



Mariana Loureiro Moreira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Novas matrizes para PDLCs com efeito de memória

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

Orientador: Prof. Doutor João Carlos da Silva Barbosa
Sotomayor, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Susana Filipe Barreiros

Arguente: Prof. Doutora Maria Madalena Alves Campos de
Sousa Dionísio Andrade



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2014



Novas matrizes para PDLCs com efeito de memória

Por:

Mariana Loureiro Moreira

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obter o grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Setembro de 2014

Novas matrizes para PDLCs com efeito de memória

Copyright, Mariana Loureiro Moreira, FCT-UNL

Indicação dos direitos de cópia

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 divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao seu autor e editor.

Agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de uma importante etapa da minha vida, a qual não podia deixar de agradecer a todos aqueles que fizeram parte deste percurso.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Doutor João Sotomayor pela excelente orientação, que com a sua exigência, conhecimento, disponibilidade permanente e vontade de querer sempre mais e melhor me proporcionou uma experiência enriquecedora com a realização do presente trabalho.

À professora Madalena Dionísio pela sua simpatia e disponibilidade nos testes de DSC.

À Professora Elvira Fortunato e à Daniela do CENIMAT pela ajuda nas imagens através do SEM.

Ao Professor Mário Eusébio, pois o programa que desenvolveu foi crucial para a análise dos estudos eletro-óticos.

À Ana Mouquinho “chefinha” agradeço tudo o que me ensinou, a ajuda prestada no decorrer do meu trabalho, mas agradeço sobretudo a amizade e as conversas descontraídas que tivemos ao longo destes meses.

À Maria Catarina, pela ajuda que me deu desde o início deste trabalho e pelas explicações nos testes de DSC. À D. Idalina e à D. Conceição pela sua disponibilidade e simpatia.

À Nélia, amiga e companheira dentro e fora da vida académica. Queria agradecer a ajuda e cooperação neste trabalho mas acima de tudo a amizade e confiança nestes últimos 13 anos.

À Andreinha pela sua simpatia, paciência e carinho. À Rafa pelo seu sentido de humor e amizade.

Ao Tiago agradeço por tudo até hoje, apoio, confiança, amizade e sobretudo paciência e compreensão, demonstrados ao longo destes anos, tanto dentro como fora da vida académica. A força transmitida foi sempre essencial em todo o meu percurso.

À Vanda e ao Silvestre um muito obrigada pelos ensinamentos e longos dias rodeada de prateleiras cheias de livros e sabedoria.

Aos meus pais e irmã um obrigado pela enorme paciência ao longo destes anos, apoio e confiança que depositaram em mim. Sem vocês isto não era de todo possível!

A toda a minha família queria agradecer pelos momentos de alegria que me proporcionaram e pelo apoio fundamental nesta etapa.

À minha prima Mariana da Madeira agradeço pela calma, confiança e acima de tudo por acreditar sempre que eu consigo mais e melhor, as suas palavras são essenciais na minha vida.

À Carol, amiga desde o início desta jornada, obrigada pela tua alegria e pelo teu sentido de humor. A todos os meus amigos que convivem diariamente comigo, agradeço o carinho.

Este trabalho foi financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia através do projeto

PTDC/CTM-POL/122845/2010

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver novas matrizes para PDLCs de modo a otimizar o par “matriz-cristal líquido”, diminuindo a ancoragem do cristal líquido na matriz para que este apresente maior efeito de memória permanente. Para tal, introduziram-se tensioativos a um dos sistemas estudados.

No decorrer deste trabalho produziram-se filmes de cristal líquido disperso numa matriz polimérica (PDLC). Os filmes foram preparados a partir de uma mistura homogênea de cristal líquido comercializado pela *MERCK* e monómeros, nomeadamente dimetacrilato etoxilado de bisfenol a $n=15$ (BAEDMA $n=15$), diacrilato etoxilado de bisfenol a $n=2$ (BAEDA $n=2$) e diacrilato etoxilado de bisfenol a $n=4$ (BAEDA $n=4$) cuja polimerização foi realizada termicamente, utilizando o iniciador AIBN.

Estudou-se ainda a opacidade/transparência dos filmes de PDLC, medindo-se a tensão elétrica necessária para a comutação entre os estados OFF/ON.

Fizeram-se estudos eletro-óticos de modo a se determinar o efeito de memória permanente que os PDLCs apresentavam. Através desses estudos concluiu-se que o sistema BAEDA $n=4/E7$ (20/80) com 5% de TX100, possui um efeito de memória permanente de 99% e um E_{90} de 4 V/ μm e o sistema BAEDA $n=4/E7$ (20/80) com 5% de TX45 possui um efeito de memória permanente de 85% e um E_{90} de 4V/ μm .

Os PDLCs produzidos caracterizaram-se através de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) com o objetivo de estudar a morfologia da rede polimérica, Microscopia de Luz Polarizada (POM) que permitiu observar a distribuição do cristal líquido na matriz, antes e depois de aplicar um campo elétrico e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) a fim de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos monómeros e dos polímeros.

Abstract

The aim of this project is to develop a new matrix for PDLCs to optimize the pair "matrix - liquid crystal", decreasing the anchoring of the liquid crystal in the matrix showing a larger permanent effect of memory. For this to happen, surfactants were added to one of the studied systems.

In this project some films of liquid crystal were dispersed in a polymer matrix (PDLC). These films were prepared from a homogeneous mixture of liquid crystal commercialized by MERCK and some monomers in particular, bisphenol A ethoxylate dimethacrylate n=15 (BAEDMA n=15), bisphenol A ethoxylate diacrylate n=2 (BAEDA n=2) and bisphenol A ethoxylate diacrylate n=4 (BAEDA n=4), whose polymerization was carried out thermally by using AIBN initiator.

The opacity / transparency of PDLC films was another subject that was studied by measuring the voltage required for switching between OFF / ON states.

There have been electro-optical studies to determine the permanent memory effect of the PDLCs. Through those studies it was concluded that the system BAEDA n=4/E7 (20/80) with 5% TX100, has a permanent memory effect of 99% and an E90 of 4 V/ μm and the system BAEDA n=4/E7 (20/80) with 5% of TX45 has a permanent memory effect of 85% and an E90 of 4V/ μm .

The PDLCs produced were characterized through Scanning Electronic Microscopy (SEM) with the purpose of studying the morphology of the polymer network, Polarized Optical Microscopy (POM) that allowed us to observe the distribution of the liquid crystal in the matrix before and after applying an electric field and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determine glass transition temperature (T_g) of the monomers and polymers.

Índice de matérias

Agradecimentos.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract	xi
Abreviaturas	xix
1. Introdução	3
1.1. Cristal líquido.....	3
1.2. Propriedades dos Cristais Líquidos	5
1.2.1. Anisotropia ótica	5
1.2.2. Anisotropia dielétrica	6
1.3. Mistura do Cristal Líquido Nemático E7	7
1.4. Cristais Líquidos Dispersos numa Matriz Polimérica	8
1.5. Microestrutura da rede polimérica	9
1.5.1. Morfologia Polymer Ball	9
1.5.2. Morfologia Swiss Cheese.....	10
1.6. Propriedades eletro-ópticas dos filmes de PDLC.....	11
1.7. Aplicações	14
2. Materiais e Métodos	17
2.1. Materiais.....	17
2.1.1. Cristal Líquido E7	17
2.1.2. Iniciador	17
2.1.3. Monómeros.....	17
2.1.4. Tensioativo	19
2.1.5. Células comerciais.....	19
2.2. Técnicas utilizadas	20
2.2.1. Preparação de dispositivos PDLC	20
2.2.2. Polimerização térmica	20
2.2.3. Estudos Eletro-óticos.....	21
2.2.4. Microscópio de Luz Polarizada (POM).....	22

2.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM).....	23
2.2.6.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	24
3.	Resultados Experimentais e Discussão	25
3.1.	Estudos com o monómero BAEDMA n=15.....	26
3.2.	Estudos com o monómero BAEDA n=2	27
3.2.1.	BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 10/90 (p/p).....	27
3.2.2.	BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 20/80 (p/p).....	29
3.2.3.	BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p).....	30
3.2.4.	Análise de microscopia eletrônica de varrimento para BAEDA n=2.....	32
3.2.5.	Análise de calorimetria diferencial de varrimento do monómero BAEDA n=2 .	32
3.3.	Estudos com o monómero BAEDA n=4	35
3.3.1.	BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 10/90 (p/p).....	35
3.3.2.	BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 20/80 (p/p).....	36
3.3.3.	BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p).....	37
3.3.4.	Análise da remoção do EMP	38
3.3.5.	Análise de microscopia eletrônica de varrimento para BAEDA n=4.....	42
3.3.6.	Análise de calorimetria diferencial de varrimento do monómero BAEDA n=4 .	43
3.3.7.	Uso de Tensioativos	45
3.3.7.1.	Sistema 30/70 (p/p) de BAEDA n=4 + CL + Tensioativo	46
3.3.7.2.	Sistema 20/80 (p/p) de BAEDA n=4 + CL + Tensioativo	52
4.	Conclusão.....	55
5.	Bibliografia	57
6.	Anexos.....	61

Índice de figuras

Figura 1.1- Esquema representativo dos estados da matéria.....	3
Figura 1.2- Esquema representativo do ângulo formado pelo eixo molecular e o vetor diretor. ..	4
Figura 1.3- Luz ao atravessar um material birrefringente	5
Figura 1.4- Dependência da temperatura no índice de refração do cristal líquido termotrópico ..	6
Figura 1.5- Interação de um campo elétrico com uma molécula de CL.....	6
Figura 1.6- Funcionamento de um PDLC	8
Figura 1.7- Morfologia Polymer Ball.....	9
Figura 1.8- Morfologia Swiss Cheese	10
Figura 1.9- Configurações possíveis do CL dentro do micro-domínio	10
Figura 1.10- Resposta eletro-ótica de um PDLC sem efeito de histerese	11
Figura 1.11- Resposta eletro-ótica de um PDLC com efeito de histerese.....	11
Figura 1.12- Resposta eletro-ótica de um PDLC com EMP	12
Figura 1.13- Ancoragem das moléculas de CL sem (A) e com (B) um campo elétrico aplicado	13
Figura 1.14- Interação do tensioativo na matriz polimérica.....	13
Figura 1.15- Esquema representativo de escrita digital.	14
Figura 1.16- Janelas inteligentes com aplicações possíveis nos vidros.....	15
Figura 2.1- Estrutura molecular e respetiva decomposição do iniciador AIBN.....	17
Figura 2.2- Célula LC-20 comercializada pela empresa Instec Inc.....	19
Figura 2.3- Estufa para polimerização	20
Figura 2.4- Montagem experimental para o estudo eletro-ótico	21
Figura 2.5- Esquema de funcionamento do POM	22
Figura 2.6- SEM no CINEMAT.....	23
Figura 2.7- Aparelho de DSC.....	24
Figura 3.1- BAEDMA n=15	26
Figura 3.2- Células de ITO com o filme de PDLC através de POM com polarizadores cruzados para o sistema BAEDMA n=15 + E7.....	26
Figura 3.3- BAEDA n=2	27
Figura 3.4- Resposta eletro-ótica para BAEDA n=2/E7 (10/90)	28
Figura 3.5- 90 Minutos de polimerização para o sistema BAEDA n=2/E7 (10/90)	28
Figura 3.6- 30 Minutos de polimerização para o sistema BAEDA n=2/E7 (20/80)	29
Figura 3.7- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 20/80 em peso de BAEDA n=2+ E7	29
Figura 3.8- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 30/70 em peso de BAEDA n=2+ E7	30

Figura 3.9- Imagens de POM com polarizadores cruzados depois EO (A) e depois da T_{NI} (B) no sistema BAEDA n=2/E7 (30/70).....	30
Figura 3.10- Análise SEM para BAEDA n=2 na proporção (30/70) em peso com ampliação de 5000X (A) e 20000X(B)	32
Figura 3.11- Estudo DSC referente ao 1º ciclo de aquecimento do BAEDA n=2 (1% AIBN)....	33
Figura 3.12- Estudo DSC referente ao 2º ciclo de aquecimento do BAEDA n=2 (1% AIBN)....	34
Figura 3.13- BAEDA n=4	35
Figura 3.14- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 10/90 em peso de BAEDA n=4 + E7	35
Figura 3.15- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 20/80 em peso de BAEDA n=4 + E7	36
Figura 3.16- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 30/70 em peso de BAEDA n=4 + E7	37
Figura 3.17-Análise SEM para BAEDA n=4 na proporção (30/70) em peso com ampliação de 5000X (A) e 20000X (B)	42
Figura 3.18- Estudo DSC referente ao 1º ciclo de aquecimento do BAEDA n=4 (1% AIBN)....	43
Figura 3.19- Estudo DSC referente ao 2º ciclo de aquecimento do BAEDA n=4 (1% AIBN)....	44
Figura 3.20- Variação do E_{90} e do EMP com a percentagem em peso de E7 no sistema BAEDA n=4 +E7	45
Figura 3.21- Estudos eletro-óticos para o sistema (20 %BAEDA n=4 (1% AIBN) + 80%E7) + TX100	53
Figura 3.22- Estudos eletro-óticos para o sistema (20 %BAEDA n=4 (1% AIBN) + 80%E7) + TX45	53
Figura 6.1- Imagem de POM com polarizadores cruzados do sistema 20/80 (p/p) de BAEDA n=4 +CL+TX100.....	67
Figura 6.2- Imagem de POM com polarizadores cruzados do sistema 20/80 (p/p) de BAEDA n=4 +CL+TX45.....	67

Índice tabelas

Tabela 1.1- Estruturas da composição do cristal líquido E7	7
Tabela 2.1-Monómeros comercializados pela Sigma-Aldrich	18
Tabela 2.2- Tensioativos comercializados pela Sigma-Aldrich	19
Tabela 2.3-Soluções preparadas para os filmes de PDLC.....	20
Tabela 3.1- Resumo dos resultados nas diferentes proporções de M/CL ao longo do tempo de polimerização para BAEDA n=2 + E7.....	31
Tabela 3.2- Resumo dos resultados nas diferentes proporções de M/CL ao longo do tempo de polimerização para BAEDA n=4 + E7.....	38
Tabela 3.3- POM com polarizadores cruzados: antes do EO (A); depois do EO (B); depois da T _{NI} (C) para o sistema BAEDA n=4 + E7 com 30/70 em peso.....	39
Tabela 3.4- Respostas eletro-ópticas dos PLDCs armazenados a 4°C.	40
Tabela 3.5- Respostas eletro-ópticas dos PLDCs armazenados à Tamb.....	41
Tabela 3.6- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + NP9	46
Tabela 3.7- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + TX45	48
Tabela 3.8- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + TX100.....	49
Tabela 3.9-Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + TX405.....	51
Tabela 6.1- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)	61
Tabela 6.2- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)	62
Tabela 6.3- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)	63
Tabela 6.4- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)	64
Tabela 6.5- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)	65
Tabela 6.6- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)	66

Abreviaturas

5CB – 4'4'-n-pentil-cianobifenilo

5CT – 4-pentil-4''-p-cianotrifelino

7CB – 4-4'-n-heptil-cianobifenilo

8OCB – 4-n-octiloxi-4'-cianobifenilo

AIBN – 2,2-azobisisobutironitrilo

BAEDA – Diacrilato Etoxilado de Bisfenol a

BAEDMA – Dimetacrilato Etoxilado de Bisfenol a

C – Contraste no estado de memória

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

EO – Eletro-ótico

E_{90} – Campo elétrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima

ITO – Óxido de índio e estanho

n – vetor diretor

n_e – Índice de refração extraordinário

n_o – Índice de refração ordinário

n_p – Índice de refração do polímero

PDLC – Cristal líquido disperso numa matriz polimérica

PIPS – Separação de fases induzida por polimerização

POM – Microscopia de luz polarizada

T_{ON} – Transmitância inicial

T_c – Temperatura de clarificação

T_f – Temperatura de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

$T_{máx}$ – Transmitância máxima

T_{NI} – Temperatura de transição nemático-isotrópica

T_{off} – Transmitância final

SEM – Microscopia eletrônica de varrimento

**Novas matrizes para PDLCs com efeito
de memória**

1. Introdução

1.1. Cristal líquido

A maioria das substâncias encontram-se no estado sólido, líquido ou gasoso de acordo com a temperatura a que se encontram. A passagem do estado sólido para o estado líquido após um aquecimento a uma determinada temperatura designa-se por temperatura de fusão, T_f , que vai variando de substância para substância. Contudo, existem substâncias orgânicas ou organometálicas que fundem a uma temperatura T_f para um estado líquido intermédio e de seguida transitam para uma temperatura mais elevada, temperatura de clarificação (T_c), Figura 1.1 [1]. A esta fase de líquido intermédio ou mesofase denomina-se por cristal líquido (CL) devido ao facto de apresentar propriedades semelhantes aos líquidos (fluidiez) e propriedades óticas dos cristais (anisotropia) [1]. Com base nestas observações conclui-se que o estado líquido cristalino possui uma ordem orientacional e perde a ordem posicional do estado sólido cristalino [2].

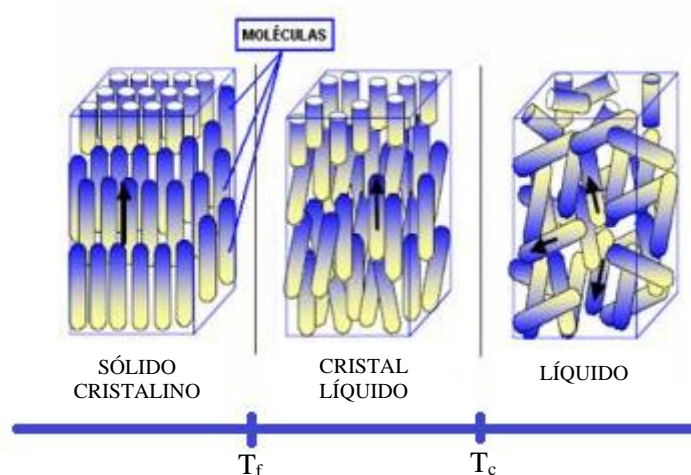


Figura 1.1- Esquema representativo dos estados da matéria (adaptado de [3])

Os cristais líquidos estão divididos em dois grupos distintos quanto ao aparecimento da mesofase, os liotrópicos e os termotrópicos. Os liotrópicos são obtidos por solução e os termotrópicos por alteração da temperatura [1], [4].

Dentro do CL termotrópico existem diferentes formas moleculares sendo possível classificar essas mesofases por calamíticas, discóticas, piramídicas e tetraédricas, consoante a forma geométrica das moléculas constituintes [1], [2], [4].

As mesofases podem-se agrupar em categorias distintas: nemática, colunar e esmética. O que distingue estas diferentes fases da matéria são os modos de organização das moléculas, que originam diferentes simetrias macroscópicas e diferentes propriedades físicas [1].

Nesta introdução, apenas focaremos os cristais líquidos do tipo termotrópico calamítico nemático, pois é o utilizado no decorrer deste trabalho. Este CL com esta forma molecular possui um núcleo constituído por um sistema rígido de anéis, os quais estão ligados entre si e por grupos terminais flexíveis.

A fase nemática corresponde à fase mais simples do CL, pois as moléculas orientam-se paralelamente umas às outras, possuindo normalmente uma forma alongada sendo caracterizadas por apresentarem uma ordem orientacional.

A orientação preferencial das moléculas pode ser representada por um vetor unitário designado diretor (n) como ilustra a Figura 1.2 [4].

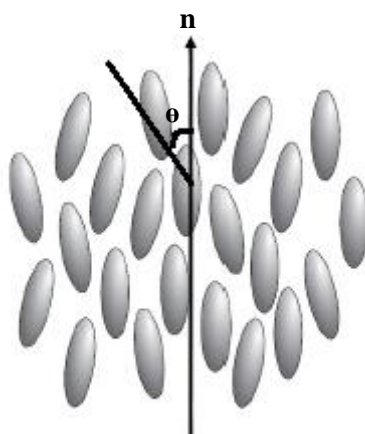


Figura 1.2- Esquema representativo do ângulo formado pelo eixo molecular e o vetor diretor. (adaptado [4]).

O grau de orientação das moléculas pode ser definido por um parâmetro S , dado pela expressão:

$$S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$$

onde θ representa o ângulo formado pelo eixo molecular de uma molécula e o vetor diretor. Assim, quando $S=0$ define um estado onde não existe ordem orientacional, isto é, líquido isotrópico e $S=1$ define um estado de completa ordem orientacional, isto é, um cristal. Na fase nemática o valor está compreendido entre 0 e 1 [4] [5].

1.2. Propriedades dos Cristais Líquidos

A anisotropia é uma propriedade que distingue os cristais líquidos dos líquidos isotrópicos pelo facto de determinadas propriedades físicas dependerem da direção ao longo da qual são medidas. Esta anisotropia manifesta-se nas propriedades elásticas, elétricas, magnéticas e óticas de um material [4]. Os principais tipos de anisotropia em cristais líquidos são a ótica e a dielétrica.

1.2.1. Anisotropia ótica

A anisotropia ótica ou birrefringência é uma propriedade que está presente nos cristais líquidos.

Nos materiais opticamente anisotrópicos a velocidade de propagação do feixe de luz no meio não é uniforme, depende da direção e da polarização dos feixes que o atravessam [2]. Assim, os cristais líquidos apresentam dois índices de refração em direções diferentes, o índice de refração ordinário (n_o) e o índice de refração extraordinário (n_e). O índice de refração ordinário é medido com luz polarizada numa direção perpendicular ao eixo ótico e o índice de refração extraordinário é medido com luz polarizada numa direção paralela ao eixo ótico como ilustra a Figura 1.3 [6].

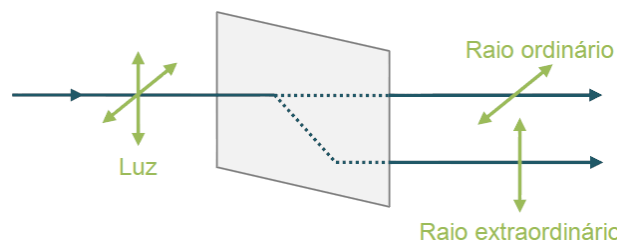


Figura 1.3- Luz ao atravessar um material birrefringente adaptado [7]

O valor para a birrefringência de um material, Δn , é dado pela diferença entre o índice extraordinário e o índice ordinário.

$$\Delta n = n_e - n_o$$

A ordem orientacional de um cristal líquido varia com a temperatura, e, por conseguinte, os índices de refração também mudam. Se existir uma temperatura mais elevada que a temperatura nemática isotrópica do cristal líquido, este torna-se num líquido isotrópico sem ordem posicional e orientacional. Na transição para líquido isotrópico a anisotropia desaparece e um índice de refração prevalece como demonstrado pela Figura 1.4 [8].

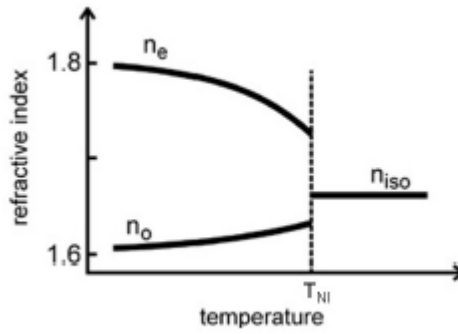


Figura 1.4- Dependência da temperatura no índice de refração do cristal líquido termotrópico [8]

1.2.2. Anisotropia dielétrica

A anisotropia dielétrica determina a orientação das moléculas de cristal líquido na presença de um campo elétrico, dado pela equação:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$$

Na ausência de um campo, as moléculas de cristal líquido estão orientadas preferencialmente segundo o vetor diretor. A orientação de uma molécula de CL sob a ação de um campo elétrico é o resultado entre o momento dipolar e a intensidade do campo aplicado.

Se o momento dipolar é paralelo ao longo do vetor diretor as moléculas de CL tendem a orientar-se na direção do campo elétrico (Figura 1.5a). Caso o momento dipolar seja perpendicular ao vetor diretor, as moléculas de CL tendem a orientar-se perpendicularmente ao campo elétrico (Figura 1.5b) [2]. O cristal líquido E7 usado neste trabalho experimental orienta-se paralelamente ao campo elétrico.

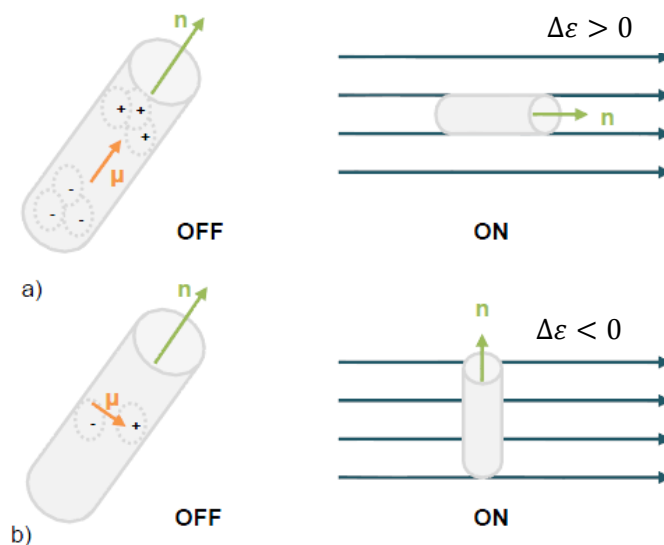
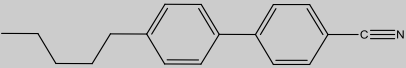
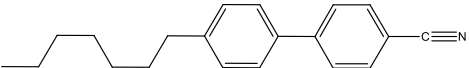
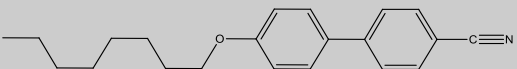
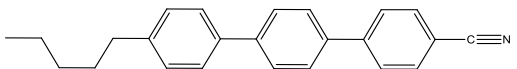


Figura 1.5- Interação de um campo elétrico com uma molécula de CL (adaptado de [8]).

1.3. Mistura do Cristal Líquido Nemático E7

O cristal líquido E7 comercializado pela *MERCK* é uma mistura com diferentes proporções de três moléculas de cianobifenilo e de uma de cianotrifenilo. As estruturas moleculares e as respetivas percentagens em peso dos diferentes componentes do E7 estão apresentados na Tabela 1.1 [9].

Tabela 1.1- Estruturas da composição do cristal líquido E7

Nome / Estrutura	Composição (p/p)	Temperaturas de transição de fase (°C)
4-4'-n-pentil-cianobifenilo (5CB) 	51%	C 24 N 35,3 I
4-4'-n-heptil-cianobifenilo (7CB) 	25%	C 30 N 42,8 I
4-n-octiloxi-4'-cianobifenilo (8OCB) 	16%	C 54,5 S _A 67,5 N 80 I
4-pentil-4''-p-cianotrifenilo (5CT) 	8%	C 131 N 240 I

C- Fase Cristalina; S_A- Fase Esmética; N- Fase Nemática; I- Fase Isotrópica

O E7 é o cristal líquido usado neste trabalho, pois oferece uma vasta gama de temperaturas de operação mantendo-se com características anisotrópicas. A T_g e a T_{NI} permitem definir uma gama de temperaturas do cristal líquido entre -62°C e 58°C. Os índices de refração a T=20°C são n_o=1,5183 e o n_e=1,7378 [10]. Estas características são possíveis devido à natureza dos diferentes componentes desta mistura.

1.4. Cristais Líquidos Dispersos numa Matriz Polimérica

Cristal líquido disperso numa matriz polimérica designa-se por PDLC (*Polymer Dispersed Liquid Crystal*). O PDLC consiste em micro-domínios de CL disperso numa matriz polimérica. Estes filmes podem alternar em dois estados, estado opaco e estado transparente.

Na ausência de campo elétrico, o diretor das moléculas de CL varia aleatoriamente de micro-domínio para micro-domínio e assim o PDLC permanece no estado opaco, pois existe uma dispersão da luz, fruto de uma diferença entre os índices de refração (n_o e n_e) e do polímero (n_p). No entanto na presença de um campo elétrico de intensidade suficiente para alinhar as moléculas de cristal líquido nos diferentes micro-domínios o filme de PDLC torna-se transparente. Assim, a transparência da amostra é resultado do índice de refração ordinário (n_o) coincidir com o índice de refração do polímero (n_p) [11] (Figura 1.6).

No aquecimento acima da temperatura de clarificação, as moléculas de CL desorientam-se e depois do arrefecimento do filme de PDLC voltam a originar um estado opaco.

Para que um PDLC apresente um bom desempenho é necessário que apresente um elevado contraste na transparência no estado ON e de opacidade no estado OFF, tempo reduzido na comutação entre OFF/ON e tensão baixa de funcionamento. Estas características dependem da concentração de CL, do tamanho dos micro-domínios, do efeito de ancoragem entre a matriz e o CL e das propriedades físicas da matriz polimérica [12].

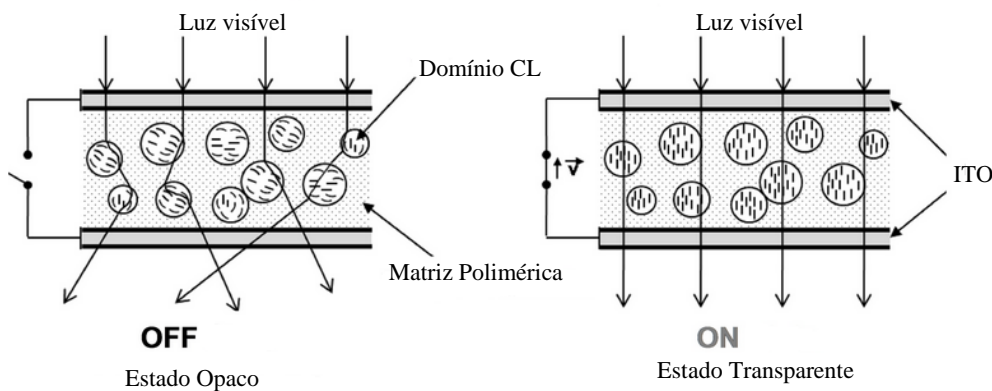


Figura 1.6- Funcionamento de um PDLC (adaptado de [13]).

A separação de fases induzida por polimerização (PIPS) é o método de preparação de PDLCs usado no decorrer deste trabalho, em que consiste numa mistura homogénea de cristal líquido com um monómero a polimerizar. O processo inicia-se com a separação das duas fases, no momento em que começa a polimerização, isto é, como o CL é menos solúvel no polímero do que no monómero começa-se a formar micro-domínios de CL dispersos na matriz polimérica [14].

A principal vantagem de preparação de um PDLC pelo método PIPS é a possibilidade de obter um composto diretamente entre as placas de vidro revestidas com ITO [15].

O método PIPS neste trabalho é obtido a partir da polimerização térmica da mistura homogênea de monômero, iniciador térmico e cristal líquido.

1.5. Microestrutura da rede polimérica

Quando a polimerização ocorre em condições adequadas, ocorre separação de fases entre o cristal líquido e a matriz polimérica, ficando o CL retido em domínios envolvidos por polímero. A matriz resultante de um PDLC pode apresentar duas morfologias do tipo *Swiss Chesse* ou *Polymer Ball*. Em ambas as morfologias os PDLCs apresentam propriedades eletro-ópticas, passando de opaco a transparente com a aplicação de um campo elétrico [16].

A observação da microestrutura da matriz polimérica é feita através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM). As amostras de PDLC são abertas e lavadas com um solvente de forma a dissolver o CL para se observar a superfície que contém a estrutura da matriz polimérica sem o CL. Assim, as áreas escuras nas imagens de SEM revelam onde estaria o CL e as áreas mais claras representam a rede polimérica.

1.5.1. Morfologia Polymer Ball

Nesta morfologia a matriz polimérica é constituída por agregados de polímero que formam esferas de tamanhos irregulares como está apresentado na Figura 1.7. O CL preenche os espaços vazios entre a matriz polimérica.

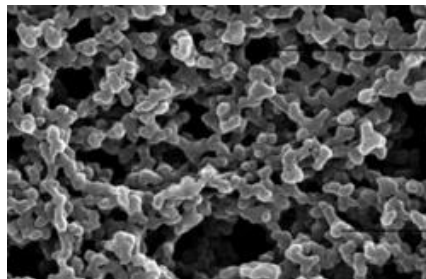


Figura 1.7- Morfologia Polymer Ball [13].

O efeito de memória permanente está fortemente relacionado com a morfologia dos filmes de PDLC estando sob a forma de *Polymer Ball*. Isto significa que, após a remoção do campo elétrico o alinhamento do cristal líquido é mantido. Além disso, o alinhamento de cristal líquido induzido pela ancoragem na superfície das *Polymer Balls* afeta a vizinhança de outras moléculas de cristal líquido, de modo que estas se alinham cooperativamente na mesma direção. Uma vez que o cristal

líquido não está isolado, este alinhamento cooperativo pode ocorrer sem aumentar a energia elástica. O efeito de memória depende fortemente do efeito de ancoragem na superfície das *Polymer Balls*. Os PDLCs com maior razão superfície-volume apresentam maior efeito de memória permanente [16]. Para que exista efeito de memória permanente a *Polymer Ball* tem de ter um raio $R \sim 1 \mu\text{m}$, e os espaços vazios (CL) $3R$ segundo Han [16].

1.5.2. Morfologia Swiss Cheese

Esta morfologia apresenta pequenos micro-domínios de CL incorporados na matriz polimérica como demonstrado pela Figura 1.8. Este isolamento do CL em pequenos micro-domínios impede um alinhamento cooperativo e conseqüentemente não existe efeito de memória permanente [16].

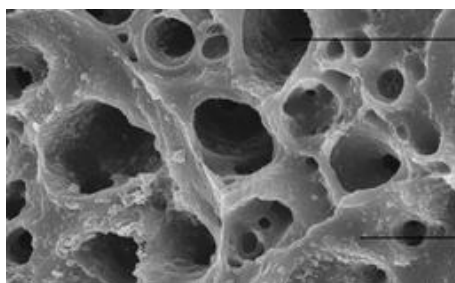


Figura 1.8- Morfologia Swiss Cheese [13].

As moléculas de CL podem adotar diferentes configurações no interior dos micro-domínios dependendo da forma, tamanho e interação destes com a matriz. A configuração bipolar ocorre quando o CL adquire uma orientação paralela à superfície do polímero. Nesta situação criam-se dois defeitos pontuais nos polos dos domínios. Numa configuração axial e radial as moléculas de CL orientam-se perpendicularmente à superfície do polímero, distinguindo-se pela intensidade de ancoragem, em que a ancoragem é mais fraca na configuração axial (Figura 1.9) [2].

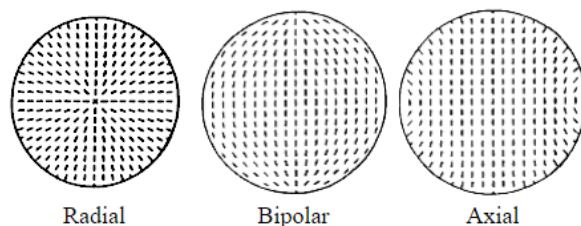


Figura 1.9- Configurações possíveis do CL dentro do micro-domínio [14].

1.6. Propriedades eletro-ópticas dos filmes de PDLC

A aplicação de tensão elétrica para que um PDLC comute entre o estado ON/OFF é o princípio de funcionamento destes dispositivos. Para estes sistemas são determinados diversos parâmetros que permitem quantificar a variação da transmitância ao longo do tempo ou com a tensão aplicada, sendo a transmitância definida pelo quociente entre a intensidade do feixe de luz depois de atravessar a amostra e a sua intensidade inicial.

Quando se mede a variação da transmitância as curvas podem ser ou não coincidentes com o aumento e diminuição da tensão aplicada. Estas curvas representam a variação da transmitância com o campo elétrico aplicado crescente, quando se reduz o campo a resposta em transmitância é igual ao que se observou quando se aumentou o campo, Figura 1.10. Caso isso não ocorra existe efeito de histerese, Figura 1.11.

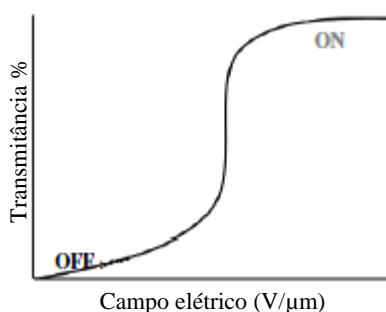


Figura 1.10- Resposta eletro-ótica de um PDLC sem efeito de histerese (adaptado de [13])

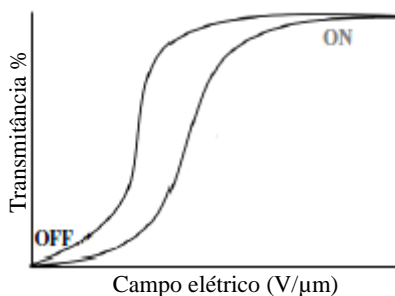


Figura 1.11- Resposta eletro-ótica de um PDLC com efeito de histerese (adaptado de [13])

Existem alguns PDLCs que quando o campo elétrico é removido é possível observar que a transmitância no estado OFF não retorna ao estado inicial. Este efeito é chamado de efeito de memória permanente (EMP). O efeito de memória permanente ocorre quando as moléculas de cristal líquido permanecem alinhadas segundo o campo elétrico, após a remoção da tensão [17]. Existem vários fatores que podem influenciar o desempenho de um PDLC e conseqüentemente o EMP. No entanto a explicação mais mencionada na literatura é o efeito de ancoragem existente entre o CL e a matriz polimérica [18] como será referido a seguir.

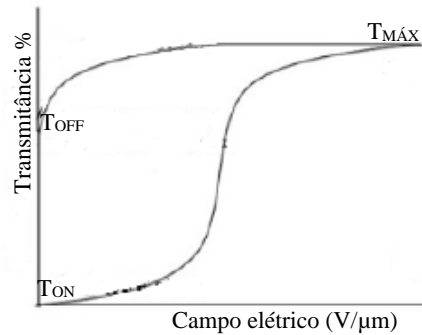


Figura 1.12- Resposta eletro-ótica de um PDLC com EMP (adaptado de [13])

Na Figura 1.12, o estado T_{ON} corresponde à transmitância do estado inicial opaco em que não foi aplicada nenhuma tensão, o estado $T_{MÁX}$ corresponde à transmitância máxima após ser aplicada uma tensão e o estado T_{OFF} é a transmitância após a remoção do campo elétrico.

A quantificação do efeito de memória permanente (EMP) é feita através da fórmula [19]:

$$EMP(\%) = \frac{T_{OFF} - T_{ON}}{T_{MÁX} - T_{ON}} * 100$$

Um dos parâmetros utilizados para avaliar a eficiência da resposta eletro-ótica dos PDLCs é o campo elétrico necessário para atingir 90% da transmitância máxima, designado por E_{90} . Assim, quanto menor o valor de E_{90} mais facilmente os dispositivos PDLC comutam de um estado opaco para um estado transparente.

A percentagem de contraste no estado de memória num PDLC pode ser definida por:

$$C(\%) = T_{OFF} - T_{ON}$$

Assim, existem diversos parâmetros que permitem caracterizar o PDLC nomeadamente EMP, E_{90} e o C.

Em geral, sabe-se que a orientação das moléculas de cristal líquido é significativamente afetada pela interação existente entre o cristal líquido e a matriz polimérica, o chamado efeito de ancoragem. Deve ser, portanto, previsto que esse efeito de ancoragem desempenhe um papel importante nas funções de um PDLC [20].

O tamanho e a forma dos domínios de cristal líquido condicionam a força de ancoragem na interface entre as moléculas de cristal líquido e as moléculas de polímero. Essa força de ancoragem determina o campo elétrico necessário para atingir o estado transparente no PDLC.

Geralmente, a tensão do campo necessário para comutar de um estado OFF/ON é inversamente proporcional ao tamanho dos domínios de cristal líquido [13], ou seja, quanto maior o micro-domínio menor efeito de ancoragem e conseqüentemente maior EMP [21].

Na Figura 1.13 encontra-se um esquema do possível alinhamento das moléculas de E7 na matriz polimérica com ou sem aplicação de um campo elétrico [22].

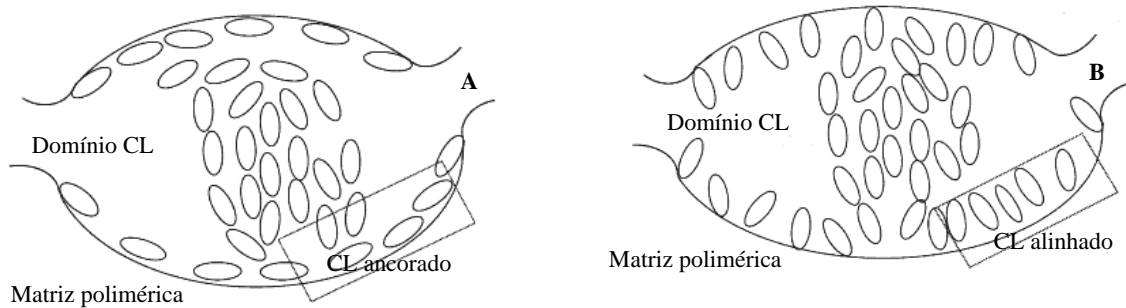


Figura 1.13- Ancoragem das moléculas de CL sem (A) e com (B) um campo elétrico aplicado (adaptado de [22])

A fim de diminuir a força de ancoragem entre a matriz polimérica e o cristal líquido adicionou-se um tensioativo ao sistema. Os tensioativos modificam a superfície de interface de modo a otimizar a resposta eletro-ótica quando aplicada uma tensão [23]. Por conseguinte, as moléculas de CL são mais móveis e tendem a orientar-se com uma tensão aplicada inferior e conseqüentemente espera-se aumento no EMP e diminuição do E_{90} por ação da diminuição da constante elástica no PDLC [24]. A Figura 1.14 representa a interação entre o tensioativo e moléculas de CL na matriz polimérica.

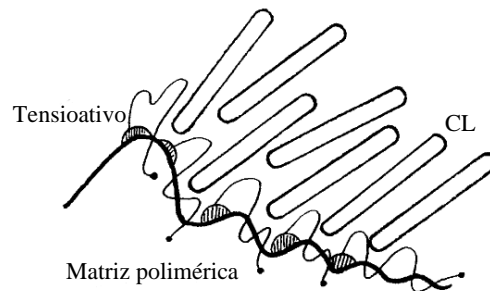


Figura 1.14- Interação do tensioativo na matriz polimérica [23].

A temperatura de transição vítrea do polímero pode estar relacionada com o EMP. Quando existe uma matriz polimérica com uma T_g abaixo da temperatura ambiente a matriz polimérica está plástica, querendo dizer que as cadeias podem ter alguma mobilidade. Nesse caso, quando se aplica um campo elétrico às moléculas de cristal líquido, estas orientam-se segundo esse campo e as cadeias de polímero podem adaptar-se à nova posição das moléculas de cristal líquido e assim

transitam para um estado mais estável. Ou seja quando se retira o campo elétrico não há nada que faça com que as moléculas de CL retornem ao estado inicial [25].

1.7. Aplicações

Os PDLCs apresentam uma vasta gama de aplicações devido às suas propriedades eletro-ópticas, tornando estes materiais competitivos em relação a outros dispositivos de cristais líquidos, os quais apresentam limitações.

Uma possível aplicação para os PDLCs com efeito de memória permanente é a sua utilização em armazenamento óptico de dados. Neste tipo de dispositivo poderá escrever-ler-apagar a informação, tal como os sistemas atuais através de um código binário. O sistema possui dois estados possíveis, estado OFF e estado ON em que através da aplicação de um estímulo por exemplo elétrico, comuta entre opaco e transparente.

A Figura 1.15 apresenta dois estados de opacidade/transparência diferentes, que corresponde a uma de duas situações possíveis, 0 ou 1, onde 0 corresponde ao estado opaco e 1 ao estado transparente. Quando se aplica um campo elétrico o dispositivo comuta de 0 a 1, isto é passa de opaco a transparente. Neste sistema existem 2^{16} , ou seja 65536 combinações possíveis.

A informação escrita, opacidade ou transparência pode ser lida através de um laser como ilustra a figura. O sistema converte-se ao estado inicial (opaco), apagando a informação com a aplicação de uma fonte de energia, por exemplo efeito de Joule.

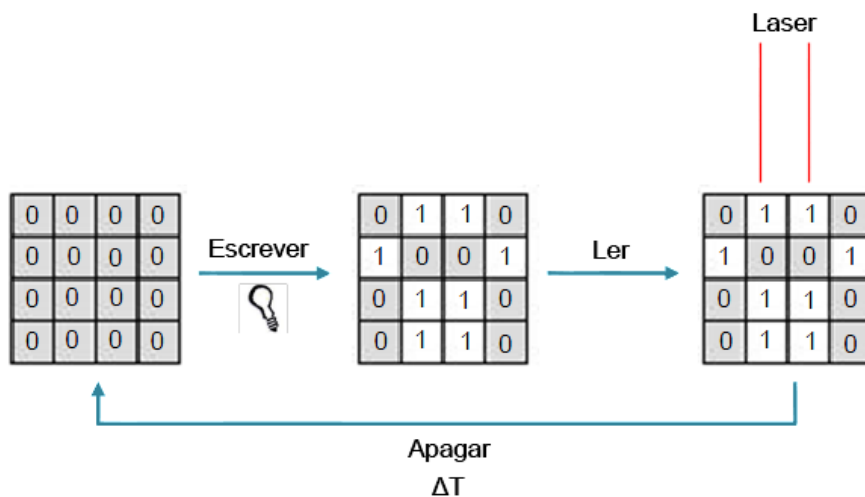


Figura 1.15- Esquema representativo de escrita digital.

Outra aplicação já existente são as chamadas janelas inteligentes, ou seja, janelas de transparência regulável. As janelas de transparência regulável podem ser usadas em edifícios de forma a manter privacidade como é mostrado pela Figura 1.16 [26].



Figura 1.16- Janelas inteligentes com aplicações possíveis nos vidros (adaptado de [26]).

Estas janelas requerem alguns requisitos tais como elevada transparência no estado ON, ou seja, elevado contraste entre o estado ON/OFF, tempo reduzido de comutação entre o estado ON/OFF e tensões baixas de funcionamento. Uma das grandes desvantagens destas janelas é o facto de ser necessário a aplicação de uma tensão para se manterem no estado ON.

2. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para a realização deste trabalho. O primeiro subcapítulo consiste na apresentação dos monómeros, iniciador, tensioativo e cristal líquido que formam uma mistura que posteriormente é introduzida nas células usadas como suporte dos filmes de PDLC. O segundo subcapítulo será feita a descrição do método de preparação das amostras de PDLC e as técnicas de caracterização das propriedades.

2.1. Materiais

2.1.1. Cristal Líquido E7

Neste trabalho utilizou-se o cristal líquido nemático E7, comercializado pela *Merck*, sem purificação adicional. A composição química e as suas propriedades foram descritas anteriormente no subcapítulo 1.3.

2.1.2. Iniciador

Para se iniciar a polimerização é necessário a utilização de agentes capazes de formar radicais livres, que são denominados iniciadores de polimerização. Neste trabalho o iniciador utilizado é o 2,2-azobisisobutironitrilo, AIBN, comercializado pela *Sigma-Aldrich*. A estrutura molecular do AIBN e a sua decomposição térmica estão representadas na Figura 2.1.

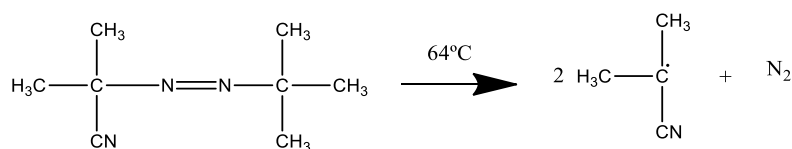


Figura 2.1- Estrutura molecular e respetiva decomposição do iniciador AIBN

2.1.3. Monómeros


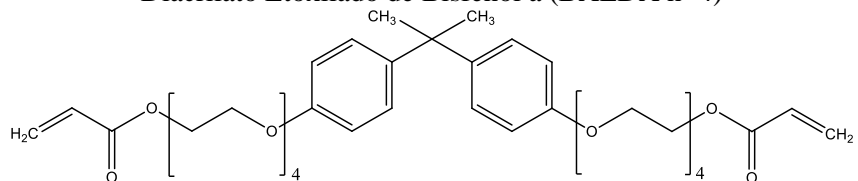
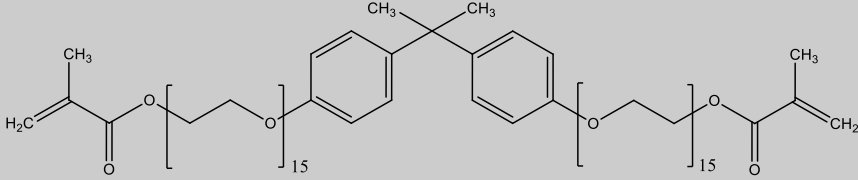
Em trabalhos anteriores foram sintetizados monómeros com o objetivo de produzir PDLCs e estudar o seu efeito de memória permanente, mas nenhum desses polímeros teve um bom desempenho [13]. Mais tarde esses monómeros foram estudados como inibidores enzimáticos para obturações dentárias tendo bons resultados [27]. Face a estes resultados positivos, revelou-se interessante testar os monómeros utilizados em obturações dentárias na produção de PDLCs.

Planeou-se assim o estudo em PDLCs com famílias que contêm o Bisfenol a, pois este composto tem levantado preocupações sobre o seu uso generalizado. O Bisfenol a é um composto que é muito utilizado na indústria alimentar e em obturações dentárias [28]. Estudos recentes revelam

que este composto pode ser prejudicial para a saúde, uma vez que é um disruptor endócrino que pode modificar o funcionamento hormonal [29].

Os monómeros utilizados na realização deste trabalho experimental são BAEDA n=2, BAEDA n=4 e o BAEDMA n=15 todos comercializados pela *Sigma-Aldrich* (Tabela 2.1) [30]. Os monómeros adquiridos contêm uma pequena quantidade de um inibidor designado por éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) de modo a evitar a sua polimerização. Esse inibidor é removido através de uma coluna cromatográfica.

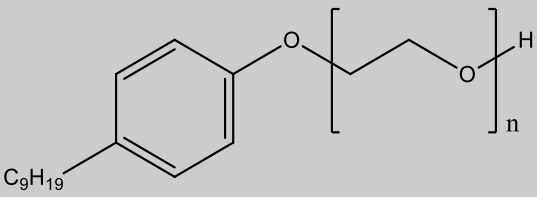
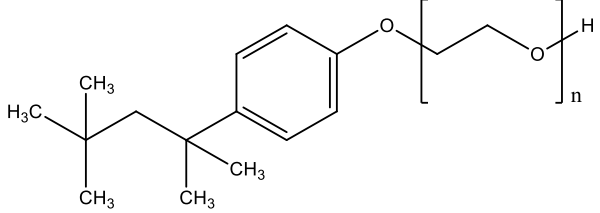
Tabela 2.1-Monómeros comercializados pela Sigma-Aldrich

Nome e estrutura química	Número CAS	Peso Molecular Médio
<p>Diacrilato Etoxilado de Bisfenol a (BAEDA n=2)</p> 	64401-02-1	512
<p>Diacrilato Etoxilado de Bisfenol a (BAEDA n=4)</p> 	64401-02-1	688
<p>Dimetacrilato Etoxilado de Bisfenol a (BAEDMA n=15)</p> 	41637-38-1	1700

2.1.4. Tensioativo

Para melhorar o desempenho dos sistemas foram utilizados quatro tensioativos não iônicos, NP9, TX100, TX45 e TX405 (Tabela 2.2).

Tabela 2.2- Tensioativos comercializados pela Sigma-Aldrich

Estrutura molecular	Nome	n	Peso Molecular Médio
	Tergitol (NP9)	9-10	660
	Triton-45 (TX45)	5	445,4
	Triton-100 (TX100)	9-10	643,4
	Triton-405 (TX405)	40	1963,4

2.1.5. Células comerciais

As células utilizadas neste trabalho como suporte dos filmes de PDLC para a aplicação de um campo elétrico são constituídas por dois vidros revestidos por óxido condutor de índio e estanho, ITO, comercializadas pela *Instec Inc* como demonstrado na Figura 2.2. Apresentam um área de 5x5mm e um espaçamento de 20µm [31].

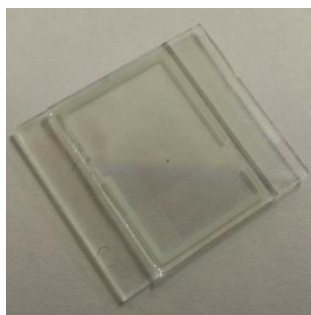


Figura 2.2- Célula LC-20 comercializada pela empresa *Instec Inc*

2.2. Técnicas utilizadas

2.2.1. Preparação de dispositivos PDLC

Os filmes de PDLC são formados por uma mistura composta por cristal líquido, monómero e AIBN com ou sem tensoativo, conforme o sistema pretendido. Essa mistura, depois de homogeneizada num Vortex é introduzida por capilaridade nas células comerciais LC-20. Esse procedimento ocorre dentro da estufa com a célula e a pipeta previamente aquecidas a 74°C.

As misturas utilizadas em cada sistema contêm uma proporção em peso de 30:70, 20:80 ou 10:90 de monómero e cristal líquido, respetivamente. O iniciador, AIBN, corresponde a 1% do peso do monómero. Caso o sistema estudado tenha a adição de tensoativos (NP9, TX100, TX45 e TX405) a sua proporção em peso é em relação a toda a amostra variando em 1%, 3% e 5% como resumido na Tabela 2.3.

Tabela 2.3-Soluções preparadas para os filmes de PDLC

Monómero e AIBN (%p/p)	Cristal líquido (%p/p)	Tensoativo (%p/p)	
10	90	0	
20	80		
30	70		
30	70	TX100, NP9, TX45, TX405	1
			3
			5
20	80	TX100, TX45	5

2.2.2. Polimerização térmica

A polimerização realizada neste trabalho é do tipo radicalar livre, isto é, existe uma quebra da ligação dupla C=C do monómero e o ataque é feito através de um iniciador, neste caso o AIBN que produz um radical. Esta polimerização ocorre em três etapas principais, nomeadamente iniciação, propagação e terminação.

A amostra é curada numa estufa durante um período de tempo suficiente para que o monómero seja polimerizado, sendo a temperatura usada para a polimerização de 74°C, Figura 2.3.

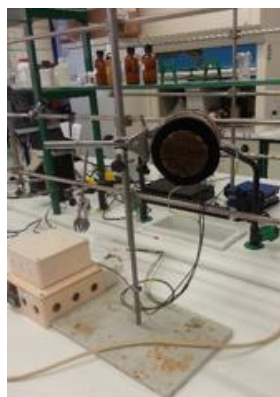


Figura 2.3-Estufa para polimerização

2.2.3. Estudos Eletro-óticos

Um dos parâmetros mais importante para caraterizar um PDLC é a tensão necessária a aplicar ao dispositivo para que este tenha uma boa resposta eletro-ótica.

Através destes estudos é possível a determinação de vários parâmetros que quantificam a transmitância e a variação desta com a tensão aplicada ao dispositivo, permitindo identificar se os PDLCs possuem efeito de histerese ou efeito de memória permanente (EMP), ou seja o tipo de resposta.

Outros dos parâmetros possíveis de determinar com estes estudos são a percentagem de contraste no estado de memória num PDLC e o E_{90} que consiste na tensão necessária para se obter 90% da transmitância máxima. Este parâmetro permite comparar o desempenho de um PDLC pretendendo-se um valor baixo, uma vez, que quanto menor for a tensão necessária para comutar entre estados ON/OFF melhor será o desempenho do PDLC [2].

A montagem experimental, Figura 2.4 consiste numa parte ótica e uma parte elétrica. O espectrofotómetro *Avantes®*, *AvaLight – DHS* e *AvaSpec 2048*, emite luz na gama do UV/Visível, utilizando um comprimento de onda de 633 nm. O gerador (*Wavetek 20MHz Synthesizes Function Generator Model 90*) produz um pulso elétrico, criando uma corrente alterna de 1KHz de baixa amplitude entre 0 V e 27 V que por sua vez está ligado a um amplificador de corrente (*Vtrek TP-430*), que aumenta a tensão para 47 V e a um transformador que funciona num modo inverso que amplia a tensão de entrada por uma razão de 220/9 V. Ao sistema são acopladas duas resistências, a resistência de 1 Ω que tem como objetivo proteger o gerador de curto-circuitos e a resistência de 150 k Ω que tem a finalidade de padronizar a tensão.

O estudo encontra-se dividido em três ciclos: cada um dos ciclos tem 35 pontos experimentais e cada ponto (transmitância vs tensão) é feito ao longo de 1,2 seg. Os três ciclos correspondem a 1/3, 2/3 e 3/3 da tensão máxima aplicada (400 V). O pulso é acionado e tem a duração de 200 ms e depois leva 1000 ms para aplicar de novo o pulso. O aparelho origina transmitâncias medidas em cinco vezes, três diferentes durante o pulso e duas após a remoção do pulso.



Figura 2.4- Montagem experimental para o estudo eletro-ótico

2.2.4. Microscópio de Luz Polarizada (POM)

O microscópio de luz polarizada, POM, é muito utilizado para observar e obter imagens da morfologia de materiais anisotrópicos (birrefringentes). O POM é constituído por dois filtros polarizadores, um polarizador que é colocado no percurso do feixe de luz e um analisador que está no tubo entre a objetiva e a ocular como demonstrado na Figura 2.5 [32]. É necessário que um dos polarizadores seja rotativo para permitir que os polarizadores estejam ou não alinhados.

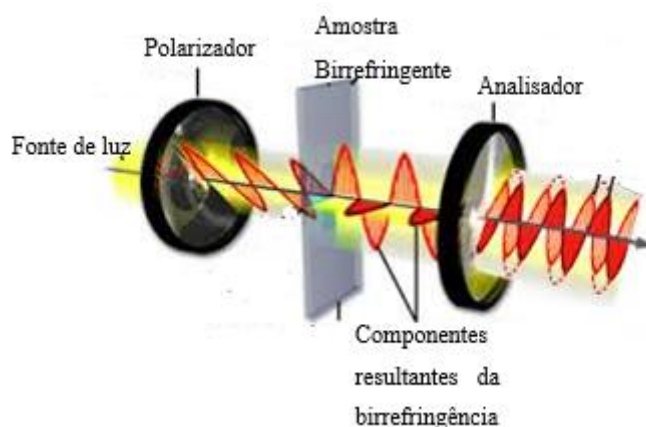


Figura 2.5- Esquema de funcionamento do POM (adaptado de [32]).

Ao contrário dos materiais isotrópicos, que têm apenas um índice de refração e nenhuma restrição na direção da luz, os materiais anisotrópicos como foi referido no subcapítulo 1.2 apresentam dois índices que variam com a orientação da luz. Com os polarizadores cruzados no microscópio é possível ver uma imagem do E7 com zonas claras e zonas escuras devido à birrefringência da amostra. Quando existe uma mistura de E7 e monómero com os polarizadores cruzados resulta uma imagem escura, característica de uma mistura isotrópica, uma vez que o cristal líquido se encontra orientado em diversas direções, incluindo a de um dos polarizadores.

Neste trabalho experimental, os estudos foram realizados num microscópio *Olympus® BH-2* e as fotografias foram obtidas por uma câmara *Olympus Camedia C-5060*, incorporada na ocular do microscópio.

2.2.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A análise por SEM tem como princípio de funcionamento a incidência de um feixe de elétrons na superfície da amostra, permitindo a obtenção de imagens de alta resolução da superfície dos materiais a uma escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm).

O SEM fornece imagens da morfologia da matriz polimérica, permitindo caracterizá-la através de parâmetros tais como o tamanho e a forma dos espaços vazios que podem acomodar o cristal líquido. Esses espaços denominam-se por micro-domínios.

Estes estudos foram efetuados no CENIMAT FCT-UNL, Figura 2.6, sendo as imagens de SEM adquiridas por uma lente Carl Zeiss Auriga e o aparelho está equipado com espectroscopia de raios X por dispersão em energia [33].

Para a análise SEM foram preparadas amostras em células de ITO de $20\mu\text{m}$, que posteriormente foram abertas separando um vidro do outro obtendo assim uma película fina contendo o filme. De seguida, esse filme sobre o vidro é imerso em acetone nitrilo durante um período de tempo suficiente, de forma a extrair o cristal líquido. Por fim, o filme já sem o cristal líquido é colocado sobre um disco de alumínio e revestido com tinta de prata a fim de tornar o sistema condutor para a análise em SEM.



Figura 2.6- SEM no CINEMAT

2.2.6. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método no qual é medido a diferença entre o fluxo de calor entre uma substância e um material de referência em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento, rigorosamente controlado [34]. Caracteriza os materiais através da fusão, cristalização, transição vítrea, polimerização e graus de pureza.

Com esta técnica é possível obter um termograma onde se determina as temperaturas de transição vítrea, de fusão e de transição nemático-isotrópico, assim como as energias associadas às mudanças de estado, na forma de entalpias ou de calores específicos. As energias são obtidos a partir da medição das áreas dos “picos” do termograma associados às transições.

A transição vítrea, T_g , ocorre em materiais amorfos. Esta transição é a temperatura acima da qual o movimento translacional dos segmentos da cadeia polimérica estão ativos ocorrendo com o aumento da temperatura mudanças de um estado vítreo para um estado plástico sem uma mudança estrutural.

No presente trabalho, esta técnica foi aplicada para determinar a T_g dos monómeros e dos polímeros. As análises de DSC foram efetuadas no DQ-FCT, Figura 2.7.



Figura 2.7- Aparelho de DSC

3. Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo serão descritos e discutidos os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho experimental.

Pretende-se desenvolver novas matrizes para PDLCs de modo a otimizar o par “matriz-cristal líquido”, a dimensão das microgotas de cristal líquido na matriz para que o PDLC apresente maior efeito de memória permanente. Para esse estudo foram utilizados três monómeros em que o tamanho da cadeia etoxi compreende 2, 4 e 15 unidades. Depois de estudados os melhores sistemas de PDLCs, recorreu-se ao uso de tensioativos a fim de diminuir o efeito de ancoragem entre o par cristal líquido-matriz polimérica.

Os filmes de PDLC foram preparados a partir de uma mistura homogénea de BAEDA n=2 (1% AIBN) com E7, BAEDA n=4 (1% AIBN) com E7 e BAEDMA n=15 nas proporções de 10/90, 20/80 e 30/70 como foi referido no subcapítulo 2.2.1. A polimerização foi monitorizada ao longo do tempo para calcular o tempo mínimo para esta ocorrer.

Os resultados seguintes referem-se a estas três misturas em proporções diferentes que foram polimerizadas termicamente à temperatura de 74°C.

A caracterização dos filmes resultantes da polimerização dos sistemas estudados foi feita recorrendo a diferentes métodos de análise para estudar a sua eficiência através das técnicas de POM, EO, SEM e DSC.

3.1. Estudos com o monómero BAEDMA n=15

Inicialmente começou-se um estudo com um sistema constituído por BAEDMA n=15 como mostrado pela Figura 3.1.

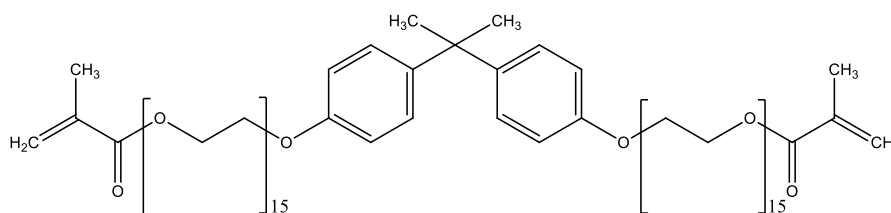


Figura 3.1- BAEDMA n=15

Este sistema constituído por BAEDMA n=15 (1%AIBN) + E7 nas proporções de 10/90, 20/80 e 30/70 em peso não se homogeneiza, devido ao facto da polaridade da molécula de BAEDA n=15 ser diferente da polaridade das moléculas de E7. Consequentemente na polimerização desta mistura existe de imediato uma separação entre as fases e assim não se forma uma filme homogéneo e opaco como pode ser observado pelas imagens seguintes de POM com polarizadores cruzados (Figura 3.2).

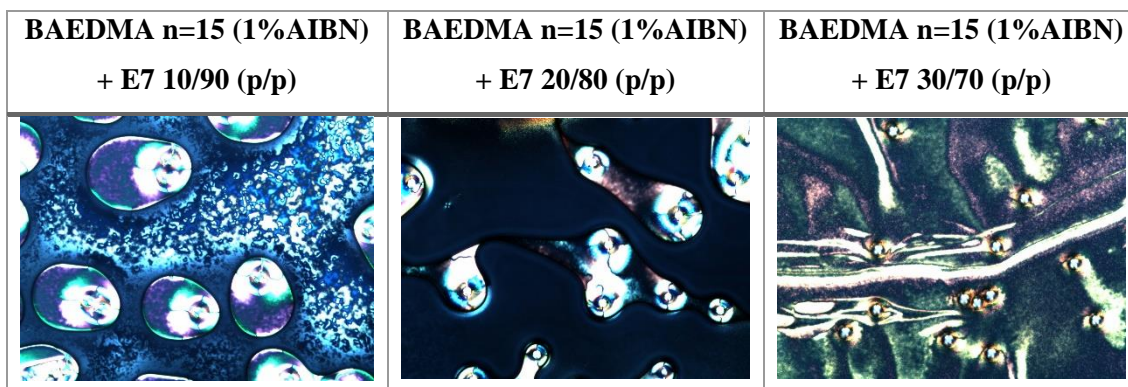


Figura 3.2- Células de ITO com o filme de PDLC através de POM com polarizadores cruzados para o sistema BAEDMA n=15 + E7

3.2. Estudos com o monómero BAEDA n=2

Após o estudo feito anteriormente com um sistema constituído por um monómero com uma massa molar bastante elevada, fez-se o mesmo estudo para um monómero com uma cadeia etoxi de duas unidades, a fim de perceber se o tamanho da cadeia influenciaria os domínios de cristal líquido na matriz polimérica e conseqüentemente o desempenho do PDLC.

BAEDA n=2 foi o monómero escolhido para a formação da matriz polimérica, Figura 3.3. Este estudo foi feito similarmente ao monómero estudado anteriormente nas proporções de 10/90, 20/80 e 30/70 em peso. A polimerização foi monitorizada ao longo do tempo como referido anteriormente.

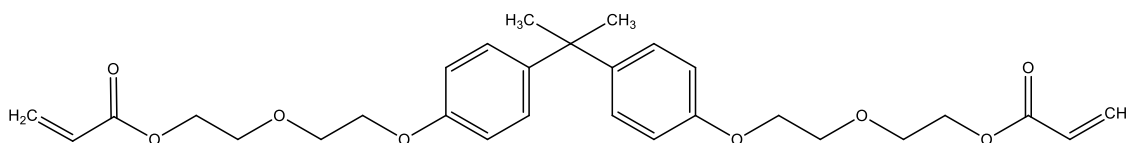


Figura 3.3- BAEDA n=2

3.2.1. BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)

Os resultados referem-se ao PDLC composto por BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 10/90 (p/p).

Verificou-se uma dispersão heterogénea do E7 na matriz polimérica quando o tempo de polimerização é de 30 minutos, existindo zonas que ainda não foram totalmente polimerizadas. De modo a fazer face a esta limitação aumentou-se o tempo de polimerização para 60 minutos, e assim o sistema polimerizou integralmente. O estudo foi repetido para 90 minutos de polimerização (Anexo I).

Aplicou-se uma tensão à célula (campo elétrico) de forma a se efetuar um estudo eletro-ótico e determinar o EMP e o E_{90} obtido por este dispositivo PDLC (Figura 3.4).

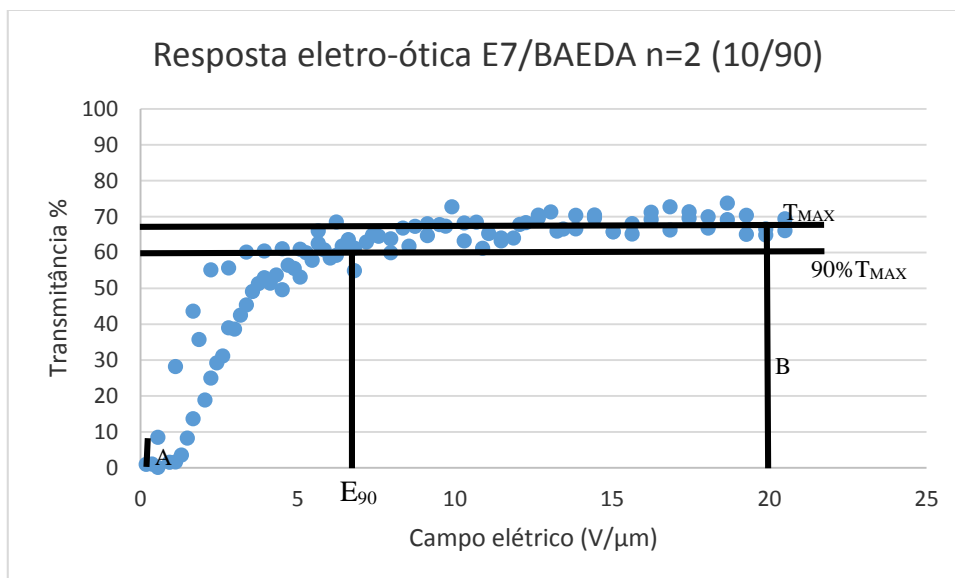


Figura 3.4-Resposta eletro-ótica para BAEDA n=2/E7 (10/90)

Determinou-se o efeito de memória permanente por:

$$EMP = \frac{A}{B} = \frac{8 - 0}{67 - 0} * 100 = 12\%$$

Após esse estudo observou-se o PDLC por microscopia de luz polarizada com os polarizadores cruzados de modo a confirmar o EMP, Figura 3.5.



Figura 3.5- 90 Minutos de polimerização para o sistema BAEDA n=2/E7 (10/90)

Com o aumento do tempo de polimerização de 60 minutos para 90 minutos não houve variação do EMP e do E_{90} . As imagens de POM com os polarizadores cruzados deste sistema e os respectivos eletro-óticos encontram-se no Anexo I.

3.2.2. BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)

Após a análise por POM com polarizadores cruzados do sistema de BAEDA n=2 + E7 com 20/80 (p/p) verificou-se que com 30 minutos de polimerização o sistema já se encontra totalmente homogêneo e polimerizado como se pode verificar pela Figura 3.6, a título de exemplo.

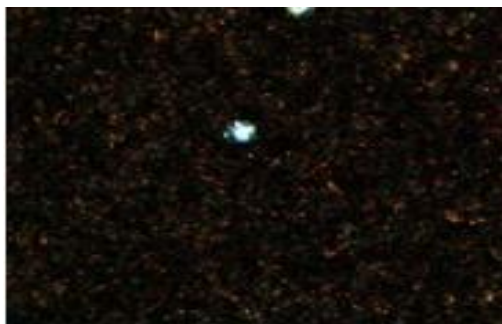


Figura 3.6- 30 Minutos de polimerização para o sistema BAEDA n=2/E7 (20/80)

O mesmo procedimento foi realizado para este sistema com 60 e 90 minutos de polimerização. Como se pode observar pela Figura 3.7, não houve nenhuma melhoria entre os 60 minutos e os 90 minutos de polimerização. Relativamente ao E_{90} , este mantém-se nos 10 V/ μm e o EMP varia entre os 7% e os 10%. Os estudos eletro-óticos estão apresentados no Anexo II.

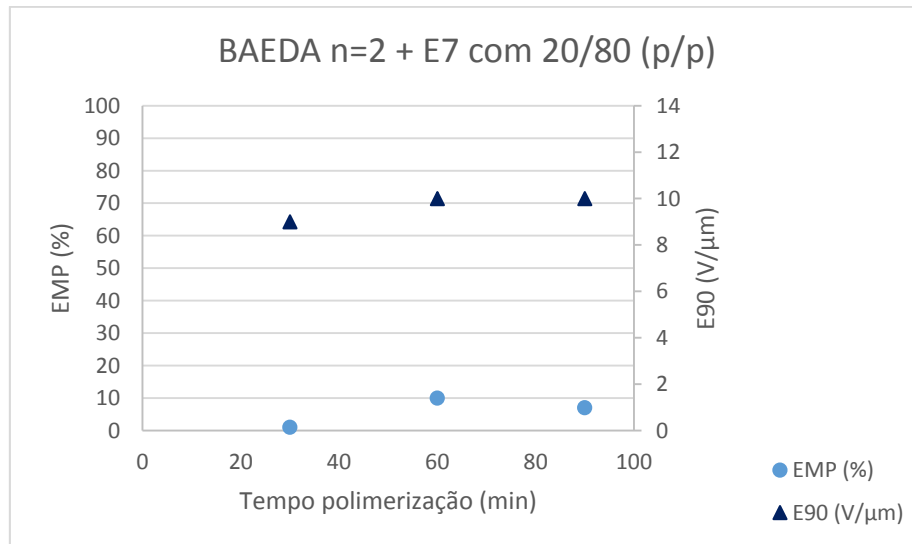


Figura 3.7- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 20/80 em peso de BAEDA n=2+E7

3.2.3. BAEDA n=2 (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Repetiu-se o mesmo procedimento em relação à variação do tempo de polimerização para este sistema que contém 30/70 em peso de BAEDA n=2 e cristal líquido, respetivamente. O sistema não melhorou o EMP sendo aproximadamente 34% e o E_{90} 10 V/ μm como se pode observar pela Figura 3.8. Os estudos eletro-óticos deste sistema estão no Anexo III.

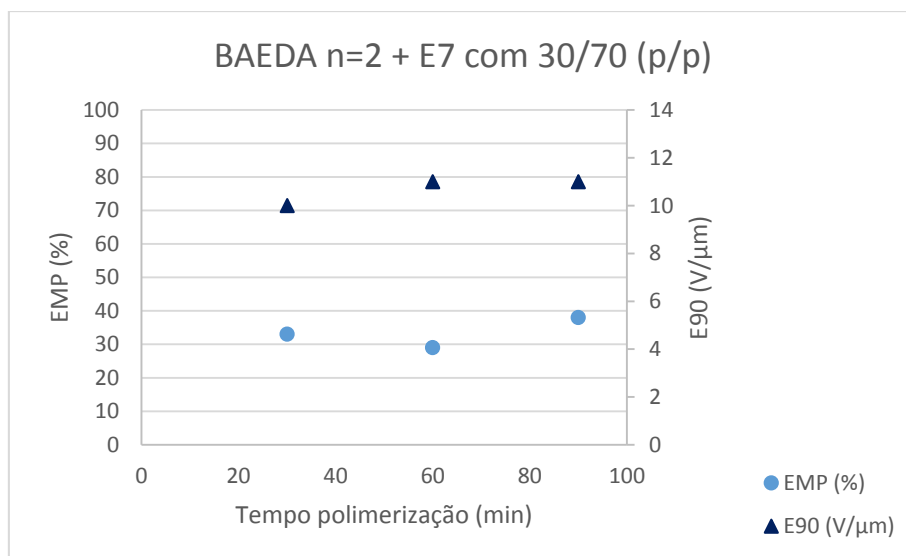


Figura 3.8- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 30/70 em peso de BAEDA n=2+ E7

O PDLC foi observado ao microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados de modo a confirmar o efeito de memória permanente detetado no estudo eletro-ótico.

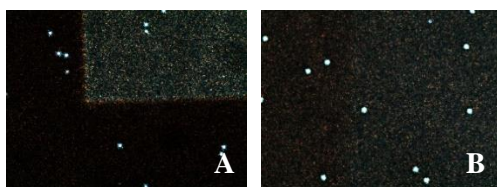


Figura 3.9- Imagens de POM com polarizadores cruzados depois EO (A) e depois da TNI (B) no sistema BAEDA n=2/E7 (30/70)

Pela imagem obtida é visível o efeito de memória permanente, dado observar-se uma diferença significativa entre o centro da célula, onde é aplicado o campo elétrico, zona mais clara onde as moléculas de cristal líquido se alinham segundo uma direção preferencial como se pode observar pela Figura 3.9 A, e a restante superfície da célula com moléculas de cristal líquido orientadas aleatoriamente.

Após a remoção do campo elétrico, o PDLC permanece transparente, facto que indica que as moléculas de cristal líquido permanecem orientadas segundo o campo e que o índice de refração ordinário do cristal líquido coincide com o índice de refração do polímero (n_p), como mostra a figura anterior. Ao aquecer a célula acima da temperatura nemática isotrópica do cristal líquido,

E7, a orientação das moléculas de cristal líquido variam aleatoriamente na matriz polimérica eliminando o EMP existente (Figura 3.9 B), e assim o PDLC retorna ao estado inicial opaco.

Na Tabela 3.1 são apresentados os resultados obtidos ao longo do tempo de polimerização, sendo descritas as percentagens de efeito de memória permanente obtidas e o E_{90} .

Em todos os ensaios realizados à exceção do sistema de 10/90 em peso, todos os PDLCs polimerizaram integralmente aos 30 minutos. Foi observado EMP e a sua eliminação por aquecimento acima da T_{NI} .

Tabela 3.1- Resumo dos resultados nas diferentes proporções de M/CL ao longo do tempo de polimerização para BAEDA $n=2$ + E7

	Tempo de polimerização (min)					
	30		60		90	
	EMP (%)	E90 (V/ μ m)	EMP (%)	E90 (V/ μ m)	EMP (%)	E90 (V/ μ m)
BAEDA $n=2$ + E7 com 10/90 (p/p)	-	-	3	6	11	6
BAEDA $n=2$ + E7 com 20/80 (p/p)	0	9	10	10	7	10
BAEDA $n=2$ + E7 com 30/70 (p/p)	33	10	29	11	38	11

Após este estudo, concluiu-se que este sistema não é muito promissor, uma vez que os efeitos de memória permanentes são baixos e o E_{90} é muito elevado o que implica que as moléculas de cristal líquido se orientem ao longo do campo aplicado mais dificilmente, isto é, é necessário aplicar uma maior tensão para contrariar a ancoragem existente entre o cristal líquido e a matriz para estes dispositivos passarem de um estado opaco a um estado transparente.

3.2.4. Análise de microscopia eletrônica de varrimento para BAEDA n=2

Tendo em conta que o sistema 30/70 M/CL em peso foi o que teve melhores resultados de EMP, foi-se determinar a morfologia da mesma por microscopia eletrônica de varrimento.

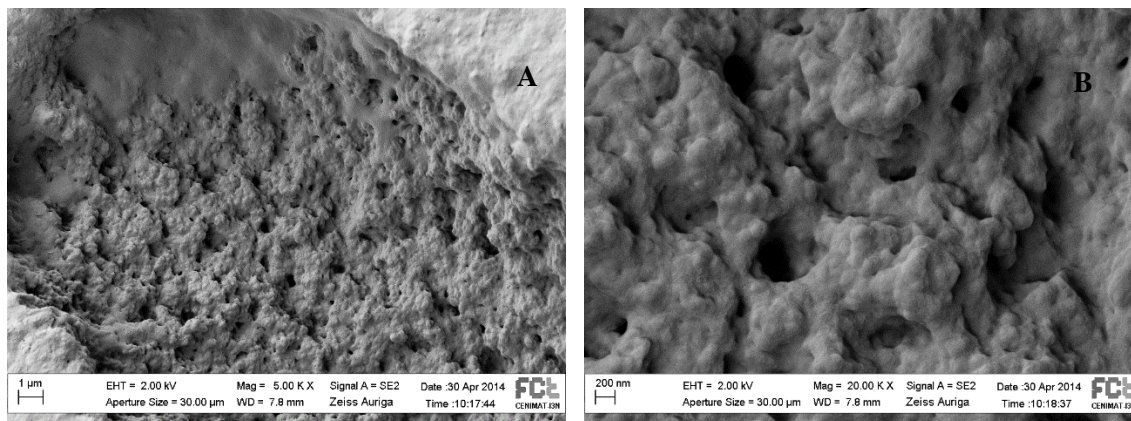


Figura 3.10- Análise SEM para BAEDA n=2 na proporção (30/70) em peso com ampliação de 5000X (A) e 20000X(B)

Pela Figura 3.10 observou-se que o sistema tem morfologia do tipo *Polymer Ball*. A dimensão da *Polymer Ball* está compreendida entre 400-500nm.

3.2.5. Análise de calorimetria diferencial de varrimento do monómero BAEDA n=2

O estudo de DSC revela a presença de transições de fase em materiais. Como um dos pontos importantes deste trabalho experimental é a investigação da T_g dos polímeros utilizados, para justificar os efeitos de memória permanentes existentes nos PDLCs, foram feitas análises calorimétricas aos monómeros estudados ao longo deste trabalho experimental.

Os seguintes termogramas apresentam o varrimento calorimétrico do monómero BAEDA n=2 (1%AIBN) usado neste trabalho experimental.

Durante o varrimento de aquecimento, que ocorre de -90°C a 200°C a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, é detetável a temperatura de transição vítrea, T_g , do monómero BAEDA n=2 sendo a temperatura de $-40,43^{\circ}\text{C}$ e devido à presença do iniciador térmico, AIBN, vai ocorrer a polimerização do monómero como se pode observar pelo termograma, Figura 3.11.

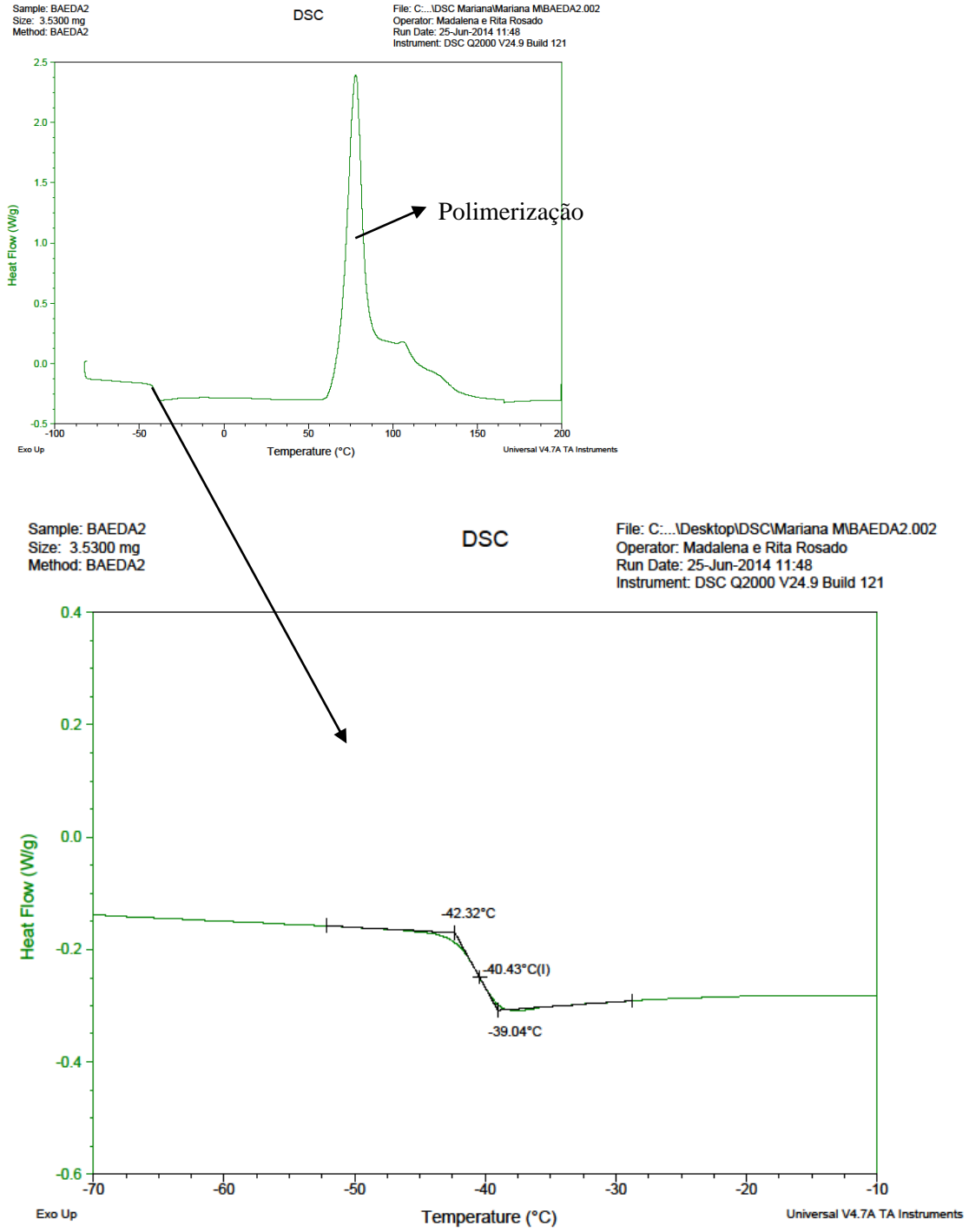


Figura 3.11- Estudo DSC referente ao 1º ciclo de aquecimento do BAEDA n=2 (1%AIBN)

Quando é feito um segundo varrimento de aquecimento, é possível observar a T_g do polímero como é visível pela o termograma, Figura 3.12, sendo de 83,63°C. Esta T_g pode justificar o facto do baixo EMP existente neste sistema estudado, pois a T_g do polímero é bastante alta, isto é, o polímero está vítreo à temperatura ambiente. Quando é aplicado um campo elétrico ao PDLC, as moléculas de CL orientam-se segundo o campo e quando se retira essa mesma tensão as moléculas de CL desorientam-se novamente, pois não existe maleabilidade da rede polimérica. Ou seja, a própria estrutura não se ajusta à orientação das moléculas de CL.

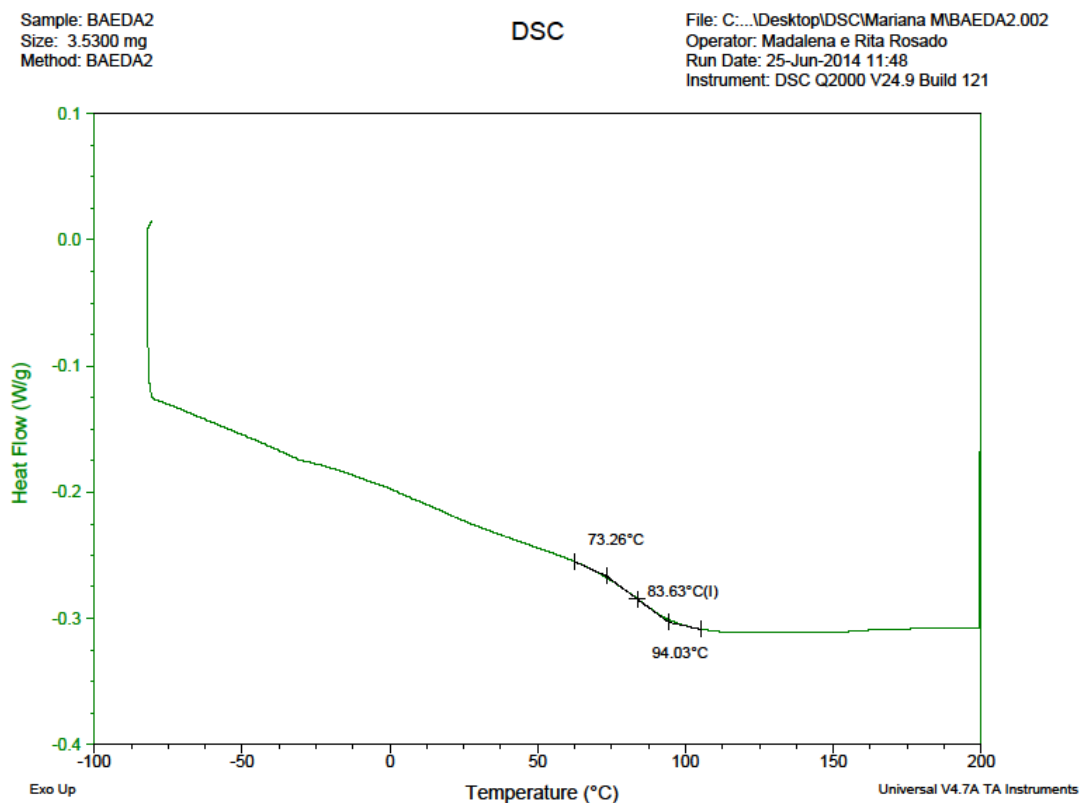


Figura 3.12- Estudo DSC referente ao 2º ciclo de aquecimento do BAEDA n=2 (1%AIBN)

3.3. Estudos com o monómero BAEDA n=4

De modo a estudar a influência do tamanho da cadeia etoxi no desempenho do filme de PDLC, efetuou-se um novo estudo para BAEDA n=4.

BAEDA n=4 foi o monómero escolhido para a formação da matriz polimérica no restante decorrer deste trabalho experimental, Figura 3.13. Este estudo foi feito similarmente aos monómeros estudados anteriormente nas proporções de 10/90, 20/80 e 30/70 em peso. A polimerização foi monitorizada ao longo do tempo para se calcular o tempo mínimo necessário para esta ocorrer.

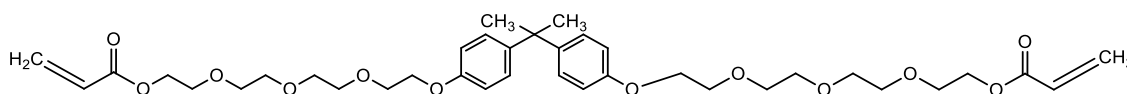


Figura 3.13- BAEDA n=4

3.3.1. BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)

Os resultados referem-se ao PDLC composto por BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 10/90 (p/p).

Das imagens obtidas por POM com polarizadores cruzados verificou-se uma dispersão homogênea do cristal líquido na matriz polimérica ao longo dos três tempos testados, 30, 60 e 90 minutos como é demonstrado no Anexo IV.

Efetuuou-se os estudos eletro-óticos para os respetivos tempos de polimerização (Anexo IV). Após esse estudo observou-se o PDLC por microscopia de luz polarizada com os polarizadores cruzados de modo a confirmar o efeito de memória permanente.

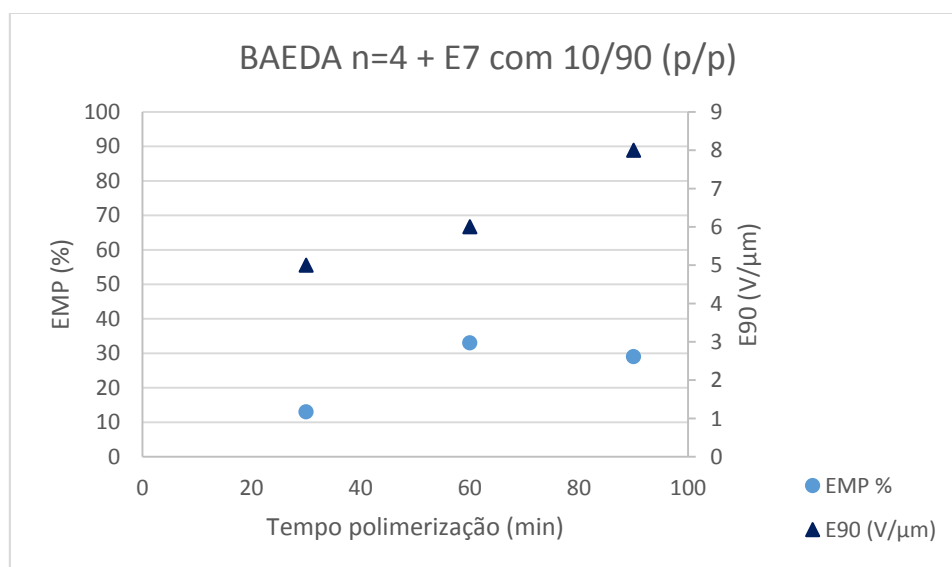


Figura 3.14- Variação do EMP e E₉₀ com o aumento do tempo de polimerização para 10/90 em peso de BAEDA n=4 + E7

A Figura 3.14 mostra que com o aumento do tempo de polimerização o EMP vai aumentando embora estabilize quando atinge os 60 minutos de polimerização. O E_{90} vai aumentando gradualmente. As imagens de POM com polarizadores cruzados deste sistema após os estudos eletro-óticos encontram-se no Anexo IV.

3.3.2. BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)

Os resultados referem-se ao PDLC composto por BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 20/80 (p/p).

O mesmo procedimento foi realizado para este estudo. Após a análise por POM com polarizadores cruzados deste sistema verificou-se uma dispersão homogênea do cristal líquido na matriz polimérica. As células têm uma boa opacidade e conseqüentemente transmitância iniciais de 0% como se pode observar pelos estudos eletro-óticos no Anexo V. Após os estudos eletro-óticos as células foram novamente analisadas por POM com polarizadores cruzados para confirmar o EMP como demonstrado no Anexo V.

Como se pode observar pela Figura 3.15, com o aumento do tempo de polimerização o EMP vai aumentando. O E_{90} dos três tempos testados varia entre 6 e 8V/ μm .

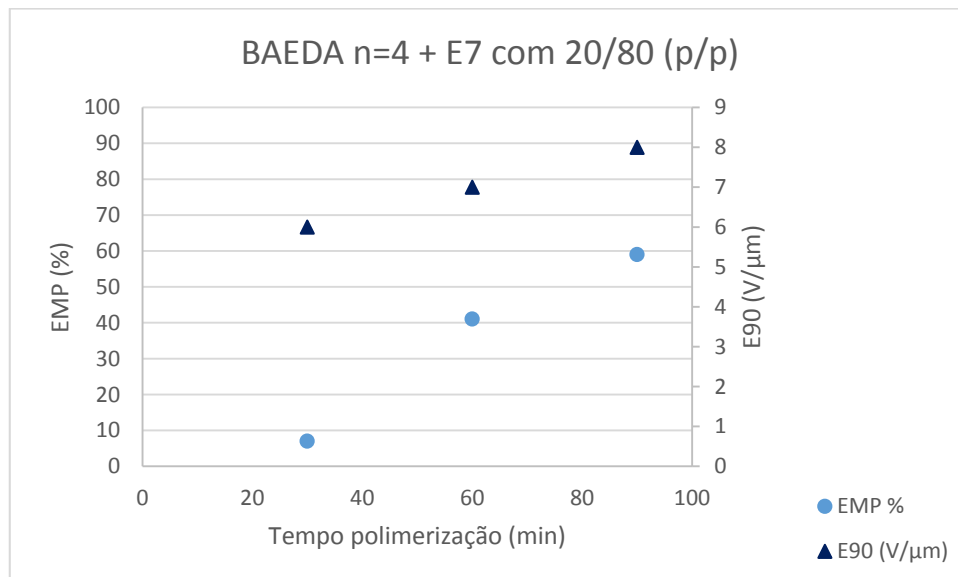


Figura 3.15- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 20/80 em peso de BAEDA n=4 + E7

3.3.3. BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Os resultados referem-se ao PDLC composto por BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p).

Para finalizar este estudo repetiu-se o mesmo procedimento em relação à variação do tempo de polimerização. Como é possível ver pela Figura 3.16 o EMP aumenta dos 30 minutos de polimerização para os 60 minutos, caso que não ocorre aos 90 minutos de polimerização mantendo o mesmo efeito de memória permanente. O E_{90} não se altera com o aumento do tempo de polimerização variando entre os $5V/\mu m$ e os $7V/\mu m$ (Anexo VI).

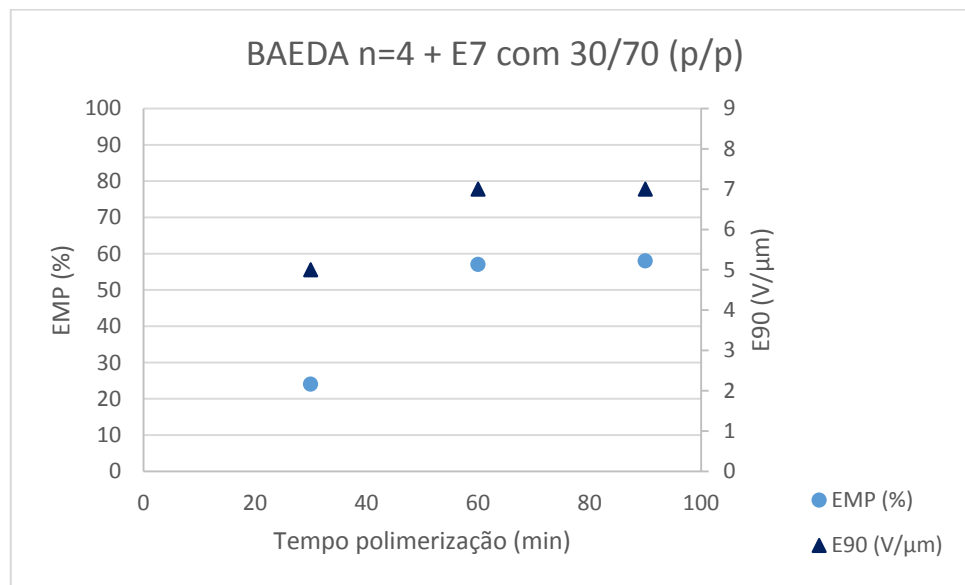


Figura 3.16- Variação do EMP e E_{90} com o aumento do tempo de polimerização para 30/70 em peso de BAEDA n=4 + E7

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados obtidos ao longo do tempo de polimerização, sendo descritas as percentagens de efeito de memória permanente obtidas e o E_{90} .

Em todos os ensaios realizados os PDLCs polimerizaram integralmente aos 30 minutos e foi observado algum efeito de memória permanente.

Pode concluir-se que o tempo mínimo de polimerização para os sistemas constituídos por 10/90 e 30/70 em peso de M/CL é 60 minutos e para o sistema 20/80 em peso de M/CL é 90 minutos de polimerização, como será mais à frente estudado para utilização dos tensoativos.

Tabela 3.2- Resumo dos resultados nas diferentes proporções de M/CL ao longo do tempo de polimerização para BAEDA n=4 + E7

	Tempo de polimerização (min)					
	30		60		90	
	EMP (%)	E90 (V/μm)	EMP (%)	E90 (V/μm)	EMP (%)	E90 (V/μm)
BAEDA n=4 + E7 com 10/90 (p/p)	13	5	33	6	29	8
BAEDA n=4 + E7 com 20/80 (p/p)	7	6	41	7	59	8
BAEDA n=4 + E7 com 30/70 (p/p)	24	5	57	7	58	7

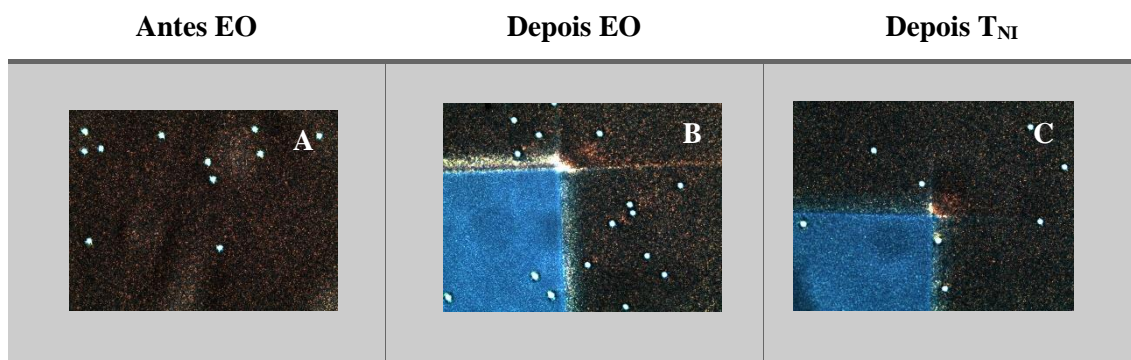
3.3.4. Análise da remoção do EMP

Inicialmente observou-se a célula de ITO no microscópio de luz polarizada com os polarizadores cruzados para verificar se havia uma dispersão homogênea do cristal líquido na matriz polimérica, Tabela 3.3-A. À célula foi aplicada uma tensão de forma a ser efetuado um estudo eletro-ótico. Após esse estudo o PDLC foi observado ao microscópio de luz polarizada de modo a confirmar o efeito de memória permanente detetado, como é possível confirmar pela imagem obtida, Tabela 3.3-B. É visível o EMP, dado observar-se uma diferença significativa entre o centro da célula, onde é aplicado o campo elétrico (zona mais clara) e a restante superfície da célula que tem moléculas de cristal líquido orientadas aleatoriamente.

Quando o PDLC permanece transparente após a remoção do campo elétrico, indica que as moléculas de cristal líquido permanecem orientadas segundo o campo e que o índice de refração ordinário do cristal líquido coincide com o índice de refração do polímero, como mostra a figura anterior.

Ao aquecer a célula acima da temperatura nemática isotrópica do cristal líquido, E7, a orientação das moléculas de cristal líquido variam aleatoriamente na matriz polimérica eliminando o EMP, caso que não ocorreu totalmente neste sistema constituído por BAEDA n=4 (1% AIBN) + E7 com 30/70 (p/p) como se pode confirmar pela Tabela 3.3-C, e assim o PDLC não retomou ao estado inicial opaco.

Tabela 3.3- POM com polarizadores cruzados: antes do EO (A); depois do EO (B); depois da T_{NI} (C) para o sistema BAEDA $n=4$ + E7 com 30/70 em peso



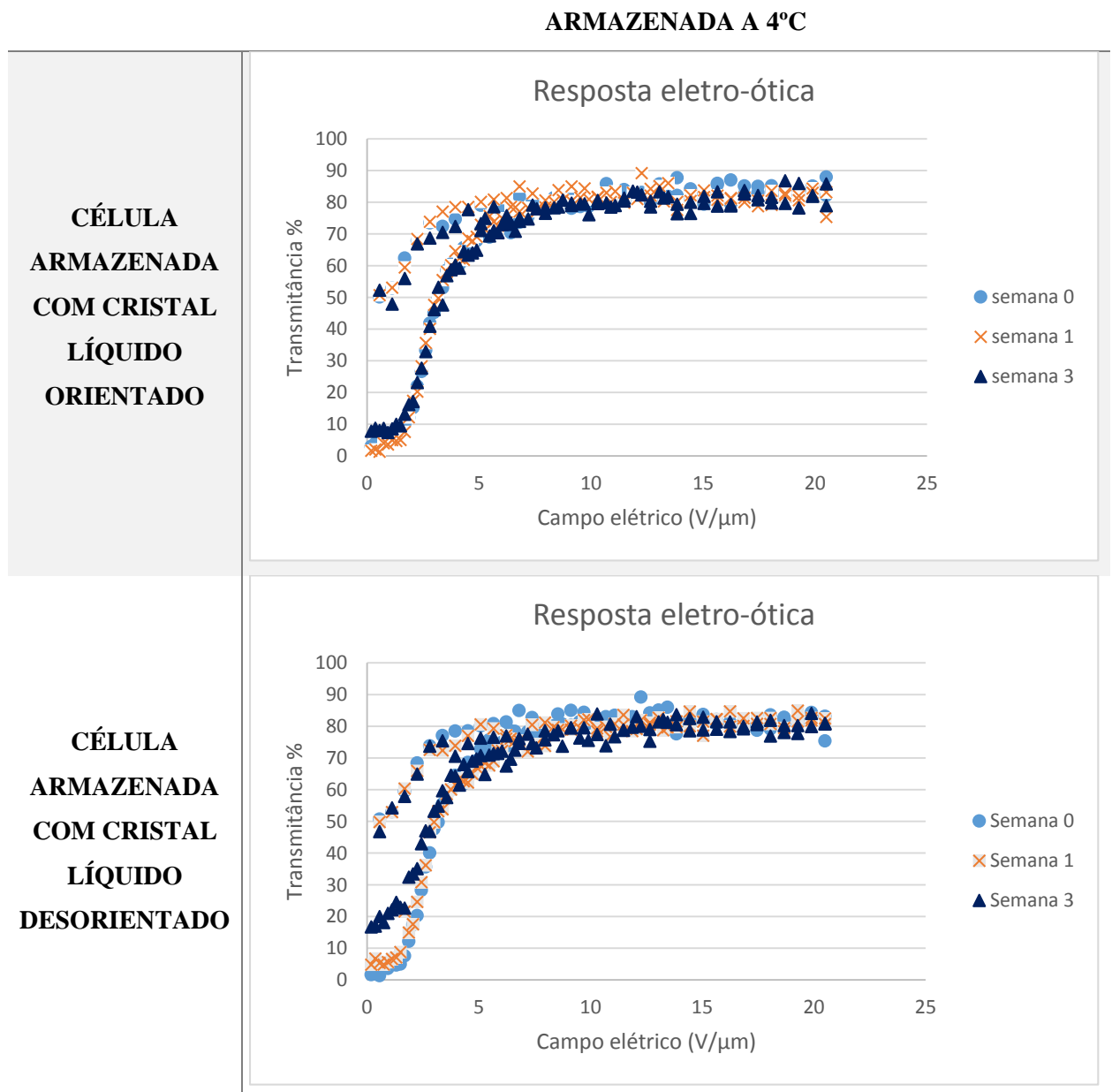
De modo a fazer face a esta limitação, fez-se um estudo ao longo de três semanas à temperatura ambiente (24°C) e a 4°C , a fim de perceber se o sistema perderia o EMP após aquecer a célula acima da temperatura nemática-isotrópica do CL.

Em cada estudo foi feito um eletro-ótico, semana 0 (semana inicial), semana 1, semana 2 e semana 3 e ao fim dessas três semanas estudou-se o desempenho do PDLC. Dentro de cada estudo, utilizaram-se duas células de ITO com o cristal líquido disperso na matriz polimérica. Esse estudo consistiu em guardar as células à temperatura ambiente e a 4°C . Uma das células era guardada transparente, isto é, com as moléculas de cristal líquido orientadas segundo o campo e a outra célula guardada opaca, onde as moléculas de CL estão desorientadas.

Após a análise feita para as células armazenadas a 4°C Tabela 3.4, conclui-se que a transmitância inicial vai aumentando com o decorrer das semanas, embora continue com valores baixos em ambos os casos, ou seja, o EMP desaparece quando a célula é aquecida à temperatura nemática-isotrópica do CL. Em relação ao E_{90} este varia entre $5V/\mu m$ e $7V/\mu m$. O T_{OFF} e o T_{MAX} não vão variando ao longo das três semanas.

Em conclusão, quando os PDLCs são armazenadas a 4°C, não difere o facto do CL estar orientado ou desorientado segundo o campo e consequentemente o EMP pode ser removido.

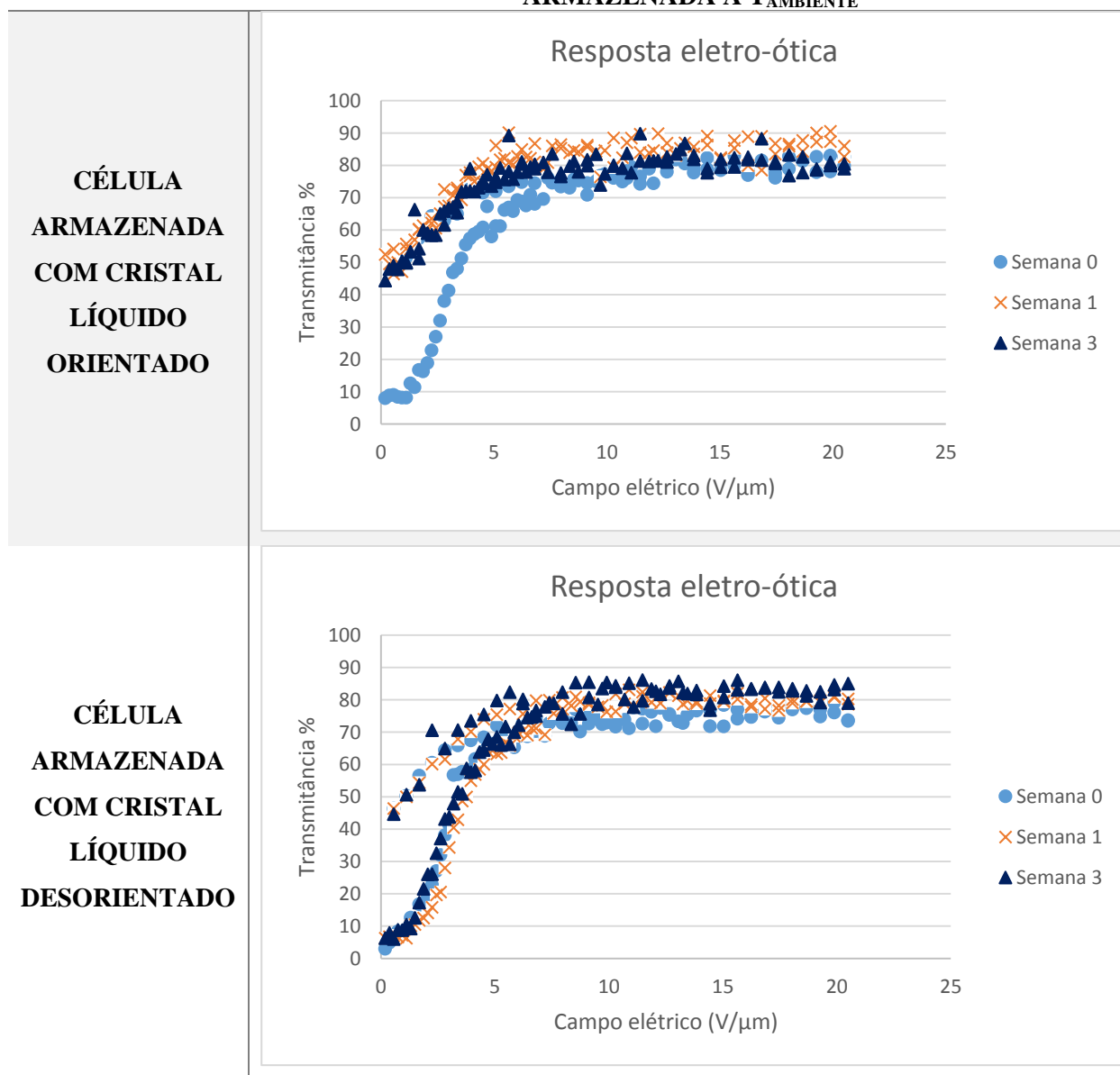
Tabela 3.4- Respostas eletro-ópticas dos PLDCs armazenados a 4°C.



Pela análise dos resultados presentes na Tabela 3.5 conclui-se que a transmitância inicial altera com o facto de os PDLCs serem armazenados à temperatura ambiente com o CL orientado segundo o campo e desorientado, respetivamente. Quando o PDLC é guardado com as moléculas de CL orientadas, o EMP não desaparece com o aquecimento e consequentemente a célula continua transparente ao fim de uma semana armazenada, deixando o sistema de ser reversível. Uma explicação possível é que se pode formar uma estrutura rígida à volta das moléculas de CL orientadas e consequentemente essas moléculas não se tornam a desorientar. Em contrapartida quando a célula é armazenada com o CL desorientado, ocorre o mesmo que quando é armazenada a 4°C, sendo o sistema reversível, isto é, consegue voltar a ter transmitâncias iniciais com valores baixos. Em relação ao E_{90} este varia entre $5V/\mu m$ e $7V/\mu m$. O T_{OFF} e o T_{MAX} não vão variando ao longo das três semanas no caso do CL desorientado.

Tabela 3.5- Respostas eletro-ópticas dos PLDCs armazenados à T_{amb} .

ARMAZENADA A $T_{AMBIENTE}$



3.3.5. Análise de microscopia eletrónica de varrimento para BAEDA n=4

De forma a identificar a morfologia do PDLC composto por BAEDA n=4 + E7 com 30/70 (p/p), observou-se a célula por microscopia eletrónica de varrimento.

Pela Figura 3.17 observa-se que o sistema tem morfologia do tipo *Polymer Ball*. A dimensão da *Polymer Ball* está compreendida entre 20-50nm, ou seja cerca de uma ordem de grandeza menor que no caso do BAEDA n=2. A estrutura da rede polimérica é semelhante a outro sistema que foi estudado pelo grupo de investigação, constituído por POLYEGDMA₈₇₅ apresentando um EMP de aproximadamente 70%.

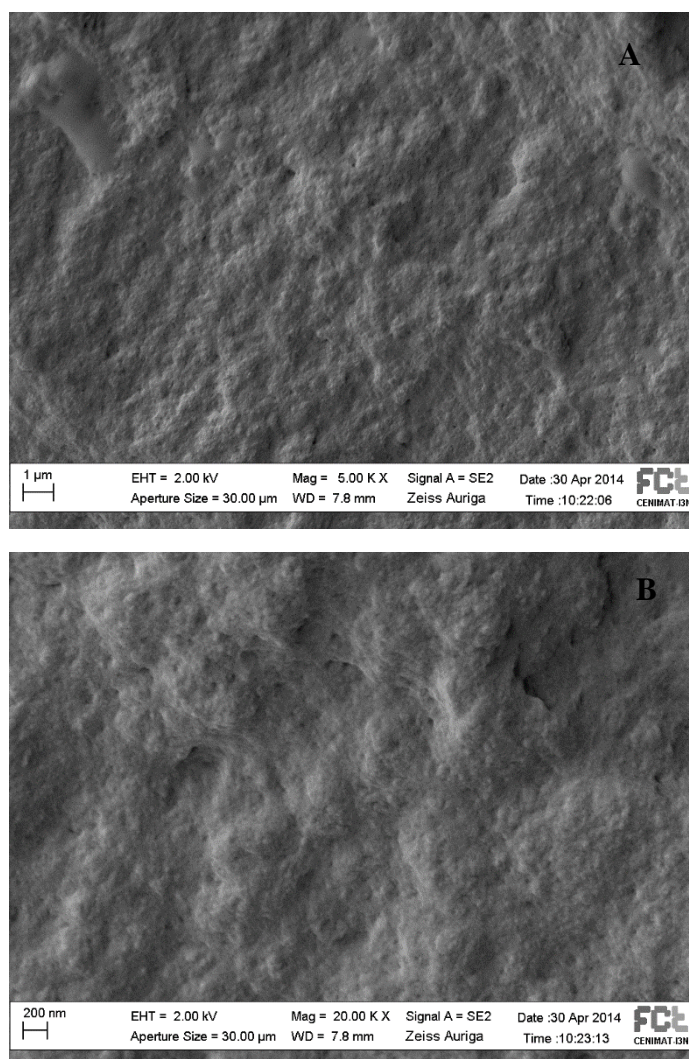


Figura 3.17-Análise SEM para BAEDA n=4 na proporção (30/70) em peso com ampliação de 5000X (A) e 20000X (B)

3.3.6. Análise de calorimetria diferencial de varrimento do monómero BAEDA n=4

Os seguintes termogramas apresentam o varrimento calorimétrico do monómero BAEDA n=4 (1% AIBN) usado neste trabalho experimental.

Durante o varrimento de aquecimento, que ocorre de -90°C a 200°C a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, é detetável a temperatura de transição vítrea, T_g , do monómero BAEDA n=4 sendo a temperatura de $-47,79^{\circ}\text{C}$ e com a presença do iniciador térmico, AIBN, vai ocorrer a polimerização do monómero como se pode observar pelo termograma, Figura 3.18.

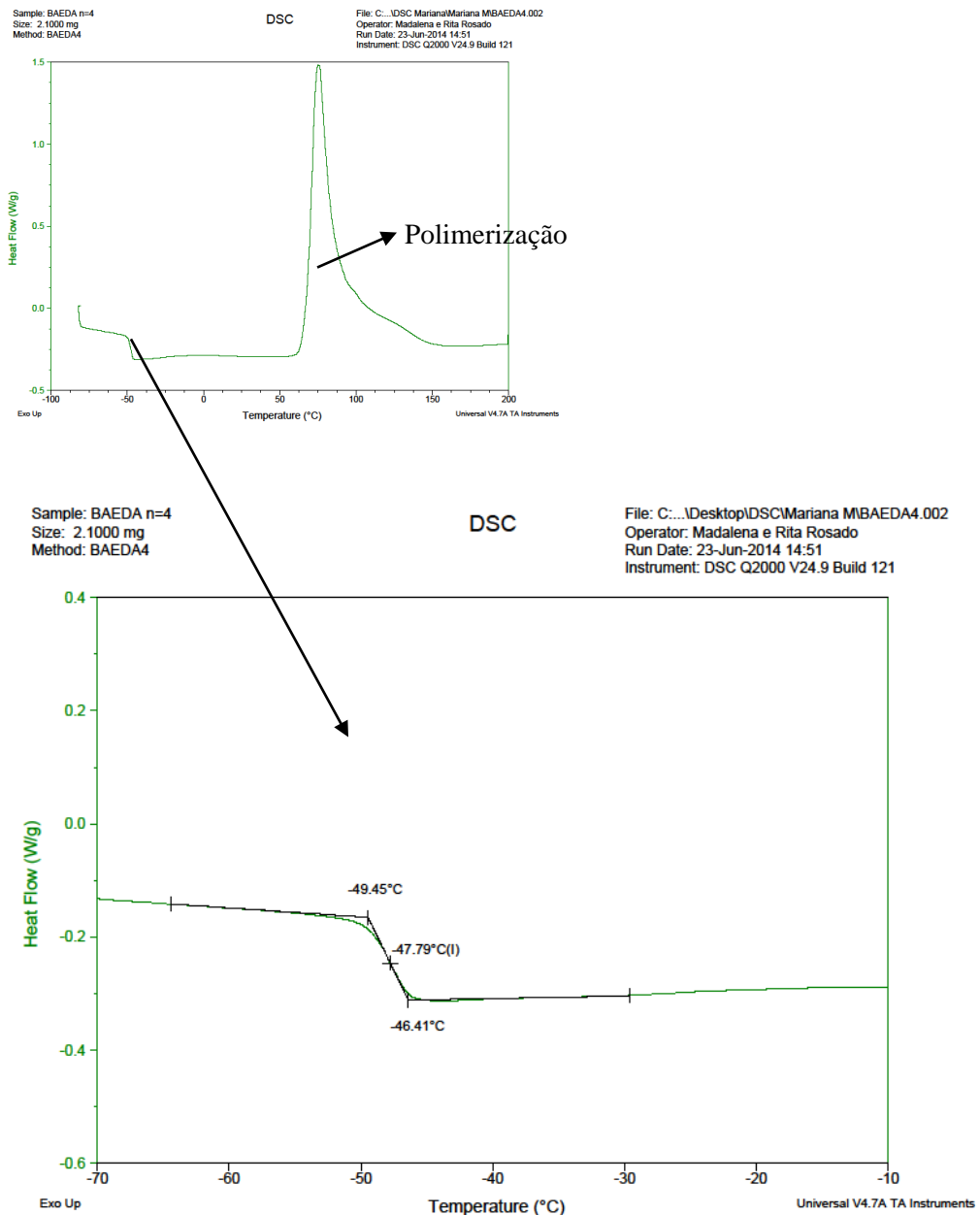


Figura 3.18- Estudo DSC referente ao 1º ciclo de aquecimento do BAEDA n=4 (1%AIBN)

Quando é feito um segundo varrimento de aquecimento, é possível observar a T_g do polímero como é mostrado pelo termograma, Figura 3.19, sendo de 12,65°C. À temperatura ambiente o polímero é mais plástico e conseqüentemente quando é aplicado uma tensão ao PDLC, as moléculas de CL orientam-se segundo o campo e podem arrastar consigo as cadeias poliméricas que estão mais maleáveis. Quando se retira o campo elétrico não existe uma força para as moléculas de CL se tornarem a desorientar, ou seja a própria estrutura ajusta-se à orientação das moléculas de CL.

Por isso, este sistema tem maior EMP em relação ao BAEDA n=2 + E7, pois em relação à temperatura ambiente o polímero do BAEDA n=4 tem uma estrutura maleável enquanto o BAEDA n=2 tem uma estrutura rígida como foi possível observar pelas T_g dos respectivos polímeros.

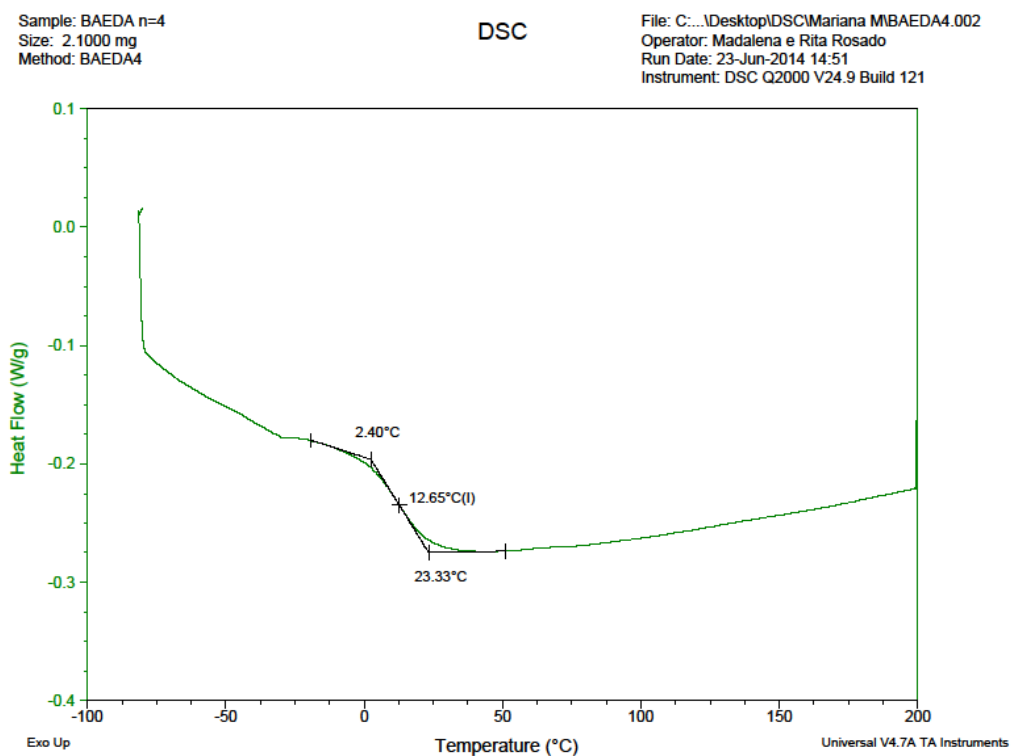


Figura 3.19- Estudo DSC referente ao 2º ciclo de aquecimento do BAEDA n=4 (1%AIBN)

3.3.7. Uso de Tensioativos

Após o estudo anterior e a fim de otimizar o rendimento da estrutura da matriz polimérica recorreu-se ao uso de tensioativos na tentativa de minimizar a força de ancoragem existente entre a matriz e o cristal líquido.

Através da Figura 3.20, concluiu-se que os sistemas que apresentam maior EMP são o 30/70 e 20/80 em peso de M/CL, respetivamente. Uma vez que não existe uma variação significativa entre este dois sistemas, começou-se por estudar o comportamento dos tensioativos no sistema de 30% BAEDA n=4 (1% AIBN) + 70% E7.

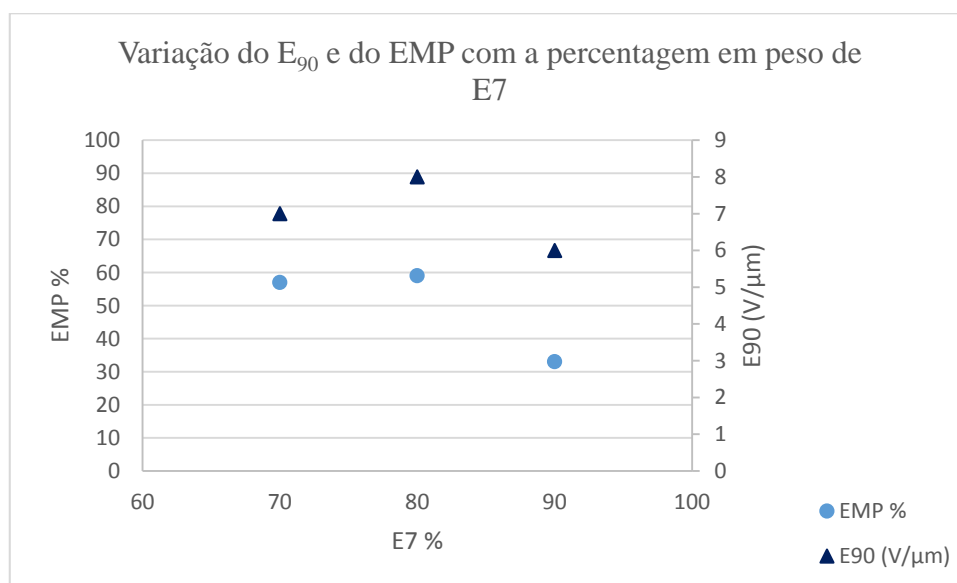


Figura 3.20- Variação do E_{90} e do EMP com a percentagem em peso de E7 no sistema BAEDA n=4 +E7

3.3.7.1. Sistema 30/70 (p/p) de BAEDA n=4 + CL + Tensioativo

De modo a estudar a influência do uso de tensioativos no sistema constituído por monómero e cristal líquido, realizou-se um estudo com diferentes tensioativos, nomeadamente o NP9, TX45, TX100 e TX405, pois têm diferentes estruturas moleculares, mais ramificadas ou maiores como se pode observar pelo subcapítulo 2.1.4.

A Tabela 3.6 apresenta as respostas eletro-ópticas de filmes de PDLC formados com BAEDA n=4 (1% AIBN) e CL na proporção de 30/70 (p/p) com 1%, 3% e 5% de NP9 da solução total. Devido aos estudos feitos anteriormente, a polimerização deste sistema ocorreu durante 1:00 a 74°C.

Tabela 3.6- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + NP9

	RESPOSTA EO	POM COM POLARIZADORES CRUZADOS
1% NP9		<ul style="list-style-type: none"> • EMP= 30% • E90= 5 V/μm • C= 23%
3%NP9		
5%NP9		

A partir da Tabela 3.6, pode concluir-se que com o aumento da quantidade de NP9 o filme de PDLC tende a heterogeneizar-se como se pode ver pelas imagens de POM com os polarizadores cruzados.

Comparativamente ao sistema semelhante mas sem tensioativo, existem algumas melhorias relativas à miscibilidade da mistura.

No sistema com 1% de NP9 a tensão necessária a aplicar ao dispositivo para que este atinja 90% da transmitância máxima é menor, isto é, transita de um estado OFF para um estado ON com menos tensão aplicada. Em contrapartida, este sistema com 1% de NP9 tem um EMP muito inferior em relação ao sistema sem tensioativo.

A Tabela 3.7 apresenta as respostas eletro-ópticas de filmes de PDLC formados com BAEDA n=4 (1%AIBN) e CL na proporção de 30/70 (p/p) com 1%, 3% e 5% de TX45 da solução total. A polimerização deste sistema ocorreu durante 1:00 a 74°C.

Tabela 3.7- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + TX45

	RESPOSTA EO	POM COM POLARIZADORES CRUZADOS
1% TX45		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> </div> <ul style="list-style-type: none"> • EMP= 43% • E90= 6 V/μm • C= 30%
3% TX45		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> </div> <ul style="list-style-type: none"> • EMP= 23% • E90= 4 V/μm • C= 15%
5% TX45		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> </div> <ul style="list-style-type: none"> • EMP= 10% • E90= 4 V/μm • C= 8%

A partir da Tabela 3.7 pode concluir-se que com o aumento da quantidade de TX45 em peso total da solução, o T_{OFF} tende a baixar a sua transmitância e consequentemente o EMP e o C têm valores mais baixos.

Comparativamente ao sistema semelhante mas sem tensoativo, existem algumas melhorias relativas à miscibilidade da mistura quando é adicionado o tensoativo. Pela Tabela 3.7 conclui-

se que com o aumento da percentagem de TX45 o E_{90} baixa. Em contrapartida, estes sistemas têm um EMP muito mais baixo em relação ao sistema sem tensioativo.

A Tabela 3.8 apresenta as respostas eletro-ópticas de filmes de PDLC formados com BAEDA $n=4$ (1%AIBN) e CL na proporção de 30/70 (p/p) com 1%, 3% e 5% de TX100 da solução total. Devido aos estudos feitos anteriormente, a polimerização deste sistema ocorreu durante 1:00 a 74°C.

Tabela 3.8- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA $n=4$ (1%AIBN) + 70%E7) + TX100

	RESPOSTA EO	POM COM POLARIZADORES CRUZADOS
1% TX100		<ul style="list-style-type: none"> • EMP= 68 % • $E_{90}= 7 \text{ V}/\mu\text{m}$ • C= 60 %
3% TX100		<ul style="list-style-type: none"> • EMP= 63 % • $E_{90}= 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ • C= 46 %
5%TX100		<ul style="list-style-type: none"> • EMP= 45 % • $E_{90}= 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ • C= 31 %

A partir da Tabela 3.8 pode concluir-se que com o aumento da quantidade de TX100 em peso total da solução o T_{OFF} e a T_{MAX} tendem a baixar a sua transmitância e consequentemente o EMP

e o C têm valores mais baixos. Com o aumento da percentagem de TX100 o filme de PDLC tende a heterogeneizar-se como se pode ver pelas imagens de POM com polarizadores cruzados.

Comparando o sistema sem tensioativo, existem algumas melhorias relativas à miscibilidade da mistura quando adicionado o tensioativo.

O sistema que contém 1% e 3% de TX100 tem valores de EMP mais elevados do que sem tensioativo e o E_{90} diminui. Isto pode ser explicado pela adição de TX100 que irá reduzir a força de ancoragem inicial existente entre as moléculas de cristal líquido e a matriz polimérica. Por isso, as moléculas de cristal líquido ficam mais móveis e tendem a orientar-se com uma tensão aplicada inferior. Quando essa tensão aplicada é retirada algumas moléculas de CL não sentem a força de ancoragem com a mesma intensidade e permanecem assim com a mesma orientação.

A Tabela 3.9 apresenta as respostas eletro-ópticas de filmes de PDLC formados com BAEDA n=4 (1%AIBN) e CL na proporção de 30/70 (p/p) com 1%, 3% e 5% de TX405 da solução total. A polimerização deste sistema ocorreu durante 1:00 a 74°C.

Tabela 3.9- Estudos eletro-óticos e imagens POM para o sistema (30 %BAEDA n=4 (1%AIBN) + 70%E7) + TX405

	RESPOSTA EO	POM COM POLARIZADORES CRUZADOS
1% TX405		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Antes EO</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Depois EO</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> • EMP= 67 % • E90= 7 V/μm • C= 53%
3% TX405		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Antes EO</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Depois EO</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> • EMP= 69 % • E90= 6 V/μm • C= 39 %
5%TX405		<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Antes EO</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Depois EO</p> </div> </div>

A partir da Tabela 3.9 pode concluir-se que com o aumento da quantidade de TX405 em peso total da solução o filme de cristal líquido disperso na matriz polimérica tende a heterogeneizar-se como é possível confirmar pelas imagens de POM com polarizadores cruzados e consequentemente a transmitância máxima diminui.

O sistema constituído por 5% de TX405 não apresenta aparente opacidade, daí não se espera que este sistema tenha resposta eletro-ótica, como é demonstrado anteriormente.

O sistema que contém 1% e 3% de TX405 tem valores de EMP mais elevados do que sem tensioativo, embora o E_{90} se mantenha igual.

Em suma, o sistema que contém o tensioativo TX405 não é muito promissor, isto pode ser explicado pelo facto de este ter uma estrutura molecular com uma cadeia n igual a 40 unidades.

3.3.7.2. Sistema 20/80 (p/p) de BAEDA $n=4$ + CL + Tensioativo

Depois do estudo feito anteriormente com o sistema constituído por 30% BAEDA $n=4$ (1% AIBN) + 70% E7 com os diferentes tensioativos em diferentes percentagens fez-se um estudo similar com o sistema 20% BAEDA $n=4$ (1% AIBN) + 80% E7 mas com 5% dos tensioativos que tinham tido os melhores resultados, neste caso o TX100 e o TX45. Esta percentagem de tensioativo foi escolhida pelo facto de se ter observado bons resultados em trabalhos anteriores [23].

Ao analisar a Figura 3.21, verificou-se que existe uma melhoria evidente no desempenho do PDLC constituído por 5% de TX100, comparando os dois estudos eletro-óticos. A resposta eletro-ótica apresentada corresponde à resposta total do sistema através da aplicação da tensão máxima e da sua respetiva remoção.

Ambos os sistemas têm uma transmitância inicial de 0%, ou seja têm uma boa opacidade. Após ser aplicado um campo elétrico, a tensão necessária a aplicar ao dispositivo para que este atinja 90% da transmitância máxima é menor com a utilização de tensioativos. Isto pode ser explicado pela adição de TX100 que irá reduzir a força de ancoragem inicial existente entre as moléculas de cristal líquido e a matriz polimérica.

O EMP existente no sistema sem a adição de TX100 é de cerca de 60% e o E_{90} de 7V/ μm como foi já referido anteriormente. O sistema com a adição de TX100 apresenta um EMP de 99% e o E_{90} é 4V/ μm , ou seja, a utilização deste tensioativo é bastante promissor para este PDLC. O contraste no estado de memória é de 67%. As imagens POM com polarizadores cruzados estão presentes no Anexo VII.

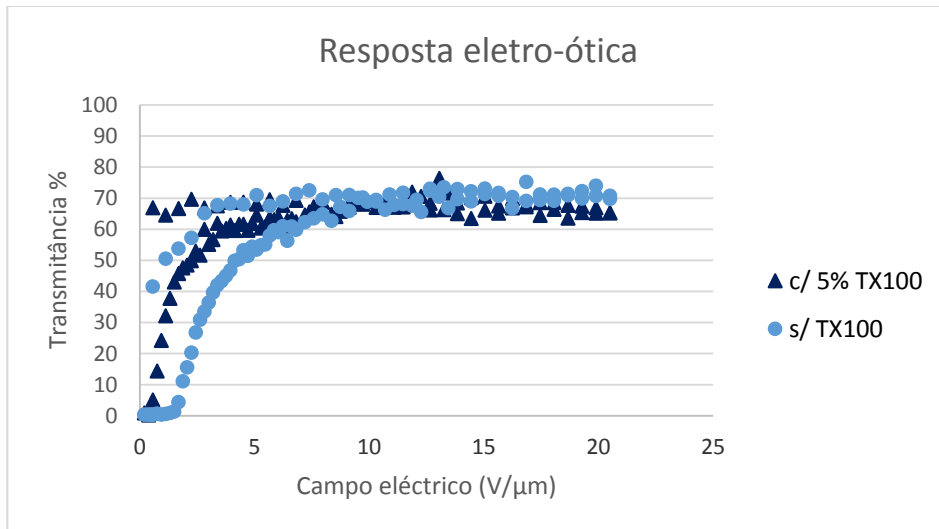


Figura 3.21- Estudos eletro-óticos para o sistema (20 %BAEDA $n=4$ (1%AIBN) + 80%E7) + TX100

O mesmo estudo foi realizado para a utilização do tensioativo TX45. Pela Figura 3.22 verificou-se uma evolução positiva com a utilização do tensioativo, pois o E_{90} diminui e o EMP aumenta como se pode observar.

O EMP existente no sistema sem TX45 é de cerca de 60% e o E_{90} de $7V/\mu m$ como foi já referido anteriormente. O sistema constituído por TX45 apresenta um EMP de 85% e o E_{90} é $4V/\mu m$, ou seja, a utilização deste tensioativo é bastante promissor para este PDLC. O contraste no estado de memória é de 60%. As imagens POM com os polarizadores cruzados estão presentes no Anexo VII.

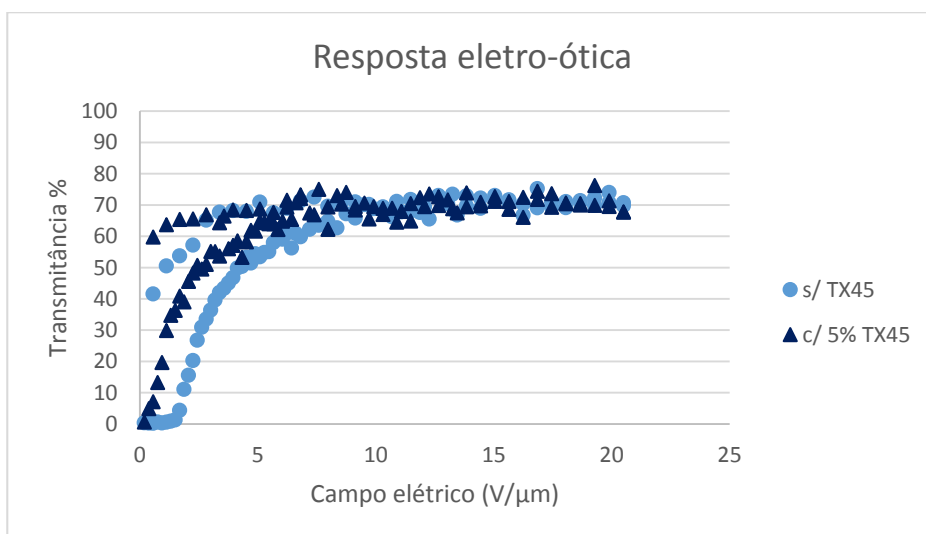


Figura 3.22- Estudos eletro-óticos para o sistema (20 %BAEDA $n=4$ (1%AIBN) + 80%E7) + TX45

4. Conclusão

Este trabalho revelou que o tamanho da cadeia etoxi nos diferentes monómeros estudados, nomeadamente BAEDMA n=15, BAEDA n=2 e BAEDA n=4 tem influência nos dispositivos de PDLC.

Os filmes de PDLC formados pelo sistema BAEDA n=15 (1%AIBN) + E7 nas diferentes proporções não estão homogéneos. Este facto talvez seja explicado pela polaridade da molécula BAEDA n=15 ser muito diferente da molécula de E7.

Fez-se um estudo comparativo entre os monómeros BAEDA n=2 e BAEDA n=4 em que se estudou o EMP, o E_{90} , a morfologia da rede polimérica e a temperatura de transição vítrea dos monómeros e polímeros.

O sistema constituído pelo monómero BAEDA n=2 + E7 nas proporções 30/70 (p/p) obteve o melhor desempenho apresentando um EMP de cerca de 30% e um E_{90} = 11V/ μ m. A rede polimérica deste PDLC apresentou uma morfologia do tipo *Polymer Ball*, cujas bolas de polímero apresentaram um diâmetro de aproximadamente 500nm. Através da técnica de caracterização por calorimetria diferencial de varrimento foi possível observar a Tg deste polímero (84°C).

Em relação ao sistema constituído pelo monómero BAEDA n=4 + E7 as proporções com melhores resultados foram o 30/70 (p/p) e o 20/80 (p/p). Estes dois sistemas tiveram cerca de 60% de EMP e um E_{90} de 7V/ μ m. A rede polimérica destes sistemas apresentou uma morfologia do tipo *Polymer Ball*, com as bolas de polímero com um diâmetro de aproximadamente 50nm. Através da técnica de caracterização por calorimetria diferencial de varrimento foi possível observar a Tg deste polímero (13°C). Por isso, este sistema tem maior EMP em relação ao BAEDA n=2 + E7, pois à temperatura ambiente o polímero do BAEDA n=4 tem uma estrutura maleável enquanto o BAEDA n=2 tem uma estrutura rígida como foi possível observar pelas Tg dos respetivos polímeros.

Concluídos estes estudos e a fim de otimizar o rendimento da estrutura da matriz polimérica recorreu-se ao uso de tensioativos na tentativa de minimizar a força de ancoragem existente entre a matriz e o cristal líquido. Para o sistema constituído BAEDA n=4 + E7 nas proporções 30/70 (p/p) foram testados quatro tensioativos não iónicos, TX100, NP9, TX45 e TX405. Após esses estudos percebeu-se que os sistemas com melhor desempenho, ou seja maior EMP e menor E_{90} foram o TX45 e o TX100.

Face a esses resultados estudou-se o efeito destes dois tensioativos no sistema BAEDA n=4 + E7 nas proporções 20/80 (p/p). O sistema BAEDA n=4/E7 (20/80) com 5% de TX100, apresentou um EMP=99% e um E_{90} de 4 V/ μ m e o sistema BAEDA n=4/E7 (20/80) com 5% de TX45 teve

um EMP= 85% e um E90 de 4V/ μm , podendo assim concluir-se que estes dois sistemas são bastante promissores.

Para novas aplicações no âmbito de dispositivos de armazenamento ótico de dados, o sistema BAEDA n=4 (1% AIBN) e CL na proporção de 20/80 (p/p) com 5% de TX100 da solução total é o mais apropriado devido ao efeito de memória permanente apresentado, dado ser energeticamente mais económico uma vez que apenas necessita de energia para comutar do estado OFF para um estado ON, permanecendo neste estado sem requerer energia.

5. Bibliografia

- [1] A. F. Martins, *Os Cristais Líquidos*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.
- [2] P. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, New Jersey: Princeton University Press, 2002.
- [3] “Monitor LCD,” [Online]. Available: <http://monitordelcd.com/monitor/manutencao-em-monitor-de-lcd/>. [Acedido em Agosto 2014].
- [4] P. Collings e M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, London: Taylor and Francis, 2004.
- [5] S. Singh, *Liquid Crystals: Fundamentals*, London: World Scientific Publishing, 2002.
- [6] S. Kelly e M. O’Neill, *Liquid Crystal for Electro-Optic Applications*, UK: Academic Press, 2000.
- [7] “Case Western Reserve University,” [Online]. Available: <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>. [Acedido em Setembro 2014].
- [8] B. Senyuk, “Liquid Crystals: A Simple View on a Complex Matter,” [Online]. Available: <http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/>. [Acedido em Setembro 2014].
- [9] A. Brás, S. Henriques, T. Casimiro, A. Ricardo, J. Sotomayor, J. Caldeira, C. Santos e M. Dionísio, “Characterization of a Nematic Mixture by Reversed-Phase HPLC and UV Spectroscopy: Application to Phase Behavior Studies in Liquid Crystal-CO₂ Systems,” *electronic-Liquid Crystal Communications*, pp. 1-9, 2005.
- [10] L. Benkhaled, X. Coqueret, A. Traisnel, U. Maschke, L. Mechernene e M. Benmouna, “A Comparative Study of UV and EB-Cured PDLC Films via Electro-Optical Properties,” *Mol.Cryst.liq.Cryst.*, vol. 412, pp. 477/[2087]-483/[2093], 2004.
- [11] P. Malik e K. Raina, “Droplet Orientation and Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystal Composite Films,” *Optical Materials*, vol. 27, pp. 613-617, 2004.
- [12] J. He, B. Yan, B. Yu, S. Wang, Y. Zeng e Y. Wang, “The effect of molecular weight of polymer matriz on properties of polymer-dispersed liquid crystals,” *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 2745- 2749, 2007.

- [13] A. Mouquinho, K. Petrova, M. Barros e J. Sotomayor, *New Polymers For Special Applications*, INTECH, 2012.
- [14] “Introduction to Polymer-Dispersed Liquid Crystals,” [Online]. Available: <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/pdlc/intro/intro.htm>. [Acedido em Setembro 2014].
- [15] S. Park e J. Hong, “Polymer dispersed liquid crystal film for variable-transparency glazing,” *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 3183-3186, 2009.
- [16] J. Han, Study of Memory Effects in Polymer Dispersed Liquid Crystal Films, *Journal of the Korean Physical Society*, pp. 1482-1487, 2006.
- [17] P. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, Singapore: World Scientific, 1995.
- [18] A. Fuh, T. Ko e M. Li, “Polymer Dispersed Liquid Crystal Films with Memory Characteristics,” *Jpn.J.Appl.Phys.*, vol. 31, pp. 3366-3369, 1992.
- [19] E. Jeong, K. Sun, M. Kang, H. Jeong e B. Kim, “Memory effect of polymer dispersed liquid crystal by hybridization with nonoclay,” *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 4, pp. 39-46, 2010.
- [20] S. Kato, F. Chen e C. Pac, “Anchoring Effects of Self-Assembled Monolayers for Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films,” *J.Phys.Chem B*, vol. 108, pp. 320-326, 2004.
- [21] W. Ahn e K. Ha, “Temperature Effects ON LC Droplets Formation of PDLC Films with Thermoplastic Matrix,” *Korea Polymer Journal*, vol. 7, pp. 130-135, 1999.
- [22] A. Brás, O. García, M. Viciosa, S. Martins, R. Sastre, C. Dias, J. Figueirinhas e M. Dionísio, “Dielectric relaxation studies and electro-optical measurements in poly(triethylene glycol dimethacrylate)/nematic E7 composites exhibiting an anchoring breaking transition,” *Liquid Crystals*, vol. 35, pp. 429-441, 2008.
- [23] D. Chung, H. Tsuda, H. Chida e A. Mochizuki, “Effects and Structural Model of Surfactants on the Hysteresis Behavior of Polymer Dispersed Liquid Crystals,” *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, vol. 304, pp. 81-87, 1997.
- [24] M. C. Silva, “Effect of surfactant on PDLC films with and without permanent memory effect,” *Dissertação de Mestrado*, Lisboa, 2013.

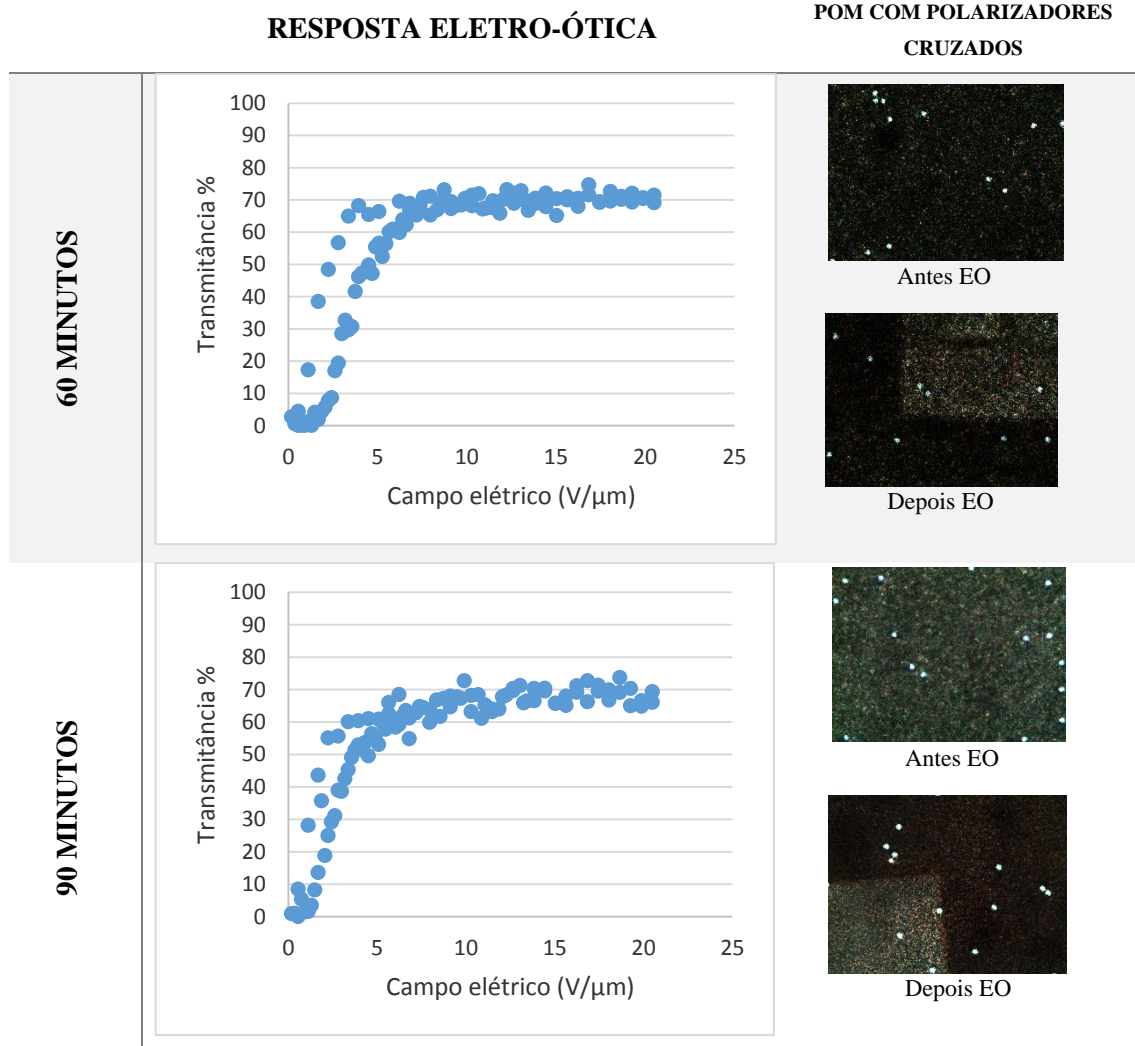
- [25] X. Du, B. Yan e Y. Wang, "Influence of Matrix Glass Transition Temperature on the Memory Effect of Polymer- Dispersed Liquid Crystals," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 729-732, 2010.
- [26] "Continuing Education Center," [Online]. Available: <http://continuingeducation.construction.com/article.php?L=395&C=1199&P=6>. [Acedido em Setembro 2014].
- [27] H. Silva, R. Chaves, M. Polido, A. Azul, K. Petrova e J. Caldeira, "Molecular view and MMP inhibition in dental restoration," *Nano PT 2014- NanoPortugal International Conference*, Porto, 12-14 Fevereiro 2014.
- [28] "American Dental Association," [Online]. Available: <http://www.ada.org/en/member-center/oral-health-topics/bisphenol-a>. [Acedido em Setembro 2014].
- [29] "Médicos de Portugal," [Online]. Available: http://medicosdeportugal.saude.sapo.pt/utentes/crianca/bisfenol-a_perigo_nos_biberoes_e_plasticos_1/1. [Acedido em Setembro 2014].
- [30] "Sigma Aldrich," [Online]. Available: <http://www.sigmaldrich.com/>. [Acedido em Setembro 2014].
- [31] "Instec Inc," [Online]. Available: <http://www.instec.com/>. [Acedido em Setembro 2014].
- [32] "MicroscopyU," [Online]. Available: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>. [Acedido em Setembro 2014].
- [33] "CENIMAT," [Online]. Available: <http://www.cenimat.fct.unl.pt/services/laboratory-nanofabrication>. [Acedido em Agosto 2014].
- [34] "Calorimetria Diferencial de Varrimento," [Online]. Available: <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento>. [Acedido em Setembro 2014].

6. Anexos

Anexo I

- BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)

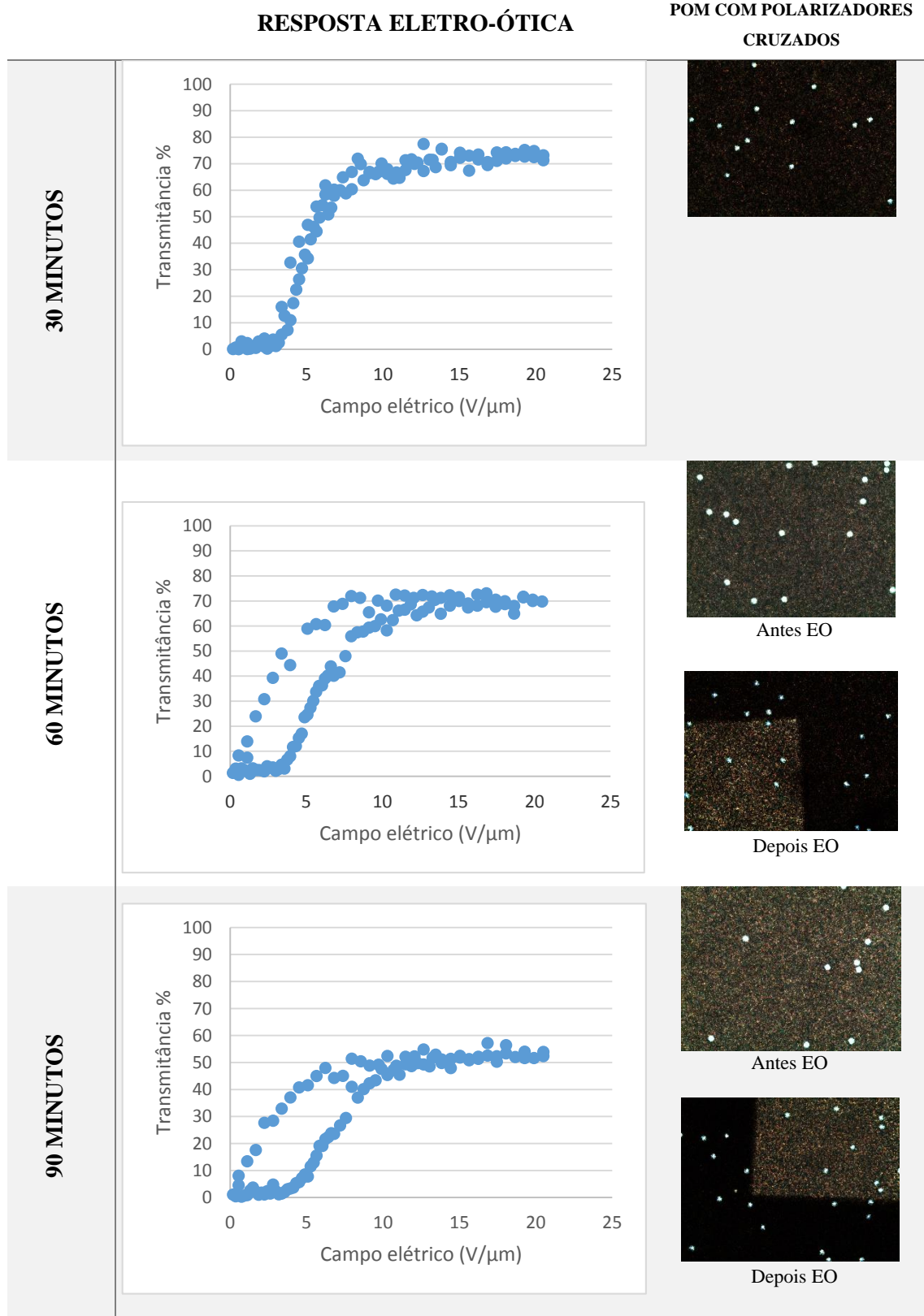
Tabela 6.1- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)



Anexo II

- BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)

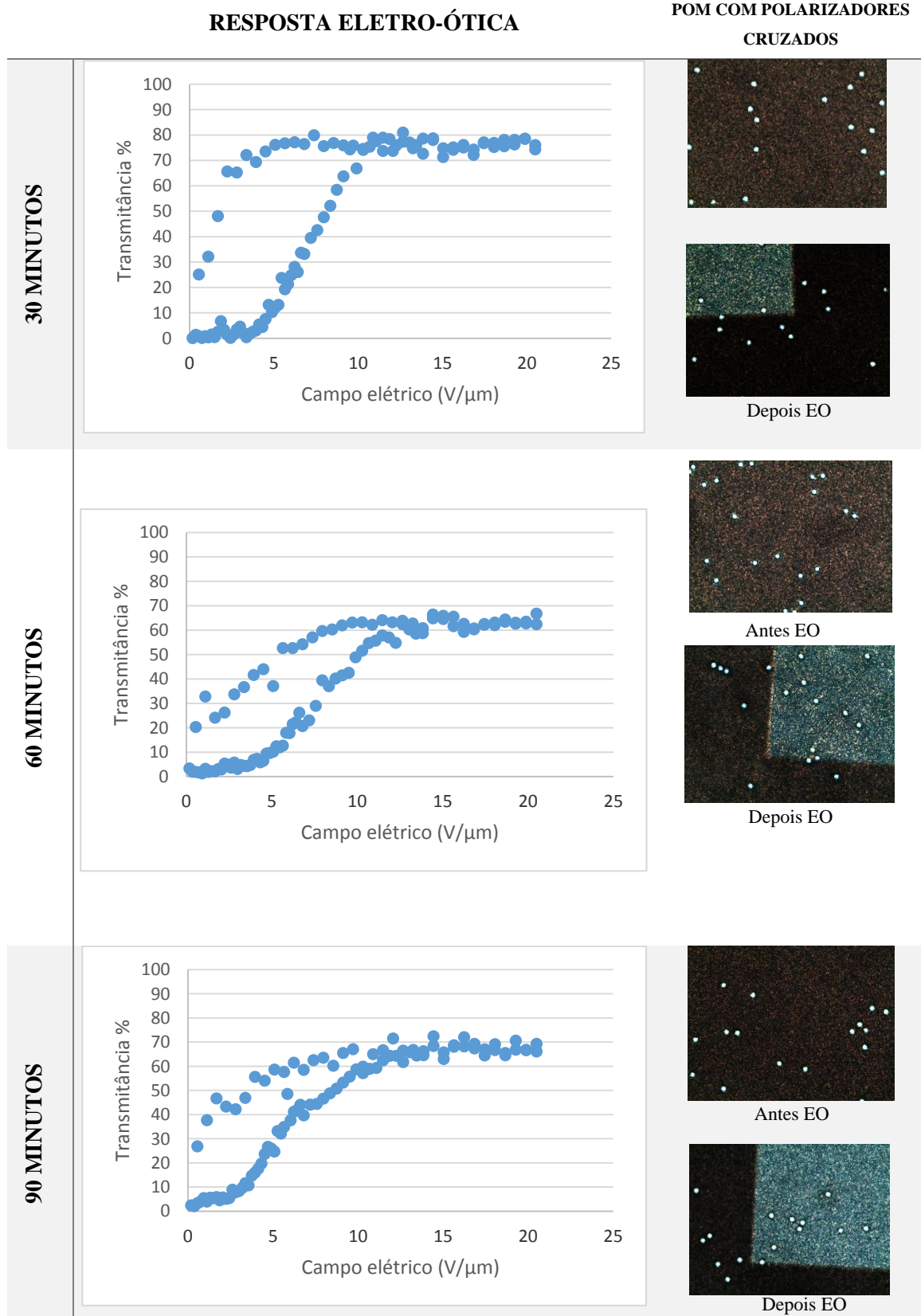
Tabela 6.2- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)



Anexo III

- BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

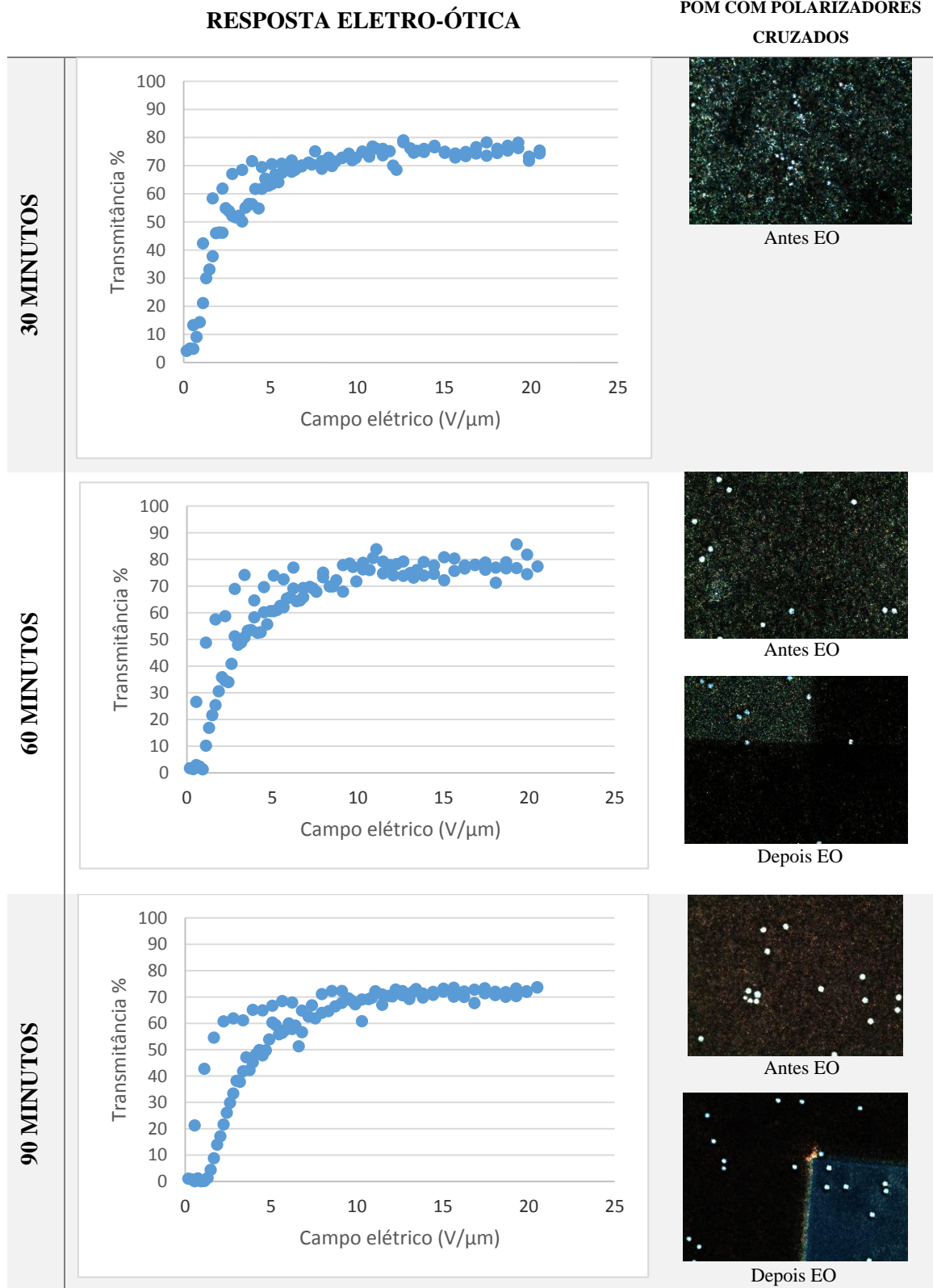
Tabela 6.3- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=2 (1%AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)



Anexo IV

- BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)

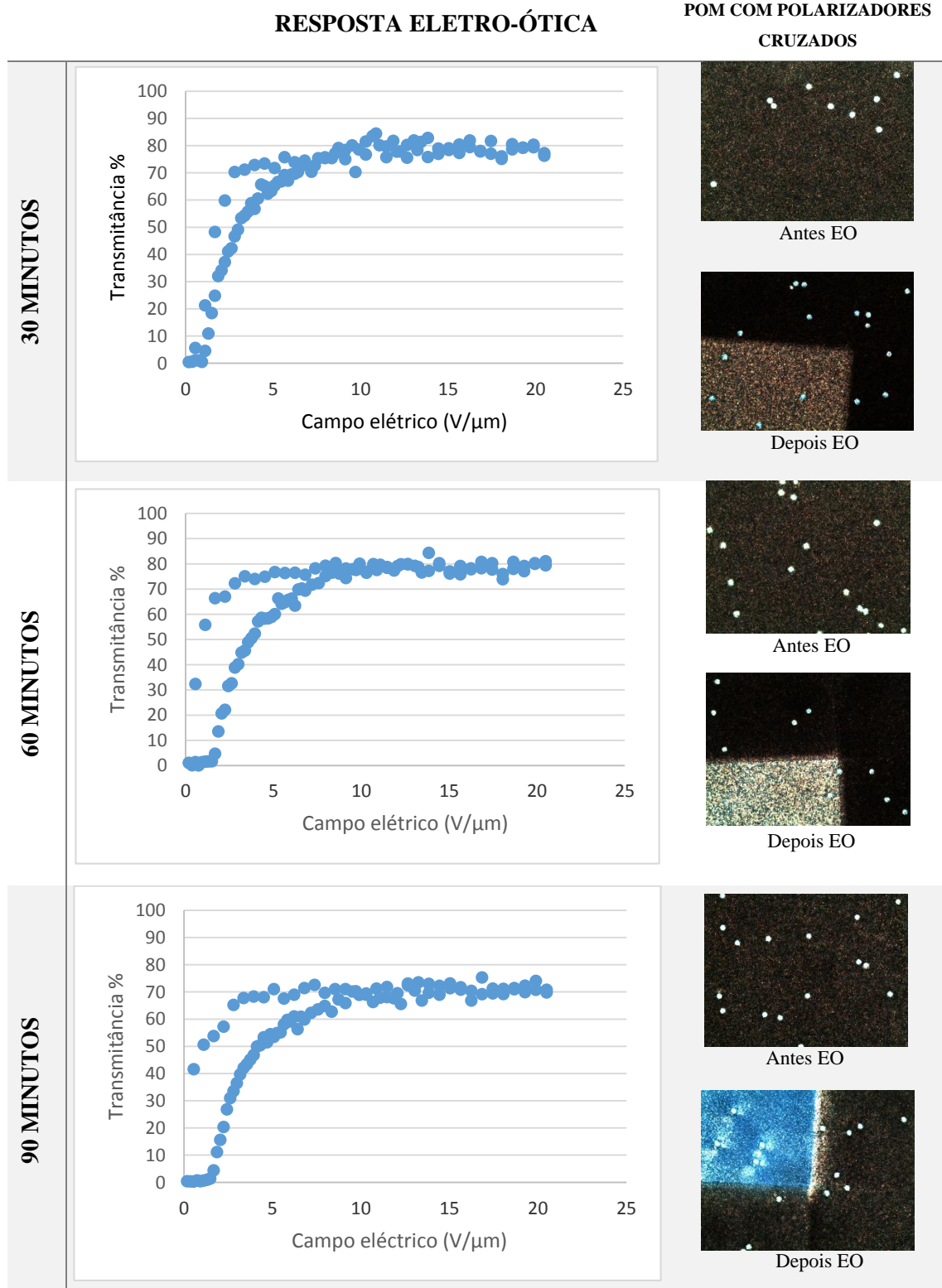
Tabela 6.4- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 10/90 (p/p)



Anexo V

- BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)

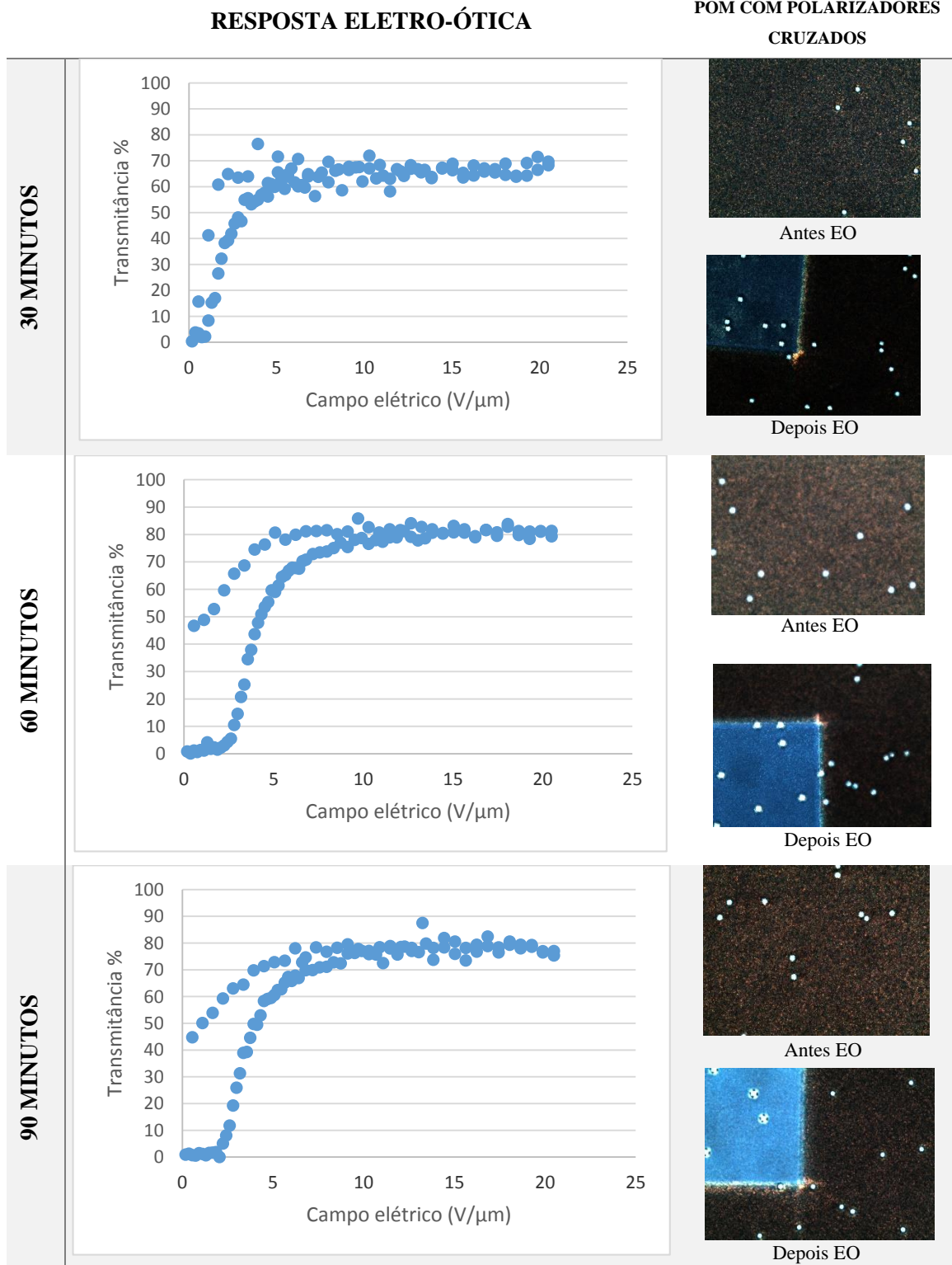
Tabela 6.5- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 20/80 (p/p)



Anexo VI

- BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)

Tabela 6.6- EO e POM com polarizadores cruzados do sistema BAEDA n=4 (1%AIBN) + E7 com 30/70 (p/p)



Anexo VII

- Sistema 20/80 (p/p) de BAEDA $n=4$ + CL + TX100

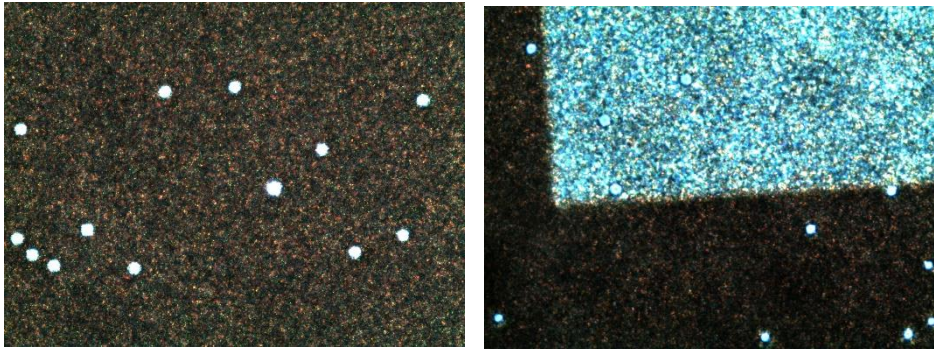


Figura 6.1- Imagem de POM com polarizadores cruzados do sistema 20/80 (p/p) de BAEDA $n=4$ +CL+TX100

- Sistema 20/80 (p/p) de BAEDA $n=4$ + CL + TX45

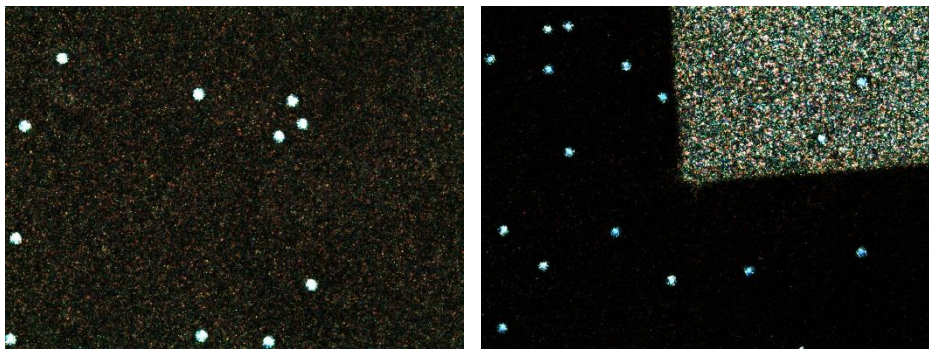


Figura 6.2- Imagem de POM com polarizadores cruzados do sistema 20/80 (p/p) de BAEDA $n=4$ +CL+TX45

