

Poliésteres Termotrópicos: A Influência do Espaçador nas Propriedades Físicas

Júlia C.A. Martins, Kátia M. Novack e Ailton S. Gomes

Resumo: Este trabalho descreve a influência da substituição de um espaçador metilênico por um oxietilênico na cadeia principal de dois poliésteres termotrópicos. Suas propriedades físicas são modificadas drasticamente, particularmente as temperaturas de transição da mesofase, como podem ser observadas pelas análises de DSC. A estabilidade térmica e a solubilidade dos poliésteres em solventes orgânicos não mostraram mudança significativa. A influência do tipo de espaçador nas transições térmicas é notável, uma transição vítrea em 64 °C foi observada para o poliéster com grupo oxietilênico como espaçador flexível enquanto que para o poliéster com grupo metilênico essa transição não pode ser observada.

Palavras-chave: *Poliésteres termotrópicos, mesofase, poliésteres líquido-cristalinos, espaçadores flexíveis*

Introdução

O estudo sistemático dos polímeros líquido-cristalinos termotrópicos na cadeia principal foi iniciado a cerca de vinte anos atrás. Logo, não é surpreendente que a compreensão entre a relação estrutura-propriedade desses polímeros seja ainda superficial¹.

Os poliésteres líquido-cristalinos termotrópicos consistem de unidades como bastões rígidos ou semi-rígidos e estão sendo apresentados como a segunda geração de plásticos. Esses materiais são normalmente rígidos ao longo do eixo da cadeia principal e geralmente preparados a partir de monômeros simétricos tais como hidroquinona e ácido tereftálico¹⁻⁴.

A rigidez da cadeia polimérica, conferida pelo grande número de anéis aromáticos em seu esqueleto, pode em muitos casos originar plásticos infusíveis que degradam antes de atingir as temperaturas de

fusão. Tal aspecto é contornado pela introdução de segmentos alifáticos flexíveis no esqueleto da cadeia polimérica denominados espaçadores. A introdução de um espaçador flexível na cadeia principal de um polímero termotrópico pode reduzir efetivamente as temperaturas de transição na fusão enquanto preserva as propriedades líquido-cristalinas⁵⁻⁸.

O principal objetivo deste trabalho foi elucidar a relação estrutura-propriedade, especialmente a influência do tipo de espaçador sobre a faixa de estabilidade da mesofase termotrópica e a transição vítrea. Para avaliar o efeito do tipo de espaçador sobre as transições térmicas e características anisotrópicas dos poliésteres, o comportamento na cristalização também foi estudado. O comportamento líquido-cristalino dos poliésteres será discutido e comparado.

Na verdade, polímeros líquido-cristalinos oferecem boas oportunidades na formulação de misturas

Júlia C.A. Martins, Kátia M. Novack e Ailton S. Gomes, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68525, 21945-970, Rio de Janeiro, R.J.

com polímeros mais comuns com vista a atingir melhores propriedades gerais e ampliar seus segmentos de aplicação.

Experimental

As reações de polimerização foram realizadas em éter difenílico como descrito em trabalho anterior⁹.

Microscopia Ótica (MO)

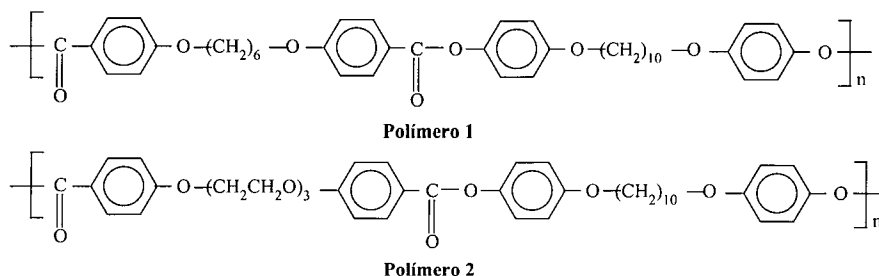
Um microscópio equipado com polarizador e bloco de aquecimento foi utilizado para as observações visuais do comportamento termotrópico e das texturas óticas das amostras. A amostra pulverizada foi colocada entre duas lâminas de vidro para formar um filme e então foi aquecida até o estado fundido. A morfologia da mesofase foi examinada com polarizadores cruzados.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica foi realizada usando um calorímetro DSC-7 da Perkin-Elmer. Amostras de polímero pesando cerca de 10 mg foram usadas para análise. As curvas de calorimetria foram obtidas com velocidade de aquecimento e resfriamento iguais a 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Os máximos e mínimos das endotermas e exotermas foram tomados como as temperaturas de transição. A entalpia foi calculada das áreas dos picos das endotermas ou exotermas nas curvas de calorimetria. A temperatura de transição vítrea foi tomada como o ponto de inflexão da transição.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos poliésteres foi analisada por termogravimetria sob condições dinâmicas, usando o instrumento TGA-7 da Perkin-Elmer. As análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio com velocidade de aquecimento igual a 20 °C/min, registrando a porcentagem da perda de peso como uma função da temperatura.



Solubilidade e Viscosimetria

A solubilidade dos polímeros foi medida em vários solventes orgânicos a 1% p/v e as viscosidades das soluções foram medidas em mistura de solventes (fenol/1,1,2,2-tetracloreto-etano, razão de volume: 6/4) em uma concentração de 0,35g/dl usando um viscosímetro capilar de Ubbelohde.

Resultados e Discussão

A estrutura química dos poliésteres termotrópicos preparados com grupos metilênicos e oxietilênicos como espaçadores flexíveis é mostrada abaixo.

Os poliésteres apresentaram comportamento líquido-cristalino e formaram mesofase nemática na fusão. As Figs. 1 e 2 mostram as curvas de DSC dos polímeros sintetizados. Os dois polímeros mostraram no mínimo duas endotermas. A transição de temperatura mais alta em ambos os casos foi larga e corresponde à transição da fase líquido-cristalina para a fase isotrópica.

O Polímero 1 mostrou uma temperatura de transição na fusão em 203 °C enquanto que o Polímero 2 mostrou endotermas múltiplas de fusão na qual a transição sólido-cristal líquido corresponde ao pico

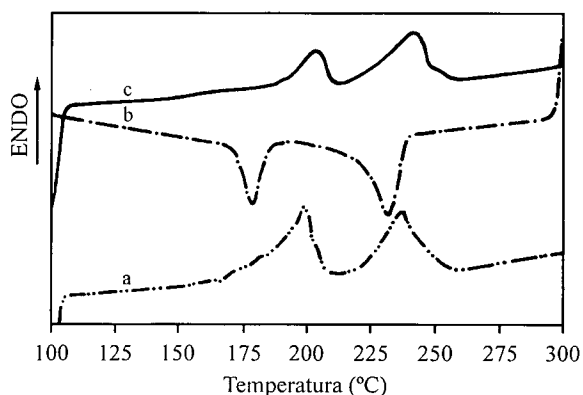


Figura 1. Curvas de calorimetria diferencial de varredura do Polímero 1. a) primeira corrida de aquecimento, b) primeira corrida de resfriamento, c) segunda corrida de aquecimento. Todas as corridas realizadas com velocidade de 20 °C/min.

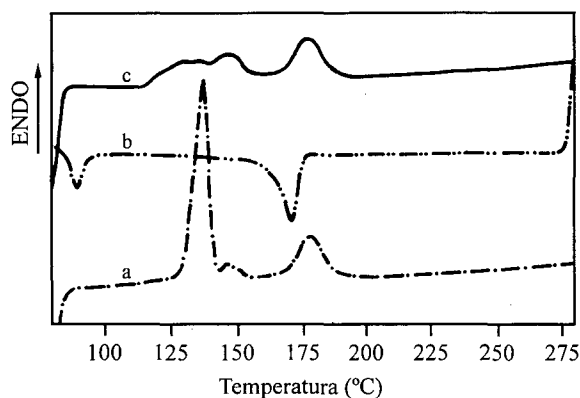


Figura 2. Curvas de calorimetria diferencial de varredura do Polímero 2. a) primeira corrida de aquecimento, b) primeira corrida de resfriamento, c) segunda corrida de aquecimento. Todas as corridas realizadas com velocidade de 20 °C/min.

de temperatura mais alta. O Polímero 1 apresentou no microscópio ótico mesofase nemática até 245 °C. As curvas de DSC do Polímero 1 são mostradas na Fig. 1. Duas endotermas largas, correspondendo aos pontos de fusão e isotropização, aparecem nas vizinhanças de 200-245 °C no primeiro e segundo ciclos de aquecimento; enquanto que o Polímero 2 mostra uma endoterma alta e fina, e, outras duas pequenas na primeira corrida de aquecimento antes de entrar na mesofase, seguida pela endoterma de transição cristal líquido-isotrópico. Após o resfriamento, as endotermas de fusão foram alargadas como pode ser visto na Fig. 2. Nenhuma fluidez foi observada para a amostra nas temperaturas entre essas transições. A natureza da mesofase estável foi identificada como nemática pela observação visual da textura em microscópio ótico e pelos valores das entalpias de isotropização que foram 8,3 e 5,1 KJ/mol

respectivamente para o Polímero 1 e 2, de acordo com a menor organização da fase nemática.

Os poliésteres são cristalinos e apresentam fase anisotrópica no aquecimento e no resfriamento. A formação da fase líquido-cristalina pelos poliésteres foi reversível, ou seja, eles exibem no aquecimento uma fusão e no resfriamento uma recristalização. Os dados experimentais da caracterização térmica desses poliésteres são encontrados nas Tabelas 1 e 2.

O Polímero 1 mostrou um super-resfriamento de 24 °C para a temperatura de transição de fase na fusão e de 10 °C para a temperatura de transição de fase na isotropização. No caso do Polímero 2, a transição sólido-nemático corresponde ao pico de temperatura de transição mais alta. O fenômeno da fusão múltipla é resultante da recristalização das cadeias de polímero. O grupo oxietilênico como espaçador flexível na cadeia principal do Polímero 2 provavelmente não permite a formação de cristais com o mesmo tamanho, perfeição ou estabilidade. Embora a soma das áreas sob as endotermas tenha sido tomada como a entalpia da transição sólido-nemático, a endoterma de temperatura mais alta foi considerada com a verdadeira temperatura da transição sólido-nemático. O super-resfriamento da transição nemático-isotrópico ocorre com uma defasagem de 5 °C e o da transição sólido-nemático com uma defasagem de 57 °C, nas condições de análise do DSC.

As transições de ambos os polímeros, no resfriamento da fase nemática para a fase sólida, foram sempre em uma temperatura menor do que àquela para a mesma transição no aquecimento. Em polímeros líquido-cristalinos parece ser inerente algum grau de super-resfriamento, ou histerese, no

Tabela 1. Transições térmicas dos polímeros.

Amostra	T _g (°C)	T _m ^a (°C)	T _i ^a (°C)	T _c ^b (°C)	T _d ^b (°C)
Polímero 1	— ^c	203	241	179	231
Polímero 2	64 ^d	146,5	175	89,5	170

T_g-temperatura de transição vítrea, T_m-fusão, T_i-isotropização, T_c-cristalização, T_d-deisotropização.

a-dados obtidos do DSC com velocidade de aquecimento de 20 °C/min, na segunda corrida de aquecimento; b-dados obtidos do DSC na velocidade de resfriamento de 20 °C/min, na primeira corrida de resfriamento; c-não pode ser determinado por DSC; d-detectado após quenching em N₂ líquido.

Tabela 2. Propriedades termotrópicas dos polímeros.

Amostra	ΔH _m ^a (j/g)	ΔH _i ^a (j/g)	ΔH _c ^b (j/g)	ΔH _d ^b (j/g)
Polímero 1	11,1	24,4	14,0	29,5
Polímero 2	19,7	14,3	9,5	16,9

a-dados obtidos do DSC com velocidade de aquecimento de 20 °C/min, na segunda corrida de aquecimento; b-dados obtidos do DSC na velocidade de resfriamento de 20 °C/min, na primeira corrida de resfriamento.

resfriamento da fase isotrópica, possivelmente devido à grande resistência que o sistema oferece em perder a sua entropia no processo de reorganização dos emaranhados das cadeias de polímero¹⁰.

Para ambos os polímeros, as transições na isotropização foram relativamente precisas e resultaram em uma região bifásica na qual material fundido nos estados isotrópico e anisotrópico coexistem.

No resfriamento do material fundido e no estado isotrópico, a transição isotrópico-nemático ocorreu sempre com pequenos graus de super resfriamento, enquanto que a cristalização apresentou um super-resfriamento bem maior devido ao controle cinético mais complexo da transição cristal-nemático.

O Polímero 1 mostrou um super-resfriamento na cristalização bem menor do que o Polímero 2, o que é uma indicação da capacidade que o material tem de cristalizar. O Polímero 1 cristaliza mais rápido do que o Polímero 2. Logo, o polímero com grupo oxietilênico como espaçador flexível exibe maior dificuldade em recristalizar se ele é resfriado muito rápido do estado fundido para o estado sólido.

O termograma de DSC do Polímero 2 é mostrado na Fig. 3 após *quenching* em N₂ líquido. A curva de calorimetria apresenta uma transição vítrea em 64 °C, uma transição de cristal para nemático em 145 °C, e uma transição de nemático para isotrópico em 175 °C no segundo ciclo de aquecimento após rápido *quenching* feito em N₂ líquido fora do calorímetro. Estados vítreos não foram detectados com a velocidade de resfriamento máxima permitida pelo calorímetro. No terceiro ciclo de aquecimento, a curva de calorimetria não apresentou a temperatura de transição vítrea, mas as endotermas de fusão e isotropização aparecem nos mesmos pontos com os mesmos valores de entalpia. A ausência da transição vítrea no terceiro ciclo de aquecimento indica que o Polímero 2 também cristaliza facilmente a partir do estado isotrópico. Este polímero apresentou a temperatura de transição vítrea claramente distinguível no termograma de DSC, após *quenching* em N₂ líquido e subsequente aquecimento. Entretanto, não foi possível observar essa transição para o Polímero 1 utilizando a mesma técnica empregada para o Polímero 2, indicando provavelmente maior fração de ordem tridimensional para o Polímero 1, na fase sólida.

Uma transição vítrea é definida como a temperatura na qual se iniciam os movimentos segmentares, ou seja, onde as cadeias podem mudar suas confor-

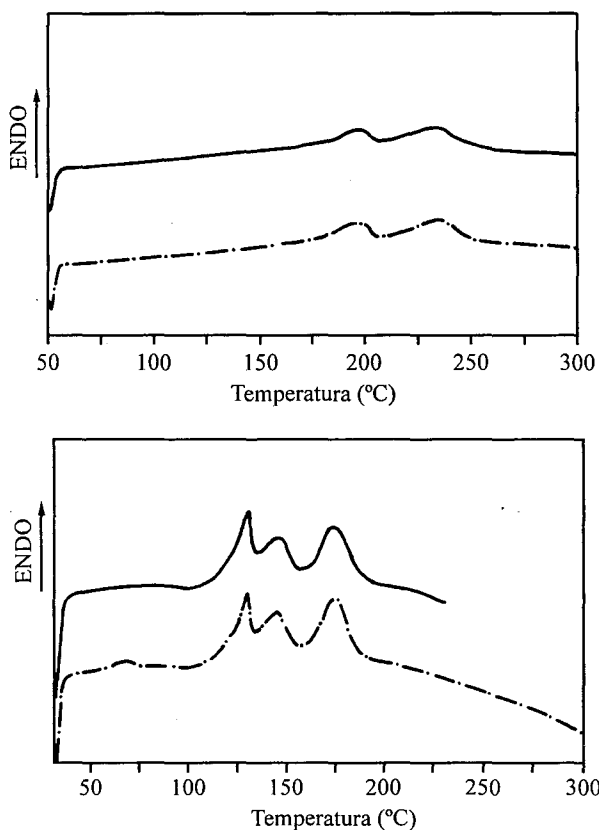


Figura 3. Curvas de calorimetria diferencial de varredura dos Polímeros 1 e 2. Acima: Polímero 1, abaixo: Polímero 2. linha tracejada: segunda corrida de aquecimento após *quenching* em N₂ líquido, fora do calorímetro; linha cheia: terceira corrida de aquecimento após rápido resfriamento no calorímetro.

mações. A temperatura de transição vítrea, na fase isotrópica, depende da velocidade de resfriamento. Acima desta temperatura, pode-se observar a elasticidade borrachosa e, em alguns casos, a cristalização^{11,12}. No caso do Polímero 2, a mobilidade das cadeias está congelada até 64 °C onde um degrau na curva de DSC é observado.

Apenas o Polímero 2 apresentou uma temperatura de transição vítrea após *quenching*, como uma consequência natural da maior mobilidade do grupo oxietilênico em comparação ao grupo metilênico nas cadeias do polímero. A substituição de um grupo metilênico por um oxietilênico resultou em menor rigidez da cadeia polimérica e, portanto, em menor cristalinidade. O Polímero 1 tem maior cristalinidade do que o Polímero 2 e, conseqüentemente, maior temperatura de fusão⁹.

A influência do espaçador na resistência térmica dos poliésteres também foi verificada. A estabilidade térmica dos dois polímeros não foi alterada. As temperaturas de degradação não mostraram mudança

Tabela 3. Temperaturas de degradação características^a e dados viscosimétricos.

Amostra	Ti (°C)	T _{5%} (°C)	η_{inh}^b (dL/g)
Polímero 1	361	410	0,32
Polímero 2	360	403	0,27

Ti-temperatura inicial de degradação; T_{5%}-temperatura na qual ocorre uma perda de 5% em peso da amostra.

a-dados obtidos do TGA, velocidade de aquecimento 20 °C/min; b-viscosidade inerente medida em fenol/1,1,2,2-tetracloro-etano, razão em volume da mistura: 6/4 na temperatura de 30 °C e concentração de 0,35 g/dL.

significativa entre elas como pode ser observada pela Tabela 3. A estabilidade térmica limite, que é dita como a temperatura na qual ocorre 5% de perda em peso, variou entre 403 e 410 °C indicando que os poliésteres têm boa estabilidade térmica para processamento na fusão em temperaturas elevadas⁹.

Os poliésteres são insolúveis em solventes orgânicos, tais como clorofórmio, dicloro-metano, 1,1,2,2-tetracloro-etano, dimetilformamida, sulfóxido de dimetila e éter difenílico. A introdução de um espaçador mais flexível contendo oxigênio adicional na cadeia do Polímero 2 não alterou a solubilidade dos polímeros à temperatura ambiente. Os polímeros são solúveis na mistura binária de fenol e 1,1,2,2-tetracloro-etano, razão de volume: 6/4. Os polímeros têm pesos moleculares comparáveis como indicam suas viscosidades medidas em solução (Tabela 3).

O polímero com espaçador metilênico é solúvel no co-solvente quente enquanto o polímero com espaçador oxietilênico é solúvel no co-solvente à temperatura ambiente. Esse último resultado é diferente do obtido por Chiellini e colaboradores^{13,14}, cujos poliésteres são solúveis em clorofórmio. Nestes poliésteres, a presença de uma carbonila a mais no núcleo mesogênico melhora a solubilidade em clorofórmio. Na ausência deste grupamento, a densidade de empacotamento das cadeias no estado sólido aumenta levando a uma menor solubilidade.

Conclusão

Poliésteres termotrópicos, em geral, têm temperaturas de transição na fusão altas e pequena solubilidade em solventes orgânicos devido à natureza das estruturas estendidas rígidas e às entalpias de fusão elevadas. Os resultados obtidos mostram o

papel efetivo desempenhado pelos espaçadores flexíveis em determinar as propriedades físicas finais dos poliésteres termotrópicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Lenz, R.W., *Polym. J.*, 17, 105 (1985).
2. Liu, S.F. & Lu, Y. -D., *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 629 (1995).
3. Ober, C., Jin, J. -I. & Lenz, R.W., *Polym. J.*, 14, 9 (1982).
4. Braun, D., Lienert, M. & Wilhelm, V., *Die Angew. Makromol. Chem.*, 224, 191 (1995).
5. Jin, J.I., Antoun, S., Ober, C. & Lenz, R.W., *Br. Polym. J.*, 12, 132 (1980).
6. Han, H., Bhowmik, P.K. & Lenz, R.W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 32, 343 (1994).
7. Sun, S. -J. & Chang, T. -C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31, 2711 (1993).
8. Bhowmik, P.K., Han, H. & Garay, R.O., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 32, 333 (1994).
9. Martins, J.C.A., Novack, K.M. & Gomes, A.S., *Polym. Bull.*, 36, 369 (1996).
10. Griffin, A.C. & Havens, S. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 19, 951 (1981).
11. Edwards, S.F., *Polym.*, 35, 3827 (1994).
12. Spies, C. & Zachmann, H.G., *Polym.*, 35, 3816 (1994).
13. Angeloni, A.S., Carreti, D., Laus, M., Chiellini, E. & Galli, G., *Polym. J.*, 20, 1157 (1988).
14. Chiellini, E., Galli, G., Angeloni, A.S., Carreti, D. & Laus, M., *Liquid Crystals*, 5, 1593 (1989).