

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW

Tese de Doutorado

Transições de fase em polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral

Marcela Hernández Jiménez

Orientador: Dr. Harry Westfahl Jr.

Grupo de Teoria, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-ABTLuS

*Este exemplar corresponde
à redação final da tese
de Doutorado defendida
pela aluna Marcela Hernández
Jiménez e aprovada pela comissão
 julgadora.*

Campinas, 4 de agosto de 2008

Harry Westfahl Jr.

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas como requisito para a obtenção
do título de Doutora em Física.

Campinas, Novembro 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

H43t	Hernández Jiménez, Marcela
	Transições de fase em polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral / Marcela Hernández Jiménez. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.
	Orientador: Harry Westfahl Jr. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	1. Polímeros. 2. Cristais líquidos. 3. Separação de microfase. 4. Cadeia lateral. I. Westfahl Jr., Harry. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.
(vsv/ifgw)	

- **Título em inglês:** Phase transitions in side-chain liquid-crystalline polymers
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Polymers
 2. Liquid crystals
 3. Microphase separation
 4. Cadeia lateral
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutora em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Harry Westfahl Jr.
Prof. Antonio Martins Figueiredo
Profª. Nádia Pesce da Silveira
Prof. Mario Noboru Tamashiro
Prof. Maurice de Koning
- **Data da defesa:** 17.12.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCELA HERNÁNDEZ JIMÉNEZ - RA 014689**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17/12/2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Harry Westrahl Jr. - LNLS
(Orientador da Candidata)

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto - GFC/IF/USP

Prof.ª Dr.ª Nádia Pesce da Silveira - IQ/UFRGS

Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Maurice de Koning - DPMC/IFGW/UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin - Secretaria de Pós-Graduação
CP 6165 - CEP 13083-670 - Campinas - SP -
Fone: +55 19 3521-5305 / 3521-5279 / 3521-5280
e-mail: ecpos@ifi.unicamp.br

Agradecimentos

Ao Dr. Harry Westfahl Jr., pela dedicação, idéias e entusiasmo na orientação deste trabalho, e também por ter me apresentado ao mundo do *software* livre. Tenho certeza de que o aprendizado ao longo destes anos de doutorado me será muito útil na minha vida profissional.

Ao Rafael, pela sua constante presença, conversas, apoio e por todo o seu amor. Você tem o melhor abraço do mundo!

À minha grande amiga Maya, pela sua amizade ao longo destes anos de vivências no Brasil. Guardo com muito carinho todos os momentos e experiências compartilhadas.

À minha família, pelo seu amor, e por ter me dado a educação e oportunidades que me permitiram chegar neste ponto.

À família Ernits, por compartilhar sua vida familiar comigo, fato que me fez sentir em casa e por me dar forças nos momentos em que mais precisava delas.

Aos meus colegas do LNLS, pelos papos e agradáveis companhias. Em especial à Letícia, que mostrou-se muito mais que uma colega, sendo uma verdadeira amiga, à Carla pela amizade, por ter sido sempre uma fonte de apoio e os passeios à praia, e ao Rafael pela amizade, piadas, conversas e torcida durante os últimos meses.

A todos meus colegas de república, próprios e adotivos, que durante meus anos no Brasil me deram inúmeras lições sobre cultura brasileira, apoio e carinho.

Às minhas colegas do grupo de dança Corpo Cru, nas suas formações original e atual, por terem compartilhado comigo o vício de dançar, da criação e da interpretação.

Aos Profs. Dr. G. ten Brinke, do *Polymer Chemistry Department, University of Groningen*, e Dr. A. Subbotin do *Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Science*, por valiosas discussões sobre a segunda parte deste trabalho.

Ao Dr. Mateus Cardoso, pelas valiosas sugestões na correção deste documento escrito.

Aos membros da banca, pelos comentários, correções e sugestões.

À FAPESP, pelo suporte financeiro, projeto 03/06370-2.

Ao LNLS e todos seus funcionários, pelo apoio, serviços e ajuda.

Aos criadores do Lyx, por fazerem mais fácil a vida de um(a) físico(a) teórico(a).

Resumo

Os polímeros líquido-cristalinos são estruturas macromoleculares compostas por blocos moleculares flexíveis e rígidos, que combinam propriedades típicas de polímeros e de cristais líquidos. Como ocorre nos copolímeros de blocos flexíveis, a macro-separação de fases originada pela incompatibilidade química entre os diferentes tipos de blocos é frustrada pela conectividade do polímero. Isto resulta na microsegregação de fases, ou formação de microdomínios, característicos de cada um dos blocos e dispostos de maneira auto-organizada.

Os polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral (PLCCL) são copolímeros graftizados ou enxertados¹, que caracterizam-se por possuir uma cadeia flexível contendo moléculas rígidas (mesógenos) ligadas à mesma em intervalos regulares, através de unidades metilénicas denominadas espaçadores. O acoplamento entre os mesógenos (moléculas rígidas responsáveis pela formação de fases líquido-cristalinas) e a cadeia principal nestes polímeros, origina-se de uma competição entre o ordenamento dos mesógenos dos grupos laterais e a entropia conformacional da cadeia principal.

Neste trabalho propomos um modelo microscópico para PLCCL, que leva em conta a competição entre as interações isotrópicas de volume excluído e as interações anisotrópicas de Maier-Saupe. Os blocos flexíveis do PLCCL são tratados como cadeias Gaussianas, enquanto os mesógenos são tratados como bastões rígidos. Usando um desenvolvimento em séries de potências dos parâmetros de ordem, conhecido como aproximação *Random Phase Approximation* (RPA), calculamos o funcional de energia livre para os PLCCL em função de dois parâmetros de ordem, um relacionado às flutuações de densidade e outro relacionado às flutuações de orientação. Mostramos que a estabilidade da fase isotrópica, em relação a essas flutuações, depende da razão entre os potenciais das interações Flory-Huggins (isotrópicas) e Maier-Saupe (anisotrópicas). Neste caso, três fases termodinâmicas são evidenciadas. A primeira delas, corresponde a uma fase nemática similar à fase nemática dos cristais líquidos monoméricos. A segunda é uma fase na qual há uma modulação da densidade, mas não há orientação dos mesógenos, ou seja, uma fase paranemática com modulação de densidade. A terceira é uma superposição dos dois tipos anteriores, e portanto, sugere a existência de uma fase esmética. Numa análise mais detalhada da transição nemática-esmética, estudamos a instabilidade da fase nemática em relação à formação de fases esmética A e C. Essas análises foram efetuadas variando-se os parâmetros de geométricos do PLCCL, tais como grau de polimerização, tamanho dos mesógenos, tamanho do espaçador e espaçamento entre os grupos laterais.

Os resultados obtidos com este modelo apresentam uma concordância qualitativa com as observações experimentais relatadas na literatura.

¹A palavra “graftizado” é uma tradução da palavra inglesa “*grafted*”, aceita pelo Comitê Brasileiro para Assuntos de Química junto à IUPAC, vide referências [1, 2].

Abstract

Polymeric liquid crystals are materials that combine properties of both polymers and liquid crystals. These polymers can be thought as block copolymers made of flexible and rigid molecular blocks. As in flexible block copolymers, the macrophase separation originated from the repulsion between different blocks is frustrated by the connectivity constraint imposed by the architecture of the polymer. This frustration results in the formation of alternated microdomains, rich in the flexible or rigid component (microphase separation).

In Side-Chain Liquid-Crystalline Polymers (SCLCP) the mesogenic units are periodically attached to a flexible polymer (backbone) through a polymeric chain called spacer. Because of the coupling effect of the spacer, there is a competition between the ordering of the mesogens in the side groups and the conformational entropy of the backbone.

In this work we propose a microscopic model for SCLCP that takes into account the competition between the isotropic excluded volume interactions and the anisotropic Maier-Saupe interactions. The flexible blocks are treated as ideal Gaussian chains while the mesogens are considered as rigid mesogenic rods. Using an series expansion on the order parameters, known as *Random Phase Approximation* (RPA), we calculate the free energy functional for the SCLCP as a function of two order parameters, one related to density fluctuations and another related to orientational fluctuations. We show that the stability of the isotropic phase against these fluctuations depends on the relative strength between the Flory-Huggins and the Maier-Saupe interactions. Three different thermodynamic phases are found within this model. The first one is a nematic phase similar to the nematic phase of low molar mass liquid crystals. The second one is a phase with modulated density without mesogen orientation, being this a paranematic phase. The third phase is characterized by both density modulation and orientational order, suggesting the formation of a smectic phase. In a more detailed analysis of the nematic-smectic transition, we studied the stability of the nematic phase against the formation of smectic A and smectic C phases. This analysis was performed for different values of the geometrical parameters of the molecule, such as degree of polymerization, length of the spacer, length of the mesogen and spacing between side groups.

The results obtained are in qualitative agreement with experimental data found in literature.

Sumário

Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Cristais líquidos	1
1.2. Polímeros	7
1.3. Polímeros líquido-cristalinos	8
1.4. Estado da Arte e objetivos deste trabalho	15
Capítulo 2. Modelagem microscópica	21
2.1. Definição de flexibilidade	21
2.2. Descrição microscópica para polímeros	22
2.3. Descrição microscópica para cristais líquidos	31
2.4. Teorias microscópicas para PLCCL	37
Capítulo 3. Funcional da energia livre e análise espinodal	45
3.1. Variáveis coletivas	45
3.2. Desenvolvimentos nas variáveis coletivas	47
3.3. Solução da equação de difusão	52
Capítulo 4. Instabilidades da fase isotrópica em PLCCL	59
4.1. Funcional de energia livre	60
4.2. Efeito da polimerização	64
4.3. Correlações de orientação e densidade nos PLCCL	69
4.4. Período da fase modulada	72
4.5. Influência dos parâmetros microscópicos	75
Capítulo 5. Instabilidade da fase nemática em PLCCL	77
5.1. Funcional de energia livre	77
5.2. Curvas de estabilidade espinodal	84
Capítulo 6. Conclusões	89
Índice Remissivo	91
Referências Bibliográficas	93
Apêndice A. Funções de correlação não interagentes	97
Apêndice B. Equivalência com a temperatura	99
Apêndice C. Funções de correlação não interagentes para os pontos de junção	101

Apêndice D. Energia conformacional na fase nemática	103
Apêndice E. Aproximações assintóticas em PLCCL	107
E.1. Copolímeros de dibloco bastão-mola	107
E.2. Aproximações assintóticas para PLCCL	109

Introdução

1.1. Cristais líquidos

A descoberta dos cristais líquidos é atribuída ao botânico austríaco F. Reinitzer e ao físico alemão O. Lehmann. Em 1888, F. Reinitzer observou que o benzoato de colesterila extraído de cenouras, formava um líquido turvo quando aquecido até $145,5^\circ\text{C}$, enquanto que a $178,5^\circ\text{C}$ o líquido adquiria uma aparência transparente. Entre essas transições, o material exibiu colorações entre azul e violeta. Esse comportamento foi observado também no processo de resfriamento da amostra. Para entender esse fenômeno F. Reinitzer solicitou a ajuda do cristalógrafo O. Lehmann. Entre 1890 e 1900 O. Lehmann estudou detalhadamente as transições de fase nesta e em outras amostras com a ajuda de um microscópio de polarização cruzada. O cientista alemão chegou à conclusão de que no intervalo entre $145,5^\circ\text{C}$ e $178,5^\circ\text{C}$ o benzoato de colesterila encontra-se num estado intermediário da matéria, entre os estados sólido cristalino e o líquido isotrópico. Nesse estado intermediário, os compostos fluem como líquidos mas espalham luz como sólidos. Por esse motivo O. Lehmann criou o termo cristal líquido [3].

Para definir o estado líquido-cristalino da matéria é útil lembrarmos primeiro das definições dos estados líquido isotrópico e cristalino. O primeiro é caracterizado por uma estrutura isotrópica e homogênea, isto é, uma estrutura invariante a translações e rotações arbitrárias. Esse é o estado de maior simetria possível e nele só as moléculas, relativamente próximas, têm as suas posições correlacionadas, ou seja, a ordem é de curto alcance. Já o estado sólido cristalino apresenta invariância só a determinadas translações discretas e rotações pertencentes ao seu grupo de simetria. Neste caso a ordem é dita de longo alcance.

Neste estado líquido-cristalino observa-se uma ordem intermediária entre a isotrópica e a cristalina. Os sistemas no estado líquido-cristalino da matéria apresentam ordenamento isotrópico típico dos líquidos em pelo menos um dos graus de liberdade. Portanto, as flutuações de densidade entre dois pontos \vec{x} e \vec{x}' estão correlacionadas de forma anisotrópica, isto é, não somente na distância $|\vec{x} - \vec{x}'|$ mas também na orientação do vetor $\vec{x} - \vec{x}'$ em relação a uma direção global [4]. Essa anisotropia na função de correlação é um reflexo da anisotropia da forma das moléculas que apresentam fases líquido-cristalinas. Em geral, as moléculas que compõem os cristais líquidos possuem forma de bastões ou discos rígidos, com dipolos elétricos grandes ou grupos facilmente polarizáveis.

A classificação atual dos diferentes tipos de fases líquido-cristalinas baseia-se naquela proposta em 1922 pelo cristalógrafo francês G. Freidel. Ele foi o primeiro a sugerir o uso do termo mesomórfico para denominar essas fases com comportamento intermediário entre líquido e cristal, chamadas de mesofases, e estabeleceu uma classificação sistemática para as mesmas. Assim, as moléculas que apresentam esse tipo de fases mesomórficas são chamadas de mesógenos ou moléculas mesogênicas. A maior parte das moléculas mesogênicas alongadas são formadas por um núcleo constituído de

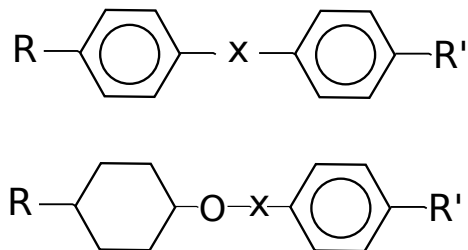


FIGURA 1.1.1. Formas mais comuns para moléculas mesogênicas alongadas. O núcleo está formado por dois anéis aromáticos praticamente coplanares (figura superior) ou por um anel aromático e um ciclohexano (figura inferior). Os anéis estão ligados entre si por um grupo funcional que preserva a simetria cilíndrica. Os grupos terminais (R e R') podem ser polares ou apolares [4].

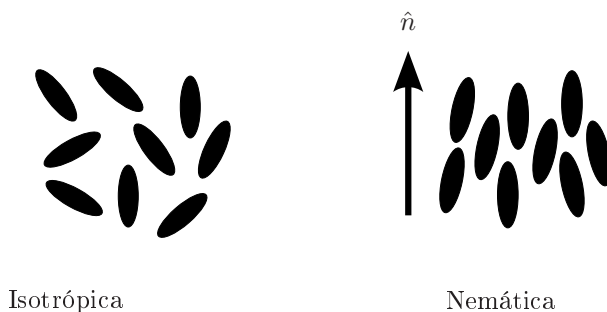


FIGURA 1.1.2. Exemplos de mesofases em cristais líquidos: isotrópica e nemática uniaxial. Na primeira, não há uma orientação preferencial das moléculas, enquanto que na segunda, as moléculas estão orientadas ao redor de uma direção preferencial, chamada de vetor diretor nemático e denominada como \hat{n} na figura.

dois anéis aromáticos praticamente coplanares que ligam-se entre si por um grupo funcional que preserva a simetria alongada da molécula, como mostrado na figura 1.1.1. Ligados a esses anéis há dois grupos terminais que podem ser polares ou apolares [4]. Um dos anéis aromáticos pode ser substituído por um ciclohexano, como mostrado na parte inferior da figura 1.1.1.

As mesofases são classificadas segundo a combinação de dois critérios: ordem translacional e ordem orientacional. No caso de cristais líquidos formados por moléculas alongadas, a única mesofase que apresenta apenas ordem orientacional é a chamada fase nemática¹. Na figura 1.1.2, mostramos a fase isotrópica e a fase nemática uniaxial. Nesta última, os centros de massa das moléculas encontram-se distribuídos isotropicamente, enquanto os seus eixos, definidos pela anisotropia de forma, estão em sua maioria, orientados em torno de uma direção preferencial chamada de vetor diretor (denotado como \hat{n} na figura 1.1.2). Existe também uma fase nemática biaxial, na qual a distribuição dos centros de massa das moléculas é como na fase nemática uniaxial, mas neste caso existem dois vetores diretores[4].

Quando as moléculas estão organizadas em camadas e dentro de cada camada há uma ordem nemática, a fase é denominada fase esmética². Existem vários tipos de fases esméticas, tais como:

- Esmética A: quando o vetor diretor do ordenamento nemático (vetor \hat{n} na figura 1.1.3) é paralelo à direção de formação das camadas (vetor \hat{z} na figura 1.1.3),

¹do grego *nema*, que significa fio.

²do grego *smegma*, que significa sabão.

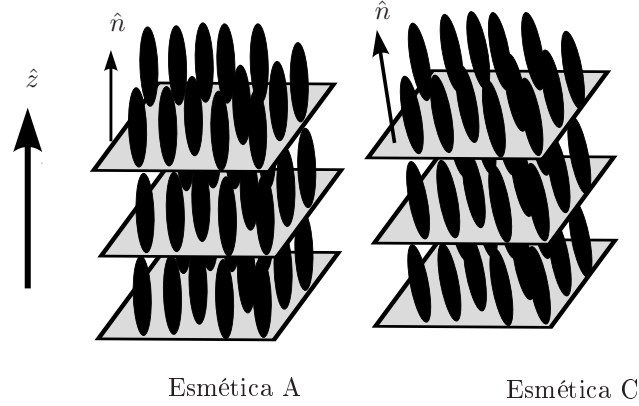


FIGURA 1.1.3. Mesofases esmética A e esmética C. O vetor \hat{n} é o vetor diretor da orientação nemática enquanto o vetor \hat{z} é a direção de formação das camadas, ou direção de modulação de densidade. Na mesofase esmética A ambos vetores são paralelos, enquanto que na mesofase esmética C há um ângulo de inclinação entre a direção de modulação de densidade e o vetor de orientação nemática.

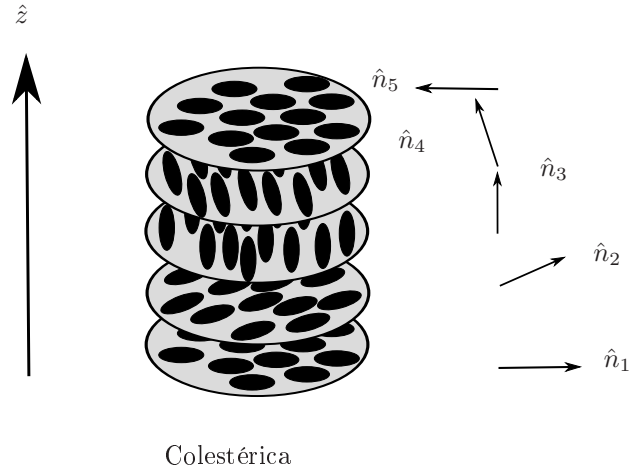


FIGURA 1.1.4. Mesofase colestérica. Os vetores \hat{n}_i são os vetores diretores dentro de cada camada formada ao longo da direção \hat{z} de maneira tal que descrevem uma espiral. Nesta ilustração, os planos estão representados apenas para facilitar o entendimento, porém eles não necessariamente possuem significado físico.

- Esmética B: quando dentro de cada camada, além do ordenamento nemático, as moléculas estão distribuídas localmente numa rede triangular. Porém, neste caso, a existência de defeitos não permite que esse ordenamento espacial seja de longo alcance,
- Esmética C: quando há um ângulo entre o vetor diretor nemático (vetor \hat{n} na figura 1.1.3) e o vetor das camadas (vetor \hat{z} na figura 1.1.3),
- Esmética C*: quando o vetor diretor nemático muda de uma camada para outra, descrevendo uma hélice.

Existe também uma fase chamada de colestérica, na qual o vetor diretor nemático \hat{n} varia a sua orientação em relação à normal de cada plano nemático na direção \hat{z} a maneira de descrever uma hélice (figura 1.1.4).

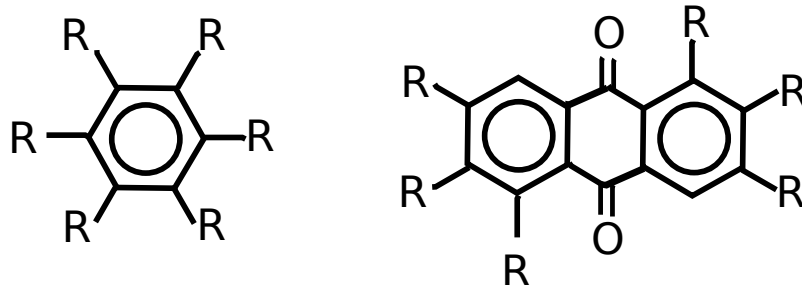


FIGURA 1.1.5. Exemplos de moléculas mesogênicas em forma de disco. Os núcleos mesogênicos estão formados por anéis aromáticos e os grupos terminais R são cadeias flexíveis.

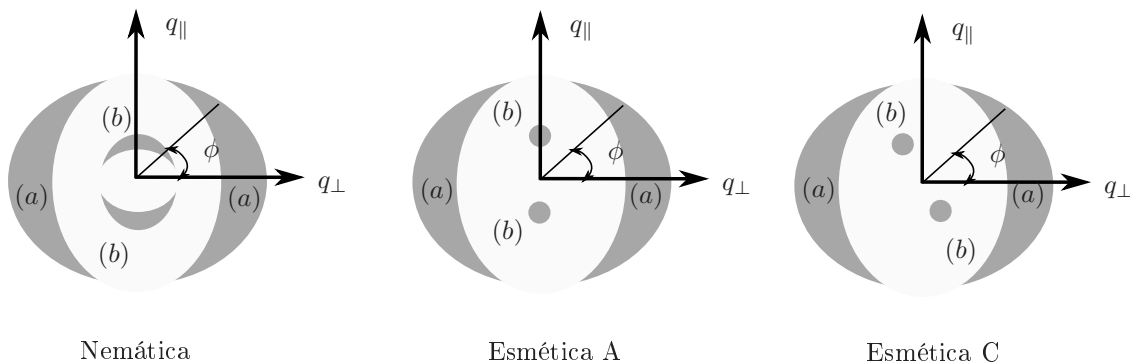


FIGURA 1.1.6. Padrões de espalhamento de raios X em cristais líquidos para as fases nemática, esmética A e esmética C. Definem-se duas direções no espaço recíproco: uma paralela (q_{\parallel}) ao vetor diretor e outra perpendicular (q_{\perp}). O ângulo ϕ é o ângulo polar medido a partir do plano equatorial definido pela direção q_{\perp} .

No caso de mesógenos com forma de disco, estes formam colunas que podem apresentar diferentes tipos de empacotamento cristalino. Neste tipo de cristais líquidos os núcleos mesogênicos estão formados por anéis aromáticos ligados a 3, 4, 6, ou 8 cadeias alifáticas segundo a arquitetura da molécula [3]. Na figura 1.1.5 mostramos dois exemplos deste tipo de mesógenos.

O ordenamento orientacional nos cristais líquidos pode ser definido pela distribuição de orientação $f(\theta)$ das moléculas em função do ângulo θ em relação ao vetor diretor. Essa distribuição de orientações, chamada de função de Hermans, pode ser medida experimentalmente através de diversas técnicas como espalhamento de raios X a baixos ângulos, dicroísmo no infravermelho e microscopia de polarização cruzada.

Na figura 1.1.6 mostramos um padrão típico de espalhamento de raios X em cristais líquidos para as fases nemáticas, esmética A e esmética C. Para interpretar as informações obtidas a partir destes padrões, definimos duas direções no espaço recíproco: uma paralela (q_{\parallel}) ao vetor diretor e outra perpendicular (q_{\perp}). No caso da fase nemática, o padrão de espalhamento caracteriza-se pela presença de dois pares de arcos difusos parcialmente orientados e simétricos em relação aos eixos q_{\perp} e q_{\parallel} . O primeiro par de arcos, denotados como (a) na figura 1.1.6, encontra-se na região de altos ângulos, nas direções próximas da direção perpendicular ao vetor diretor. A sua posição corresponde ao inverso do diâmetro das moléculas. Na grande maioria dos compostos, o primeiro pico nessa direção corresponde a uma distância da ordem de $d = 4,5 \text{ \AA}$ [5]. A intensidade ao longo

desses arcos, medida a partir do plano equatorial definido pela direção q_{\perp} (ângulo ϕ na figura 1.1.6), depende da distribuição de Hermans $f(\theta)$ da seguinte maneira,

$$(1.1.1) \quad I(\phi) = \int_{\theta=\phi}^{\pi/2} d\theta \frac{f(\theta) \sin\theta}{\cos^2\phi \sqrt{\tan^2\theta - \tan^2\phi}},$$

onde $I(\phi)$ é a intensidade de espalhamento em função do ângulo polar no arco e θ é o ângulo de individual de orientação, em relação ao vetor diretor, de cada mesógeno. A inversão da equação (1.1.1) para obter a distribuição de orientações pode ser simplificada utilizando-se a distribuição de campo médio,

$$(1.1.2) \quad f(\theta) = \frac{1}{Z} e^{m \cos^2\theta}$$

onde Z é uma constante de normalização e $m > 0$ é um parâmetro de ajuste. Usando essa distribuição de orientações define-se o parâmetro de ordem nemático

$$(1.1.3) \quad S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle,$$

onde $\langle \dots \rangle$ indica a média calculada sobre a função de distribuição de Hermans. Combinando-se (1.1.2) e (1.1.1) em (1.1.3), e após algumas simplificações, chega-se na expressão do parâmetro de ordem em função do parâmetro de ajuste m ,

$$(1.1.4) \quad S(m) = \frac{1}{4} \left(\frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{e^m}{\sqrt{m} \operatorname{erfi}(\sqrt{m})} - \frac{3}{m} - 2 \right).$$

Na figura 1.1.7 mostramos um exemplo do ajuste de dados experimentais de espalhamento de raios X a baixo ângulo em isoxazolinás sintetizadas na referências [6]. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron [7]. Fazendo o ajuste da intensidade ao longo do arco com a equação 1.1.4, obtém-se um parâmetro de ordem $S = 0,45$, o que está de acordo com valores encontrados na literatura.

O segundo par de arcos está localizado na direção paralela ao vetor diretor (identificados como arcos (b) na figura 1.1.6). Sua forma é devida ao ordenamento de curto alcance [8] e portanto a sua posição corresponde ao inverso do comprimento dos mesógenos na direção do seu eixo de anisotropia de forma [5].

Para cristais líquidos esmétricos A, observa-se essencialmente o mesmo tipo de espalhamento da fase nemática, na direção perpendicular ao vetor diretor, pois o ordenamento dentro de cada camada é nemático. Já na direção paralela, vemos picos mais localizados e intensos que assemelham-se às reflexões de Bragg, cuja posição corresponde à separação entre lamelas. Em geral, essa distância é da ordem do comprimento da molécula. O ângulo entre o vetor diretor e a direção de formação das camadas nas fases esmétricas C pode ser deduzido a partir da orientação relativa entre os arcos do padrão.

Outra técnica usada para estudar o ordenamento em cristais líquidos é a microscopia de polarização cruzada (POM, do inglês *Polarized Optical Microscopy*). Esta técnica experimental baseia-se no fato de que os cristais líquidos são meios opticamente anisotrópicos que apresentam o fenômeno

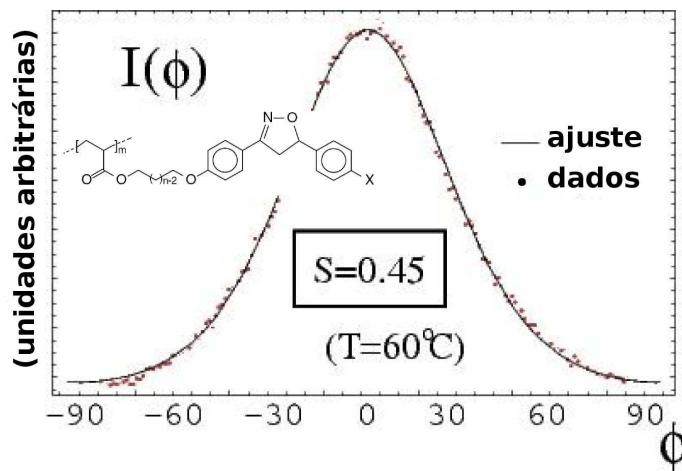


FIGURA 1.1.7. Ajuste (linha cheia) de dados experimentais (pontos) para o espalhamento de raios X a baixos ângulos nas isoxazolininas sintetizadas na referência [6]. O ajuste foi feito usando equações (1.1.2) e (1.1.4). Experimentos feitos no LNLS, referência [7].

de dupla refração ou birrefringência. Isto é, dentro do cristal líquido, a radiação electromagnética incidente é decomposta em dois feixes segundo a direção de propagação das ondas em relação ao vetor diretor orientacional: ordinário e extraordinário. As velocidades de propagação (índice de refração) desses feixes são diferentes. Portanto, após sair do cristal líquido, há uma diferença de fases entre eles, o que dá origem a um padrão de interferências destrutivas e construtivas. A combinação desse padrão de interferência com a variação de espessura da amostra e os defeitos do ordenamento orientacional, resulta na formação de figuras conhecidas como texturas e que permitem identificar as diferentes mesofases líquido-cristalinas.

Desta maneira, na POM, um feixe de luz linearmente polarizado (monocromático ou não) incide sobre a amostra. O feixe resultante da recombinação dos feixes ordinários e extraordinários passa por um segundo polarizador, chamado de analisador, cuja direção de polarização é perpendicular à polarização da luz incidente. A intensidade da luz medida depois do analisador obedece à lei de Malus,

$$(1.1.5) \quad I = I_0 \sin^2 \Phi \sin^2 \Psi$$

onde Ψ é o ângulo entre a polarização inicial do feixe incidente e a polarização devida ao cristal líquido, Φ é o ângulo entre a polarização devida ao cristal líquido e o analisador e I_0 é a intensidade do feixe incidente. Na figura 1.1.8 mostramos uma imagem de microscopia de polarização cruzada para a fase nemática do cristal líquido (K24 (4-cyano-4'-8-alkylbiphenyl)).

O cálculo teórico do valor do parâmetro de ordem S para a transição isotrópica-nemática baseia-se em teorias microscópicas que levam em conta a natureza das interações responsáveis pela orientação coletiva dos mesógenos. As mais importantes são:

- a teoria de L. Onsager e P. Flory para cristais líquidos liotrópicos, nos quais a transição de fase é induzida por variações da concentração dos mesógenos num solvente [4] e

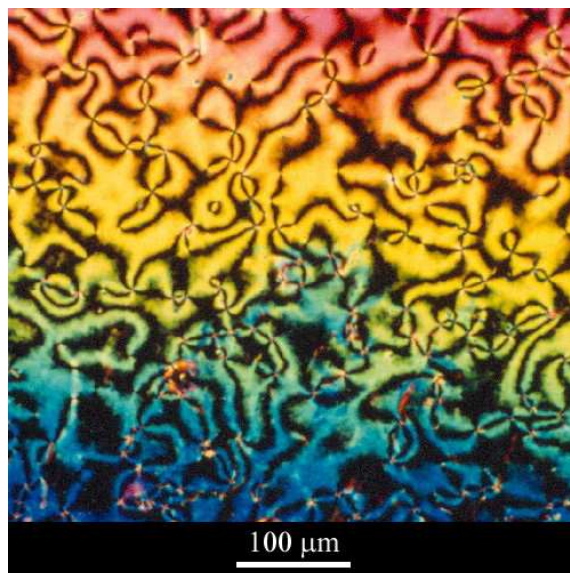


FIGURA 1.1.8. Imagem de microscopia de polarização cruzada para a fase nemática do polímero líquido cristalino K24 (4-cyano-4'-8-alkylbiphenyl) [9].

- a teoria de Maier-Saupe, para cristais líquidos termotrópicos, nos quais a transição é causada pela mudança da temperatura.

Essas teorias estão brevemente descritas na seção 2.3.

1.2. Polímeros

Os polímeros são materiais que têm sido amplamente utilizados ao longo da história da humanidade, embora as suas propriedades e estrutura só tenham sido entendidas no início do século XX. Por exemplo, os índios da Amazônia utilizavam a seiva da seringueira (*Hevea Brasiliens*) para fabricar uma espécie de calçado instantâneo que servia para proteger seus pés, mas que se desmanchava no final do dia [10]. No entanto, o látex da seringueira só foi aplicado industrialmente no século XIX, quando em 1849 o americano C. Goodyear inventou o processo de vulcanização. Neste processo, os átomos de enxofre reagem com alguns dos átomos de carbono presentes no látex extraído da seringueira e este transforma-se de um líquido viscoso em um sólido elástico. O material assim obtido continua sendo uma matéria prima utilizada na indústria até hoje, como no caso da fabricação de pneus. A estrutura dos polímeros só começou a ser compreendida em 1920 a partir do conceito de macromoléculas ou cadeias com um número muito grande de moléculas ligadas covalentemente entre si. Essa idéia, inicialmente pouco aceita pela comunidade, foi proposta pelo químico alemão H. Staundiger que dedicou-se à síntese de moléculas cada vez mais longas [10].

Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades chamadas monômeros que estão ligadas covalentemente de forma repetida. Em geral, o número de monômeros num polímero, chamado de grau de polimerização, é maior que 100. Podemos definir diferentes tipos de polímeros segundo a sua composição e arquitetura. Na figura 1.2.1 representamos esquematicamente diferentes arquiteturas de polímeros segundo a forma na qual os monômeros estão ligados.

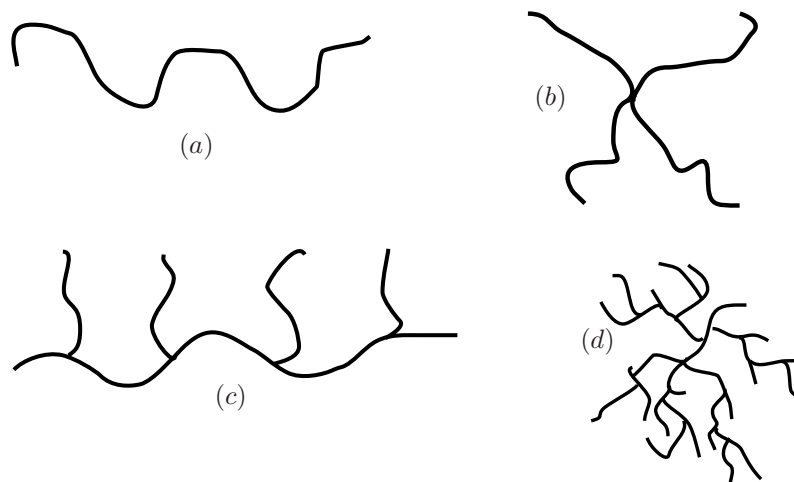


FIGURA 1.2.1. Diferentes tipos de polímero segundo a sua arquitetura: (a) linear, (b) estrela, (c) graftizado, (d) ramificado.

O processo de síntese dos polímeros a partir de monômeros é conhecido como polimerização. Este processo define características poliméricas tais como arquitetura, grau de polimerização e composição química (no caso de heteropolímeros). A conformação ou estrutura espacial do polímero depende de três fatores: flexibilidade da cadeia polimérica, interações entre os monômeros e interações com o meio (solvente, no caso de uma solução, ou outros polímeros, no caso de uma mistura de dois ou mais polímeros).

Entre os anos 1930 e 1960 o estudo teórico de polímeros foi marcado pelas contribuições de W. Kuhn sobre tamanhos moleculares e flexibilidade, P. Flory sobre interações de volume excluído e interações polímero-solvente, P. Flory e W.H. Stockmayer sobre gelificação, e P.E. Rouse e B. Zimm sobre modelos moleculares para a dinâmica de polímeros. Entre 1960 e 1980 os princípios da física moderna de polímeros foram estabelecidos com as contribuições de S.F. Edwards, J. des Cloizeaux, M. Doi e P.G. de Gennes [11]. Dentre as contribuições mais importantes deste último podemos mencionar a utilização, no campo dos polímeros e cristais líquidos, de abordagens teóricas adaptados de outras áreas da física, tais como a mecânica quântica, teoria de campos, e conceitos de escala, ver referências [12, 13].

1.3. Polímeros líquido-cristalinos

Como o seu nome indica, os polímeros líquido-cristalinos são materiais que possuem propriedades típicas de polímeros e de cristais líquidos concomitantemente.

Segundo a sua arquitetura, existem dois tipos de polímeros líquidos-cristalinos: de cadeia principal e de cadeia lateral (figura 1.3.1). Neste trabalho estamos interessados nos polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral (PLCCL). Esses polímeros são estruturas graftizadas compostas por uma cadeia principal e moléculas rígidas alongadas, que estão unidas à cadeia principal em intervalos regulares por uma cadeia chamada de espaçador.

1.3.1. Aplicações. A combinação de características mecânicas dos polímeros com as propriedades eletro-ópticas e óptico não-lineares dos cristais líquidos [14, 15, 16, 17, 18] oferecem possibilidades interessantes tanto do ponto de vista tecnológico quanto puramente científico. Um

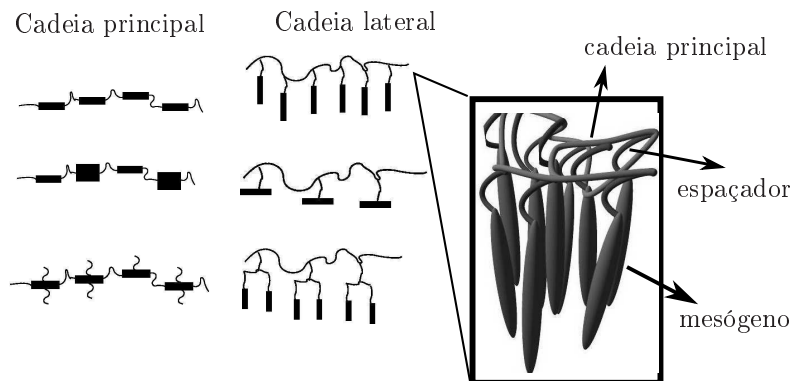


FIGURA 1.3.1. Exemplos de alguns tipos de polímeros líquidos cristalinos de cadeia principal e de cadeia lateral. As estruturas retangulares são moléculas rígidas enquanto que as estruturas lineares representam moléculas flexíveis. Os PLCCL estão formados por uma cadeia principal e grupos laterais compostos pelo espaçador, geralmente flexível, e o mesógeno, que é uma molécula relativamente rígida.

exemplo é a capacidade de se armazenar informação ao congelar estruturas orientadas no estado vítreo ou de sólido amorfo [19]. Desta maneira, apesar da alta viscosidade (resistência a fluir) característica dos polímeros, que pode ser duas ordens de grandeza maior que a viscosidade de um cristal líquido monomérico [19], os polímeros líquido cristalinos são candidatos a diversas aplicações tecnológicas e industriais nas quais os tempos característicos de operação do dispositivo sejam maiores que o tempo de relaxação do polímero líquido cristalino.

Atualmente, os polímeros líquidos cristalinos são usados como base na fabricação de fibras de alta resistência, como é o caso do KEVLAR. O KEVLAR é uma fibra sintética descoberta por S.L. Kwolek nos laboratórios da Dupont. Essa fibra é usada em aplicações que vão desde coletes a prova de balas até dispositivos na indústria aero-espacial.

Os filmes de polímeros líquidos cristalinos são uma alternativa para a construção de antenas e circuitos leves que diminuem o peso dos dispositivos acoplados a veículos e sondas espaciais [20]. Dentre as vantagens oferecidas pelos filmes de cristais líquidos poliméricos podemos mencionar a sua resistência à alta temperatura e umidade, baixo custo e eficiência no processamento de sinais de rádio frequência, especialmente nas frequências usadas para radares [20].

Podemos encontrar os polímeros líquido-cristalinos também na natureza. Um exemplo interessante é o caso do amido, que é estruturalmente formado por dois polímeros complexos de glucose: amilose e amilopectina. A amilopectina é um PLCCL ramificado como mostrado na figura 1.3.2. Neste caso os mesógenos são formados por duas cadeias terminais entrelaçadas em duplas hélices, enquanto as cadeias simples são flexíveis [21]. As cadeias de amilopectina organizam-se em camadas lamelares cristalinas (formadas pelos mesógenos) e amorfas (formadas pelos troncos e espaçadores) dentro do grânulo de amido, como ilustrado na figura 1.3.2. Dessa forma podemos estudar a estrutura e as propriedades do amido utilizando modelos de PLCCL, como mostrado na figura (1.3.3).

1.3.2. Experimentos. Uma técnica muito usada na caracterização dos polímeros líquidos cristalinos, dos polímeros em geral e dos cristais líquidos é a chamada calorimetria diferencial de varredura. Neste método, as propriedades térmicas da amostra são obtidas através da comparação das quantidades de calor necessárias para aquecer a mostra e uma amostra de referência que não

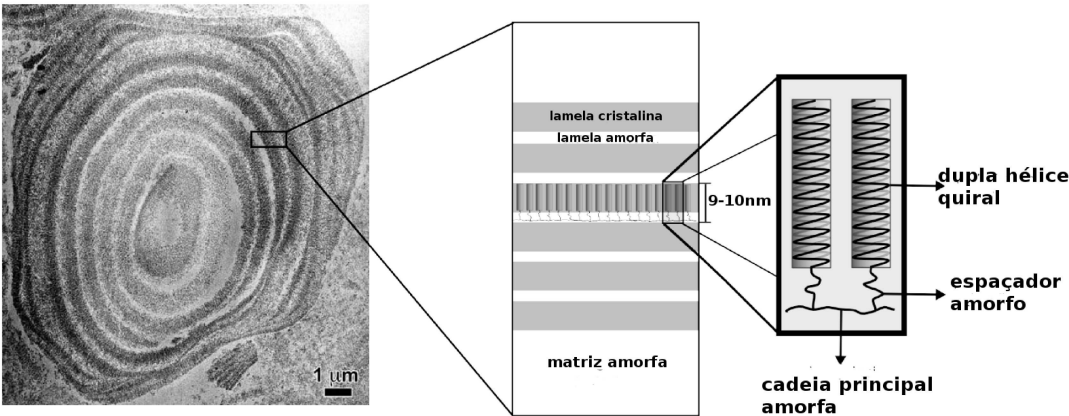


FIGURA 1.3.2. Estrutura da amilopectina(cortesia do Dr. Mateus Cardoso). As cadeias de amilopectina organizam-se em camadas lamelares dentro do grânulo de amido.

**Comparação de diferentes tipos de amido
modelados como PLCLL**

especies	número de monómeros		
	n_r	n_s	n_b
tapioca (tipo A)	11	7	38
trigo (tipo A)	11	7	40
arroz glutinoso (tipo A)	13	6	41
batata (tipo B)	16	3	45

FIGURA 1.3.3. Número de monômeros para os mesógenos (n_r), grupos laterais (n_s) e cadeia principal (n_b) para diferentes tipos de amido modelados como PLCLL. Modificado da referência [22].

apresenta transições no intervalo de temperatura de interesse. A análise da curva do fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo assim obtida, proporciona informações sobre temperaturas de transição e a entalpia associada a cada uma delas [23]. No caso dos polímeros líquido-cristalinos e dos cristais líquidos é necessário complementar esta informação com outras técnicas, como por exemplo microscopia de polarização cruzada, para poder definir os tipos de mesofases que seguem às transições [3]. Na figura (1.3.4) estão exemplificadas as curvas de aquecimento (A) e resfriamento (B) para um poliéster semi-cristalino que apresenta também uma fase líquido-cristalina. Durante o aquecimento, a transição de um estado cristalino para uma fase nemática, identificada utilizando

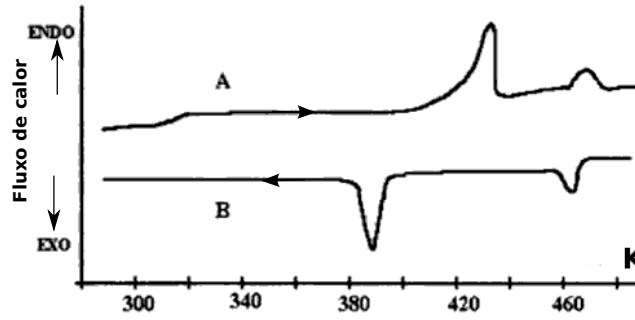


FIGURA 1.3.4. Curvas de calorimetria para um poliéster semi-cristalino. A curva A é a curva de aquecimento e a curva B é a curva de resfriamento [3]. Os picos positivos representam processos endotérmicos enquanto que os picos negativos representam processos exotérmicos.

POM, acontece a 434 K, sendo que a 467 K há uma transição para o estado isotrópico. Durante o resfriamento, essas transições acontecem a 387 K e 463 K respectivamente. A diferença entre as temperaturas de transição em ambas curvas, conhecida como histerese, é um fenômeno associado tanto à natureza das transições de fase de primeira ordem como à viscosidade do polímero. Nas transições de primeira ordem, a existência de uma região de coexistência de fases e de uma barreira para a nucleação da fase ordenada na fase desordenada, faz com que a transição aconteça a temperaturas diferentes dependendo de se a amostra é aquecida ou resfriada [24]. No caso dos polímeros, existe também uma contribuição devida à viscosidade do polímero, que favorece o congelamento do sistema em estados fora do equilíbrio termodinâmico [3].

Informações sobre a orientação molecular dos polímeros líquido cristalinos e dos cristais líquidos também podem ser obtidas utilizando-se dicroísmo linear no infravermelho. Em geral, os polímeros contêm grupos ao longo das suas cadeias que absorvem radiação na frequência do infravermelho (grupos opticamente ativos) como se fossem moléculas isoladas [25]. A orientação do polímero pode ser obtida comparando as intensidades de absorção no infravermelho para duas polarizações incidentes perpendiculares entre elas. Isto é feito através da taxa de dicroísmo definida como

$$(1.3.1) \quad R = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I_{\parallel}}\right)}{\ln\left(\frac{I_0}{I_{\perp}}\right)},$$

onde I_0 é a intensidade incidente e I_{\parallel} e I_{\perp} são as intensidades transmitidas nas direções paralela e perpendicular à direção de oscilação do grupo que absorve a radiação [3]. O parâmetro de ordem orientacional, definido pela equação (1.1.3), é dado por

$$(1.3.2) \quad S = \frac{2(R-1)}{(R+2)(3\cos^2\alpha-1)},$$

onde α é o ângulo entre a orientação das moléculas e a orientação do grupo opticamente ativo no infravermelho.

Dentre as técnicas experimentais usadas para o estudo da estrutura e das transições de fase em polímeros líquidos-cristalinos destaca-se o espalhamento de raios X a baixos e altos ângulos.

Esta técnica serve para determinar a orientação das moléculas nas diferentes fases apresentadas por PLCCL, assim como a estrutura de essas fases [8].

No caso específico da fase nemática dos PLCCL, o padrão de espalhamento de raios X é similar ao padrão observado em cristais líquidos de baixa massa molar. Há quatro tipos de informações que podemos extrair desses padrões [8]:

- (1) a distribuição de orientação dos mesógenos (i.e., o parâmetro de ordem nemática), como no caso dos cristais líquidos monoméricos,
- (2) o comprimento dos grupos laterais (espaçador + mesógeno),
- (3) os fenômenos críticos de pré-transição, perto da transição para fases esmélicas A ou C,
- (4) a orientação relativa entre a cadeia principal os mesógenos.

Podemos estimar o comprimento dos grupos laterais a partir dos picos presentes no anel de espalhamento a baixo ângulo. No caso dos cristais líquidos monoméricos, esses máximos estão associados com o tamanho do mesógeno. Já no PLCCL, o comprimento correspondente a essa reflexão no espaço recíproco inclui também o comprimento efetivo do espaçador.

Através do estudo do comprimento de correlação nas temperaturas próximas da transição nemática-esmélica é possível concluir que, apesar da contribuição ter origem na conformação da cadeia principal, a natureza e simetria das interações entre os mesógenos não mudam. Dentro de certa escala de comprimento, o ordenamento orientacional é favorecido pela propagação das interações por meio da cadeia principal.

O quarto item permite a observação das diferentes fases nemáticas previstas pelo modelo teórico de Wang e Warner [26] exposto no próximo capítulo.

Apesar da complexidade do padrão de espalhamento dos PLCCL, o estudo dos padrões de espalhamento de raios X da fase esmélica dos PLCCL proporciona informações sobre a orientação dos mesógenos a partir da orientação das reflexões esmélicas em relação à direção paralela ao vetor diretor. Também é possível obter-se informações sobre a conformação da cadeia principal através do estudo de perfil de densidade eletrônica da cadeia principal complementado por estudos de espalhamento de nêutrons [8].

Neste caso, o padrão de espalhamento de raios X também é similar ao padrão apresentado pelos cristais líquidos monoméricos nessas mesmas fases. A principal diferença é a presença de reflexões difusas, relacionadas às flutuações induzidas pela cadeia principal e pelas interações de curto alcance entre os mesógenos. A figura 1.3.5 esquematiza a forma de um padrão típico de espalhamento de raios X para a fase esmélica dos PLCCL [8]. As reflexões (a) na figura 1.3.5 são as reflexões de Bragg correspondentes às camadas esmélicas. Os arcos difusos na região de baixos ângulos, que aparecem marcados como (b), estão relacionados à orientação dos mesógenos, como nos cristais líquidos monoméricos. As reflexões (c), ao longo da direção do vetor diretor, correspondem aos deslocamentos dos mesógenos em relação à sua posição média longitudinal na camada esmélica. Este fenômeno depende fortemente das propriedades mecânicas da camada formada pela cadeia principal. As reflexões (d) estão associadas a ondulações da camada formada pelos troncos poliméricos em PLCCL nas fases esmélicas, como mostrado na figura 1.3.6. As reflexões (e) são relacionadas às flutuações de uma fase esmélica \tilde{A} superposta à fase esmélica A no caso de mesógenos polares. Essa fase esmélica \tilde{A} é descrita por um ordenamento antiferroelétrico numa rede 2D retangular. Quando complementadas com dados obtidos a partir de espalhamento de

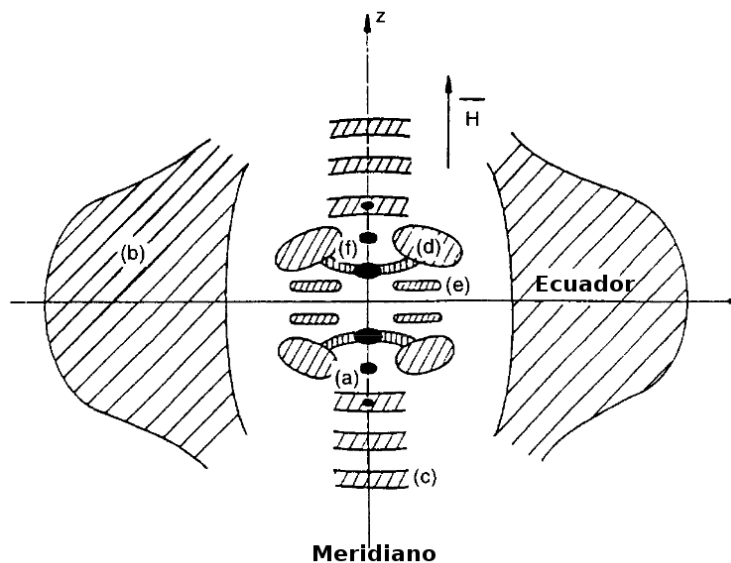


FIGURA 1.3.5. Reflexões próprias da fase esméctica de um padrão típico de espalhamento de raios X para PLCCL [8]. Cada reflexão corresponde a uma característica da fase: (a) reflexões de Bragg; (b) reflexões orientacionais; (c) deslocamento dos mesógenos ao longo da direção do vetor diretor em relação à sua posição média na camada esméctica; (d) ondulações das camadas esmécticas; (e) flutuações de um ordenamento antiferroelétrico dentro da camada esméctica; (f) tunelamento da cadeia principal através das camadas de mesógenos.

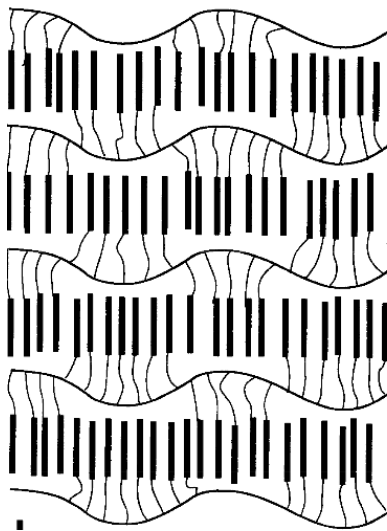


FIGURA 1.3.6. Representação da modulação transversal da densidade nas camadas esmécticas em PLCCL [8]. As reflexões associadas a essas modulações estão marcadas como (d) na figura 1.3.5.

nêutrons, as reflexões (f) são consistentes com a idéia de “tunelamento” da cadeia principal através das camadas de mesógenos (ver referências [27, 28, 16] sobre estudos da conformação da cadeia principal utilizando espalhamento de nêutrons).

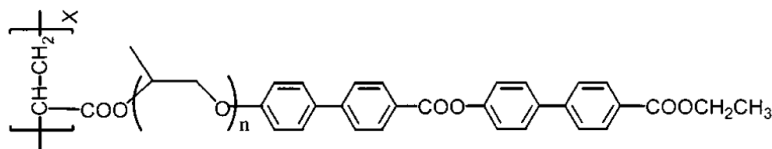


FIGURA 1.3.7. PLCCL sintetizado a partir de copolímeros dibloco bastão-mola no estudo realizado por Cho e colaboradores [29]. Aqui n representa o número de monômero nos espaçador.

Um exemplo interessante sobre complementação entre técnicas experimentais é o estudo realizado por B. Cho e colaboradores [29] sobre o efeito da polimerização de diblocos de bastão-mola na microseparação de fases. Neste estudo, os PLCCL são sintetizados a partir de copolímeros dibloco bastão-mola. O bloco rígido ou mesógeno tem a forma mostrada na figura 1.1.1 enquanto que o espaçador é uma cadeia alifática. A figura 1.3.7 mostra o PLCCL resultante. O estudo das transições de fase nesses PLCCL com diferentes graus de polimerização e comprimentos do espaçador e do grupo terminal sugere que o efeito da polimerização é equivalente à variação da fração de volume da parte flexível. Antes da polimerização, os monômeros ou copolímeros de bastão mola apresentam uma fase hexagonal 2D. No PLCCL formado por unidades bastão-mola, como mostrado na figura 1.3.7, quando há 17 moléculas de óxido de propileno no espaçador, essa fase transforma-se numa fase bicontínua como ilustrado na figura 1.3.8. A mudança na estrutura das fases é atribuída tanto à diminuição do volume ocupado pelo polímero depois da polimerização quanto às correlações introduzidas pela ligação dos mesógenos através da cadeia principal. Neste estudo, as temperaturas de transição e as simetrias das mesofases foram determinadas utilizando calorimetria diferencial de varredura e microscopia de polarização cruzada. Já a microestrutura das fases foi estudada utilizando espalhamento de raios X.

A partir dos dados experimentais disponíveis sobre transições de fase em PLCCL utilizando diferentes técnicas experimentais é possível resumir empiricamente os seguintes comportamentos qualitativos [19, 30]:

- (1) A presença, flexibilidade e tamanho do espaçador é importante para que o polímero apresente fases mesogênicas. Em geral, na ausência deste, não há fases líquido-cristalinas.
- (2) Para que o polímero apresente ordenamento líquido-cristalino, não é necessário que os grupos laterais sejam mesogênicos quando encontram-se na forma de monômeros.
- (3) Com relação à temperatura de transição entre o estado isotrópico e o líquido-cristalino, que doravante chamaremos de temperatura de transição ordem-desordem, podemos concluir que:
 - (a) é mais alta em PLCCL do que em cristais líquidos monoméricos,
 - (b) aumenta com o grau de polimerização para estruturas que tenham grau de polimerização menor que 10. Para macromoléculas de 10 ou mais monômeros a temperatura de transição é praticamente constante,
 - (c) aumenta quando a flexibilidade do espaçador e/ou da cadeia principal diminui,
 - (d) aumenta quando o comprimento dos mesógenos³ aumenta,

³este comportamento também é observado em cristais líquidos de baixa massa molar.

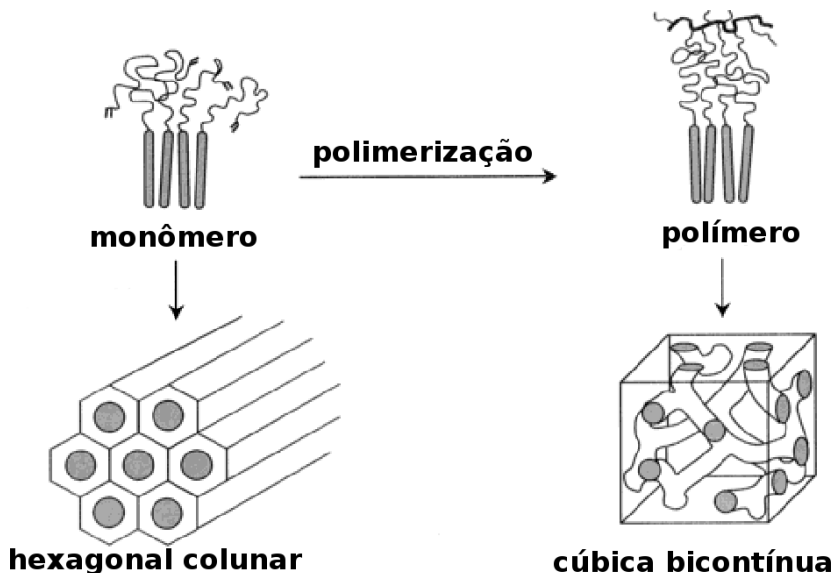


FIGURA 1.3.8. Efeito da polimerização de copolímeros dibloco bastão-mola na microseparação de fases [29]. Na forma monomérica, os polímeros e dibloco bastão-mola formam uma fase hexagonal colunar. Após a polimerização, essa fase transforma-se numa fase cúbica bicontínua.

- (e) diminui quando a separação entre os pontos de junção de dois grupos laterais consecutivos aumenta.
- (4) As mesofases em PLCCL possuem um ordenamento maior que nos cristais líquidos monoméricos.
- (5) Nos PLCCL as fases esméticas são mais frequentes que as nemáticas.

Estas observações experimentais foram extraídas da literatura através da análise de vários PLCCL e constituem o guia para nosso estudo teórico. A seguir faremos um breve resumo dos modelos teóricos para PLCCL desenvolvidos por outros autores enfatizando as principais hipóteses e resultados.

1.4. Estado da Arte e objetivos deste trabalho

O conhecimento teórico atual sobre as propriedades dos PLCCL e dos polímeros líquidos cristalinos em geral está baseado no estudo sobre cristais líquidos monoméricos e as suas soluções com polímeros. As dificuldades encontradas na modelagem dos PLCCLs estão relacionadas, principalmente, ao fato de que a existência de mesofases nos PLCCL é uma consequência da competição entre o ordenamento dos grupos mesogênicos, como cadeias laterais, e a entropia induzida pela conformação da cadeia principal [31]. A relação entre a conformação da parte flexível do polímero nos PLCCL e o ordenamento nemático dos grupos mesogênicos é tal que a sua descrição termodinâmica implica num acoplamento entre os parâmetros de ordem referentes à densidade de segmentos e à orientação dos mesógenos.

Num trabalho pioneiro, S. Vasilenko, V. Shibaev e A. Khokhlov [32] (VSK) desenvolveram um modelo para PLCCL baseado na teoria de polímeros na rede de R. Matheson e P. Flory [33]. A função de partição total para o sistema é o produto de dois fatores:

$$(1.4.1) \quad Z = Z_{comb} Z_{orient}.$$

A função de partição Z_{comb} leva em conta a flexibilidade da cadeia principal através da combinação de três possíveis orientações dos segmentos da cadeia principal e do espaçador em relação ao vetor diretor nemático: paralela, perpendicular e intermediária (segmento dobrado). A função de partição Z_{orient} descreve a entropia orientacional calculada segundo as possíveis orientações dos mesógenos. Assim, a existência de fases com ordenamento nemático é descrita como uma consequência puramente entrópica da flexibilidade da cadeia principal e das interações isotrópicas atômicas de volume excluído entre os mesógenos. Essas aproximações são válidas para soluções atômicas de PLCCL e portanto não são válidas para polímeros líquido-cristalinos termotrópicos.

Este modelo foi aprimorado por F. Auriemma, P. Corradini e M. Vacatello [34] (ACV). Como ilustrado na figura 1.4.1, neste modelo o primeiro segmento de cada grupo lateral está ligado a dois segmentos da cadeia principal. O número de segmentos no espaçador é x_s . Os mesógenos têm x_r segmentos enquanto que x_c é o número de segmentos em cada um dos r blocos que formam o PLCCL. Diferentemente do trabalho de VSK, neste caso a função de partição do ordenamento orientacional é calculada utilizando um método chamado de matriz de transferência, no qual a cada segmento da cadeia associa-se uma matriz. As colunas e linhas da matriz correspondem às possíveis orientações na rede. Assim, cada um dos elementos (i, j) da matriz refere-se à probabilidade de que o segmento adote a orientação j , dado que o segmento anterior encontra-se na orientação i . No caso dos PLCCL, as matrizes para os pontos de junção entre a cadeia principal e o grupo lateral levam em conta a restrição de possíveis orientações geradas pela presença do grupo lateral. Esse método matricial para o cálculo da função de partição orientacional faz com que algumas das aproximações usadas por VSK sejam desnecessárias e permite introduzir o efeito da temperatura na flexibilidade das cadeias. Os resultados obtidos por ACV são comparáveis às tendências observadas experimentalmente. Na figura 1.4.2, a temperatura de transição está graficada segundo o modelo ACV, em função do grau de polimerização r para dois tamanhos diferentes do espaçador x_s . O aumento da temperatura de transição com o aumento do tamanho do polímero e o tamanho do espaçador está em concordância com as tendências experimentais qualitativas discutidas por H. Finkelmann e G. Rehage [30]. No entanto, este modelo, assim como os modelos apresentados anteriormente, não consideram interações anisotrópicas orientacionais, do tipo Maier-Saupe. Portanto esses modelos são válidos apenas nos casos nos quais as interações isotrópicas são dominantes.

As interações anisotrópicas nos modelos para PLCCL foram introduzidas quase simultaneamente pela primeira vez por X. Wang e M. Warner [31] (WW) e por V. Rusakov e M. Shliomis [35] (RS). No modelo WW, a oposição entre o ordenamento dos mesógenos, nos grupos laterais, e o ordenamento dos segmentos da cadeia principal é levada em conta mediante uma extensão da teoria de Maier-Saupe para cristais líquidos monoméricos. Os PLCCL são tratados como uma solução de polímeros semi-flexíveis e moléculas rígidas, num análogo ao trabalho de A. ten Bosch, P. Maissa e P. Sixou [36]. A flexibilidade do espaçador é então descrita através de um potencial que se opõe ao potencial de Maier-Saupe entre os mesógenos e os segmentos da cadeia principal. Assim, o acoplamento resultante efetivo entre os mesógenos e a cadeia principal pode favorecer tanto o alinhamento paralelo quanto o perpendicular. Isto dá origem a três diferentes tipos de fases nemáticas segundo a orientação relativa entre os mesógenos e os segmentos da cadeia principal,

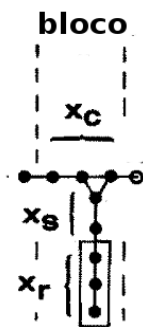


FIGURA 1.4.1. Esquematização do modelo proposto por F. Auriemma, P. Corradini e M. Vacatello (modificado da referência [34]). Aqui x_r , x_s e x_c são os números de segmentos no mesógeno, no espaçador e a separação entre grupos laterais respectivamente.

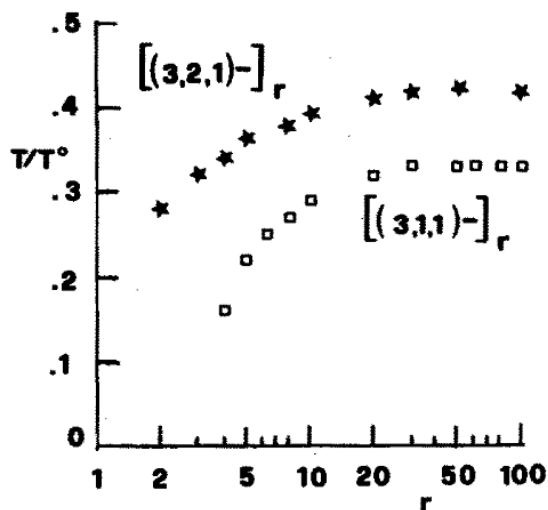


FIGURA 1.4.2. Temperatura de transição isotrópica-nemática em função do grau de polimerização r segundo o modelo de Auriemma, Corradini e Vacatello [34] (escala logarítmica) para dois PLCCL com espaçadores de diferente tamanho. Cada um polímeros está caracterizado pelos parâmetros estruturais $[(x_r, x_s, x_c) -]_r$, definidos na figura 1.4.1.

como mostrado na figura 1.4.3. Pelo fato de considerar só interações anisotrópicas, esse modelo é válido no caso onde as interações do tipo Maier -Saupe são mais importantes do que as interações isotrópicas como a de volume excluído. Descreveremos este modelo e as diferentes fases nemáticas no capítulo 2.

No modelo RS, a cadeia principal do PLCCL é subdividido em unidades compostas por monômeros contendo os grupos laterais correspondentes. Esses são considerados moléculas rígidas. Em termos de orientação, cada uma dessas unidades monoméricas é independente das outras unidades. Existem dois tipos de fases nemáticas possíveis. Na primeira delas, os segmentos da cadeia principal estão alinhados ao longo de um vetor diretor, enquanto que os grupos laterais estão localizados em planos perpendiculares ao vetor diretor. A molécula tem simetria cilíndrica com

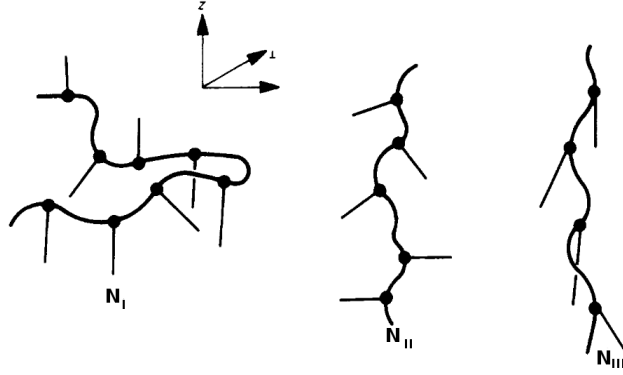


FIGURA 1.4.3. Fases nemáticas descritas pelo modelo WW [31]. Na fase N_I , a cadeia principal está confinada ao plano perpendicular do vetor diretor nemático dos grupos laterais. Na fases N_{II} e N_{III} há dois vetores diretores nemáticos, um correspondente ao ordenamento dos grupos laterais e outro correspondente ao ordenamento dos segmentos da cadeia semiflexível. Na fase N_{II} esses vetores são perpendiculares, enquanto que na fase N_{III} são paralelos.

relação ao eixo definido pela cadeia principal. Este tipo de ordenamento é similar à fase nemática N_{II} do modelo de WW. O outro tipo de fase nemática corresponde à fase N_I do modelo WW, conforme figura 1.4.3, na qual os mesógenos estão orientados ao redor de um vetor diretor que é perpendicular ao vetor diretor dos troncos poliméricos. A transição entre uma fase nemática e a outra acontece mediante a coexistência de ambas fases ou formação de uma fase nemática biaxial, na qual há dois vetores diretores, um relacionado aos grupos laterais e outro relacionado à cadeia principal. No capítulo 2 discutiremos com mais detalhe tanto o modelo RS quanto o modelo WW.

Apesar da abundância dos dados experimentais encontrados na literatura sobre PLCCL (ver referências [8, 19, 30] para uma revisão sobre eles), ainda não há um modelo teórico capaz de prever o diagrama de fases para o caso no qual tanto as interações nemáticas quanto as interações de volume excluído são importantes. Também, a microseparação de fases devida à competição entre essas duas interações, é um fenômeno observado experimentalmente (vide por exemplo referência [29]) e ainda não é levado em conta nos modelos para PLCCL.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo para os PLCCL que incorporasse a sua estrutura microscópica e os efeitos da competição entre as interações de volume excluído e as interações anisotrópicas que levam ao ordenamento nemático. O modelo foi criado de forma a reproduzir, pelo menos qualitativamente, as observações experimentais dos PLCCL (ver figura 1.4.4).

O segundo capítulo desta tese refere-se à modelagem microscópica de polímeros e cristais líquidos. Neste capítulo, descrevemos também o modelo microscópico para PLCCL proposto neste trabalho para estudar as transições de fase neste tipo de polímeros. No capítulo 3 foi feita uma revisão das teorias de campo médio mais importantes na implementação de uma aproximação de campo médio para os PLCCL a partir do modelo microscópico proposto. No capítulo 4 estudamos a estabilidade da fase isotrópica do ponto de vista da microsegregação de fases e a influência da conformação microscópica do PLCCL nas temperaturas de transição. Esses resultados mostram-se coerentes com tendências experimentais conhecidas para PLCCL. Porém, devido à natureza da

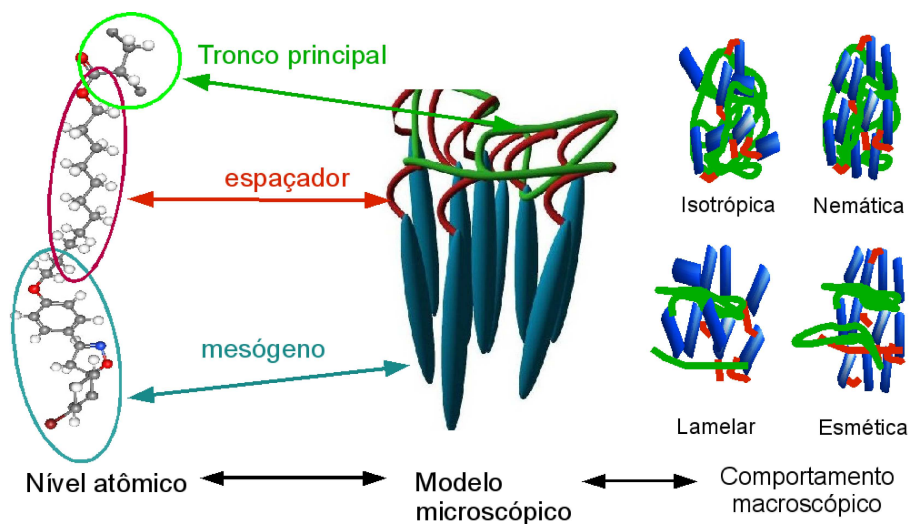


FIGURA 1.4.4. Modelo microscópico para o estudo das transições de fase em PLCCL e sua relação com as respectivas descrições atômicas e macroscópicas.

análise empregada, não é possível concluir sobre as simetrias das microfases previstas por este modelo. Assim, no capítulo 5, apresentamos a implementação de uma teoria de campo médio para o estudo da instabilidade de uma fase nemática fortemente orientada na qual as flutuações de orientação são desprezíveis.

Modelagem microscópica

A influência das características microscópicas no comportamento macroscópico dos materiais é uma questão fundamental no desenvolvimento da física, química e ciência de materiais, em geral para o controle de propriedades físicas e para o desenvolvimento de novos materiais [37].

O propósito deste capítulo é descrever alguns dos modelos microscópicos mais conhecidos para a descrição de cristais líquidos e polímeros. Esses modelos não são apenas fundamentais para o entendimento da física de polímeros e cristais líquidos como são a base do modelo microscópico que propomos no final deste capítulo.

2.1. Definição de flexibilidade

O modelo teórico mais simples para polímeros foi proposto por W. Kuhn [38] e consiste em considerar o polímero como uma molécula flexível. Consideremos o caso de uma molécula de polietileno, $(CH_2)_N$. Essa molécula possui graus de liberdade associados aos ângulos de torção φ_i entre as ligações de 4 átomos consecutivos de carbono, como na figura 2.1.1. A energia de interação entre dois monômeros consecutivos depende desse ângulo de torção. Existem três configurações nas quais a energia é estável:

- “trans”, $\varphi = 0$,
- “gauche+”, $\varphi_+ > 0$
- “gauche-”, $\varphi_- < 0$.

A razão entre a energia de esses estados $\Delta\epsilon$ e a energia térmica $k_B T$ define a flexibilidade do polímero. Quando $\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \ll 1$, os estados “trans” e “gauche” estão igualmente populados e, portanto, na escala do comprimento do polímero o mesmo adota uma conformação que se assemelha a um

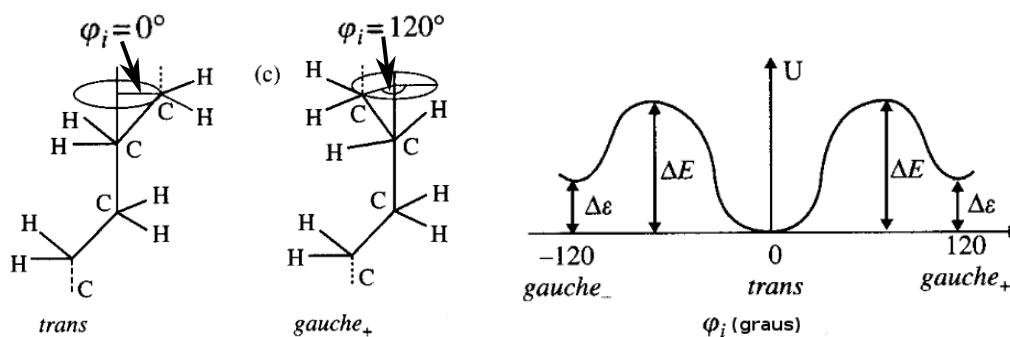


FIGURA 2.1.1. Configurações “trans” e “gauche” das ligações carbono-carbono no polietileno e as respectivas energias configuracionais. A comparação entre a energia de cada uma dessas configurações e a energia térmica $k_B T$ define a flexibilidade do polímero. Figura modificada da referência [11].

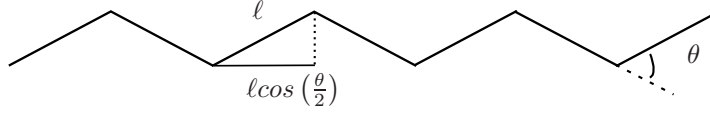


FIGURA 2.1.2. Cadeia rígida no estado “trans”. Aqui, ℓ é o comprimento da ligação química carbono-carbono e θ é o ângulo entre ligações consecutivas.

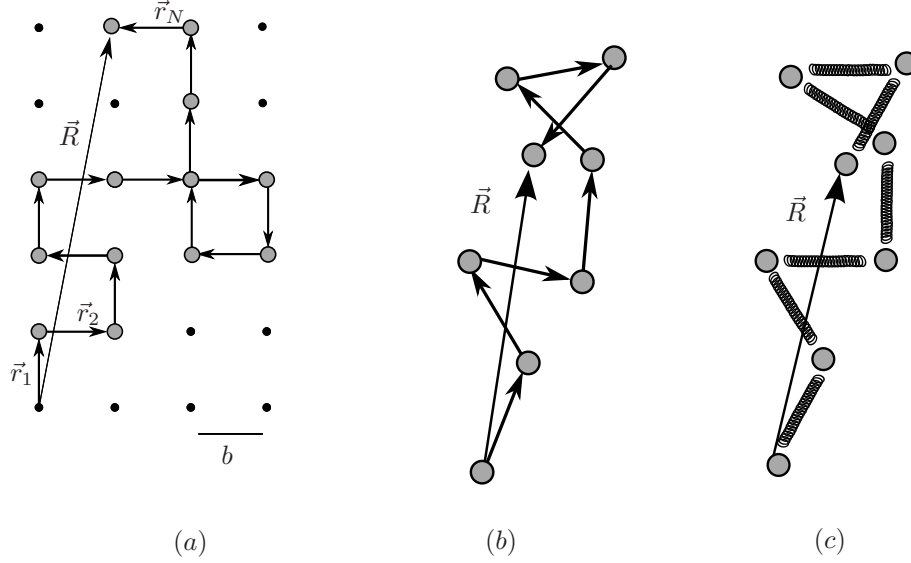


FIGURA 2.2.1. Modelos para polímeros flexíveis: (a) polímero na rede, cujo parâmetro de rede é b ; (b) nódulos-ligações, no qual b é o comprimento da ligação; (c) modelo harmônico, no qual b é o tamanho médio das ligações entre os nódulos. O vetor \vec{R} liga os pontos iniciais e finais do polímero. Os vetores \vec{r}_i são os vetores de ligação entre dois nódulos consecutivos.

caminho aleatório. Neste caso dizemos que o polímero é estaticamente flexível [12]. No caso contrário, $\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \gg 1$, portanto o estado “trans” é mais provável. O polímero é localmente rígido e apresenta uma conformação de ziguezague como na figura 2.1.2. É possível definir uma nova escala, maior que o comprimento da ligação entre esses 4 átomos consecutivos, na qual o polímero é flexível. Assim, para um polímero semi-flexível, definimos o comprimento de persistência l_p como a escala de comprimento abaixo da qual o polímero é considerado como rígido. Quando l_p é muito menor que o comprimento total da cadeia, o polímero é flexível. Se l_p é da ordem do tamanho da cadeia ou maior, o polímero é rígido em qualquer escala.

Desta maneira nas próximas seções tratamos separadamente dos casos de moléculas rígidas, semi-flexíveis e flexíveis.

2.2. Descrição microscópica para polímeros

2.2.1. Cadeia ideal flexível. A descrição mais simples da conformação de um polímero totalmente flexível é através de uma analogia com o caminho aleatório de uma partícula com movimento Browniano. Na figura 2.2.1(a) mostramos o exemplo da trajetória aleatória de uma partícula numa rede quadrada. Cada um dos passos da partícula na rede representa um segmento do polímero, e a trajetória resultante descreve a conformação do polímero.

O vetor \vec{R} que liga os pontos iniciais e finais é a soma dos N vetores individuais associados a cada um dos $N + 1$ sítios na rede ocupados pelo polímero,

$$(2.2.1) \quad \vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i,$$

onde $\vec{r}_i = \vec{R}_i - \vec{R}_0$.

Como a orientação dos vetores \vec{r}_i é aleatória, o valor médio de \vec{R} é zero. Por outro lado, o valor médio de \vec{R}^2 é dado por

$$(2.2.2) \quad \begin{aligned} \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle &= \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \\ &= b^2 \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \delta_{ij} \\ &= b^2 N, \end{aligned}$$

onde b é o parâmetro da rede.

Isto define uma escala de comprimento efetivo do caminho aleatório,

$$(2.2.3) \quad \begin{aligned} R_0 &= \sqrt{\langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle} \\ &= bN^{1/2}. \end{aligned}$$

Não só o valor médio de \vec{R}^2 mas a distribuição de probabilidades pode ser calculada. Depois de N passos, a probabilidade de que a partícula se encontre no ponto final definido por \vec{R} depende da probabilidade de que no passo anterior a partícula se encontre num dos sítios vizinhos,

$$(2.2.4) \quad P(\vec{R}, N) = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z P(\vec{R} - \vec{b}_i, N - 1),$$

onde z é o número de primeiros vizinhos na rede ($z = 4$ no exemplo da rede quadrada) e os \vec{b}_i são os vetores que ligam o sítio N com os seus vizinhos mais próximos.

Para polímeros muito grandes, $N \gg 1$ e $|\vec{R}| \gg |\vec{b}_i|$, podemos desenvolver o lado esquerdo da expressão (2.2.4). O resultado é uma equação diferencial equivalente a uma equação de difusão, i.e.,

$$(2.2.5) \quad \frac{\partial P(\vec{R}, N)}{\partial N} = \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 P(\vec{R}, N)}{\partial R_\beta \partial R_\beta},$$

cuja solução é uma distribuição Gaussiana de probabilidade,

$$(2.2.6) \quad P_0(\vec{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3N/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N b^2} \right).$$

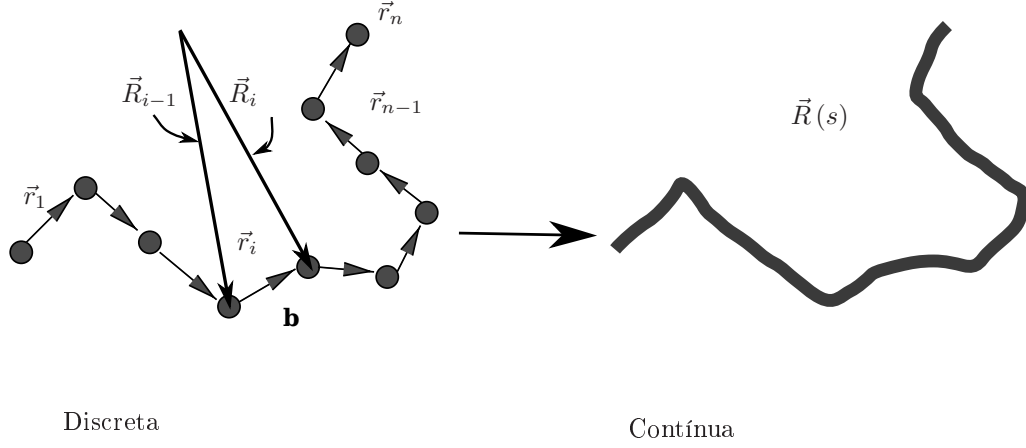


FIGURA 2.2.2. Descrições discreta e contínua para uma cadeia ideal flexível. Nesta última, a cadeia de nódulos é substituída por uma curva contínua $R(s)$ que descreve a conformação do polímero.

É interessante notarmos que a equação de difusão (2.2.5) pode ser reescrita em termos de uma função de Green $G(\vec{R}, \vec{R}'; s, s')$,

$$(2.2.7) \quad \frac{\partial G(\vec{R}, \vec{R}'; s, s')}{\partial s} - \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 G(\vec{R}, \vec{R}'; s, s')}{\partial R_\beta \partial R_\beta} = \delta(\vec{R}, \vec{R}'; s, s') \delta(s - s').$$

Portanto,

$$(2.2.8) \quad P_0(\vec{R}, N) = G(0, \vec{R}; 0, N),$$

e

$$(2.2.9) \quad G(\vec{R}, \vec{R}'; s, s') = \left(\frac{3}{2\pi b^2 (s - s')} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3}{2b^2 (s - s')} (\vec{R} - \vec{R}')^2 \right].$$

Podemos ainda escrever a distribuição de probabilidade (2.2.8) como o produto de propagadores entre os pontos iniciais e finais da trajetória,

$$(2.2.10) \quad P_0(\vec{R}, N) = \int d^3 \vec{R}_1 \dots \int d^3 \vec{R}_{N-1} \times G(\vec{R}_0, \vec{R}_1; 0, 1) G(\vec{R}_1, \vec{R}_2; 1, 2) \dots G(\vec{R}_{N-1}, \vec{R}_N; N-1, N).$$

Fisicamente, interpretamos a função de Green $G(\vec{R}, \vec{R}'; s, s')$ como a densidade de probabilidade para os microestados (possíveis caminhos) entre os monômeros s e s' nas posições \vec{R} e \vec{R}' .

Também podemos considerar o caso mais geral no qual há um potencial agindo ponto a ponto na rede. Neste caso, reescrevemos a distribuição de probabilidade como¹,

¹por conveniência, aqui temos usado a mesma convenção usada por A. Grosberg e A. Khoklov [39] na qual o potencial no primeiro ponto da trajetória é zero.

$$\begin{aligned}
P(\vec{R}_N; N) &= \int d^3 \vec{R}_1 \dots \int d^3 \vec{R}_{N-1} \times G(\vec{R}_0, \vec{R}_1; 0, 1) e^{-\beta U(\vec{R}_1)} \\
(2.2.11) \quad &\times G(\vec{R}_1, \vec{R}_2; 1, 2) e^{-\beta U(\vec{R}_2)} \dots G(\vec{R}_{N-1}, \vec{R}_N; N-1, N) e^{-\beta U(\vec{R}_N)}.
\end{aligned}$$

Podemos obter uma relação de recorrência similar a (2.2.5), adicionando mais um monômero à cadeia,

$$(2.2.12) \quad P(\vec{R}'; N+1) = \int d^3 \vec{R}_N P(\vec{R}_N; N) G(\vec{R}_N, \vec{R}_{N+1}; N, N+1) e^{-\beta U(\vec{R}_{N+1})}.$$

Desenvolvendo a equação (2.2.12) escrevemos a equação diferencial equivalente,

$$(2.2.13) \quad \frac{\partial P(\vec{R}, N)}{\partial N} = \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 P(\vec{R}, N)}{\partial R_\beta \partial R_\beta} - \beta U(\vec{R}) P(\vec{R}, N),$$

que corresponde a uma equação de difusão da densidade de probabilidade num potencial $U(\vec{R})$. No capítulo 3, falaremos sobre a solução desta equação diferencial.

Voltando ao caso ideal, onde $U(\vec{R}) = 0$, a partir da definição da função de Green (2.2.9) e da equação (2.2.8), associamos uma Hamiltoniana H_0 à distribuição de probabilidade,

$$(2.2.14) \quad P_0(\vec{R}, N) = \mathcal{N} \exp \left[-\beta H_0(\vec{R}, N) \right],$$

onde

$$(2.2.15) \quad \beta H_0(\vec{R}, N) = \frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^N \left(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1} \right)^2,$$

e \mathcal{N} é um fator de normalização.

Para cadeias muito grandes, i.e. $N \gg 1$, substituímos a descrição discreta por uma descrição contínua na qual a conformação do polímero é representada por uma curva² $\vec{R}(s)$ (ver figura 2.2.2) e a Hamiltoniana H_0 é função da derivada dessa curva,

$$(2.2.16) \quad \beta H_0[\vec{R}(s)] = \frac{3}{2b^2} \int_0^N ds \left(\frac{\partial \vec{R}(s)}{\partial s} \right)^2.$$

Para estudarmos as propriedades termodinâmicas do polímero descrito neste modelo, devemos considerar todas as possíveis conformações do polímero que representam os microestados termodinâmicos. Desta maneira a função de partição é dada por

$$(2.2.17) \quad Z_0 = \mathcal{N} \int \mathcal{D}[\vec{R}(s)] \exp \left[-\beta H_0(\vec{R}, N) \right].$$

Aqui $\int \mathcal{D}[\vec{R}(s)]$ significa integração funcional sobre todas as possíveis conformações de $\vec{R}(s)$.

²Esta curva é diferente do vetor \vec{R} que liga os pontos iniciais e finais do polímero, $\vec{R} = \vec{R}(N)$.

A distribuição (2.2.14) junto com a Hamiltoniana (2.2.16) é conhecida como distribuição de Wiener-Edwards, enquanto que a integral (2.2.17) é chamada de integral Feymann-Wiener, em alusão às integrais de trajetória de Feymann [40].

A restrição da rede não é necessária para obter esta distribuição. Podemos obter esse mesmo resultado através de um modelo no qual os pontos da trajetória são nódulos ligados entre si por bastões de comprimento fixo b , conforme figura 2.2.1 (b). Da mesma forma, a condição dos comprimentos fixos das ligações não é necessária. Basta supor que esses comprimentos têm uma distribuição de tamanhos Gaussiana centrada ao redor de um comprimento b , que é chamado de comprimento de Kuhn do polímero. A utilização desse modelo equivale ao uso de um modelo harmônico no qual o polímero é descrito como um conjunto de nódulos ligados por molas, como na figura 2.2.1(c). Em ambos os casos, a dedução que apresentamos aqui para a distribuição de probabilidade é válida [40].

2.2.2. Cadeia semi-flexível. Para descrever o caso intermediário entre moléculas flexíveis e moléculas rígidas, podemos utilizar a descrição contínua do polímero que foi introduzida anteriormente. Sendo $\vec{R}(s)$ a curva que descreve a conformação do polímero e $\vec{u} = \frac{\partial \vec{R}}{\partial s}$ a tangente da curva no ponto s , o custo energético associado para dobrar localmente a cadeia é [41],

$$(2.2.18) \quad U_{el} = \frac{1}{2}k \int_0^{R_{max}} ds \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial s} \right)^2,$$

onde k é uma constante e $R_{max} = Nb$ é o comprimento máximo da cadeia. Se $\vec{u} = cte$, então $\frac{\partial \vec{u}}{\partial s} = 0$ e, portanto, o polímero está estendido, como em uma molécula rígida. Este modelo é conhecido como o modelo de Kratky-Porod [41] e nele a distribuição conformacional associada a essa energia elástica é [41],

$$(2.2.19) \quad P_{el} = \exp \left[-\frac{l_p}{2} \int_0^{R_{max}} ds \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial s} \right)^2 \right].$$

A partir da distribuição (2.2.19) podemos calcular o tamanho médio do polímero,

$$(2.2.20) \quad \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle = 2R_{max}l_p - 2l_p^2 \left[1 - \exp \left(-\frac{R_{max}}{l_p} \right) \right].$$

Para $Nb \ll l_p$, $\langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle = R_{max}b$, o polímero é rígido. Para $Nb \gg l_p$, $\langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle = 2l_p R_{max}$. Podemos comparar este resultado com o resultado obtido segundo a distribuição Gaussiana,

$$(2.2.21) \quad Nb^2 = 2l_p Nb \rightarrow b = 2l_p.$$

Assim, qualquer cadeia semi-flexível, de comprimento de persistência l_p , é equivalente a uma cadeia flexível cujo comprimento de Kuhn b é duas vezes o comprimento de persistência.

A relação entre o comprimento das ligações num polímero ℓ , o comprimento de persistência l_p e o comprimento de Kuhn b na cadeia Gaussiana equivalente é a seguinte. Consideremos um polímero totalmente estendido. No caso do polietileno, esta situação corresponde à configuração “trans” (figura 2.1.2) onde o comprimento máximo da cadeia é dado por

$$(2.2.22) \quad R_{max} = n\ell \cos\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

sendo $\ell \sim 1,54\text{\AA}$ o comprimento das ligações carbono-carbono, n o número de monômeros de etileno no polímero e θ o ângulo diedral entre as ligações. Fazendo uma análise similar à feita no caso das cadeias Gaussianas (ver referência [11] para mais detalhes), obtemos

$$(2.2.23) \quad \langle \vec{R} \cdot \vec{R} \rangle = C_{\infty} n \ell^2,$$

onde C_{∞} é uma constante fenomenológica, chamada de constante de Flory, que é determinada empiricamente e contém informação sobre a composição química do polímero e do valor médio das correlações entre as ligações químicas.

Comparando essas expressões com as expressões correspondentes, obtidas para a cadeia flexível, chegamos às relações,

$$(2.2.24) \quad b = \frac{C_{\infty} \ell}{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)},$$

e

$$(2.2.25) \quad N = \frac{n \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\ell C_{\infty}}.$$

As expressões (2.2.24) e (2.2.25) refletem a relação entre os polímeros verdadeiros e as cadeias equivalentes utilizadas na sua modelagem.

2.2.3. Interações: cadeia não ideal. As interações foram introduzidas nos modelos poliméricos por P. Flory em 1940. Nas descrições que mencionamos até agora não há interações entre os segmentos das cadeias. Portanto, são permitidas configurações nas quais dois monômeros podem ocupar o mesmo lugar no espaço. Outros efeitos, como interação com solventes e outros polímeros também não são levados em conta.

Dada a situação na qual os N monômeros estão distribuídos uniformemente num volume R^3 , onde R é o tamanho efetivo do polímero, a probabilidade de que um monômero se encontre dentro do volume excluído v_e de outro monômero, é dada por

$$(2.2.26) \quad \frac{v_e N}{R^3},$$

onde $\frac{N}{R^3}$ é a densidade de monômeros. Levando em conta todas as combinações de pares de monômeros, para $N \gg 1$ a distribuição de probabilidade total para o modelo de cadeia Gaussianas com interações de volume excluído é

$$(2.2.27) \quad P = P_0 \exp\left(-\frac{N^2 v_e}{2R^3}\right),$$

com P_0 definido pela equação (2.2.6).

A probabilidade máxima, que corresponde à energia livre mínima, acontece para

$$(2.2.28) \quad R_{ve} \propto N^{\frac{3}{5}}.$$

Ao comparar a equação (2.2.28) com a equação (2.2.3) vemos que o efeito das interações de volume excluído se reflete no expoente do tamanho médio em função do grau de polimerização,

$$(2.2.29) \quad R = bN^\nu.$$

O expoente ν é chamado de expoente de Flory. Calculado através de métodos mais sofisticados, como grupo de renormalização e simulações numéricas, o expoente de Flory tem um valor aproximado de $\nu \approx 0,588$, muito próximo ao valor de $\frac{3}{5}$.

No caso de um polímero em solução, a interação com o solvente foi fenomenologicamente levada em conta por P. Flory no seu modelo de polímeros na rede utilizando uma distribuição de probabilidade de Boltzmann. Neste caso, o volume excluído é modificado em razão do balanço entre as interações polímero-polímero, solvente-solvente e solvente-polímero. Assim,

$$(2.2.30) \quad P_{solv} = \exp\left(\frac{N^2 v_e \chi}{2R^3}\right),$$

onde χ é o parâmetro de Flory-Huggins, definido da seguinte maneira,

$$(2.2.31) \quad \chi = \frac{z}{2k_B T} (\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{sp} - 2\varepsilon_{sp}).$$

Aqui ε_{ij} são as energias efetivas de interação entre vizinhos e z é o número de primeiros vizinhos na rede. Neste caso, as interações podem ser repulsivas ou atrativas, dependendo do sinal de χ .

A equação (2.2.31) sugere que o parâmetro de Flory-Huggins depende linearmente do inverso da temperatura da seguinte maneira,

$$(2.2.32) \quad \chi = \frac{A}{T} + B.$$

A constante A pode ser calculada utilizando as constantes de solubilidade das moléculas enquanto a constante B é determinada empiricamente. Esta é a forma que usaremos para χ ao longo da tese. Este assunto é discutido no apêndice B.

Finalmente, a distribuição probabilidade para uma cadeia em solução, considerando as interações de volume excluído é

$$(2.2.33) \quad P = P_0 \exp\left[-\frac{N^2 v_e}{2R^3} V_{eff}\right],$$

onde $V_{eff} = (1 - 2\chi)$.

Na condição quando as interações com o solvente compensam as interações repulsivas de volume excluído, o polímero comporta-se como uma cadeia ideal. Essa condição marca a transição entre os estados globular (quando $R < R_0$) e inflado ($R > R_0$).

Na teoria de Flory-Huggins para polímeros, a energia livre de Helmholtz para uma mistura de dois polímeros é dada por

$$(2.2.34) \quad \frac{F_{mis}}{k_B T n_{sit}} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B,$$

onde n_{sit} é o número de sítios na rede, $\phi_{A,B}$ é a fração de volume ocupada pelo polímero A e B , respectivamente, e $N_{A,B}$ o número de monômeros em cada polímero (para uma dedução detalhada consultar referências [42] e [41]). Nesta energia livre há uma oposição entre a entropia de mistura, dada pelos dois primeiros termos em (2.2.34), e a separação das fases favorecidas pelo parâmetro de Flory-Huggins quando $\chi > 0$. Em geral, $N_{A,B} \gg 1$ e, portanto, a entropia de mistura é pequena em comparação com as interações de Flory-Huggins, o que dificulta a mistura entre dois polímeros. Minimizando (2.2.34) em função de ϕ_A , obtemos,

$$(2.2.35) \quad \phi_{A,c} = \left(1 + \sqrt{\frac{N_A}{N_B}} \right)^{-1},$$

e

$$(2.2.36) \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2.$$

Como $N_{A,B} \gg 1$, vemos que o valor crítico do parâmetro χ_c é muito pequeno, o que implica que são necessárias temperaturas muito altas para conseguir o estado de mistura.

No caso de um polímero em solução, onde $N_B = 1$ e $N_A \gg 1$, a entropia de mistura e a energia das interações são aproximadamente da mesma ordem e, portanto, $\chi_c \sim \frac{1}{2}$.

Da equação (2.2.33) podemos concluir que o efeito das interações de volume excluído e das interações com o solvente aparecem na distribuição de probabilidade na forma de um potencial externo. A aproximação de Flory é, na verdade, uma aproximação de campo médio [43], que leva em conta apenas as interações de volume excluído e interações com o solvente. Ela ignora a relação bilateral entre as conformações do polímero e o campo externo que representa estas interações. Assim, semelhantemente ao caso da cadeia ideal, a distribuição de probabilidade é a solução de uma equação de difusão. A distribuição de probabilidades para um conjunto de partículas com interações, não só de volume excluído, pode ser descrita utilizando uma equação de difusão de uma partícula num potencial efetivo gerado pelas demais.

2.2.4. Predominância do estado fundamental. A equação (2.2.13) é análoga à equação de Schrödinger da mecânica quântica,

$$(2.2.37) \quad -i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{x}, t) + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}, t),$$

onde \hbar é a constante de Planck reduzida, m é a massa da partícula, $V(\vec{x})$ é um potencial e $\psi(\vec{x}, t)$ é a função de onda.

A comparação entre a equação de difusão (2.2.13) e a equação de Schrödinger, permite estabelecer analogias que facilitam o cálculo da função de partição para polímeros interagentes através dos métodos e conceitos da mecânica quântica. Por exemplo, podemos escrever a densidade de monômeros no ponto $\vec{R}(N)$ como o produto das probabilidades das cadeias que iniciam em \vec{R}_0 e terminam em \vec{R} e a probabilidade das cadeias que iniciam em \vec{R}_N e terminam em \vec{R} , integrado sobre os pontos iniciais e finais,

$$(2.2.38) \quad \rho(\vec{R}) \propto \int d^3 \vec{R}_0 \int d^3 \vec{R}_N G(\vec{R}_0, \vec{R}; i, 0) G(\vec{R}, \vec{R}_N; i, N).$$

Também podemos definir a Hamiltoniana para as cadeias interagentes como,

$$(2.2.39) \quad \hat{H} = -\frac{b^2}{6} \nabla^2 + \beta U(\vec{x}),$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B é a constante de Boltzman. As auto-funções $u_k(k)$ associadas a essa Hamiltoniana são

$$(2.2.40) \quad \hat{H} u_k(\vec{x}) = \beta \epsilon_k u_k(\vec{x}).$$

Por definição, as auto-funções $u_k(\vec{x})$ formam uma base completa e portanto podemos desenvolver a solução da equação (2.2.13) utilizando essa base,

$$(2.2.41) \quad G(\vec{R}, \vec{R}'; s, s') = \sum_k u_k^*(\vec{x}) u_k(\vec{x}) e^{-\beta \epsilon_k N}.$$

Para o caso no qual a separação entre a energia do estado fundamental e a energia dos outros estados é o suficientemente grande, podemos considerar só o estado fundamental u_0 ,

$$(2.2.42) \quad G(0, \vec{R}; 0, N) = u_0^*(\vec{x}) u_0(\vec{x}) e^{-\beta \epsilon_0 N}.$$

Portanto a densidade local de monômeros, após normalização, é

$$(2.2.43) \quad \rho(\vec{x}) = |\psi(\vec{x})|^2,$$

onde $\psi(\vec{x}) = \sqrt{n_p N} u_0(\vec{x})$.

No caso que nos interessa, que é o de polímeros interagentes, o potencial da equação de difusão deve depender da densidade local de monômeros,

$$(2.2.44) \quad U(\vec{x}) = \frac{v \rho(\vec{x})}{\beta}.$$

Neste caso, a equação diferencial obtida da condição (2.2.40) é

$$(2.2.45) \quad -\frac{b^2}{6} \nabla^2 \psi(\vec{x}) + v |\psi(\vec{x})|^2 \psi(\vec{x}) = \epsilon_0 \beta \psi(\vec{x}).$$

É interessante notarmos que a equação (2.2.45) é a condição que minimiza um funcional de energia livre do tipo

$$(2.2.46) \quad F = \int d^3 \vec{x} \left[\frac{b^2}{6} (\nabla \psi(\vec{x}))^2 + \frac{v}{2} |\psi(\vec{x})|^4 - \epsilon_0 |\psi(\vec{x})|^2 \right].$$

Como mostrado por de Gennes [12], se reescrevemos a equação (2.2.46) em termos da densidade utilizando a relação (2.2.43), obtemos o seguinte funcional de energia livre,

$$(2.2.47) \quad F_{dG} = \int d\vec{x} \left\{ \frac{b^2}{24} \frac{[\nabla \rho(\vec{x})]^2}{\rho(\vec{x})} + v \rho(\vec{x}) [1 - \rho(\vec{x})] \right\}.$$

O primeiro termo em (2.2.47) é conhecido também como entropia de Lifshitz, que corresponde à energia associada com as inhomogeneidades na concentração local de monômeros e, portanto, está relacionado à conformação dos polímeros. Esse termo é uma correção ao modelo de Flory do polímero na rede, associada à entropia elástica conformacional dos polímeros.

2.3. Descrição microscópica para cristais líquidos

2.3.1. Teoria de Onsager. A teoria de Onsager aplica-se ao estudo teórico de soluções diluídas de moléculas rígidas com simetria cilíndrica. Essa teoria baseia-se nas interações de volume excluído entre os mesógenos e portanto é válida para cristais líquidos liotrópicos [4]. Há três suposições básicas para se calcular a energia livre de um cristal líquido liotrópico na aproximação de Onsager:

- (1) o potencial de interação entre dois mesógenos é tal que não há possibilidade de interpenetração dos mesógenos;
- (2) os mesógenos têm uma simetria cilíndrica;
- (3) a solução é diluída, isto é, a fração de volume dos mesógenos é muito menor que 1.

A função de partição do sistema depende tanto das coordenadas espaciais quanto das coordenadas de orientação de cada um dos N mesógenos considerados,

$$(2.3.1) \quad Z = \frac{1}{N!h^{6N}} \int \dots \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\tau_1 \dots d\tau_N,$$

onde h é a constante de Planck e U é a energia total do sistema (energia cinética mais energia potencial). Os elementos de volume no espaço de fase são definidos pelo produto dos elementos de volume de posição, momento conjugado e ângulos de Euler da seguinte maneira,

$$(2.3.2) \quad d\tau_i = d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_{r_i} d\theta_i d\phi_i d\psi_i dp_{\theta_i} dp_{\phi_i} dp_{\psi_i}.$$

As integrais nos momentos translacionais e angulares são integrais Gaussianas e, portanto, o seu cálculo é trivial. O potencial de interação de dois mesógenos, V_{ij} , depende tanto da posição quanto da orientação das moléculas. A sua contribuição à função de partição é aproximada utilizando a função de Mayer, Q_{ij} ,

$$(2.3.3) \quad \exp\left(-\frac{V_{ij}}{k_B T}\right) = 1 + Q_{ij},$$

onde $Q_{ij} = 0$ quando as moléculas não estão no mesmo ponto no espaço e $Q_{ij} = 1$ no caso contrário. Neste ponto, é necessário fazer um desenvolvimento em séries de potências de Q_{ij} da função de partição. Os detalhes sobre tais aproximações podem ser consultados por exemplo nas referências [3], [4] e [44]. O funcional de energia livre de Helmholtz resultante é escrita na forma de uma série de potências da distribuição de orientação dos mesógenos $f(\Omega)$,

$$\begin{aligned}
(2.3.4) \quad \frac{F}{k_B T} = & \int d\Omega f(\Omega) \ln(\Omega) + \ln \rho \\
& + \frac{1}{2} \rho \int d\Omega \int d\Omega' f(\Omega) B(\Omega, \Omega') f(\Omega') \\
& + \frac{1}{3} \rho \int d\Omega \int d\Omega' \int d\Omega'' f(\Omega) C(\Omega, \Omega', \Omega'') f(\Omega') f(\Omega'') + \dots
\end{aligned}$$

onde ρ é a densidade de bastões e Ω é o ângulo sólido das possíveis orientações.

Os coeficientes $B(\Omega, \Omega')$ e $C(\Omega, \Omega', \Omega'')$ são chamados de coeficientes viriais. No caso de partículas impenetráveis e muito longas o coeficiente $B(\Omega, \Omega')$ é simplesmente o volume excluído. Podemos calcular a distribuição de orientação no equilíbrio minimizando o funcional de energia livre (2.3.4) junto com a condição de normalização

$$(2.3.5) \quad \int d\Omega f(\Omega) = 1.$$

Em geral os termos de ordem maiores que dois na série são desprezíveis. Usando a condição (2.3.5) obtemos a equação integral

$$(2.3.6) \quad f(\Omega) = \mathcal{N} \exp \left[-\rho \int d\Omega' B(\Omega, \Omega') f(\Omega') \right],$$

que pode ser resolvida numericamente.

Também podemos calcular a distribuição $f(\Omega)$ utilizando a forma proposta por Onsager,

$$(2.3.7) \quad f(\theta) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\text{ch}(\alpha \cos \theta)}{\text{sh}(\alpha)},$$

onde α é um parâmetro variacional e temos suposto que a distribuição tem simetria cilíndrica e não depende do ângulo polar.

Uma vez calculada a distribuição de orientação, podemos calcular o parâmetro de ordem nemático utilizando a relação (1.1.3) do capítulo anterior.

A transição isotrópica-nemática é de primeira ordem. Para mesógenos cilíndricos de diâmetro D e comprimento L as duas fases, nemática e isotrópica, coexistem na região de frações de volume $3,34 \frac{D}{L} < \phi < 4,49 \frac{D}{L}$. Para frações de volume menores que $3,34 \frac{D}{L}$ o sistema encontra-se num estado isotrópico enquanto que para frações de volume maiores que $4,49 \frac{D}{L}$ há um ordenamento nemático. O valor do parâmetro de ordem na transição, obtido na teoria de Onsager é

$$(2.3.8) \quad S_c = 0,792.$$

A teoria de Onsager descreve as transições de fase em cristais líquidos liotrópicos compostos por mesógenos muito alongados ($\frac{D}{L} \ll 1$) dentro de uma margem de erro de 7% [3]. Essa teoria foi estendida por P.G. de Gennes em 1973 para tratar do caso de moléculas na forma de discos, para sistemas polidispersos por J. Parsons em 1979, moléculas semi-rígidas por H. Lekkerkerker e para soluções concentradas por A. Khoklov e A. Semenov em 1981 [3].

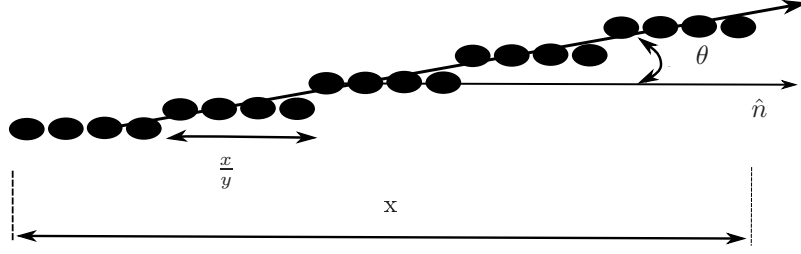


FIGURA 2.3.1. Modelo de rede de Flory para bastões rígidos. Cada bastão forma um ângulo θ em relação ao vetor diretor \hat{n} e está composto por x unidades organizadas em y sub-partículas dispostas ao longo do vetor diretor.

2.3.2. Teoria de Flory. O modelo de Flory para moléculas rígidas em solução é uma extensão do modelo de Flory para um polímero numa rede. O vetor diretor de ordenamento nemático aponta ao longo de um dos eixos principais da rede. As moléculas rígidas são bastões compostos por x segmentos colocados na rede e cujo eixo principal forma um ângulo θ em relação ao vetor diretor nemático \hat{n} , como na figura 2.3.1. Cada bastão é feito de y sub-partículas tal que

$$(2.3.9) \quad y = x \sin(\theta),$$

e cada sub-partícula é feita de $\frac{x}{y}$ unidades colocadas ao longo do vetor diretor.

O valor de y , definido pela expressão (2.3.9), é igual a zero quando os bastões estão completamente alinhados com o vetor diretor $y = 0$ e aumenta conforme o ângulo θ aumenta. Por esses motivos, y é chamado nesta teoria de grau de desvio ou grau de desordem.

A função de partição do sistema é o produto das funções de orientação relacionadas à entropia de conformação dos segmentos na rede e à entropia de orientação dos bastões respectivamente.

Assim, a função de partição da parte conformacional é dada por [3],

$$(2.3.10) \quad Z_{comb} = \frac{(n_s + \bar{y}n_m)!}{n_s!n_m!n^{n_m(\bar{y}-1)}},$$

onde n é o número de sítios na rede, n_m é o número de moléculas, $n_s = n - xn_p$ é o número de sítios ocupados pelo solvente e \bar{y} é o grau de desvio médio das moléculas.

O outro fator na função de partição está relacionado à entropia orientacional dos bastões,

$$(2.3.11) \quad Z_{orient} = \prod_y \left(\frac{\omega_y n_m}{n_{my}} \right)^{n_{my}},$$

onde n_{my} é o número de bastões com grau de desvio y , ω_y é o ângulo sólido associado a \bar{y} . No estado no qual todos os bastões estão perfeitamente orientados $y = 1$ e $n_m = n_{my}$, a função de partição é muito pequena. No caso contrário, quando a desordem é grande $\bar{y} = x$ e $\omega_y = \frac{n_{my}}{n_m}$, a função de partição é igual a 1. Portanto, o valor da função de partição aumenta quando aumenta o grau de desordem \bar{y} . Podemos entender este comportamento como um efeito puramente estérico através da diminuição do número de possibilidades para colocar os segmentos dos bastões na rede no caso de um estado perfeitamente ordenado.

Finalmente podemos escrever a energia livre como

$$\begin{aligned}
\beta F &= n_s \ln(1 - \phi) + n_m \ln\left(\frac{\phi}{x}\right) + n_m (\bar{y} - 1) \\
(2.3.12) \quad &- (n_s + \bar{y}n_m) \ln\left[1 - \phi\left(\frac{1 - \bar{y}}{x}\right)\right] - 2n_m \ln\left(\frac{\bar{y}}{x}\right).
\end{aligned}$$

Segundo a análise dessa energia livre (vide referência [3] por exemplo) as moléculas rígidas que apresentam comportamento líquido-cristalino são aquelas que têm um raio de aspecto $x > 6, 7$. No estado de equilíbrio e para valores grandes de x , as frações de volume dos bastões na fase isotrópica e nemática são, respectivamente:

$$(2.3.13) \quad \phi_I = \frac{8}{x},$$

$$(2.3.14) \quad \phi_N = \frac{12.5}{x}.$$

O valor do parâmetro de ordem S calculado utilizando a teoria de Flory é maior que o calculado utilizando a teoria de Onsager [4].

Este modelo descreve a orientação do cristal líquido numa rede 2D e também pode ser aplicado em cadeias semi-flexíveis. J.Flory e G.Ronca estenderam este modelo para redes em 3D [3].

2.3.3. Comparação das teorias de Onsager e Flory. Tanto a teoria de Onsager quanto a teoria de Flory são teorias aplicáveis no caso de cristais líquidos liotrópicos. A primeira delas, por ser uma equação do virial, é válida no limite de soluções diluídas. Já a teoria de Flory mostra ser exata no caso de ordenamento nemático perfeito e, portanto, ela é mais adequada para tratar soluções com frações de volume de mesógenos elevadas.

Quando comparamos os resultados de ambas teorias para a fração de volume crítica considerando a transição isotrópica-nemática numa solução de partículas cilíndricas em função do raio $\frac{L}{D}$, vemos que os dados experimentais (pontos na figura 2.3.2) encontram-se na região delimitada pelas predições de ambas teorias (linhas na figura 2.3.2). Dessa forma, a teoria de Onsager tende a subestimar a fração de volume crítica, enquanto que a teoria de Flory tende a superestimar essa mesma fração de volume.

Ambas teorias predizem valores maiores que os observados experimentalmente para o parâmetro de ordem crítico de uma transição isotrópica-nemática. Isto é uma consequência da ausência das interações anisotrópicas, que são as interações que dependem do formato alongado do mesógeno [45].

2.3.4. Teoria de Maier-Saupe. Na sua derivação original, A. Maier e W. Saupe [46] consideraram as forças de dispersão anisotrópicas provenientes de uma interação de van der Waals. Isto é equivalente a considerarmos um potencial anisotrópico de interação de pares, que depende das orientações moleculares. Para tal fim, usamos um tensor simétrico de traço nulo associado a cada molécula α : $Q_{ij}^\alpha = \hat{u}_i^\alpha \hat{u}_j^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij}$, onde \hat{u}^α é um vetor unitário ao longo do eixo da molécula. A Hamiltoniana de interação é:

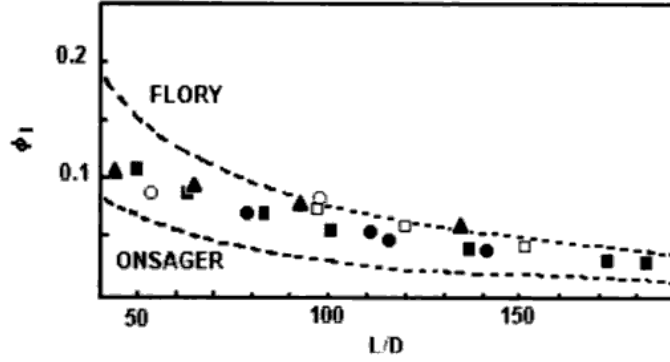


FIGURA 2.3.2. Fração de volume ϕ_I a partir da qual há uma transição isotrópica - nemática, em função do raio $\frac{L}{D}$ dos mesógenos, segundo os modelos de Flory (linha pontilhada superior) e Onsager (linha pontilhada inferior). Os pontos correspondem às medidas experimentais do parâmetro de ordem nos seguintes sistemas: poli(benzil-L-glutamato) (PBLG) em m-cresol (quadrados vazios); PBLG em dioxano (círculos vazios); poli(p-benzamida) (PBA) em dimetilacetamida (quadrados cheios); PBA em H_2SO_4 (triângulos cheios); polissacarídeo produzido pelo fungo *schizophyllum commune* [3].

$$(2.3.15) \quad H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} Q_{ij}^{\alpha} Q_{ij}^{\alpha'} U \left(\vec{x}^{\alpha} - \vec{x}^{\alpha'} \right).$$

Numa aproximação de campo médio podemos substituir essa interação de pares entre os mesógenos pela interação de uma partícula com um campo externo efetivo,

$$(2.3.16) \quad U_{eff} = -U_0 S P_2(\cos\theta),$$

onde $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(2\cos^2\theta - 1)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2, S é o parâmetro de ordem definido pela equação (1.1.3) e U_0 é uma constante que depende da natureza das forças de van der Waals e das propriedades moleculares [4, 3, 44]. Assim, a distribuição de orientação dos mesógenos no potencial (2.3.16) é

$$(2.3.17) \quad f(\theta) = \frac{\exp[U_0 \beta S P_2(\cos\theta)]}{\int d(\cos\theta) \exp[U_0 \beta S P_2(\cos\theta)]}.$$

Segundo a definição (1.1.3) podemos calcular o parâmetro de ordem S utilizando a distribuição (2.3.17),

$$(2.3.18) \quad S = \frac{\int d(\cos\theta) P_2(\cos\theta) \exp[U_0 \beta S P_2(\cos\theta)]}{\int d(\cos\theta) \exp[U_0 \beta S P_2(\cos\theta)]}.$$

A equação (2.3.18) é uma equação auto-consistente para S que pode ser resolvida numericamente para um certo valor do potencial βU_0 . A transição isotrópica-nemática acontece quando $\frac{1}{\beta} \sim 0,22U_0$ e $S_c \sim 0,43$ [44].

A teoria de Maier-Saupe é uma das teorias com maior sucesso do ponto de vista de comparação com dados experimentais. Na figura (2.3.3) mostramos uma comparação do parâmetro de ordem

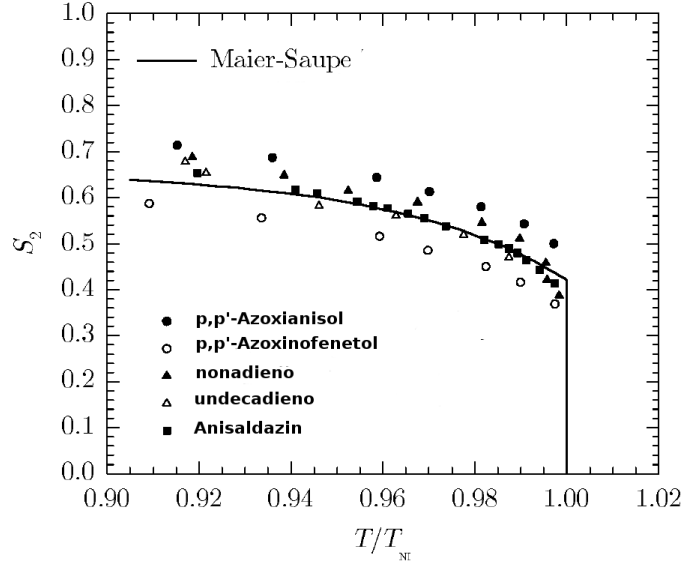


FIGURA 2.3.3. Ajuste de dados experimentais sobre o parâmetro de ordem (S_2) em função da temperatura para a transição isotrópica-nemática em diversos cristais líquidos. Aqui T_{NI} é a temperatura de transição. A linha sólida corresponde ao parâmetro de ordem calculado segundo a teoria de Maier-Saupe enquanto que os pontos correspondem aos dados experimentais. Modificado da referência [47].

medido experimentalmente com a teoria de Maier-Saupe. A linha sólida representa o parâmetro de ordem calculado utilizando a teoria de Maier-Saupe e os pontos são parâmetros de ordem determinados experimentalmente para diferentes cristais líquidos.

2.3.5. Comparação das teorias de Maier-Saupe e Onsager. Uma das críticas mais fortes à teoria de Maier-Saupe é a ausência das interações de volume excluído que são igualmente importantes. Porém, como mencionamos anteriormente, as teorias que consideram somente interações de volume excluído, como as teorias de Onsager e Flory, superestimam o valor crítico do parâmetro de ordem nemático. Segundo G. Luckhurst e C. Zannoni [45] a razão pela qual a teoria de Maier-Saupe consegue uma concordância quantitativa com o valor crítico do parâmetro de ordem está relacionada à formação de agregados de mesógenos. Dentro de cada agregado, as interações dominantes são as de curto alcance. Porém, a organização dos agregados é tal que a interação predominante entre dois agregados é a interação anisotrópica de longo alcance, como as forças de van der Waals ou forças de dispersão de London. O ordenamento de curto alcance dos agregados prevalece mesmo a temperaturas maiores que a temperatura de transição isotrópica-nemática. Portanto, as interações anisotrópicas de longo alcance são a principal causa do ordenamento nemático, o que explica porque a teoria de Maier-Saupe é melhor sucedida que as teorias de Onsager e Flory.

A relação entre ambos tipos de interação, assim como a sua influência na transição do estado isotrópico ao estado nemático, foram estudadas por M. Simões e colaboradores [48] utilizando uma extensão do modelo de Onsager. Neste caso, o potencial de interação é calculado utilizando um potencial de Lennard-Jones cujo diâmetro de colisão (distância mínima possível entre dos mesógenos) depende também da orientação dos mesógenos. A função de partição, calculada utilizando um desenvolvimento em coeficientes do virial, depende da magnitude relativa

entre as interações relacionadas ao volume excluído (como no modelo de Onsager) e das interações anisotrópicas relacionadas à parte orientacional do potencial de interação (como no modelo de Maier-Saupe), parâmetro γ . Quando $\gamma > 1$, o primeiro tipo de interação é dominante e, portanto, neste limite as aproximações de Onsager são válidas. Quando $\gamma < 1$, as interações dominantes são as do tipo Maier-Saupe.

2.4. Teorias microscópicas para PLCCL

Existem na literatura alguns modelos para PLCCL. Como mencionamos na introdução, esses modelos classificam-se em dois tipos. O primeiro deles corresponde aos modelos que consideram só os efeitos das interações de volume excluído. Destacam-se neste grupo o modelo de S. Vasilenko, V. Shibaev e A. Khokhlov [32] e o modelo de F. Auriemma, P. Corradini e M. Vacatello [34], ambos descritos na introdução.

Esta seção trata do segundo tipo, os quais incorporam os efeitos da teoria de Maier-Saupe para se estudar as transições de fases nestes polímeros. Esses modelos foram usados como base para construir o modelo microscópico para PLCCL que propomos neste trabalho. Na nossa proposta, incluímos tanto as interações de volume excluído quanto as interações orientacionais do tipo Maier-Saupe.

2.4.1. Wang e Warner. No modelo de Wang e Warner [31] (WW) para PLCCL, a cadeia principal é um polímero semi-flexível. Portanto, há uma competição entre o ordenamento nemático dos mesógenos nos grupos laterais e o ordenamento nemático dos segmentos rígidos da cadeia principal. As interações são caracterizadas por 5 parâmetros:

- v_a , o potencial de interação de Maier-Saupe entre os grupos laterais,
- v_b , o potencial de interação de Maier-Saupe entre os segmentos da cadeia principal,
- v_c , potencial de interação de Maier-Saupe entre os mesógenos e a cadeia principal,
- v_f , potencial que favorece a orientação perpendicular entre os grupos laterais e a cadeia principal, representa a flexibilidade do espaçador,
- ε flexibilidade da cadeia principal.

A função de partição para a cadeia principal é dada por

$$(2.4.1) \quad Z_B = \int \mathcal{D}\hat{u} \exp \left\{ -\frac{\beta\varepsilon}{2} \int_0^L ds \left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial s} \right)^2 - \beta U_B [\hat{u}(s)] \right\},$$


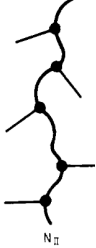

onde \hat{u} é o vetor unitário tangente à curva que descreve a conformação da cadeia principal, como no modelo de Kratky-Porod [41], L é o comprimento da cadeia principal e U_B é o potencial de Maier-Saupe associado ao ordenamento dos segmentos da cadeia principal,

$$(2.4.2) \quad U_B = - \left\{ (1 - \phi) v_b S_B + \left[\phi v_c - \frac{v_f}{n} \right] S_A \int_0^L ds P_2 [\hat{u}_z(s)] \right\}.$$

No potencial acima, ϕ é a fração de volume dos grupos laterais, n é a distância de separação entre os grupos laterais ao longo da cadeia principal e $P_2(z)$ é o polinômio de Legendre de ordem 2.

A função de partição para os grupos laterais é dada por,

TABELA 1. Características das diferentes fases nemáticas no modelo WW.

Tipo	Representação	S_A	S_B	Configuração da cadeia principal
N_I		> 0	< 0	$R_{\parallel} < R_{\perp}$, oblata
N_{II}		< 0	> 0	$R_{\parallel} > R_{\perp}$, prolata
N_{III}		> 0	> 0	$R_{\parallel} > R_{\perp}$, prolata

$$(2.4.3) \quad Z_A = \int d(\cos\theta_A) \exp\{-\beta U_A\},$$

onde θ_A é o ângulo de orientação dos mesógenos em relação ao vetor diretor, e U_A é o potencial de Maier-Saupe associado à orientação dos mesógenos nos grupos laterais,

$$(2.4.4) \quad U_A = \{\phi v_a x S_A + [(1 - \phi) v_c x - v_f] S_B\} P_2(\cos\theta_A),$$

onde x é o comprimento das cadeias laterais.

A energia livre total do sistema, por unidade de volume é,

$$(2.4.5) \quad f = \phi f_A + (1 - \phi) f_B,$$

onde f_A e f_B são as energias livres calculadas utilizando as funções de partição (2.4.1) e (2.4.3), respectivamente. Os parâmetros de ordem são definidos como,

$$(2.4.6) \quad S_A = \frac{\int d(\cos\theta_A) P_2(\cos\theta_A) \exp\{-\beta U_A\}}{Z_A},$$

e

$$(2.4.7) \quad S_B = \frac{\int \mathcal{D}\hat{u} \exp\left\{-\frac{\beta\varepsilon}{2} \int_0^L ds \left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial s}\right)^2 - \beta U_B[\hat{u}(s)]\right\}}{Z_B}.$$

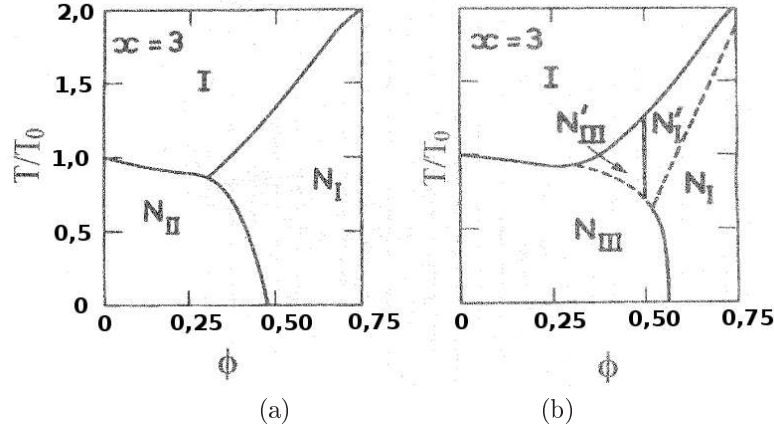


FIGURA 2.4.1. Temperatura reduzida, $\frac{T}{T_0}$, onde T_0 é a temperatura de transição isotrópica-nemática, em função da fração de volume ϕ dos grupos laterais, segundo a teoria de Wang e Warner para PLCCL [3]. Cada diagrama de fases corresponde a uma razão diferente entre as constantes de acoplamento $v_a:v_b: v_c: v_f:\varepsilon$: (a) 3:2:1:3:2, (b) 3:2:2:3:2. O aumento da constante de acoplamento v_c favorece o aparecimento da fase N_{III} .

O sinal dos parâmetros (2.4.6) e (2.4.7), calculados utilizando as funções de partição (2.4.3) e (2.4.1), e a configuração da cadeia principal, definem o tipo de fase nemática. Na tabela 1 mostramos um resumo dessas fases e as suas características. Na fase oblata N_I , a cadeia principal está confinada no plano perpendicular ao diretor, i.e., o tamanho efetivo da cadeia principal na direção do vetor diretor (R_{\parallel}) é menor que o tamanho efetivo no plano perpendicular (R_{\perp}). As fases N_{II} e N_{III} são fases prolatas ($R_{\parallel} < R_{\perp}$) nas quais há dois ordenamentos nemáticos: o dos grupos laterais e o dos segmentos da cadeia principal. Na primeira delas, N_{II} , o vetor diretor dos grupos laterais é perpendicular ao vetor diretor da cadeia principal, enquanto na segunda, N_{III} , ambos vetores são paralelos.

Na figura 2.4.1 mostramos dois exemplos de diagramas de fases obtidos a partir da teoria de WW para PLCCL. Nestes exemplos observamos a influência dos parâmetros de interação e o tamanho dos grupos laterais na simetria das fases nemáticas previstas pelo modelo.

2.4.2. Rusakov e Shliomis. No modelo de Rusakov e Shliomis (RS) para PLCCL, a cadeia principal é um polímero semi-flexível, no qual cada segmento rígido é considerado como uma unidade independente. Desta maneira, a função de partição orientacional para cada uma dessas unidades é dada por,

$$(2.4.8) \quad Z_N(\xi) = e^{-\frac{N\xi}{2}} \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \left[\int_0^{2\pi} d\varphi \exp\left(\frac{3\xi}{2} \sin^2\theta \cos^2\varphi\right) \right]^N,$$

onde $\xi = \frac{U_0 S}{k_B T}$ é um parâmetro adimensional relacionado ao potencial molecular de campo médio U_0 (ver equação 2.3.16 da teoria de Maier-Saupe) e ao parâmetro de ordem S , N é o número de grupos laterais por segmento rígido da cadeia principal e θ e φ são os ângulos, em coordenadas esféricas, da orientação do vetor diretor em relação ao segmento da cadeia principal (ver figura 2.4.2).

A energia livre do sistema, numa aproximação de campo médio, é dada por

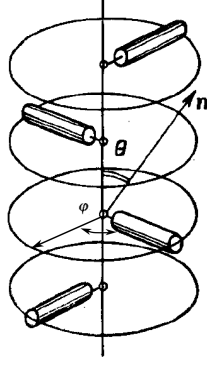


FIGURA 2.4.2. Modelo de RS para PLCCL [35]. Cada segmento rígido é considerado como uma unidade independente com N mesógenos orientados em relação ao eixo definido pelo segmento da cadeia principal.

$$(2.4.9) \quad F = -\frac{NU_0}{2}S^2 + k_B T [NS\xi - \ln Z_N(\xi)].$$

O parâmetro de ordem nemático é calculado, a partir da função de correlação, utilizando uma condição de ponto de sela,

$$(2.4.10) \quad S = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_N(\xi)}{\partial \xi}.$$

Quando $S > 0$, a fase nemática é parecida com a fase nemática N_I do modelo de WW. Dessa forma, a fase nemática é caracterizada pelo ordenamento dos mesógenos nos grupos laterais e pela conformação oblata da cadeia principal. Quando $S < 0$, o ordenamento predominante é o dos segmentos rígidos da cadeia principal. Os mesógenos encontram-se nos planos perpendiculares ao vetor diretor de maneira a manter a simetria cilíndrica da unidade formada pelo segmento e os grupos laterais correspondentes. A transição entre ambos tipos de fase nemática é de primeira ordem, portanto, há uma região de coexistência entre ambas fases. Nesta região, há dois vetores diretores perpendiculares, um para os grupos laterais e outro para os segmentos da cadeia principal. Isto dá origem a uma fase biaxial similar à fase N_{II} do modelo WW. Na figura 2.4.3 mostramos um diagrama de fases calculado utilizando o modelo RS para PLCCL. Neste diagrama, *III* representa a fase isotrópica, e *I* e *II* as fases nemáticas descritas anteriormente.

2.4.3. Modelos propostos nesta tese. Os modelos para PLCCL descritos acima são válidos em diferentes limites da predominância das interações de volume excluído e interações anisotrópicas. O modelo que propomos para estudar as instabilidades da fase isotrópica em PLCCL [49] está baseado nos conceitos e ferramentas para o estudo de cristais líquidos e polímeros, expostas nos capítulos anteriores. O nosso modelo é uma extensão dos modelos propostos para copolímeros bastão-mola por R. Holyst e M. Shick [50] e por M. Reenders e G. ten Brinke [51]. O primeiro deles usa uma aproximação RPA (do inglês *Random Phase Approximation*) para estudar a instabilidade da fase isotrópica em copolímeros dibloco bastão-mola, incluindo os efeitos da competição entre as interações de Maier-Saupe e de Flory-Huggins. O segundo modelo calcula a energia livre de

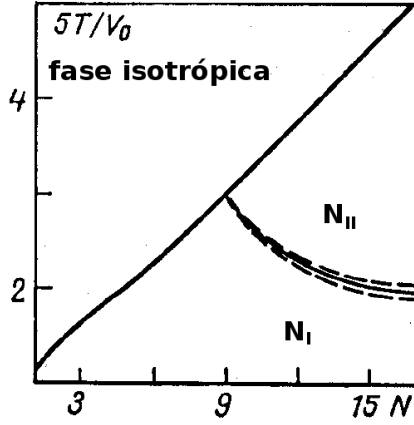


FIGURA 2.4.3. Diagrama de fases obtido utilizando o modelo de RS [35] (em analogia com o campo molecular efetivo na teoria de Maier-Saupe, equação 2.3.16, aqui $V_0 = U_0$). No eixo vertical está representada a razão entre a temperatura T e o potencial de interação V_0 , enquanto que o eixo horizontal representa o número de mesógenos N por segmento da cadeia principal. Na fase N_I , $S < 0$ e portanto a orientação dos mesógenos é preferencialmente ao ao longo do vetor diretor nemático e apresenta uma simetria axial em relação a este. Na fase N_{II} , $S < 0$ os mesógenos estão confinados no plano perpendicular ao vetor diretor e portanto há uma diminuição de distribuição das orientações ao longo do vetor diretor.

Ginzburg-Landau, até ordem 4 nos parâmetros de ordem de densidade e de orientação e considera também as interações de Flory-Huggins e Maier-Saupe.

A figura 2.4.4 mostra uma representação esquemática do modelo microscópico proposto neste trabalho para PLCCL condensados. Cada PLCCL tem n_t grupos laterais que são copolímeros dibloco bastão-mola, formados pelo espaçador e o mesógeno. A separação entre os grupos laterais ao longo da cadeia é δt . Por simplicidade, consideramos que tanto as partes flexíveis quanto os mesógenos são constituídos de monômeros com o mesmo volume.

Tratamos a cadeia principal e o espaçador como cadeias Gaussianas de $n_t \delta t$ e n_s monômeros, respectivamente. Os mesógenos são bastões rígidos formados por n_r segmentos, alinhados linearmente ao longo de uma direção fixa. Desta maneira, o número total de monômeros em cada polímero é

$$(2.4.11) \quad N = n_m n_t$$

onde $n_m = \delta t + n_s + n_r$.

É conveniente definirmos a fração de volume dos bastões,

$$(2.4.12) \quad f_r = \frac{n_r}{n_m},$$

a fração de volume dos espaçadores,

$$(2.4.13) \quad f_s = \frac{n_s}{n_m},$$

e a fração de volume dos segmentos da cadeia principal principal

$$(2.4.14) \quad f_t = \frac{\delta t}{n_m}.$$

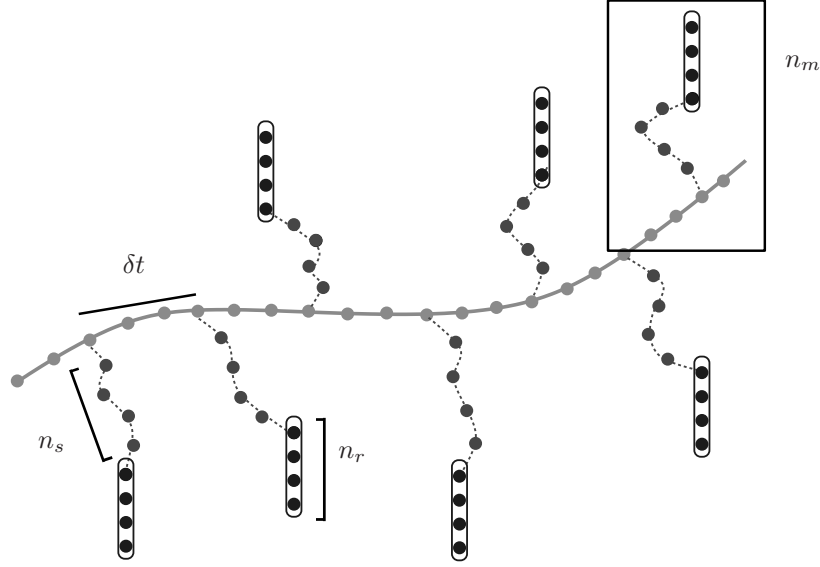


FIGURA 2.4.4. Representação esquemática do modelo microscópico proposto para os PLCCL. A cadeia principal e os espaçadores são cadeias flexíveis de $n_b = \delta t n_t$ e n_s monômeros respectivamente, onde n_t é o número de grupos laterais e δt é a separação entre eles ao longo da cadeia principal. Os mesógenos são moléculas rígidas compostas por n_r monômeros. O número total de monômeros em cada bloco do PLCCL é $n_m = n_r + n_s + \delta t$. Todos os monômeros tem o mesmo volume..

Para se estudar a instabilidade da fase isotrópica, usaremos uma análise espinodal (definida no capítulo 3) a partir do funcional de energia calculado utilizando uma aproximação RPA (do inglês *Random Phase Approximation*). Com este tipo de aproximação, que será discutida no capítulo 3, não é possível se estudar as simetrias das fases esméticas nos PLCCL. Portanto, para se estudar as simetrias das fases esméticas nos PLCCL, calculamos o funcional de energia livre para um estado fortemente orientado ao redor do vetor diretor nemático \hat{n} , como mostramos na figura 2.4.5. Neste caso as flutuações de orientação são desprezíveis e, portanto, estudamos a instabilidade da fase nemática apenas em relação a flutuações da densidade (formação de fases esméticas).

Neste modelo os mesógenos são cilindros de comprimento L e de dimensão transversal d , tal que $L \gg d$. O comprimento do espaçador é desprezível quando comparado com o comprimento dos mesógenos L e com a separação entre dois grupos laterais consecutivos. Os PLCCL condensados estão contidos dentro de um volume $V = \mathcal{A}\mathcal{L}$, sendo \mathcal{L} o comprimento ao longo do eixo z , definido como a direção das flutuações de densidade na fase nemática, e \mathcal{A} a área no plano xy . A figura 2.4.5 mostra uma representação esquemática desta situação.

A cadeia principal é uma cadeia de $N + 1 = n_t (\delta t + 1)$ nódulos ligados por N segmentos, como mostrado na figura 2.4.6. A posição de cada ponto de junção na cadeia é

$$(2.4.15) \quad \vec{R}_{t,j} = \vec{R}[j(\delta t + 1) - 1],$$

onde $j = 1, 2, \dots, n_t$ e $\vec{R}(\tau)$ é a curva que descreve a conformação do polímero em função do parâmetro τ e δt é a separação entre pontos de junção. Se $\delta t \gg 1$, então $N \sim n_t \delta t$ e $\vec{R}_{t,j} = \vec{R}(j \delta t - 1)$.

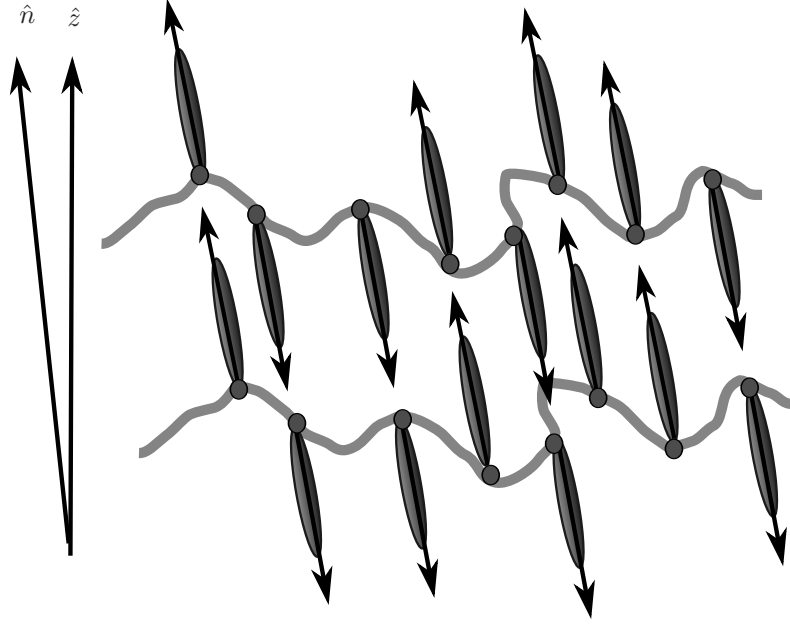


FIGURA 2.4.5. Modelo proposto para se estudar a transição nemática-esméctica em PLCCL. Consideramos um estado fortemente nemático no qual as flutuações de orientação são desprezíveis e portanto há duas possíveis orientações para os mesógenos: paralela ou anti-paralela ao vetor diretor nemático.

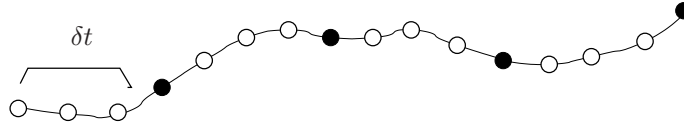


FIGURA 2.4.6. Modelo microscópico para a cadeia principal. Os pontos escuros representam os pontos de junção mesógeno-polímero.

Nos capítulos 4 e 5 descrevemos como estes modelos podem ser colocados na forma de funcionais de energia livre e quais os aspectos físicos dos PLCCL que podemos capturar nesta análise. Mas antes, faremos uma breve revisão dos métodos de teoria de campos que adotaremos nesta formulação.

CAPÍTULO 3

Funcional da energia livre e análise espinodal

No capítulo anterior discutimos as descrições microscópicas de cristais líquidos, polímeros flexíveis e semi-flexíveis, ideais e interagentes e polímeros líquido-cristalinos. O objetivo deste capítulo é mostrar que a partir dessas descrições microscópicas podemos descrever as propriedades macroscópicas destes sistemas.

3.1. Variáveis coletivas

Como explicado no capítulo anterior, a Hamiltoniana microscópica para n_p polímeros monodispersos interagentes condensados é dada por

$$(3.1.1) \quad \beta H = \beta H_0 + \frac{v_0}{2} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \sum_{\gamma=1}^{n_p} \int_0^N ds \int_0^N ds' \delta \left(\vec{R}_\alpha(s) - \vec{R}_\gamma(s') \right),$$

onde

$$(3.1.2) \quad \beta H_0 = \frac{3}{2b^2} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^N ds \left(\frac{\partial \vec{R}_\alpha}{\partial s} \right)^2,$$

é a Hamiltoniana para n_p cadeias não interagentes, N é o número de monômeros em cada cadeia, \vec{R}_α é a curva que descreve a conformação da cadeia α e v_0 é o volume dos monômeros. A função de partição correspondente à Hamiltoniana (3.1.1) é

$$(3.1.3) \quad \mathcal{Z} = \int \prod_{\alpha}^{n_p} \mathcal{D}\vec{R}_\alpha(s) \exp(-\beta H).$$

Aqui usamos a notação $\int \prod_{\alpha}^{n_p} \mathcal{D}\vec{R}_\alpha(s)$ para indicar a integral sobre todas as possíveis conformações de todos os n_p polímeros. O acoplamento (3.1.1) entre as conformações $\vec{R}_\alpha(s)$ e $\vec{R}_\gamma(s)$ presente nessas integrações faz com que o cálculo da função de partição não possa ser feito analiticamente. Essa dificuldade é contornada pela utilização métodos de teoria de campos que descrevemos a seguir.

Definimos um campo $\hat{\rho}(\vec{x})$ que representa o valor local da densidade de monômeros na posição \vec{x} ,

$$(3.1.4) \quad \hat{\rho}(\vec{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^N ds \delta \left(\vec{x} - \vec{R}_\alpha(s) \right).$$

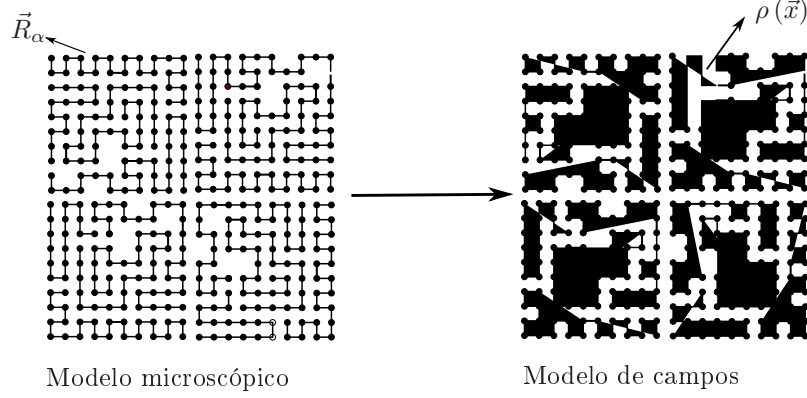


FIGURA 3.1.1. Passagem da descrição microscópica para a descrição utilizando campos de densidade. No primeiro caso, a descrição inclui as variáveis microscópicas que descrevem a conformação de cada cadeia polimérica ponto a ponto no espaço. No segundo caso, usamos a densidade local de segmentos da cadeia polimérica para estudar a sua conformação.

O campo é equivalente à variável definida utilizando as funções de Green na equação (2.2.38). Desta maneira passamos de uma descrição microscópica para uma descrição de campos, conforme figura 3.1.1.

Usando o campo (3.1.4) escrevemos a função de partição (3.1.3) da seguinte maneira,

$$(3.1.5) \quad \mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\rho e^{-\beta H_I[\rho]} \mathcal{Z}_0[\rho],$$

onde

$$(3.1.6) \quad \mathcal{Z}_0[\rho] \propto \int \prod_{\alpha}^{n_p} \mathcal{D}\vec{R}_{\alpha}(s) \delta(\rho - \hat{\rho}) e^{-\beta H_0[\vec{R}_{\alpha}]},$$

é a função de partição para o sistema não interagente para um certo valor $\rho(\vec{x})$ do campo $\hat{\rho}(\vec{x})$. Note que o campo $\hat{\rho}(\vec{x})$ é um funcional das variáveis microscópicas $\vec{R}_{\alpha}(s)$, enquanto que $\rho(\vec{x})$ é uma função apenas da posição.

A Hamiltoniana de interação é escrita utilizando a variável coletiva $\rho(\vec{x})$ como

$$(3.1.7) \quad \beta H_I[\rho] = \frac{v}{2} \int d^3\vec{x} \rho^2(\vec{x}).$$

A substituição das variáveis coletivas pelos operadores de campos é feita mediante a introdução das funções delta de Dirac em (3.1.6) e a integração dos campos em (3.1.5). Podemos ainda expressar as deltas de Dirac na expressão (3.1.6) através de campos auxiliares,

$$(3.1.8) \quad \mathcal{Z}_0[\rho] \propto \int \mathcal{D}h e^{-i \int d\vec{x} h(\vec{x}) \rho(\vec{x})} Q^{n_p}[h(\vec{x})],$$

onde

$$(3.1.9) \quad Q[h(\vec{x})] = \int \mathcal{D}\vec{R} e^{-\beta H_0[\vec{R}]} e^{i \int d\vec{x} h(\vec{x}) \hat{\rho}(\vec{x})}.$$

Para entender o significado físico de $Q[h(\vec{x})]$ consideremos a integral

$$(3.1.10) \quad \int d\vec{x} h(\vec{x}) \hat{\rho}(\vec{x}).$$

Usando a definição (3.1.4) obtemos

$$(3.1.11) \quad \begin{aligned} \int d\vec{x} h(\vec{x}) \hat{\rho}(\vec{x}) &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^N ds \int d\vec{x} h(\vec{x}) \delta[\vec{x} - \vec{R}_\alpha(s)] \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^N ds h(\vec{R}_\alpha(s)). \end{aligned}$$

Portanto, $Q[h(\vec{x})]$ é a função de partição de uma cadeia Gaussiana num campo externo $h(\vec{R}_\alpha(s))$. A equação (3.1.11) é a versão de Feynman-Kac da equação de difusão (2.2.13).

Esta mudança, para as variáveis coletivas, é mais apropriada para se fazer aproximações do que os microestados de cada cadeia. A primeira delas é a aproximação de ponto de sela na integral no campo auxiliar $h(\vec{x})$, na qual a integral é substituída pelo valor do integrando naquelas configurações representadas pelo campo $h^*(\vec{x})$, que minimizam a energia livre $-k_B T \ln Q[h(\vec{x})]$,

$$(3.1.12) \quad \mathcal{Z}_0[\rho] = \mathcal{N} e^{-i \int d\vec{x} h^*(\vec{x}) \rho(\vec{x})} Q^{n_p}[h(\vec{x})]$$

A relação entre o campo auxiliar $h(\vec{x})$ e o campo $\rho(\vec{x})$ é dada por

$$(3.1.13) \quad \begin{aligned} \rho(\vec{x}) &\equiv -i \frac{\partial \ln Q[h(\vec{x})]}{\partial h_i^*(\vec{x})} \\ &= \langle \hat{\rho}(\vec{x}) \rangle_0. \end{aligned}$$

Aqui, $\langle \dots \rangle_0$ é a média calculada utilizando a Hamiltoniana (3.1.2) de cadeias não interagentes. Portanto, as variáveis coletivas são definidas como o valor médio do operador de campos. Por esse motivo, o cálculo do funcional de energia livre a partir da função de partição descrita acima é uma aproximação de campo médio.

A partir deste ponto, existem diversos métodos para se calcular o funcional da energia livre. A seguir, descreveremos apenas os métodos mais relevantes para o presente trabalho.

3.2. Desenvolvidos nas variáveis coletivas

3.2.1. RPA (*Random Phase Approximation*). A aproximação RPA, do inglês “*Random Phase Approximation*”, tem a sua origem nas aproximações auto-consistentes de Hartree-Fock para gases de elétrons interagentes, e foi adequada a polímeros pela primeira vez por S.F. Edwards [12]. Descreveremos uma das possíveis derivações do funcional de energia livre utilizando a aproximação RPA.

Por conveniência reescrevemos as equações (3.1.7), (3.1.8) e (3.1.9) no espaço de Fourier, onde $\rho_{\vec{q}} = \int d\vec{x} \rho(\vec{x}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}}$,

$$(3.2.1) \quad \beta H_I[\rho] = \frac{v}{2} \sum_{\vec{q}} \hat{\rho}_{\vec{q}} \hat{\rho}_{-\vec{q}},$$

$$(3.2.2) \quad \mathcal{Z}_0[\rho] = \mathcal{N} e^{-i \sum_{\vec{q}} h_{\vec{q}}^* \rho_{-\vec{q}}} Q[h_{\vec{q}}^*],$$

e

$$(3.2.3) \quad Q[h^*] = \int \mathcal{D}\vec{R} e^{-\beta H_0[\vec{R}]} e^{i \sum_{\vec{q}} h_{\vec{q}}^* \hat{\rho}_{-\vec{q}}}.$$

Se desenvolvemos (3.2.3) até ordem quadrática no campo $h_{\vec{q}}$ e consideramos $\langle \hat{\rho}_{\vec{q}} \rangle_0 = 0$ para $q \neq 0$, obtemos,

$$(3.2.4) \quad \begin{aligned} Q &\approx \int \mathcal{D}\vec{R} e^{-\beta H_0[\vec{R}]} \left(1 + i \sum_{\vec{q}} h_{\vec{q}}^* \hat{\rho}_{-\vec{q}} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} h_{\vec{q}} \hat{\rho}_{-\vec{q}} h_{-\vec{q}}^* \hat{\rho}_{\vec{q}} \right) \\ &\approx \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} h_{\vec{q}}^* \Gamma_{\vec{q}}^{(2)} h_{-\vec{q}} \right), \end{aligned}$$

onde $\Gamma_{\vec{q}}^{(2)} = \langle \hat{\rho}_{\vec{q}} \hat{\rho}_{-\vec{q}} \rangle_0$ é a função de correlação de pares não interagente,

$$(3.2.5) \quad \begin{aligned} \Gamma_{\vec{q}}^{(2)} &= n_p \int_0^N ds \int_0^N ds' \left\langle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\rangle_0 \\ &= n_p \int_0^N ds \int_0^N ds' e^{-\frac{q^2 |s-s'| b^2}{6}} \\ &= n_p N^2 f_D(q R_g^2). \end{aligned}$$

Aqui,

$$(3.2.6) \quad f_D(x) = \frac{2}{x^4} \left(e^{-x^2} - 1 + x^2 \right),$$

é conhecida como a função de Debye, enquanto que

$$(3.2.7) \quad R_g = \sqrt{\frac{N b^2}{6}},$$

é o raio de giro, que corresponde ao tamanho característico do polímero.

Da aproximação de campo médio (3.1.13) podemos escrever uma equação para o campo $h_{\vec{q}}$ em função da fração de volume $\rho_{\vec{q}}$,

$$(3.2.8) \quad \rho_{-\vec{q}} = i \Gamma_{\vec{q}}^{(2)} h_{-\vec{q}}^* \rightarrow h_{-\vec{q}} = -i \rho_{-\vec{q}} \left(\Gamma_{\vec{q}}^{(2)} \right)^{-1}.$$

Este procedimento é equivalente a uma transformada de Legendre entre os campos auxiliares e os campos de densidade.

Da equação (3.2.8) e da discussão sobre o significado físico dos campos auxiliares, concluímos que o campo auxiliar h depende também da densidade e das funções de correlação do sistema não interagente. Portanto a aproximação RPA é também uma aproximação auto-consistente.

Substituindo (3.2.8) em (3.1.5) obtemos,

$$(3.2.9) \quad Z \approx e^{-\beta H_I[\rho]} e^{-\frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} \left(\Gamma_{\vec{q}}^{(2)} \right)^{-1} \rho_{-\vec{q}}}.$$

Finalmente, a energia livre obtido na aproximação RPA é,

$$\begin{aligned}
F^{(2)} &= -k_B T \ln Z \\
(3.2.10) \quad &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} \left(\Gamma_{\vec{q}}^{(2)} \right)^{-1} \rho_{-\vec{q}} + \frac{v}{2} \sum_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}}.
\end{aligned}$$

No caso de um gás de elétrons, a aproximação RPA é válida para elétrons sujeitos a interações fracas. No caso de polímeros, esta situação corresponde a polímeros condensados, onde, segundo o Teorema de Flory [12], os polímeros comportam-se como cadeias ideais. Neste caso, as interações tendem a se cancelar e, portanto, o potencial efetivo pode ser tratado perturbativamente. A aproximação RPA mostra resultados satisfatórios também quando comparados com resultados experimentais de espalhamento de raios X e nêutrons em soluções concentradas de polímeros [12, 52].

3.2.2. Energia de Ginzburg-Landau e análise espinodal. Tanto a forma da equação (2.2.46) quanto os resultados da aproximação RPA sugerem que seja possível escrever um funcional de energia livre para polímeros na forma de um funcional de Ginzburg-Landau, isto é, na forma de um desenvolvimento em séries de potências do parâmetro de ordem. Este tipo de aproximação foi aplicada pela primeira vez no contexto de polímeros por L. Leibler [52], que obteve o diagrama de fases de copolímeros dibloco no regime de segregação fraca.

Nos copolímeros ou polímeros formados por blocos de diferentes composições químicas, existe uma oposição entre a repulsão entre os blocos, que favorece a separação macroscópica de fases, e a restrição física imposta pela conectividade, que frustra a separação macroscópica de fases. Isto dá origem à microsegregação de fases, entendida como a formação de microdomínios, ricos em cada um dos blocos do copolímero e dispostos de maneira periódica. Na figura 3.2.1 mostramos o exemplo do diagrama de fases para copolímeros dibloco. A curva de estabilidade da fase isotrópica é dada pelo valor de χN (que é proporcional ao inverso da temperatura) em função da fração de volume dos blocos. No regime de segregação fraca, a microseparação de fases dá origem a três possíveis fases dependendo da fração de volume: cúbica (C), hexagonal (H) e lamelar (L). Para se estudar a simetria desses domínios e as transições entre as diferentes estruturas possíveis é necessário ir além da aproximação RPA.

No caso de copolímeros condensados e blendas de polímeros, o parâmetro de ordem é o desvio das densidades locais dos monômeros em relação aos seus valores médios. Por exemplo, para copolímeros dibloco condensados A-B, os parâmetros de ordem são,

$$(3.2.11) \quad \delta \rho_{A,B}(\vec{x}) = \rho_{A,B}(\vec{x}) - \overline{\rho_{A,B}}.$$

Os operadores de variáveis coletivas são definidos de maneira similar à definição (3.1.4),

$$(3.2.12) \quad \hat{\rho}_A(\vec{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^{N_A} ds \delta \left[\vec{x} - \vec{R}_{\alpha}^A(s) \right],$$

$$(3.2.13) \quad \hat{\rho}_B(\vec{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^{N_B} ds \delta \left[\vec{x} - \vec{R}_{\alpha}^A(N_A) - \vec{R}_{\alpha}^B(s) \right].$$

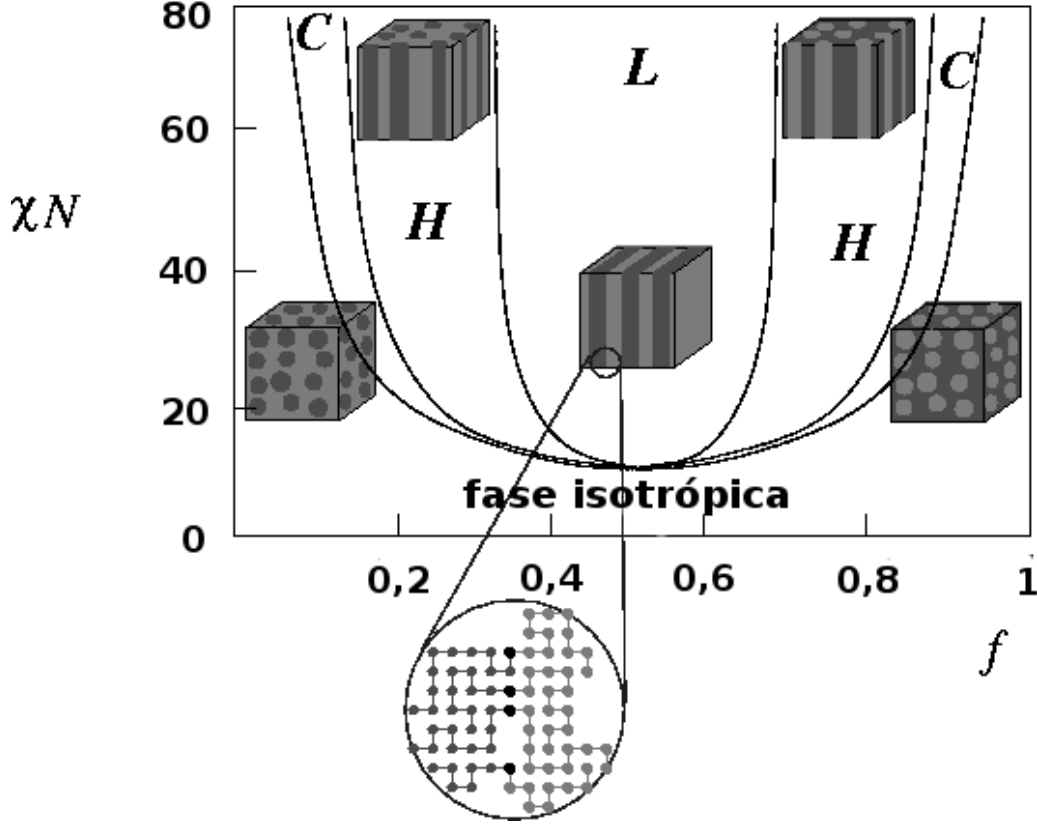


FIGURA 3.2.1. Diagrama de fases obtido por M. Matsen e M. Shick para copolímeros dibloco utilizando o método espectral, modificado da referência [53]. As fases são: C-cúbica, H-hexagonal, L-lamelar.

Aqui, $\vec{R}_\alpha^A(s)$ e $\vec{R}_\alpha^B(s)$ são as curvas que descrevem a conformação dos blocos A e B, respectivamente, e N_A e N_B são os números de monômeros em cada bloco.

No estado isotrópico, o perfil de densidade do polímero é tal que as densidades locais dos blocos A e B são muito próximas dos seus valores médios e, portanto, os parâmetros de ordem são praticamente nulos. No caso da formação de domínios, o valor dos parâmetros de ordem mudam conforme a variação local das densidades.

No espaço de Fourier esse desvio é dado por

$$(3.2.14) \quad \delta\rho_{\vec{q},A,B} = \rho_{\vec{q},A,B} - \delta(\vec{q}) \overline{\rho_{A,B}},$$

e, portanto, dentro das substituições decorrentes da natureza do problema, as deduções feitas na seção anterior continuam sendo válidas.

Os polímeros no estado condensado são praticamente incompressíveis [12], ou seja,

$$(3.2.15) \quad \rho_A(\vec{x}) + \rho_B(\vec{x}) = \text{cte.}$$

No espaço de Fourier, para $\vec{q} \neq 0$, esta condição é equivalente a

$$(3.2.16) \quad \delta\rho_{\vec{q},A} + \delta\rho_{\vec{q},B} = 0.$$

Neste caso, o coeficiente $\Gamma_{\vec{q}}^{(2)}$ do desenvolvimento (3.2.4) transforma-se numa matriz cujos elementos são as funções de correlação não interagentes entre os blocos do copolímero,

$$(3.2.17) \quad \Gamma_{\vec{q}}^{(2)} = \begin{pmatrix} \langle \delta \rho_{\vec{q},A} \delta \rho_{-\vec{q},A} \rangle_0 & \langle \delta \rho_{\vec{q},B} \delta \rho_{-\vec{q},A} \rangle_0 \\ \langle \delta \rho_{\vec{q},A} \delta \rho_{-\vec{q},B} \rangle_0 & \langle \delta \rho_{\vec{q},B} \delta \rho_{-\vec{q},B} \rangle_0 \end{pmatrix}.$$

Portanto, a energia livre na aproximação RPA é dada por,

$$(3.2.18) \quad F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \vec{\rho}_{\vec{q}} \cdot G(\vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{-\vec{q}}^t - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \vec{\rho}_{\vec{q}} \cdot \bar{\epsilon} \cdot \vec{\rho}_{-\vec{q}}^t.$$

Aqui, $G(\vec{q}) = \left(\Gamma_{\vec{q}}^{(2)} \right)^{-1}$ é a inversa da matriz (3.2.17), $\vec{\rho}_{\vec{q}} = (\delta \rho_{\vec{q},A}, \delta \rho_{\vec{q},B})$ e $\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{AA} & \epsilon_{AB} \\ \epsilon_{BA} & \epsilon_{BB} \end{pmatrix}$ é a matriz dos parâmetros de interação entre os blocos. Substituindo a condição (3.2.16) em (3.2.18) obtemos uma forma mais simplificada do funcional de energia livre,

$$(3.2.19) \quad F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \delta \rho_{\vec{q}} \cdot S_2^{-1}(\vec{q}) \cdot \delta \rho_{-\vec{q}},$$

onde $S_2^{-1}(\vec{q}) = G_{11}(\vec{q}) + G_{22}(\vec{q}) - G_{12}(\vec{q}) - G_{21}(\vec{q}) - 2\chi$ e $\chi = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}\epsilon_{AA} - \frac{1}{2}\epsilon_{BB}$.

A função $S_2(\vec{q})$ é a função de correlação das densidades $\langle \delta \rho_{\vec{q}} \delta \rho_{-\vec{q}} \rangle$. A grande diferença entre o caso dos copolímeros dibloco e uma mistura de dois tipos de blocos está na conectividade representada pelas correlações $G_{12}(\vec{q})$ e $G_{21}(\vec{q})$. Isto é uma consequência de que as definições dos campos (3.2.12) e (3.2.13) não são independentes. Experimentalmente, essas correlações das variações da densidade podem ser medidas utilizando espalhamento de raios X [12, 52].

Como demonstrado por L. Leibler [52], a função $S_2(\vec{q})$ tem um máximo global para um $|\vec{q}| = q^* \neq 0$ o que caracteriza uma estrutura com período $P = \frac{2\pi}{q^*}$. Em geral, P é da ordem do raio de giro dos copolímeros. Quando a temperatura é reduzida, χ aumenta e o valor de $S_2(q^*)$ aumenta até divergir (ver figura 3.2.2). A temperatura na qual isto acontece determina um limite de estabilidade da fase considerada em relação a flutuações correspondentes a esse vetor de onda q^* . A divergência de $S_2(q^*)$ determina a estabilidade da fase isotrópica em relação à formação de fases moduladas. Porém, para estudar a natureza da transição, isto é, se ela é de segunda ou primeira ordem, assim como a estrutura espacial e simetrias das microfases, é necessário calcular os próximos termos do desenvolvimento no parâmetro de ordem,

$$(3.2.20) \quad F = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \vec{\delta \rho}_{\vec{q}} \cdot S_2^{-1}(\vec{q}) \cdot \vec{\delta \rho}_{-\vec{q}} + \frac{1}{3!} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \vec{\delta \rho}_{\vec{q}_1} \cdot S_3^{-1}(\vec{q}) \vec{\delta \rho}_{\vec{q}_2} \vec{\delta \rho}_{-\vec{q}_1 - \vec{q}_2} + \dots$$

Os termos de ordem maior que dois são calculados utilizando o princípio de incompressibilidade a partir dos coeficientes do desenvolvimento (3.2.4) nos campos auxiliares. Por exemplo, para ordem 3 e 4 esses coeficientes são

$$(3.2.21) \quad \begin{aligned} S_3^{-1} = & -G_{ijk}^{(3)}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \left[\Gamma_{i1}^{(2)}(\vec{q}_1) - \Gamma_{i2}^{(2)}(\vec{q}_1) \right] \\ & \times [G_{j1}(\vec{q}_2) - G_{j2}(\vec{q}_2)] [G_{k1}(-\vec{q}_1 - \vec{q}_2) - G_{k2}(-\vec{q}_1 - \vec{q}_2)], \end{aligned}$$

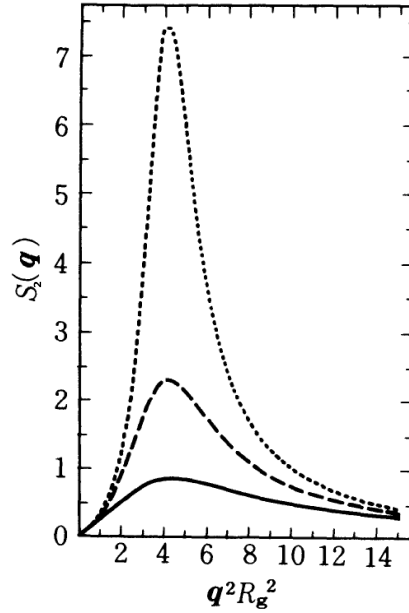


FIGURA 3.2.2. Fator de estrutura $S(\vec{q})$ em função do produto $q^2 R_g^2$, onde R_g é o raio de giro do polímero, para diferentes temperaturas, para copolímeros dibloco A-B condensados, $f = 0,5$. Os valores de χN para cada curva são (de cima para abaixo): 17,5, 16, 12,5. O fator de estrutura diverge para $\chi N = 18,2$ [52].

$$\begin{aligned}
 S_4^{-1} = & G_{ijkl}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3) \left[\Gamma_{i1}^{(2)}(\vec{q}_1) - \Gamma_{i2}^{(2)}(\vec{q}_1) \right] \\
 & \times [G_{j1}(\vec{q}_2) - G_{j2}(\vec{q}_2)] [G_{k1}(\vec{q}_3) - G_{k2}(\vec{q}_3)] \\
 (3.2.22) \quad & \times [G_{l1}(-\vec{q}_1 - \vec{q}_2 - \vec{q}_3) - G_{l2}(-\vec{q}_1 - \vec{q}_2 - \vec{q}_3)].
 \end{aligned}$$

Esses termos dependem apenas das funções de correlação não interagentes e da matriz $\Gamma^{(2)}(\vec{q})$ [52]. Portanto, para o estudo da instabilidade da fase isotrópica ou análise espinodal¹ é suficiente considerarmos apenas a aproximação RPA.

Como explicamos na sub-seção (2.2.3), o parâmetro de Flory-Huggins χ é proporcional ao inverso da temperatura. Portanto, a sua variação em função dos parâmetros microscópicos do sistema, por exemplo as frações de volume dos blocos nos copolímeros, define um diagrama de fases. No caso da aproximação RPA, as curvas ou superfícies $\chi N(f_i)$ representam apenas a estabilidade das fases em relação a flutuações dos parâmetros de ordem.

3.3. Solução da equação de difusão

A suposição fundamental para obter o funcional de energia livre tipo Ginzburg-Landau de Leibler para copolímeros é que o parâmetro de ordem $\delta\rho_{\vec{q}}$ é pequeno. Este método permite estudar a microsegregação de fases apenas perto da transição ordem-desordem. Neste regime, chamado de

¹A palavra espinodal vem do latim *spina*, que significa espinha[54]. Este nome faz alusão à forma da curva do potencial químico em função da pressão para um gás descrito pela equação de estado de van der Waals. Esta curva apresenta cúspides nos pontos que correspondem a mínimos ou máximos das isotermas de pressão em função de volume e que, por sua vez, correspondem também aos pontos de inflexão da energia livre de Helmholtz [55, 54].

segregação fraca, os perfis de densidade variam suavemente na escala do comprimento do período da micro-estrutura. Para estudar estruturas que apresentam domínios bem definidos através de interfaces abruptas (segregação forte) é necessário aplicar outro tipo de aproximações.

Neste contexto, destacam-se o cálculo auto-consistente da equação (3.1.13) e da equação de difusão (2.2.13) equivalente à integral de trajetória (ver equação (2.2.7)). Estes métodos podem ser desenvolvidos tanto no espaço real quanto no espaço de Fourier e são válidos num amplo intervalo de temperaturas, que inclui tanto segregação forte quanto segregação fraca [56].

O esquema auto-consistente consiste em designar uma forma inicial ao campo auxiliar para resolver a equação diferencial. No caso dos polímeros condensados interagentes, a equação diferencial que corresponde à função de partição (3.1.9) é

$$(3.3.1) \quad \frac{\partial Q(\vec{R}, N)}{\partial N} = \frac{b^2}{6} \vec{\nabla}^2 Q(\vec{R}, N) - \beta h(\vec{R}) Q(\vec{R}, N),$$

onde o campo $h(\vec{R})$ corresponde ao campo auxiliar $h(\vec{x})$ definido previamente.

A função $Q(\vec{R}, N)$ é uma distribuição de probabilidades para uma cadeia de N monômeros cujo ponto inicial está na origem e o final é dado pelo vetor \vec{R} . Podemos escrever uma densidade de probabilidades para os microestados da cadeia, $Q(\vec{R}_i, \vec{R}_f; s_i, s_f)$, que é a densidade de probabilidades para o segmento das cadeias com pontos iniciais e finais $\vec{R}_i(s_i)$ e $\vec{R}_f(s_f)$, respectivamente. Desta maneira, podemos escrever a densidade de monômeros no ponto $\vec{R}(N)$ como o produto das probabilidades das cadeias que iniciam em \vec{R}_0 e terminam em \vec{R} e a probabilidade das cadeias que iniciam em \vec{R} e terminam em \vec{R}_N , integrando sobre os pontos iniciais e finais,

$$(3.3.2) \quad \rho(\vec{R}) \propto \int d^3 \vec{R}_0 \int d^3 \vec{R}_N Q(\vec{R}_0, \vec{R}; i, 0) Q(\vec{R}, \vec{R}_N; i, N).$$

O campo auxiliar é calculado utilizando a condição de ponto de sela,

$$(3.3.3) \quad \begin{aligned} \rho(\vec{x}) &\equiv -i \frac{\partial \ln Q[h(\vec{x})]}{\partial h_i^*(\vec{x})} \\ &= \langle \hat{\rho}(\vec{x}) \rangle_0, \end{aligned}$$

e comparado com a forma inicial proposta. Este esquema é repetido até obter uma solução convergente entre as formas usadas para os campos auxiliares na solução da equação diferencial e as formas obtidas da condição de ponto de sela.

Originalmente esta teoria de campos auto-consistente para polímeros foi desenvolvida no espaço real por E. Helfand [57, 58]. Aplicada a copolímeros dibloco A-B e tribloco A-B-A é possível prever estruturas lamelares, hexagonais e cúbicas [59]. Posteriormente M. Matsen e M. Shick [53] desenvolveram o chamado método espectral no espaço de Fourier que permite calcular a estabilidade de estruturas mais complexas como giróides. A figura (3.2.1) mostra o diagrama de fases obtido por Matsen e Shick para copolímeros dibloco A-B.

Os métodos propostos por Helfand e Matsen e Shick têm a desvantagem de que deve-se supor previamente uma determinada simetria para as fases estudadas. Isto é, o diagrama de fases é construído por comparação da energia livre das diferentes fases propostas para o sistema em estudo.

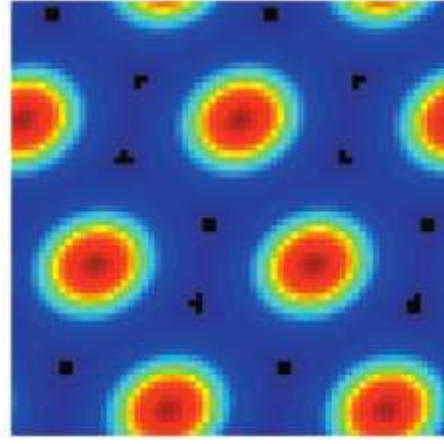


FIGURA 3.3.1. Estrutura hexagonal do perfil de densidade para um condensado de copolímeros dibloco A-B. Simulação em 2D para $\chi N = 15,2$ e $f_A = 0,3$ [43].

Recentemente G. Fredrickson e colaboradores [43] propuseram um método auto-consistente no espaço real baseado na atribuição de uma dependência temporal fictícia para os campos auxiliares. O estado estacionário dessa dinâmica, atribuída aos campos, coincide com as equações de ponto de sela. Desta maneira, é possível obter os perfis de densidade sem precisar fazer suposições prévias sobre as simetrias das fases. O perfil de densidade para os copolímeros dibloco A-B condensados, obtido da maneira descrita acima, é mostrado na figura 3.3.1.

3.3.1. Aproximações assintóticas. Mesmo com os avanços dos últimos anos em técnicas numéricas e recursos computacionais, os métodos auto-consistentes continuam apresentando limitações quanto ao tamanho dos sistemas que podem ser simulados e ao tempo de cálculo [43, 60].

Outro tipo de aproximação que pode ser utilizada para estudar a microsegregação de fases em copolímeros condensados e blendas de polímeros consiste em aproximar o funcional de energia livre utilizando as suas formas assintóticas.

Como mencionamos anteriormente, o funcional de energia livre para copolímeros dibloco tem um mínimo global (a função $S_2(\vec{q})$ tem um máximo). Isto é um reflexo da frustração da macroseparação de fases por causa da conectividade. No limite das interações de longo alcance ($q \rightarrow 0$), a densidade da energia livre tem a forma assintótica,

$$(3.3.4) \quad f_{\vec{q}}^{(2)} \propto \frac{1}{q^2}, \quad \text{para } q \rightarrow 0,$$

onde $F_2 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} f_{\vec{q}}^{(2)}$ (comparar com equação (3.2.19)). No outro limite, para as interações de curto alcance ($q \rightarrow \infty$), a forma da energia livre é²,

$$(3.3.5) \quad f_{\vec{q}}^{(2)} \propto q^2, \quad \text{para } q \rightarrow \infty.$$

A oposição entre essas duas tendências é a responsável pela existência de um mínimo da energia livre para um $q^* \neq 0$ (ver figura 3.3.2).

²No espaço real este termo corresponde a um gradiente quadrado.

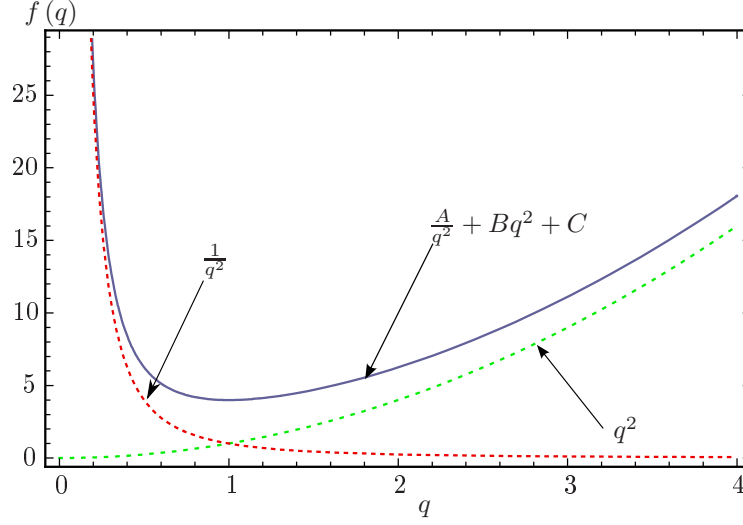


FIGURA 3.3.2. Comportamento assintótico da energia livre em função do vetor de onda q para copolímeros. Para $q \rightarrow 0$, $f(q) \sim \frac{1}{q^2}$, e para $q \rightarrow \infty$, $f(q) \sim q^2$. A oposição entre esses comportamentos tem como consequência a existência de um mínimo global em $q \neq 0$.

T. Otha e K. Kawasaki [61] exploraram esse comportamento para escrever o funcional de energia livre para copolímeros dibloco como a soma de duas contribuições,

$$(3.3.6) \quad F_{OK} = F_L + F_C.$$

A primeira contribuição, F_L , vem da energia conformacional calculada a partir da aproximação RPA no seu limite assintótico $q \rightarrow 0$, equação (3.3.4). A contribuição das interações de curto alcance, F_C , é escrita como uma energia de Cahn-Hillard,

$$(3.3.7) \quad F_C = \int d\vec{x} \left[\frac{B}{2} |\nabla \rho(\vec{x})|^2 + f(\rho(\vec{x})) \right],$$

onde B é uma constante e $f(\rho(\vec{x}))$ é uma função que possui dois mínimos. Embora este método tenha sido estendido para copolímeros tribloco e blendas por diversos autores, a sua generalização para qualquer tipo de copolímeros e as suas blendas é devida a T. Uneyama e M. Doi [60]. A partir do desenvolvimento assintótico da energia livre na aproximação RPA, escreve-se um funcional de energia livre para pequenas variações da densidade,

$$(3.3.8) \quad \delta^{(2)} F [\{\rho_{pi}(\vec{x})\}],$$

onde o índice p representa o tipo de polímero e o índice i o bloco. O funcional (3.3.8) é de segunda ordem nas variações da densidade e, quando integrado, proporciona uma energia livre para copolímeros e suas blendas, tanto no regime de segregação fraca quanto no de segregação forte. Para blendas de copolímeros, esse funcional de energia livre corresponde à energia de Gennes-Lifshitz, equação (2.2.47), enquanto que para copolímeros dibloco é equivalente à energia livre de Otha-Kawasaki [60].

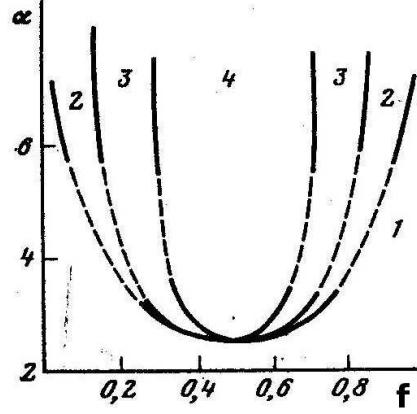


FIGURA 3.3.3. Diagrama de fases para copolímeros dibloco nos regimes de segregação fraca, intermediária e forte [62]. Neste diagrama, $\alpha = \chi N$ e f é a fração de volume de um dos blocos do copolímero. As fases observadas são: 1-isotrópica, 2-cúbica, 3-hexagonal, 4-lamelar.

3.3.1.1. *Analogia eletrostática.* A idéia dos comportamentos assintóticos da energia livre conformacional para polímeros foi também explorada por A. Semenov [62] para copolímeros dibloco e por A. Semenov e S. Vasilenko [63] para copolímeros dibloco bastão-mola, no regime de segregação forte.

Nas escalas menores que o tamanho típico do polímero, a entropia configuracional depende basicamente da concentração local dos monômeros. Portanto, neste caso a principal contribuição da energia livre vem do termo de de Gennes-Lifshitz,

$$(3.3.9) \quad F_{S-C} = \frac{b^2}{24} k_B T \int d\vec{x} \frac{(\nabla \rho(\vec{x}))^2}{\rho(\vec{x})}.$$

No caso contrário, onde a escala da variação da concentração dos monômeros é maior que o tamanho característico do polímero, a energia conformacional é calculada utilizando-se uma analogia com um campo eletrostático. Dentro da escala de tamanho do polímero, $\frac{N^{1/2}a}{6}$, o mesmo pode ser considerado como imerso num campo uniforme, que age sobre cada monômero da cadeia. Esse campo é o campo auto-consistente, mencionado anteriormente, que tende a deformar a conformação do polímero da sua conformação ideal e pode ser relacionado a uma “polarização”, ou a uma variação da densidade do polímero. Desta maneira, a energia conformacional é dada por [62, 63],

$$(3.3.10) \quad F_{elast} = \frac{k_B T}{2} \int d\vec{x} \frac{\vec{D}^2(\vec{x})}{\varepsilon(\vec{x})},$$

juntamente com as condições

$$(3.3.11) \quad \vec{D}(\vec{x}) = -\varepsilon(\vec{x}) \vec{\nabla} \psi(\vec{x}),$$

e

$$(3.3.12) \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{x}) = \rho(\vec{x}).$$

Fazendo-se uma analogia com a eletrostática, relacionamos o campo $\vec{D}(\vec{x})$ calculado a partir do campo auto-consistente $\psi(\vec{x})$, com um campo de deslocamento elétrico e a densidade $\rho(\vec{x})$

de monômeros com uma densidade de carga. Nas equações acima, $\varepsilon(\vec{x}) = \frac{2a^2 c(\vec{x})}{3}$, é análogo à permissividade em materiais dielétricos.

Esta aproximação assintótica, apesar de muito simples quando comparada com os outros métodos mencionados anteriormente, permite calcular facilmente a energia livre em sistemas como copolímeros condensados e blendas com uma margem de erro de 20% quando comparada com outros métodos [63]. Porém, para casos mais complexos, como os polímeros líquido-cristalinos, é necessário um tratamento mais rigoroso da energia livre conformacional.

Como mostramos na figura 3.3.3, as aproximações assintóticas são válidas no regime de segregação forte, $\chi N \gg 1$. Na região $\chi N \sim 2,62$, que corresponde ao regime de segregação fraca, os resultados da aproximação Ginzburg-Landau de Leibler são válidos. As temperaturas de transição calculadas utilizando as soluções auto-consistentes da equação de difusão são válidas para todas as regiões do diagrama de fases.

Instabilidades da fase isotrópica em PLCCCL

Nos copolímeros dibloco do tipo bastão-mola há uma competição entre a microsegregação de fases, própria de copolímeros, e o ordenamento orientacional dos mesógenos. Portanto, este tipo de polímero pode apresentar fases de densidade modulada, com ou sem orientação dos mesógenos. Por exemplo, na figura 4.0.1 mostramos o diagrama de fases dos copolímeros dibloco bastão-mola obtido por M. Reenders e G. ten Brinke [51]. A assimetria de flexibilidade dos blocos é refletida na assimetria das curvas do diagrama de fases (comparar com o diagrama de fases dos copolímeros dibloco, figura 3.2.1). Além das fases lamelar, hexagonal e cúbica, típicas dos copolímeros dibloco, há também fases nemáticas e esméticas, típicas do cristal líquido. Segundo as evidências experimentais expostas na introdução (ver descrição dos experimentos do Dr. Cho e colaboradores [29] na página 13), os PLCCCL podem ser obtidos da polimerização de copolímeros dibloco bastão-mola. Portanto, é esperado que os PLCCCL apresentem as mesmas fases que os copolímeros dibloco bastão-mola, mas modificadas pela polimerização.

Neste capítulo estudamos as instabilidades da fase isotrópica nos PLCCCL dentro da aproximação RPA. Como mencionado na introdução, nosso modelo leva em conta tanto as interações isotrópicas de Flory-Huggins quanto as interações anisotrópicas de Maier-Saupe. Desta maneira obtemos curvas de estabilidade da fase isotrópica em relação a flutuações de densidade e orientação.

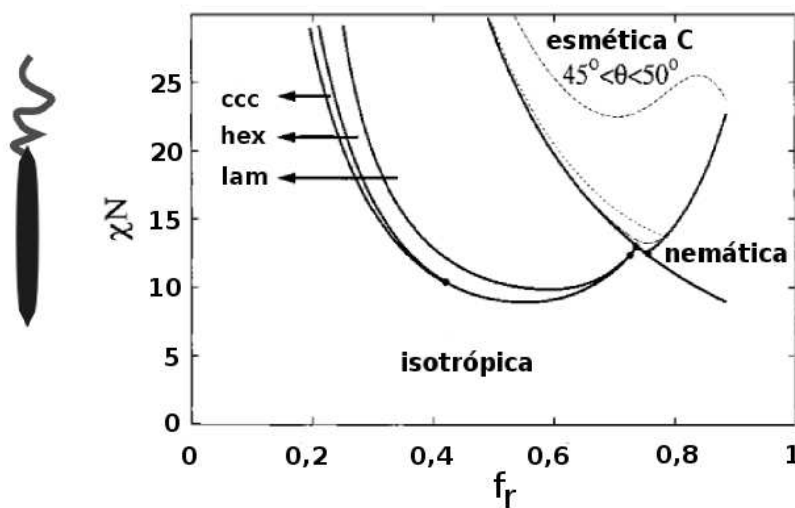


FIGURA 4.0.1. Microsegregação de fases em copolímeros dibloco bastão-mola calculado usando aproximação RPA[51]. Fases: isotrópica, nemática, esmética, lamelar (lam), hexagonal (hex) e cúbica de corpo centrado (ccc). Aqui, f_r representa a fração de volume da parte rígida, χ é o parâmetro de Flory-Huggins e N é o número total de monômeros no copolímero.

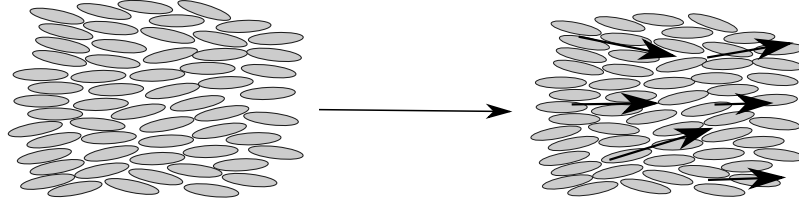


FIGURA 4.1.1. Passagem da descrição microscópica para a descrição utilizando campos de orientação. Neste caso a variável coletiva é a densidade de orientação em cada ponto do espaço.

4.1. Funcional de energia livre

Na seção 2.4.3 apresentamos o modelo microscópico que usamos para descrever o estado isotrópico dos PLCCL.

Para calcularmos o funcional de energia livre, definimos as variáveis coletivas para as frações de volume de monômeros pertencentes à cadeia principal, espaçador e bastão,

$$(4.1.1) \quad \hat{\phi}_b(\vec{x}) = v_0 \sum_{\alpha=1}^{n_p} \int_0^{n_b} d\tau \delta \left[\vec{x} - \vec{R}_\alpha(\tau) \right],$$

$$(4.1.2) \quad \hat{\phi}_s(\vec{x}) = v_0 \sum_{\alpha=1}^{n_p} \sum_{j=1}^{n_t} \int_0^{n_s} d\tau \delta \left[\vec{x} - \vec{R}_\alpha^{s,j}(\tau) - \vec{R}_\alpha \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) \delta t \right) \right],$$

$$(4.1.3) \quad \hat{\phi}_r(\vec{x}) = v_0 \sum_{\alpha=1}^{n_p} \sum_{j=1}^{n_t} \int_0^{n_r} d\tau \delta \left[\vec{x} - \hat{u}_\alpha^j \tau - \vec{R}_\alpha^{s,j}(n_s) - \vec{R}_\alpha \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) \delta t \right) \right].$$

Aqui, v_0 é o volume de cada segmento, n_p é o número total de PLCCL e j é o índice do grupo lateral ao longo da cadeia. As curvas $\vec{R}_\alpha(\tau)$ e $\vec{R}_\alpha^{s,j}(\tau)$ representam a conformação da cadeia principal e do espaçador do grupo lateral j , cujo ponto de junção à cadeia principal está em $\vec{R}_\alpha \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) \delta t \right)$. O vetor unitário \hat{u}_α^j define a orientação do bastão j , que está ligado ao espaçador no ponto $\vec{R}_\alpha^{s,j}(n_s) + \vec{R}_\alpha \left[\left(j - \frac{1}{2} \right) \delta t \right]$.

Os campos relativos às frações de volume das cadeias flexíveis, (4.1.1) e (4.1.2), podem ser descritos utilizando-se somente um campo,

$$(4.1.4) \quad \hat{\phi}_c(\vec{x}) = \hat{\phi}_b(\vec{x}) + \hat{\phi}_s(\vec{x}).$$

Devido à presença dos blocos rígidos, necessita-se também de uma variável coletiva de orientação (figura 4.1.1),

$$(4.1.5) \quad \begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^{\mu\nu}(\vec{x}) = & v_0 \sum_{\alpha=1}^{n_p} \sum_{j=1}^{n_t} \int_0^{n_r} d\tau \left(u_{\mu,\alpha}^j u_{\nu,\alpha}^j - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \right) \\ & \times \delta \left[\vec{x} - \hat{u}_\alpha^j \tau - \vec{R}_\alpha^{s,j}(n_s) - \vec{R}_\alpha \left[\left(j - \frac{1}{2} \right) \delta t \right] \right]. \end{aligned}$$

Utilizando os campos (4.1.1), (4.1.2), (4.1.3) e (4.1.5), pode-se escrever a Hamiltoniana de interação,

$$(4.1.6) \quad \beta H_I = \sum_{K \neq K' \in (b,s,r)} \int d\vec{x} \epsilon_{KK'} \hat{\phi}_K(\vec{x}) \hat{\phi}_{K'}(\vec{x}) - \frac{\omega}{2} \int d\vec{x} \sum_{\mu\nu} \hat{\mathbf{S}}^{\mu\nu}(\vec{x}) \hat{\mathbf{S}}^{\nu\mu}(\vec{x}),$$

onde os índices K e K' representam o tipo de monômero, ou seja, a cadeia principal, o espaçador e o bastão. Na equação acima, usamos a convenção de soma sobre índices repetidos. Os coeficientes $\epsilon_{KK'}$ e ω são os potenciais de interação. O primeiro termo da equação (4.1.6) representa as interações isotrópicas de Flory-Huggins, enquanto que o segundo termo é um potencial de Maier-Saupe, que favorece o alinhamento dos mesógenos.

Como no caso dos copolímeros dibloco, os parâmetros de ordem são os desvios das frações de volume em relação aos seus valores médios,

$$(4.1.7) \quad \delta\phi_K(\vec{x}) = \phi_K(\vec{x}) - f_K.$$

Escrevemos a função de partição em termos das variáveis coletivas da seguinte maneira,

$$(4.1.8) \quad \mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\delta\phi_c \int \mathcal{D}\delta\phi_r \int \mathcal{D}\mathbf{S} e^{-\beta H_I[\delta\phi_c, \delta\phi_r, \mathbf{S}]} \mathcal{Z}_0[\delta\phi_c, \delta\phi_r, \mathbf{S}]$$

onde \mathcal{Z}_0 é a função de partição de cadeias não interagentes, para as configurações onde $\phi_c = \hat{\phi}_c$, $\phi_r = \hat{\phi}_r$ e $\mathbf{S} = \hat{\mathbf{S}}$, dada por

$$(4.1.9) \quad \begin{aligned} \mathcal{Z}_0 &\propto \Pi_{\alpha=1}^{n_p} \Pi_{j=1}^{n_t} \int \mathcal{D}\vec{R}_\alpha \int \mathcal{D}\vec{R}_\alpha^{s,j} \int \mathcal{D}\hat{u}_\alpha^j \delta(\phi_c - \hat{\phi}_c) \\ &\times \delta(\phi_r - \hat{\phi}_r) \delta(\mathbf{S} - \hat{\mathbf{S}}) \delta(|\hat{u}_\alpha^j| - 1) \delta[\vec{R}_\alpha(j) - \vec{R}_\alpha^{s,j}(0)] e^{-\beta H_0[\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\alpha^{s,j}]} . \end{aligned}$$

A sua contribuição para a energia livre total do sistema é de caráter entrópico e é obtida utilizando a Hamiltoniana para cadeias Gaussianas ideais, H_0 ,

$$\beta H_0 = -\frac{3}{2Nb^2} \left[\int_0^N \mathcal{D}\tau \left(\frac{\partial \vec{R}_\alpha(\tau)}{\partial \tau} \right)^2 + \int_0^{n_s} \mathcal{D}\tau \left(\frac{\partial \vec{R}_\alpha^{s,j}(\tau)}{\partial \tau} \right)^2 \right].$$

Assim como fizemos no capítulo 3, escrevemos as deltas de Dirac na equação (4.1.9), utilizando campos auxiliares, h_c , h_r e $h_{\mathbf{S}}^{\mu\nu}$,

$$(4.1.10) \quad \begin{aligned} \mathcal{Z}_0[\phi_c, \phi_r, \mathbf{S}] &\propto \int \mathcal{D}h_c \int \mathcal{D}h_r \int \mathcal{D}\mathbf{h}_{\mathbf{S}} e^{-i \int d\vec{x} h_c(\vec{x}) \delta\phi_c(\vec{x})} e^{-i \int d\vec{x} h_r(\vec{x}) \delta\phi_r(\vec{x})} \\ &\times e^{-i \int d\vec{x} h_{\mathbf{S}}^{\mu\nu}(\vec{x}) S^{\mu\nu}(\vec{x})} \exp\{-F_1[h_r, h_c, \mathbf{h}_{\mathbf{S}}]\}, \end{aligned}$$

onde

$$(4.1.11) \quad \begin{aligned} \exp\{-F_1[h_r, h_c, \mathbf{h}_{\mathbf{S}}]\} &= \Pi_{\alpha=1}^{n_p} \Pi_{j=1}^{n_t} \int \mathcal{D}\vec{R}_\alpha \int \mathcal{D}\vec{R}_\alpha^{s,j} \int \mathcal{D}\hat{u}_\alpha^j \delta(|\hat{u}_\alpha^j| - 1) \\ &\times e^{-\beta H_0[\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\alpha^{s,j}]} e^{i \int d\vec{x} h_c(\vec{x}) \hat{\phi}_c(\vec{x})} \\ &\times e^{i \int d\vec{x} h_r(\vec{x}) \hat{\phi}_r(\vec{x})} e^{i \int d\vec{x} h_{\mathbf{S}}^{\mu\nu}(\vec{x}) \hat{S}^{\mu\nu}(\vec{x})} . \end{aligned}$$

Como explicamos na seção 3.1, aproximamos as integrais nos campos auxiliares da função de partição (4.1.10) utilizando o método de ponto de sela e fazemos um desenvolvimento até ordem quadrática nesses campos. Portanto, escrevemos a contribuição entrópica conformacional para a energia livre, $F_1[h_r, h_c, \mathbf{h}_S]$, como

$$(4.1.12) \quad F_1[h_r, h_c, \mathbf{h}_S] = [h_r(\vec{x}), h_c(\vec{x}), h_S^{\mu\nu}(\vec{x})] G^{(2)\mu\nu\rho\sigma}(\vec{x}) \begin{bmatrix} h_r(\vec{x}) \\ h_c(\vec{x}) \\ h_S^{\rho\sigma}(\vec{x}) \end{bmatrix},$$

onde $G^{(2)\mu\nu\rho\sigma}(\vec{x})$ é uma matriz que contém as funções de correlação não interagentes de dois operadores,

$$(4.1.13) \quad G^{\mu\nu\rho\sigma}(\vec{x}, \vec{x}') = \begin{pmatrix} G_{rr}(\vec{x}, \vec{x}') & G_{rc}(\vec{x}, \vec{x}') & G_{rS}^{\rho\sigma}(\vec{x}, \vec{x}') \\ G_{cr}(\vec{x}, \vec{x}') & G_{cc}(\vec{x}, \vec{x}') & G_{cS}^{\rho\sigma}(\vec{x}, \vec{x}') \\ G_{Sr}^{\mu\nu}(\vec{x}, \vec{x}') & G_{Sc}^{\mu\nu}(\vec{x}, \vec{x}') & G_{SS}^{\mu\nu\rho\sigma}(\vec{x}, \vec{x}') \end{pmatrix}.$$

Essas funções de correlação não interagentes são definidas como

$$G_{KK'}(\vec{x}, \vec{x}') \equiv \langle \hat{\phi}_K(\vec{x}) \hat{\phi}_{K'}(\vec{x}') \rangle_0$$

$$G_{KS}^{\mu\nu}(\vec{x}, \vec{x}') \equiv \langle \hat{\phi}_K(\vec{x}) \hat{S}^{\mu\nu}(\vec{x}') \rangle_0$$

para $K, K' = r, c$, e

$$G_{SS}^{\mu\nu, \rho\sigma}(\vec{x}, \vec{x}') \equiv \langle \hat{S}^{\mu\nu}(\vec{x}) \hat{S}^{\rho\sigma}(\vec{x}') \rangle_0.$$

Aqui, $\langle \dots \rangle_0$ representa a média associada à função de partição das cadeias Gaussianas não perturbadas (4.1.10) enquanto $\hat{\phi}_K(\vec{x})$ e $\hat{S}^{\mu\nu}(\vec{x})$ são definidos segundo as expressões (4.1.1), (4.1.2), (4.1.3), (4.1.4) e (4.1.5). O cálculo dessas funções de correlação pode ser encontrado no apêndice A.

Seguindo o procedimento explicado na subseção 3.2.1, calculamos a energia livre total do sistema utilizando a aproximação RPA. Neste ponto, supomos que o sistema é incompressível, ou seja, a condição

$$(4.1.14) \quad \delta\phi_c(\vec{x}) + \delta\phi_r(\vec{x}) = 0,$$

é satisfeita. No espaço de Fourier, para $q \neq 0$, esta condição é equivalente a

$$(4.1.15) \quad \delta\phi_{r, \vec{q}} = -\delta\phi_{c, \vec{q}} \equiv \delta\phi_{\vec{q}}.$$

Ao aplicarmos a condição (4.1.15) na Hamiltoniana (4.1.6), o termo da interação isotrópica é reescrito como

$$\chi \sum_{\vec{q}} \delta\phi_{\vec{q}} \delta\phi_{-\vec{q}},$$

onde $\chi = \epsilon_{cc} + \epsilon_{rr} - 2\epsilon_{cr}$ é a definição usual do parâmetro de Flory-Huggins [42].

Desta maneira, o funcional de energia livre para PLCCL na aproximação RPA é

$$(4.1.16) \quad \mathcal{F}[\phi_{\vec{q}}, \mathbf{S}_{\vec{q}}] = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \left[\begin{array}{c} \phi_{\vec{q}} \\ S_{\vec{q}}^{\mu\nu} \end{array} \right] \Gamma_{\vec{q}}^{(2)\mu\nu\rho\sigma} \left[\begin{array}{c} \phi_{\vec{q}} \\ S_{\vec{q}}^{\rho\sigma} \end{array} \right].$$

O vértice de segunda ordem $\Gamma_{\vec{q}}^{(2)\mu\nu\rho\sigma}$ é a soma da inversa da matriz $G_{\vec{q}}^{\mu\nu\rho\sigma}$, conforme as referências [51] e [64], e uma matriz diagonal que contém os termos de Flory-Huggins e Maier-Saupe:

$$(4.1.17) \quad \Gamma_{\vec{q}}^{(2)\mu\nu\rho\sigma} = \left[G_{\vec{q}}^{\mu\nu\rho\sigma} \right]^{-1} - \left(\begin{array}{cc} 2N\chi & 0 \\ 0 & \frac{2N\omega}{3} \end{array} \right).$$

Como um dos parâmetros de ordem é um tensor, o método exposto na seção (3.2) para calcular a entropia conformacional em copolímeros deve ser modificado. Neste caso, a transformada de Legendre entre os campos auxiliares e os parâmetros de ordem é definida mediante a relação [64],

$$(4.1.18) \quad \left[G_{\vec{q}}^{klmn} \right]^{-1} \cdot G_{\vec{q}}^{ijkl} = \mathcal{T}_{\vec{q}}^{ijlm},$$

onde

$$(4.1.19) \quad \mathcal{T}_{\vec{q}}^{ijlm} = \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl}) \end{array} \right).$$

Conforme abordagem feita na referência [51] para o caso dos copolímeros dibloco bastão-mola, consideramos o caso de um ordenamento nemático paralelo ao vetor de onda \vec{q} :

$$(4.1.20) \quad S^{\mu\nu}(\vec{q}) = S(\vec{q}) \left(\frac{q^\mu q^\nu}{q^2} - \frac{\delta^{\mu\nu}}{3} \right).$$

Os zeros do determinante de $\Gamma_{\vec{q}}^{(2)\mu\nu\rho\sigma}$ definem uma expressão para χ como função do vetor de onda q , os parâmetros estruturais n_r , n_s , n_t , δt e a relação entre as interações de Maier-Saupe e Flory-Huggins :

$$(4.1.21) \quad \det \left[\Gamma_{\vec{q}}^{(2)\mu\nu\rho\sigma} \right] = 0 \rightarrow \chi \left(q, n_r, n_s, n_t, \delta t, \frac{\omega}{\chi} \right).$$

Para n_r , n_s , n_t , δt e $\frac{\omega}{\chi}$ fixos, a curva de estabilidade espinodal é determinada pela minimização de χ em função de q . Essa minimização foi calculada utilizando um programa escrito na linguagem Mathematica. Como discutido na referência [64], o valor de q^* que minimiza a equação (4.1.21) é zero e a fase isotrópica é instável em relação à formação da fase nemática. Já no caso no qual $q^* \neq 0$, a fase isotrópica é instável em relação a modulações da fração de volume, o que resulta numa microseparação de fases. Levando em conta esses aspectos, é possível construir um diagrama de fases que descreve as transições de um estado isotrópico para um estado ordenado em função dos parâmetros estruturais do modelo. Denotamos como IN a curva de estabilidade obtida segundo o critério $q^* = 0$ e como IM a curva calculada segundo a condição $q^* \neq 0$ (ver figura 4.1.2). A superposição de ambas regiões de instabilidade sugere a formação de fases esméticas. Este caso será estudado com maior detalhe separadamente nesta tese.

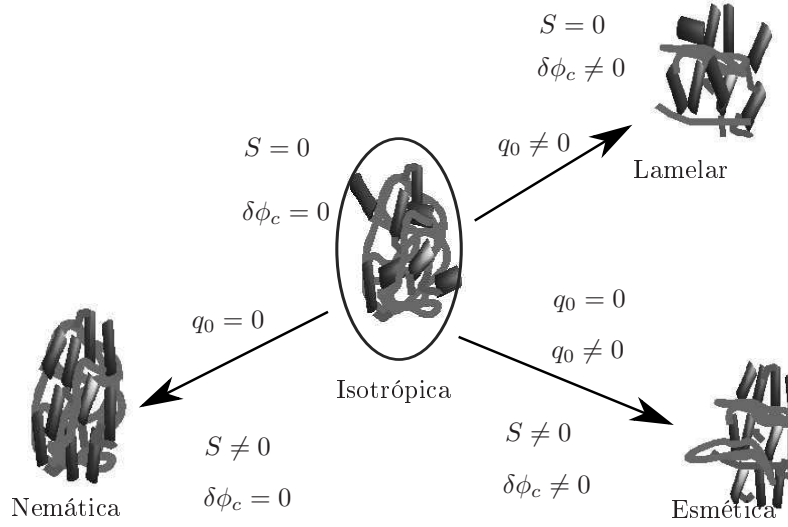


FIGURA 4.1.2. Análise espinodal das instabilidades da fase isotrópica em relação a flutuações da densidade ($\delta\phi_c \neq 0$) e da orientação ($S \neq 0$). A coincidência de ambas condições sugere a formação da fases esméticas. Este tópico será estudado separadamente usando aproximações mais adequadas para tal fim.

4.2. Efeito da polimerização

Quando comparados com o caso do copolímero bastão-mola, nos PLCCL há correlações adicionais entre os mesógenos e os espaçadores ligados à mesma cadeia principal. Por exemplo, a transformada de Fourier da função de correlação não interagente das frações de volume dos bastões no PLCCL é dada por

$$(4.2.1) \quad G_{rr}(q) = f_r^2 \left[\frac{1}{n_t} K_{rr}(n_r b q) + e^{-2q^2 R_s^2} F_r(n_r b q)^2 \left(D_{n_t}(q R_b) - \frac{1}{n_t} \right) \right]$$

onde

$$K_{rr}(x) = \frac{2}{x^2} [\cos(x) - 1 + x \text{Si}(x)],$$

é a função de auto-correlação bastão-bastão do condensado de copolímeros bastão-mola estudado na referência [51],

$$F_r(x) = \frac{\text{Si}(x)}{x},$$

é o fator de estrutura de um bastão de comprimento $b n_r$ e

$$D_n(x) = \frac{1}{2n^2} \frac{e^{-x^2} + \text{sh}\left(\frac{x^2}{n}\right) n - 1}{\text{sh}^2\left(\frac{x^2}{2n}\right)},$$

é a função de Debye da cadeia principal na versão discreta, e

$$\text{Si}(x) = \int_0^x dx' \frac{\sin(x')}{x'}.$$

Neste caso, não podemos considerar o limite contínuo ($n_t \rightarrow \infty$), como usualmente é feito, porque os grupos laterais e a separação entre eles foi considerada de forma discreta. Ao considerarmos o limite contínuo estaríamos perdendo informação nestas escalas de comprimento. Aqui estamos utilizando

as definições dos raios de giro do espaçador e da cadeia principal respectivamente, $R_s = \sqrt{\frac{n_s b^2}{6}}$ e $R_b = \sqrt{\frac{n_b b^2}{6}}$. No limite $n_t = 1$ e $\delta t \rightarrow 0$ a função de correlação (4.2.1) coincide com a função de correlação bastão-bastão da referência [51]. No limite oposto, $n_t \gg 1$, que é o caso do PLCCL, a função de correlação bastão-bastão é dominada pelas correlações inter-bastões, dentro do mesmo polímero, e é influenciada pelas correlações associadas ao espaçador e à cadeia principal. Essa contribuição é a origem das propriedades físicas dos PLCCL, especialmente no que diz respeito à forte dependência do comportamento crítico em função dos parâmetros estruturais observados experimentalmente [19, 65].

Na figura 4.2.1, estão representadas as curvas de estabilidade para o caso onde $\delta t = 1$ e $n_t = 1$ para um copolímero bastão-mola. As regiões de instabilidade estão de acordo com os diagramas de fases calculados por M. Reenders e G. ten Brinke [51] e por R. Holyst e M. Shick [50]. A região embaixo das curvas corresponde à fase isotrópica e por este motivo é representada pela letra I no diagrama. Acima da curva IN, a fase isotrópica é instável em relação à formação da fase nemática (região N), enquanto que na região acima da curva IM a fase isotrópica é instável em relação à formação de fases com densidade modulada e sem orientação (M). A superposição das regiões N e M aparece como E no gráfico, pois a presença de ambas instabilidades sugere a formação de fases esméticas. Porém, a transição para esse tipo de fases, que em geral acontece a temperaturas menores que a transição para fases nemáticas ou modulares, será estudada separadamente neste trabalho. Quando a interação de Maier-Saupe é da ordem da interação de Flory-Huggins, i.e. $\frac{\omega}{\chi} \approx 1$, o diagrama de fases evidencia a possibilidade de se observar fases de densidade modulada, sem orientação preferencial dos mesógenos, antes da transição para uma fase esmética, como nas figura 4.2.1.

A figura 4.2.1 ilustra também o efeito do grau de polimerização sobre essas curvas de estabilidade.

A curva IN é dada por

$$(4.2.2) \quad \omega = \frac{15}{2f_r^2 \left(\frac{N}{n_t} \right)},$$

e portanto não depende do grau de polimerização do PLCCL, mas sim da quantidade $n_m = \frac{N}{n_t}$, i.e, depende do número total de monômeros em cada copolímero bastão-mola e do número de separação entre grupos laterais, δt (ver figura 2.4.4). Essa dependência foi também observada nos copolímeros dibloco bastão-mola, estudados na referência [51]. Isso é uma consequência do modelo aproximado que utilizamos, no qual os mesógenos interagem diretamente entre si, de forma anisotrópica, somente mediante a interação de Maier-Saupe e a cadeia principal apenas contribui para o aumento de entropia de forma aditiva na escala da microsegregação. A instabilidade isotrópica nemática acontece em $q = 0$. Portanto, nessa condição, o acoplamento entre mesógenos ao longo do PLCCL não é influenciado nem pela cadeia principal nem pelo espaçador.

As curvas de estabilidade IM são deslocadas para temperaturas mais altas quando o grau de polimerização aumenta, como mostrado na figura 4.2.1. Segundo o trabalho de H. Finkelmann e G. Rehage [30], esse comportamento está bem documentado experimentalmente e pode ser entendido em termos da restrição dos graus de liberdade translacionais e rotacionais dos mesógenos, devido à ligação com a cadeia principal. Para $n_t \geq 10$, o comprimento da cadeia é tal que não existe mais

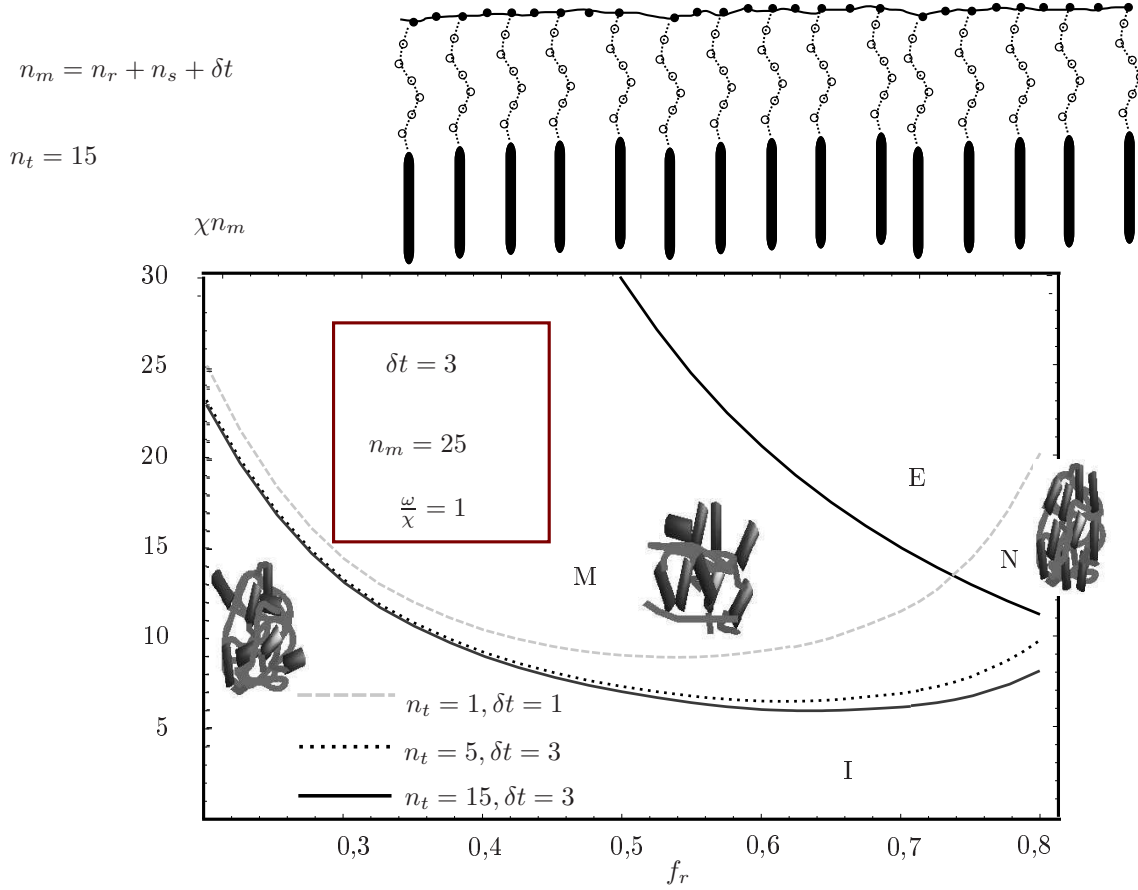


FIGURA 4.2.1. Curvas de estabilidade para diferentes valores do grau de polimerização para o caso $\frac{\omega}{\chi} = 1$. As regiões de instabilidade da fase isotrópica são: N (flutuações na orientação) e M (em relação a modulação de densidade). A superposição de ambas regiões, E, sugere a formação de fases esmécticas, que será estudada neste trabalho separadamente. A curva de estabilidade IN não muda em função desses parâmetros, enquanto que a curva IM é deslocada para temperaturas mais altas quando o grau de polimerização aumenta. O caso $n_t = 1$ e $\delta t = 1$, curva IM tracejada, corresponde ao copolímero de dibloco bastão-mola. A curva IM pontilhada corresponde a $\delta t = 3$, $n_t = 15$ enquanto que a curva IM sólida corresponde aos valores $\delta t = 3$ e $n_t = 15$.

correlação entre o primeiro monômero e o último. Portanto, após esse limite, a curva de estabilidade IM é fracamente afetada pelo aumento do grau de polimerização n_t .

Se $\frac{\omega}{\chi}$ é tal que não há um ponto em comum entre as duas curvas, como mostrado na figura 4.2.2, não existe formação de fases moduladas sem orientação, para nenhum valor da fração de volume. Isto pode ser entendido em termos da força relativa das interações. Quando a interação de Maier-Saupe é mais forte que a interação de Flory-Huggins, o ordenamento nemático acontece antes da modulação da densidade.

A curva de estabilidade IM é também influenciada pela relação $\frac{\omega}{\chi}$, especialmente na região de alta fração de volume dos bastões, como pode ser verificado a partir da comparação das figuras 4.2.1 e 4.2.2. Porém, essa dependência, que tem origem na competição entre a entropia da cadeia

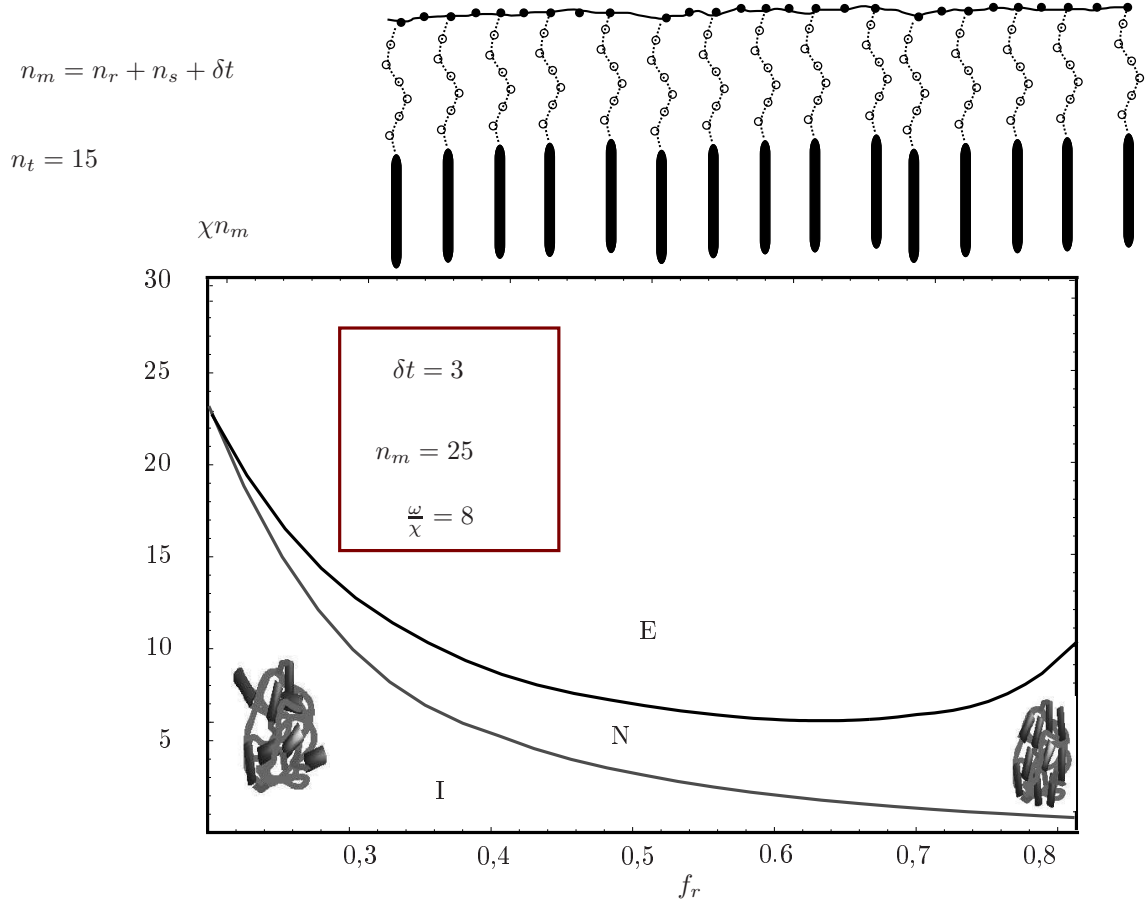


FIGURA 4.2.2. Curvas de estabilidade para $\delta t = 3$, $n_t = 15$ e $\frac{w}{\chi} = 8$. A mudança na relação entre os parâmetros de interação $\frac{w}{\chi}$ afeta principalmente a curva de estabilidade IN. Neste exemplo, o ordenamento nemático acontece antes (temperaturas mais altas) da modulação de densidade.

principal e a orientação dos mesógenos, é relativamente fraca e tende a diminuir com o aumento do grau de polimerização.

Experimentalmente essa microsegregação de fases em função da temperatura e do grau de polimerização foi observada por B. Ostrovskii e colaboradores [66] no estudo das transições de fase em poliacrilatos. A figura 4.2.3 mostra o diagrama de fases obtido utilizando espalhamento de raios X a baixo ângulo e calorimetria diferencial de varredura. Em altas temperaturas observa-se uma fase isotrópica que, para baixos graus de polimerização, transforma-se em uma fase nemática ao diminuir a temperatura. Para graus de polimerização maiores, a transição se dá para uma fase esmética interdigitada (A_d). A temperaturas ainda menores, há uma fase nemática reentrante (RN) seguida de uma fase na qual os grupos laterais formam estruturas 2D arranjadas numa rede oblíqua (\tilde{C}).

Usando a relação entre a temperatura e o parâmetro de Flory-Huggins, equação (2.2.32), podemos comparar qualitativamente nossos resultados com os resultados obtidos por B. Ostrovskii e colaboradores, como mostrado na figura 4.2.3. As curvas IM e IN obtidas segundo o nosso modelo descrevem adequadamente a transição isotrópica-nemática, cuja temperatura de transição

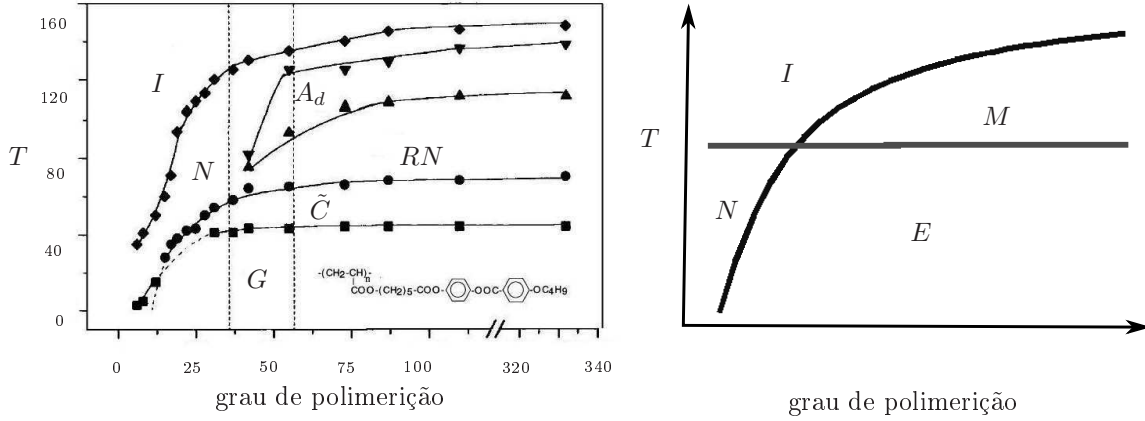


FIGURA 4.2.3. Comparação qualitativa das temperaturas de transição obtidas experimentalmente e as obtidas usando o modelo proposto. Do lado esquerdo, mostramos as medições feitas por Ostrovskii e colaboradores [66] para o poli-acrilato mostrado na figura. Os diamantes, triângulos, círculos e quadrados, representam as temperaturas de instabilidade das diferentes fases em relação à formação de outras fases. As fases observadas foram: nemática (N), esmética A interdigitada (A_d), nemática reentrante (RN), oblíqua (\tilde{C}) e vítrea (G). Do lado direito mostramos, qualitativamente, a forma das curvas de estabilidade em função do grau de polimerização obtidas segundo o modelo proposto.

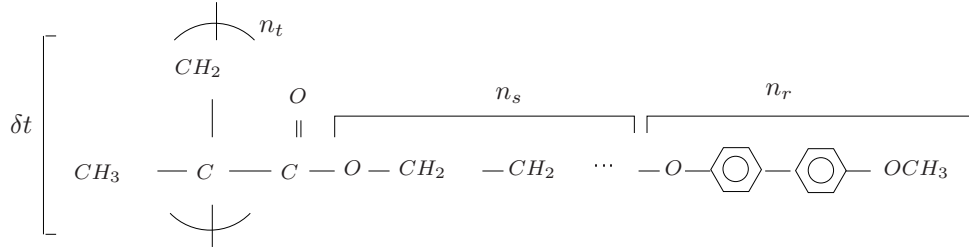


FIGURA 4.2.4. Poliacrilato usado como exemplo para calcular a temperatura de transição isotrópica-nemática [49].

nemática-esmética pode ser ajustada utilizando a relação entre os parâmetros de interação $\frac{\omega}{\chi}$. Por exemplo, no apêndice B calculamos o parâmetro de Flory-Huggins em função da temperatura para o poliacrilato mostrado na figura 4.2.4. Os valores dos parâmetros estruturais para este caso foram estimados como $n_s = 2$, $n_t = 30$, $\delta t = 2$ e $n_r = 9$. Esse PLCCL tem uma transição isotrópica nemática a $T_{IN}^{exp} = 425K$ [30]. Usando a relação (2.2.32) com $\frac{\omega}{\chi} = 4,26$ e $B = -0,05$ e a constante A calculada no apêndice B, obtivemos uma temperatura de transição de $T_{IN}^{teo} = 430K$ para esse poliacrilato. Devido às aproximações feitas no modelo e ao fato de que temos dois parâmetros ajustáveis (B e $\frac{\omega}{\chi}$), devemos ser cautelosos na interpretação deste resultado. Esta concordância deve ser interpretada como um indício de que a fenomenologia do problema foi capturada no modelo que propusemos.

Voltando ao diagrama de fases da figura 4.2.3, na região que corresponderia à formação das microfases sem orientação, experimentalmente se observa uma fase esmética A_d . As outras fases observadas, nemática reentrante e rede oblíqua, não são previstas pelo nosso modelo. Isto se deve,

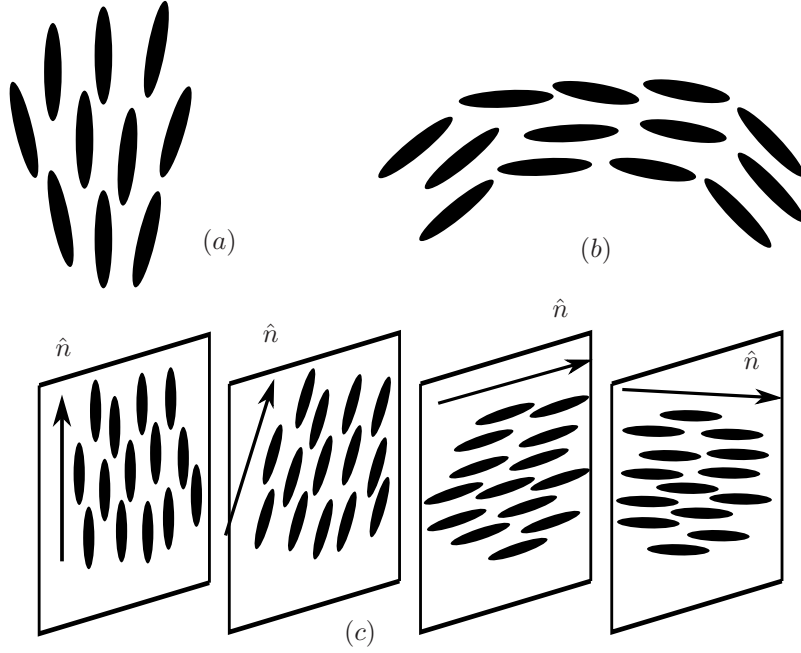


FIGURA 4.3.1. Distorções nemáticas (a) divergência ou afunilamento; (b) flexão e (c) torção..

em parte, pelo fato de que a aproximação RPA somente permite estudar as transições de fase no regime de segregação fraca, como explicado na subseção 3.2.1.

4.3. Correlações de orientação e densidade nos PLCCL

Como explicado na revisão sobre cristais líquidos escrita por M. Stephen e J.Straley [44], os termos do gradiente de S da energia livre (4.1.16) estão relacionados às constantes elásticas de Frank.

A expressão usual para a energia elástica de Frank em termos do vetor diretor \hat{n} é

$$(4.3.1) \quad F_{elastic} = \frac{1}{2}K_1 \left(\vec{\nabla} \cdot \hat{n} \right)^2 + \frac{1}{2}K_2 \left(\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n} \right)^2 + \frac{1}{2}K_3 \left(\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n} \right)^2.$$

As constantes K_i correspondem às diferentes distorções em cristais líquidos, divergência ou afunilamento, torção e flexão, representados respectivamente na figura (4.3.1). Em geral, a constante K_3 (flexão) é muito maior que as outras duas que são da mesma ordem de magnitude. Na maioria dos casos, a equação (4.3.1) é muito complexa para ser de uso prático. Portanto, é útil considerarmos todas as constantes como se fossem iguais. Neste caso, a energia elástica pode ser escrita como

$$(4.3.2) \quad F_{elastic} \approx \frac{1}{2}K \partial_i n_j \partial_j n_i,$$

onde adotamos a convenção de soma sobre índices repetidos.

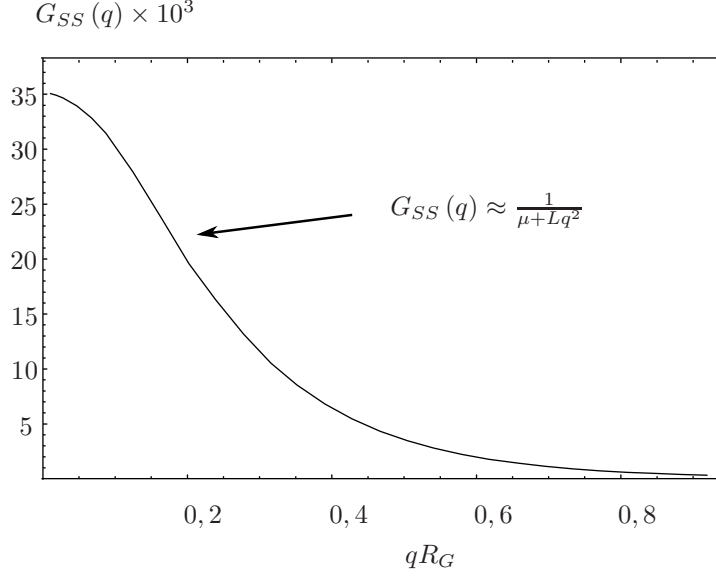


FIGURA 4.3.2. Função de correlação para o tensor nemático calculada para $\delta t = 3$, $n_s = 7$, $n_r = 10$, $n_t = 30$, $\frac{\omega}{\chi} = 4$ e $T = 1,1T_{crit}$.

A aproximação (4.3.2) não é quantitativamente correta. Porém, ela serve para termos uma idéia qualitativa sobre a energia associada às distorções nos cristais líquidos nemáticos [4].

Na figura 4.3.2 mostramos a função de correlação para o tensor nemático calculado perto da temperatura de transição isotrópica-nemática. Perto da temperatura de transição essa função tem a forma

$$(4.3.3) \quad G_{SS}(q) \approx \frac{1}{\mu + Lq^2}.$$

A inversa de $G_{SS}(q)$ corresponde ao desenvolvimento em séries de potências do vetor de onda do termo da energia livre proporcional ao quadrado do tensor nemático. O coeficiente μ carrega a dependência no acoplamento com as interações de Maier-Saupe. Quando $\mu = 0$, a função de correlação diverge para $q = 0$, portanto μ é definido pela curva IN da equação (4.2.2),

$$(4.3.4) \quad \mu = \frac{5}{f_r^2} - \frac{2\omega}{3} \frac{N}{n_t}.$$

O coeficiente L pode ser obtido do coeficiente quadrático em S na equação (4.1.16),

$$(4.3.5) \quad L = \frac{n_t \left[n_r^2 (137 + 28n_t) (n_s + \delta t)^2 + 220n_s (n_s^2 + 3n_s\delta t + 3\delta t^2) \right]}{7 \left[3n_r^2 (n_s + \delta t)^2 + 4n_s (n_s^2 + 3n_s\delta t + 3\delta t^2) \right]}.$$

Este coeficiente depende somente dos parâmetros n_r , n_s , δt , e n_t . A partir da forma da expressão (4.3.3), podemos interpretar a quantidade $\xi_n^2 = \frac{L}{\mu}$ como um comprimento de correlação da fase nemática. Além disso, como o coeficiente L corresponde ao termo do gradiente em S , podemos associá-lo à constante elástica K , desde que consideremos esta elasticidade como puramente entrópica, como foi feito na referência [67]. Assim, estudando o comportamento da constante elástica

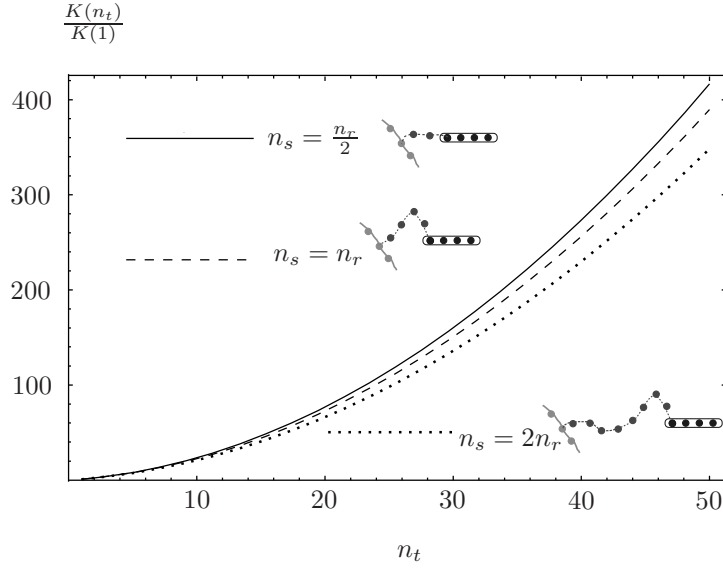


FIGURA 4.3.3. Constante elástica K (normalizada) em função do grau de polimerização para vários tamanhos do espaçador (n_s) nas temperaturas $T = 1, 1T_{crit}$ para $f_r = 0, 4$, $\delta t = 3$, $\frac{\omega}{\chi} = 4$. Modificado da referência [49]. Quanto maior o espaçador, menor o acoplamento entre os mesógenos e a cadeia principal.

K , extraída da função de correlação G_{SS} , podemos obter informação sobre como o grau de polimerização e o comprimento do espaçador afetam o ordenamento nemático.

Na figura 4.3.3 mostramos o coeficiente K em função do grau de polimerização para vários valores de n_s numa região próxima da transição isotrópica-nemática. Claramente, as correlações adicionais introduzidas pela polimerização aumentam o valor de K . Portanto o custo energético das distorções nemáticas aumenta à medida que se aumenta o grau de polimerização. Isto se reflete no aumento do comprimento de correlação da fase nemática. Da equação (4.3.5) vemos que K tem um comportamento assintótico que é proporcional a n_t^2 . Portanto, o comprimento de correlação da fase nemática é $\xi_n \sim n_t$ para $n_t \gg 1$, revelando novamente o papel do espaçador e da cadeia principal. Enquanto nos cristais líquidos nemáticos a energia elástica representa uma pequena fração da energia total [4], a sua contribuição pode ser amplificada consideravelmente pela polimerização em PLCCL.

Por outro lado, o aumento do tamanho do espaçador reduz levemente o valor de K . Isto é: quanto mais longo o espaçador, mais fraco é o acoplamento entre os mesógenos e a cadeia principal. Conseqüentemente, o comprimento de correlação do ordenamento nemático é menor.

A partir da função de correlação das frações de volume, podemos extrair informações sobre o comprimento de correlação das flutuações da densidade. Na figura 4.3.4, mostramos esta função de correlação no espaço recíproco, $G_{\phi\phi}(q)$, para diferentes temperaturas, calculada como a inversa do primeiro elemento da matriz $\Gamma^{(2)\mu\nu\rho\sigma}$. Mesmo a altas temperaturas, a função de correlação sempre tem um máximo num certo $q^* \neq 0$, i.e., o estado homogêneo nunca é o estado de menor energia.

Para temperaturas muito próximas da temperatura de transição, podemos usar uma aproximação Lorentziana para a função de correlação,

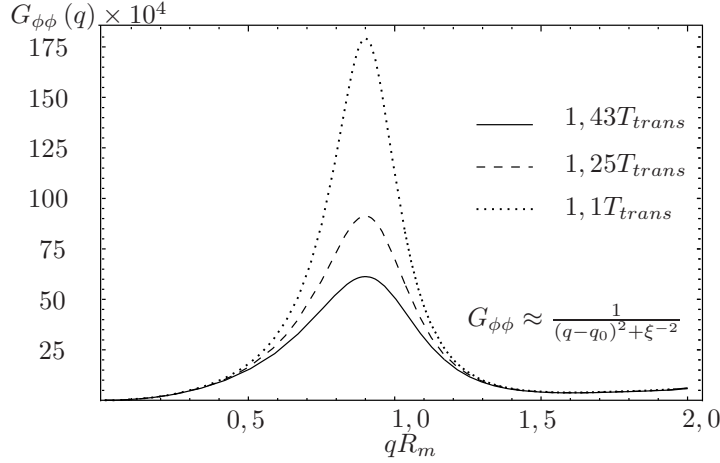


FIGURA 4.3.4. Função de correlação das flutuações da fração de volume para $\delta t = 3$, $n_r = 10$, $n_s = 12$, e $\frac{\omega}{\chi} = 4$ e diferentes temperaturas próximas da temperatura de transição ou temperatura de instabilidade da fase isotrópica [49]. Aqui, $R_m^2 = \frac{n_m b^2}{6}$, onde $n_m = n_r + n_s + \delta t$, é o raio de giro de uma cadeia polimérica com n_m monômeros. Para a definição dos parâmetros n_r , n_s e δt ver figura 2.4.4.

$$(4.3.6) \quad G_{\phi\phi}(q) \approx \frac{1}{(q - q_0)^2 + \xi^{-2}},$$

onde q_0 é o vetor de onda que maximiza $G_{\phi\phi}(q)$ e ξ é o comprimento de correlação.

Na figura 4.3.5 mostramos o comprimento de correlação ξ em função da temperatura reduzida $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ para diferentes valores do grau de polimerização. A grande mudança no valor de ξ entre $n_t = 1$ e $n_t = 2$ mostra a importância das correlações induzidas pela ligação dos mesógenos à cadeia principal. Conforme o grau de polimerização aumenta, o comprimento de correlação cresce. Porém, como discutido por H. Finkelmann e G. Rehage [30], depois de um certo número de monômeros adicionados ao polímero, a correlação entre o primeiro e o último monômero da cadeia não muda. Isto acontece para $n_t \approx 10$.

Como esperado para uma transição de segunda ordem, o comprimento de correlação tende a divergir para $t = 0$. Porém, a forma da função de correlação é tal que os vetores de onda permitidos formam uma superfície esférica de raio q_0 . Essa característica é própria de sistemas com transições de primeira ordem induzidas por flutuações, como deduzido e estudado por Brazovskii [68]. Porém, para corroborar esta afirmação, seria necessário utilizar termos de ordem mais elevados no cálculo da energia livre, semelhantes aos utilizados no cálculo das transições de fase em copolímeros, equações (3.2.21) e (3.2.22). Neste caso, as funções Γ e G são as definidas nas equações (4.1.17) e (4.1.18). Torna-se desnecessário comentar que o grau de complexidade deste cálculo faz com que outras alternativas sejam consideradas.

4.4. Período da fase modulada

Na figura 4.4.1, mostramos o valor de q^* que define a curva de estabilidade IM em função da fração de volume dos bastões. A linha contínua é o vetor de onda que corresponde ao comprimento do grupo lateral, ou seja, o comprimento do bastão mais o raio de giro do espaçador,

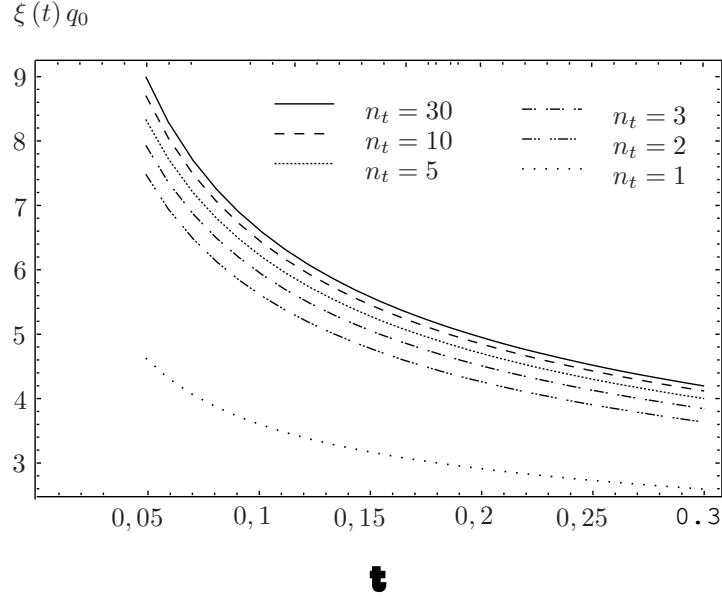


FIGURA 4.3.5. Comprimento de correlação em função da temperatura reduzida, $t = \frac{T-T_i}{T_t}$, para diferentes valores do grau de polimerização. Parâmetros usados: $\delta t = 3$, $n_r = 10$, $n_s = 12$ e $\frac{\omega}{\chi} = 4$ [49]. Para a definição dos parâmetros n_r , n_s e δt ver figura 2.4.4.

$$(4.4.1) \quad q_{rs} = \frac{2\pi}{n_r + \sqrt{\frac{n_s}{6}}}.$$

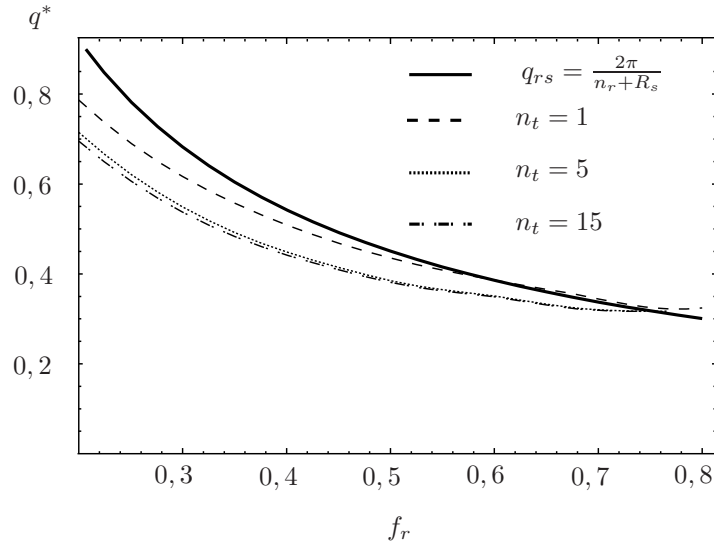


FIGURA 4.4.1. Valor do vetor de onda q^* que define a curva de estabilidade IM para a formação das microfases em função da fração de volume dos bastões f_r . Os parâmetros estruturais usados para o cálculo destes diagramas são $\delta t = 3$, e $\frac{N}{n_t} = 25$ [49].

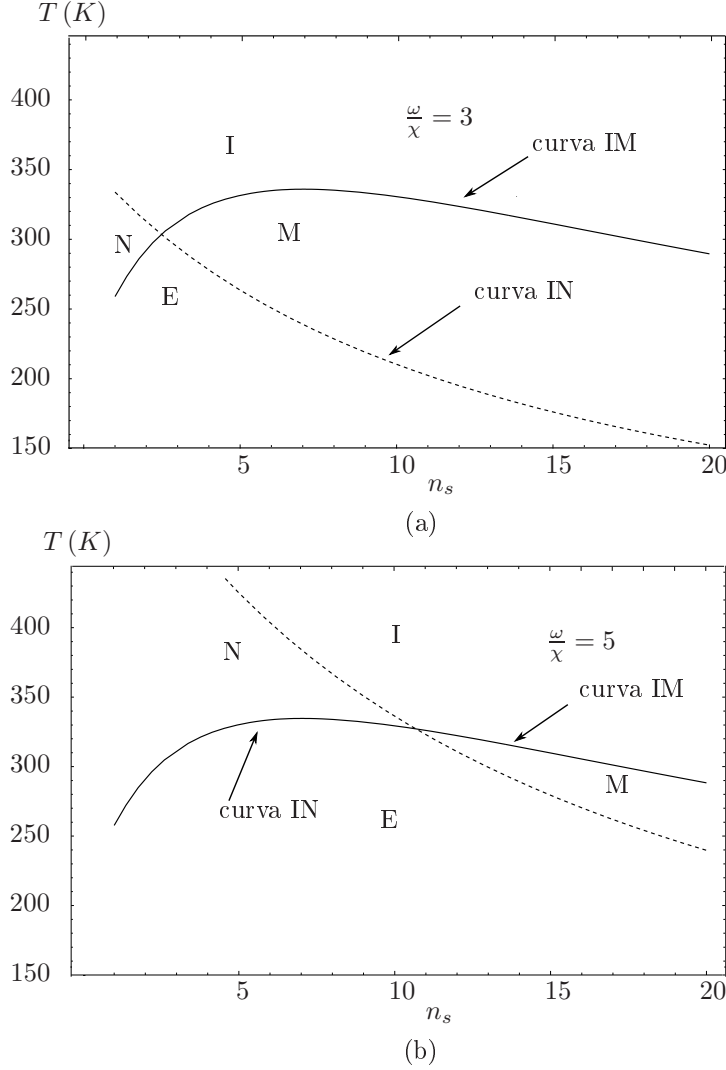


FIGURA 4.4.2. Curvas de estabilidade da fase isotrópica em função do comprimento do espaçador para dois valores do raio de interação: (a) $\frac{w}{x} = 3$ e (b) $\frac{w}{x} = 5$. Os parâmetros usados foram: $\delta t = 3$, $n_r = 10$, $n_t = 30$ [49]. Para a definição desses parâmetros ver figura 2.4.4.

Mesmo na região onde há uma predominância de bastões, a modulação do período da microfase é determinada tanto pelo comprimento do bastão quanto pela conformação do espaçador flexível. Porém, é interessante notar que até $f_r \approx 0.8$, q^* é sempre menor que q_{rs} . Isto é uma característica própria do regime de segregação fraca no qual as interfaces entre os domínios não estão bem definidas. Quando o grau de polimerização aumenta (linhas pontilhadas e não contínuas da figura 4.4.1) essa diferença fica mais evidente. Segundo estas observações e os dados experimentais sobre a conformação da cadeia principal em PLCCL discutidos por Noirez e colaboradores nas referências [16, 28, 27], sugerimos que a estrutura da microfase é tal que a cadeia principal encontra-se confinado entre as camadas formadas pelos mesógenos. Portanto, a diferença entre q^* e q_{rs} poderia ser atribuída à conformação da cadeia principal.

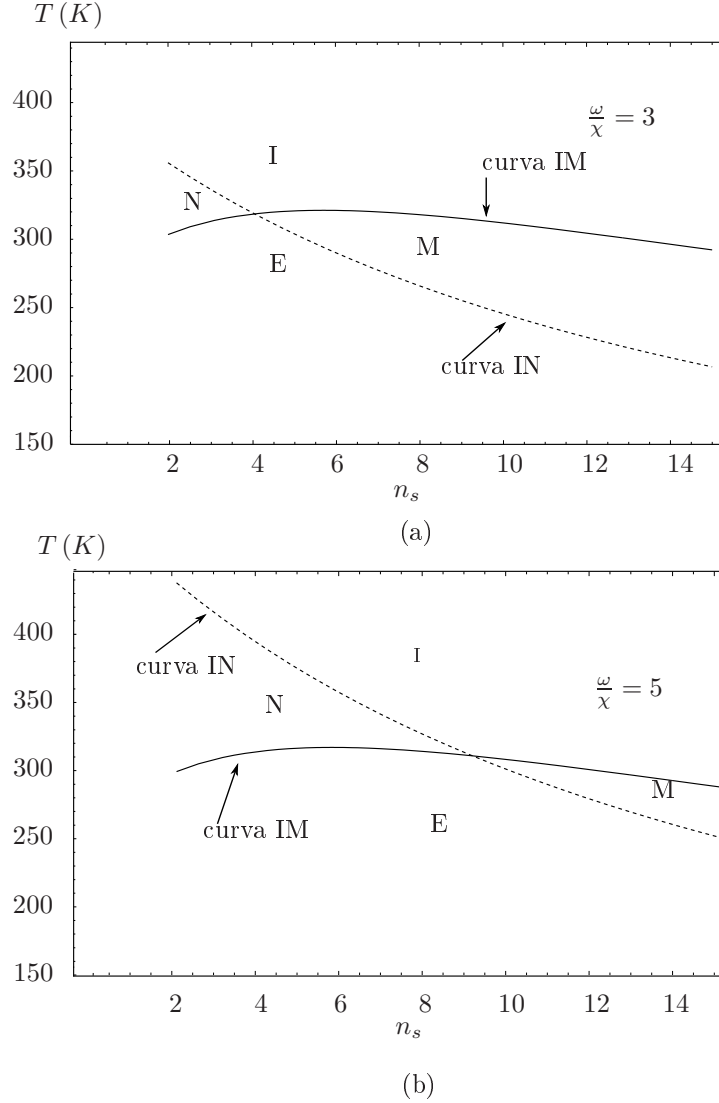


FIGURA 4.5.1. Curvas de estabilidade da fase isotrópica em função do comprimento do espaçador. Os parâmetros usados foram: $\delta t = 5$, $n_r = 10$, $n_t = 30$ [49]. Para a definição desses parâmetros ver figura 2.4.4.

4.5. Influência dos parâmetros microscópicos

Segundo H. Finkelmann e G. Rehage [30], o comportamento crítico dos PLCCL segue as mesmas tendências dos cristais líquidos monoméricos. Por exemplo, para um determinado comprimento do mesógeno (n_r), a temperatura de transição ordem-desordem diminui quando o tamanho do espaçador flexível, o espaçamento entre os grupos laterais (δt) ou ambos aumentam. Porém, nosso modelo apresenta alguns aspectos diferentes neste sentido. Para um δt fixo, a fase esmética é favorecida com o aumento de n_s só no caso no qual ω é menor que um certo ω_c . Esse ω_c é definido pela curva IN que passa pelo ponto de inflexão da curva IM, i.e. passa pelo ponto no qual a curva IM começa a decrescer. Para valores de ω maiores que ω_c , o comportamento da temperatura de transição é oposto a aquele descrito por H. Finkelmann e G. Rehage. Na figura 4.4.2 mostramos o diagrama de fases como função do comprimento do espaçador para dois valores diferentes da relação

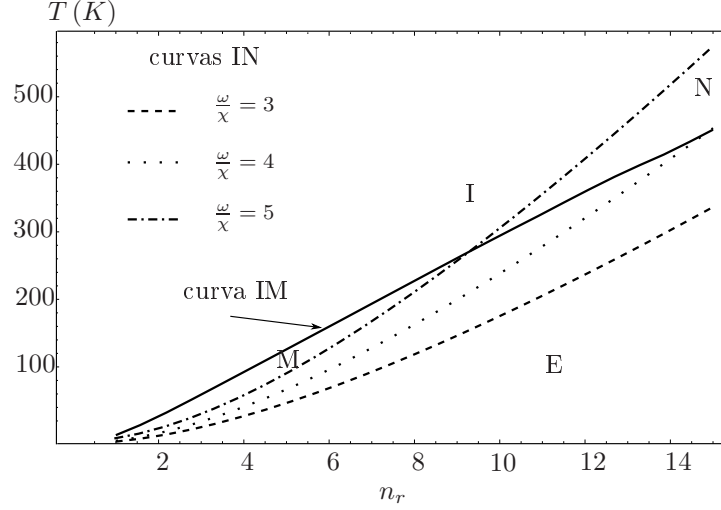


FIGURA 4.5.2. Curvas de estabilidade da fase isotrópica em função do comprimento do bastão para diferentes valores do raio de interação $\frac{w}{\chi}$. Os valores usados para calcular este diagrama de fases foram $\delta t = 3$, $n_s = 10$, $n_t = 30$ [49]. Para a definição desses parâmetros ver figura 2.4.4.

$\frac{w}{\chi}$. No primeiro caso, o comportamento é como descrito por H. Finkelmann e G. Rehage, enquanto no segundo caso, a fase esméctica não é necessariamente favorecida com o incremento de n_s . Na figura 4.5.1 mostramos os mesmos diagramas de fases para um valor maior de δt . Como pode ser observado na figura 4.5.1, os comportamentos descritos acima são mantidos apesar do aumento no valor de δt .

Como discutido por F. Auriemma [34] *et al.* e por H. Finkelmann e G. Rehage [30], outra característica presente no comportamento dos cristais líquidos de baixa massa molar, e favorecido nos PLCCL, é o aumento da temperatura de transição com o aumento do tamanho dos grupos mesogênicos. Esta tendência também está presente no nosso modelo. Na figura 4.5.2, mostramos a temperatura de transição em função de n_r para diferentes valores de $\frac{w}{\chi}$. Neste caso, a fase esméctica é favorecida tanto pelo aumento de n_r quanto pelo aumento de $\frac{w}{\chi}$.

Instabilidade da fase nemática em PLCCL

No capítulo anterior mostramos que os resultados obtidos com nosso modelo apresentam uma concordância qualitativa com os dados experimentais para a temperatura de transição ordem-desordem e a influência dos parâmetros morfológicos do PLCCL (tamanho do espaçador e do mesógeno, separação entre grupos laterais). Porém, como consequência da aproximação RPA, não é possível obter as simetrias das microfases formadas pela modulação de densidade e as flutuações de orientação. Este problema pode ser contornado estendendo o cálculo da energia livre para ordens maiores dos parâmetros de ordem, como feito por M. Reenders e G. ten Brinke [51] para copolímeros dibloco bastão-mola. Este procedimento, que nos copolímeros de dibloco bastão-mola já é de uma alta complexidade devido ao parâmetro de ordem tensorial, é extremamente complexo nos PLCCL devido às correlações adicionais introduzidas pela cadeia principal. Além disso, o mesmo não nos permite investigar as estruturas das microfases além do regime de segregação fraca.

Consideramos então outras alternativas para estudar a formação das fases esméticas e a sua orientação tais como as soluções auto-consistentes da equação de difusão e a teoria de funcional densidade de T. Uneyama e M. Doi [60], descritas no capítulo 3. O primeiro desses métodos foi aplicado em copolímeros dibloco bastão-mola por V. Pryamitsyn e V. Ganesan [69]. Apesar da concordância qualitativa entre os resultados obtidos utilizando este método e as observações experimentais, a solução numérica do esquema auto-consistente limita-se a simulações em 2D [60]. Já a teoria de funcional densidade de T. Uneyama e M. Doi [60], computacionalmente mais viável que os métodos auto-consistentes, não foi aplicada ainda para casos nos quais um dos blocos do copolímero é rígido. Desta maneira, seguindo o conselho dos nossos colaboradores [70], optamos por utilizar as aproximações semi-fenomenológicas usadas por A. Semenov e S. Vasilenko [63] e A. Semenov e A. Subbotin [71] no estudo da instabilidade da fase nemática em copolímeros dibloco bastão-mola e em polímeros líquido-cristalinos de cadeia principal, respectivamente, em relação à formação de fases esméticas (ver figura 5.0.1). Neste capítulo descrevemos o modelo adotado para estudar essas instabilidades nos PLCCL.

5.1. Funcional de energia livre

O modelo microscópico que propusemos para a fase nemática dos PLCCL foi descrito na seção 2.4.3.

Usando as definições dos operadores de variáveis coletivas (4.1.3) e (4.1.1) escrevemos a fração de volume local dos mesógenos e de volume local dos nódulos da cadeia como

$$(5.1.1) \quad \hat{\phi}_r(\vec{x}) = d^2 \sum_{j=1}^{n_t} \int_0^L ds \delta[\vec{x} - \hat{u}^j s - \vec{R}_{t,j}],$$

e

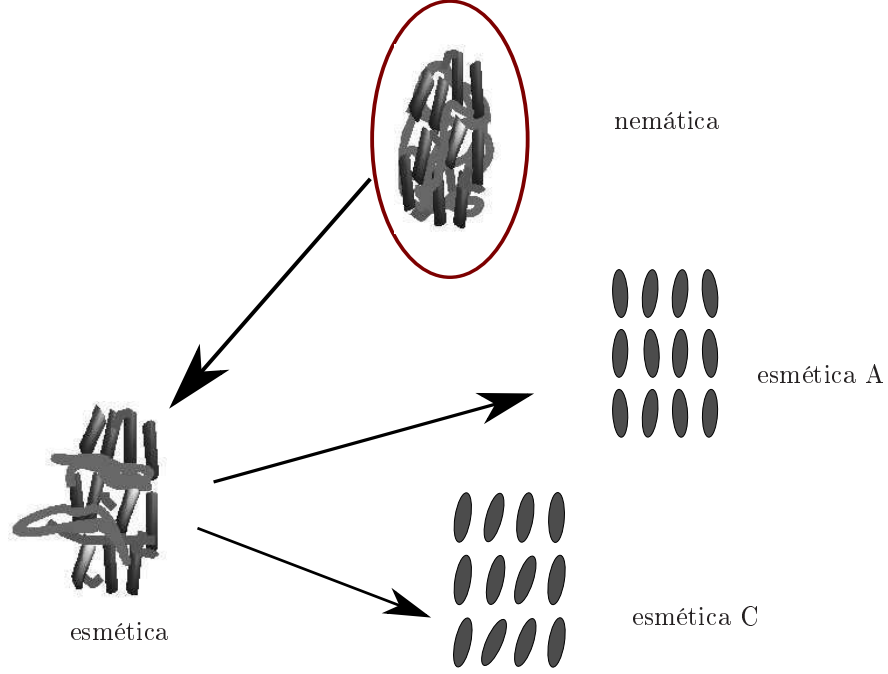


FIGURA 5.0.1. Objeto de estudo deste capítulo: estabilidade da fase nemática em relação à formação de fases esméticas A e C.

$$(5.1.2) \quad \hat{\phi}_b(\vec{x}) = v_b \int_0^N ds \delta[\vec{x} - \vec{R}(s)].$$

Aqui, o vetor unitário \hat{u}^j define a orientação do mesógeno j e v_b é o volume dos nódulos.

Podemos supor que o vetor \hat{n} aponta na mesma direção que a modulação da densidade e que, portanto, a transição deve ser para uma fase esmética A. A formação de fases esméticas C pode ser considerada posteriormente sem necessidade de modificação dos cálculos mostrados aqui. Desta maneira, escrevemos a fração de volume local dos mesógenos como,

$$(5.1.3) \quad \hat{\phi}_r(\vec{x}) = \int_0^1 d\tau \hat{\sigma}(\vec{x} - \tau L \hat{n}),$$

onde

$$(5.1.4) \quad \hat{\sigma}(\vec{x}) = \hat{f}_+(\vec{x}) + \hat{f}_-(\vec{x} + \tau L \hat{n}),$$

e

$$(5.1.5) \quad \hat{f}_+(\vec{x}) = d^2 L \sum_{j=1}^{n_t} \delta[\vec{x} - \tau L \hat{n} - \vec{R}_{t,j}],$$

$$(5.1.6) \quad \hat{f}_-(\vec{x}) = d^2 L \sum_{j=1}^{n_t} \delta[\vec{x} + \tau L \hat{n} - \vec{R}_{t,j}].$$

Os operadores (5.1.5) e (5.1.6) são densidades locais de pontos de junção para mesógenos alinhados paralela (\hat{f}_+) ou anti-paralelamente (\hat{f}_-) com o vetor \hat{n} (figura (2.4.5)). Isto é uma consequência da suposição de que os mesógenos estão fortemente ordenados. Há, portanto, somente dois estados possíveis de orientação em relação ao ponto de junção com a cadeia principal. Assim, dada a dependência da fração de volume dos mesógenos nas densidades de pontos de junção, relações (5.1.3) e (5.1.4), podemos reescrever o funcional de energia livre ao invés de usar a definição (5.1.3). Deste maneira já estamos incluindo a informação da orientação dos mesógenos no cálculo da energia livre.

Como no modelo anterior, os parâmetros de ordem são as variações dos campos $\phi_c(\vec{x})$ e $\phi_r(\vec{x})$ em relação aos seus valores médios no estado isotrópico,

$$(5.1.7) \quad \delta\phi_{c,r}(\vec{x}) = \phi_{c,r}(\vec{x}) - f_{c,r}.$$

Os valores médios das frações de volume são

$$(5.1.8) \quad f_c \equiv \frac{\lambda}{\lambda + 1},$$

$$(5.1.9) \quad \begin{aligned} f_r &= 1 - f_c \\ &= \frac{1}{1 + \lambda}, \end{aligned}$$

$$(5.1.10) \quad \overline{f_{\pm}} = \frac{1 - f_c}{2}.$$

onde $\lambda = \frac{(1+\delta t)n_t v_0}{Ld^2}$. Também definimos as quantidades $\kappa = \frac{\delta t b^2}{L^2}$ e $\nu = \frac{\kappa}{\lambda}$ que serão usadas no cálculo das funções de correlação (vide apêndice C).

Esses parâmetros de ordem estão relacionados entre si pelo princípio de incompressibilidade,

$$(5.1.11) \quad \delta\phi_c(\vec{x}) + \delta\phi_r(\vec{x}) = 0.$$

Seguindo A. Semenov [62], A. Semenov e S. Vasilenko [63] e A. Semenov e A. Subbotin [71], usamos uma aproximação de campo médio para escrever o funcional de energia livre como a soma de três contribuições,

$$(5.1.12) \quad F = F_{int} + F_{ster} + F_{conf}.$$

O primeiro termo em (5.1.12) é a energia de interação do tipo Flory-Huggins,

$$(5.1.13) \quad F_{int} = -\frac{\chi_s}{Ld^2} \int d\vec{x} \phi_r^2(\vec{x}),$$

onde $\chi_s > 0$ corresponde a atração entre blocos do mesmo tipo e $\chi_s < 0$ corresponde a repulsão. Como observado por D. Williams e G. Fredrickson [72], esta definição do parâmetro χ_s não é a definição original de Flory, pois se o comprimento do mesógeno for duplicado, mantendo-se a fração

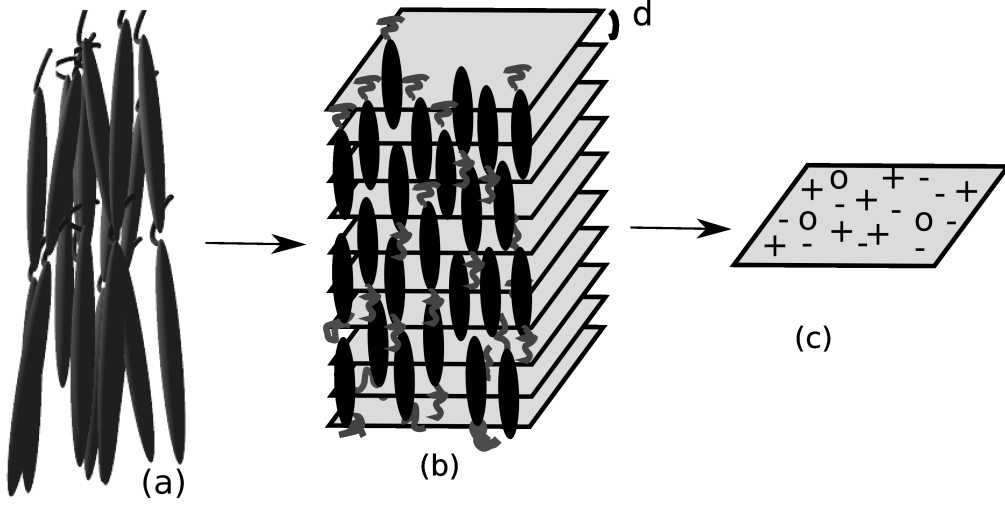


FIGURA 5.1.1. Modelo para as interações estéricas em copolímero dibloco bastão-mola condensados: (a) estrutura 3D dos copolímeros; (b) o espaço ao longo da direção \hat{z} é dividido em camadas de espessura d ; (c) o número de sítios disponíveis para os pontos de junção (+ e -) numa determinada camada j dependem do número de sítios já ocupados por mesógenos cujos pontos de junção estão em camadas superiores ou inferiores.

de volume constante, a energia de interação é reduzida à metade. Para recuperar a definição de Flory basta redimensionar o parâmetro χ_s ,

$$(5.1.14) \quad \chi_f = d \frac{\chi_s}{L}.$$

Neste trabalho usaremos a definição (5.1.13), pois pretendemos comparar nossos resultados com os resultados de A. Semenov e S. Vasilenko para copolímeros dibloco bastão-mola.

A energia F_{ster} é a energia das interações de volume excluído entre os mesógenos do PLCCL. Para escrever este termo da energia livre usamos a forma proposta por A. Semenov e S. Vasilenko [63] para copolímeros de dibloco bastão-mola. Consideremos um conjunto de planos dispostos ao longo da direção \hat{z} e por uma distância d , como na figura 5.1.1. Temos que $n = \frac{A}{d^2}$ é o número de sítios em cada plano e $N_j = \frac{n}{n_r} \sigma(z_j)$ o número desses sítios na camada j , ocupados por pontos de junção. Cada mesógeno se estende ao longo de $n_r = \frac{L}{d}$ camadas e portanto o número de sítios vazios em cada plano j é dado por,

$$\begin{aligned}
 n_j &= n - \sum_{l=1}^{n_r} N_{j-l} \\
 &= n - \frac{n}{n_r} \sum_{l=1}^{n_r} \sigma(z_{j-l}) \\
 &= n - \frac{n}{n_r} \sum_{l=0}^{n_r} \sigma(z_{j-l}) + \frac{n}{n_r} \sigma(z_j) \\
 (5.1.15) \quad &= n \left[1 - \phi(z_j) + \frac{1}{n_r} \sigma(z_j) \right].
 \end{aligned}$$

A energia livre associada à entropia da distribuição espacial dos mesógenos, levando em conta as restrições estéricas, é

$$\begin{aligned}
 F - F_0 &= -\frac{1}{n} \left\{ \sum_j^{n_c} \ln \left[\frac{n_j!}{N_j! (n_j - N_j)!} \right] - \sum_j \ln \left[\frac{n!}{N_j! (n - N_j)!} \right] \right\} \\
 &= -\frac{1}{n} \sum_j^{n_c} \{ -N_j \ln N_j + n_j \ln n_j - (n_j - N_j) \ln (n_j - N_j) \} \\
 &\quad - \sum_j^{n_c} \left\{ \frac{N_j}{n} \ln \frac{N_j}{n} + \left(1 - \frac{N_j}{n} \right) \ln \left(1 - \frac{N_j}{n} \right) \right\} \\
 (5.1.16) \quad &= -\sum_j^{n_c} \{ \nu_j \ln \nu_j - (\nu_j - \mu_j) \ln (\nu_j - \mu_j) + (1 - \mu_j) \ln (1 - \mu_j) \},
 \end{aligned}$$

onde definimos as quantidades

$$(5.1.17) \quad \nu_j = \frac{n_j}{n} = 1 - \phi_r(z_j) + \frac{1}{n_r} \sigma(z_j),$$

$$(5.1.18) \quad \mu_j = \frac{N_j}{n} = \frac{1}{n_r} \sigma(z_j).$$

No limite $n_r \gg 1$ obtemos

$$\begin{aligned}
 F - F_0 &\approx \frac{1}{n_r} \sum_j^{n_c} \sigma(z_j) \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_r(z_j)} \right) \\
 &= \frac{1}{n_r} \int_0^{n_c} dz \sigma(z) \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_r(z)} \right) \\
 &= \frac{1}{L} \int_0^{\mathcal{L}} dz' \sigma(z') \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_r(z')} \right) \\
 (5.1.19) \quad &= \frac{1}{L} \int_0^{\mathcal{L}} \sigma(z) \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_r(z)} \right) dz.
 \end{aligned}$$

No caso dos PLCCL há uma restrição translacional para a distribuição dos pontos de junção no plano devido à cadeia principal (figura 5.1.2). Essa restrição apresenta-se como uma diminuição da entropia por um fator $\frac{1}{n_t}$, como o usual bloqueio entrópico em polímeros comparados ao gás de seus monômeros,

$$(5.1.20) \quad F_{ster} = \frac{1}{n_t L d^2} \int d\vec{x} \sigma(\vec{x}) \ln \left(\frac{1}{1 - \phi_r(\vec{x})} \right).$$

O terceiro termo na equação (5.1.12) é a energia conformacional da cadeia principal. No caso dos copolímeros dibloco bastão-mola, essa energia conformacional pode ser calculada utilizando uma aproximação assintótica proposta por A. Semenov e S. Vasilenko [63]. Este tipo de aproximação assintótica, descrita anteriormente no capítulo 3, mostra-se suficiente para estudar as instabilidades da fase nemática neste tipo de copolímeros. Como mostramos no apêndice E, as aproximações assintóticas de A. Semenov e S. Vasilenko são equivalentes às aproximações assintóticas usadas por T. Uneyama e M. Doi [60] (ver seção (3.3.1)) na sua teoria de densidade funcional. Nesse mesmo

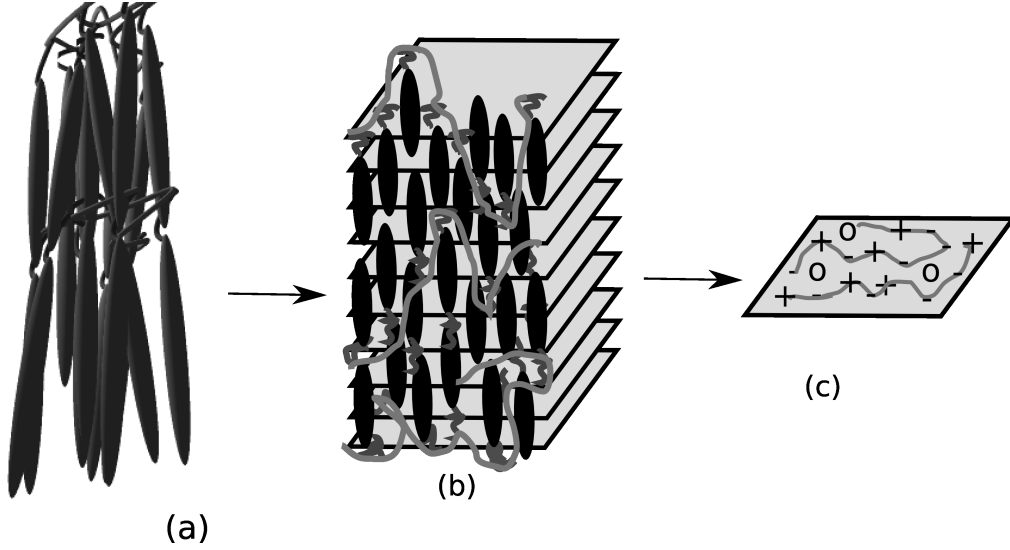


FIGURA 5.1.2. Modelo para as interações estéricas em PLCCL condensados: (a) e (b) como na figura anterior, (c) além da restrição estérica, neste caso há uma restrição translacional na distribuição de pontos de junção no plano imposta pela cadeia principal.

apêndice discutimos a importância de se considerar aproximações mais completas no cálculo da contribuição conformacional nos PLCCL. Portanto, como fizemos ao longo da tese, inspirados nos cálculos de A. Semenov e A. Subbotin para polímeros líquido-cristalinos de cadeia principal, usamos aqui também uma aproximação RPA para calcularmos a energia livre conformacional dos PLCCL. O cálculo da energia livre conformacional é essencialmente o mesmo descrito no capítulo 2 para copolímeros dibloco e no capítulo 4 para o estudo da instabilidade da fase isotrópica dos PLCCL. Neste caso, a energia conformacional depende da densidade local de nódulos (5.1.2) e da densidade local de pontos de junção (5.1.5) e (5.1.6). Os detalhes sobre esse cálculo estão no apêndice D.

Usamos a condição de incompressibilidade (5.1.11) e as definições (5.1.3), (5.1.4), (5.1.5) e (5.1.6) para escrever no espaço de Fourier o funcional de energia livre (5.1.12), em função das frações de volume $f_+(q)$ e $f_-(q)$ (transformadas de Fourier das frações (5.1.5) e (5.1.6)), e calcular a curva de estabilidade para a fase nemática dos PLCCL.

Desta maneira, reescrevemos as frações de volume (5.1.1) e (5.1.2) como

$$(5.1.21) \quad \hat{\phi}_r(\alpha) = \frac{e^{i\alpha} - 1}{i\alpha} f_+(\alpha) + \frac{1 - e^{-i\alpha}}{i\alpha} f_-(\alpha)$$

e

$$(5.1.22) \quad \hat{\phi}_b(\alpha) = -\frac{e^{i\alpha} - 1}{i\alpha} f_+(\alpha) - \frac{1 - e^{-i\alpha}}{i\alpha} f_-(\alpha),$$

onde $\alpha = qL$. Portanto os parâmetros de ordem (5.1.7), no espaço de Fourier, são dados por

$$(5.1.23) \quad \delta\phi_r(\alpha) = \frac{e^{i\alpha} - 1}{i\alpha} \delta f_+(\alpha) + \frac{1 - e^{-i\alpha}}{i\alpha} \delta f_-(\alpha)$$

e

$$(5.1.24) \quad \delta\phi_b(\alpha) = -\frac{e^{i\alpha} - 1}{i\alpha} \delta f_+(\alpha) - \frac{1 - e^{-i\alpha}}{i\alpha} \delta f_-(\alpha).$$

Também reescrevemos a condição de incompressibilidade (5.1.11) no espaço de Fourier,

$$(5.1.25) \quad \delta\phi_r(\alpha) = -\delta\phi_b(\alpha) = \frac{e^{i\alpha} - 1}{i\alpha} \delta f_+(\alpha) + \frac{1 - e^{-i\alpha}}{i\alpha} \delta f_-(\alpha).$$

Portanto a energia de interação (5.1.13) relacionada às flutuações como $\delta f_{\pm}(\alpha)$ é

$$(5.1.26) \quad \delta F_{int} = -\frac{\mathcal{A}}{2\pi d^2} \chi_s \delta_{q_x,0} \delta_{q_y,0} \int d\alpha \delta \vec{f}(\alpha) \cdot \mathbf{A}(\alpha, -\alpha) \cdot \delta \vec{f}^t(-\alpha),$$

onde

$$(5.1.27) \quad \mathbf{A}(\alpha, -\alpha) = \frac{\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2} \begin{pmatrix} 1 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 1 \end{pmatrix},$$

e $\delta \vec{f}(\alpha) = (\delta f_+(\alpha), \delta f_-(\alpha))$ e $\alpha = qL$.

A energia das interações estéricas (5.1.20) é dada por

$$(5.1.28) \quad \delta F_{ster} = \frac{\mathcal{A}}{n_t 2\pi d^2} \int d\alpha \delta \vec{f}(\alpha) \cdot \mathbf{B}(\alpha, -\alpha) \cdot \delta \vec{f}^t(-\alpha),$$

onde

$$(5.1.29) \quad \mathbf{B}(\alpha, -\alpha) = \left(\frac{1}{f_c} \frac{\sin(\alpha)}{\alpha} + \frac{1}{2} \frac{1 - f_c}{f_c^2} \frac{\sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2} \right) \begin{pmatrix} 1 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 1 \end{pmatrix}.$$

A energia conformacional é dada por,

$$(5.1.30) \quad \delta F_{conf} = \frac{\mathcal{L}}{4\pi L} \int d\alpha \delta \vec{\phi}(\alpha) \cdot \gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) \cdot \delta \vec{\phi}^t(-\alpha),$$

onde $\gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) = \frac{2\mathcal{A}^2}{d^4 n_p} \tilde{g}^{-1}(\alpha, -\alpha)$, $\tilde{g}^{-1}(\alpha, -\alpha)$ é a inversa da matriz que contém as funções de correlação não interagentes e $\delta\phi(\alpha) = \frac{e^{i\alpha}-1}{i\alpha} \delta f_+(\alpha) + \frac{1-e^{-i\alpha}}{i\alpha} \delta f_-(\alpha)$ é a condição de incompressibilidade. No apêndice C mostramos as funções de correlação não interagentes.

Finalmente o funcional de energia livre na aproximação RPA é dado por

$$(5.1.31) \quad \delta \mathcal{F}[\delta f_+(\alpha), \delta f_-(\alpha)] = \frac{1}{2} \int d\alpha \delta f^\dagger(\alpha) \cdot \Gamma^{(2)}(\alpha) \cdot \delta f(-\alpha),$$

onde

$$(5.1.32) \quad \Gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) = \gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) - 2\chi \mathbf{A}(\alpha, -\alpha) + \frac{2}{n_t} \mathbf{B}(\alpha, -\alpha).$$

A condição $\text{Det} \{ \Gamma^{(2)}(\alpha, \alpha) \} = 0$ define a função $\chi(\alpha, f_c, \kappa, n_t)$ cujo mínimo em função de α é a curva de estabilidade para a fase nemática frente a flutuações esméticas.

f_c	λ	$\Delta\alpha(\kappa = 0, 1)$	$\Delta\chi(\kappa = 0, 1)$
0,1	0,11	4,52%	10,61%
0,2	0,25	8,55%	7,30%
0,3	0,43	10,10%	3,62%
0,4	0,67	9,80%	0,73%
0,5	1	8,29%	4,07%
0,6	1,5	6,10%	5,38%
0,7	2,33	3,94%	4,98%
0,8	4	2,26%	3,62%
0,9	9	1,06%	1,85%

TABELA 1. Comparação dos valores críticos para o cálculo da curva de estabilidade.

5.2. Curvas de estabilidade espinodal

Para verificarmos a validade do nosso modelo, comparamos a curva obtida da energia livre (5.1.31) para o caso $n_t = 1$ com a curva obtida por A. Semenov e S. Vasilenko [63] para copolímeros dibloco bastão-mola,

$$(5.2.1) \quad \chi_{SV}(\alpha, \kappa, f_c) = \frac{1}{2(1-f_c)} \times \min_{\alpha} \left[\left(1 + \frac{2\kappa}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{(\frac{\alpha}{2})}{\tan(\frac{\alpha}{2})} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{\sin(\frac{\alpha}{2})^2 + \frac{2\alpha^2\kappa}{3}} \right) \right].$$

Na figura 5.2.1 comparamos essas duas curvas para dois valores da fração f_c . Em ambos os casos vemos que o comportamento qualitativo das curvas é similar. Na tabela (1) mostramos uma comparação quantitativa dos mínimos obtidos para cada uma das curvas. É interessante notar que as curvas são mais próximas na região de frações de volume f_c altas, nas quais o bloco flexível ocupa a maior parte do espaço.

Para se entender melhor a natureza da relação entre a aproximação assintótica de A. Semenov e S. Vasilenko [63] e a energia conformacional calculada a partir de uma aproximação RPA, aplicamos uma aproximação assintótica como a proposta por T. Uneyama e M. Doi [60] para calcular a energia livre conformacional nos PLCCL. Esses resultados estão no apêndice E e mostram que, para os copolímeros bastão-mola, ambas aproximações são equivalentes. Já no caso do PLCCL, os efeitos da polimerização são mais aparentes nas regiões intermediárias desprezadas nas aproximações assintóticas. Portanto, no caso dos PLCCL, a energia livre conformacional não pode ser calculada utilizando esse tipo de tratamento.

Na figura 5.2.2, mostramos o efeito do grau de polimerização nas curvas de estabilidade da fase nemática obtidas da energia livre (5.1.31). A temperatura de transição, que é proporcional ao inverso do parâmetro χ , aumenta conforme aumenta o grau de polimerização, como mostrado na figura 5.2.3. Porém, como discutido no caso da estabilidade da fase isotrópica, para $n_t > 10$, o grau de polimerização praticamente não influencia a temperatura de transição ordem-desordem. Isto acontece porque os efeitos das correlações dos mesógenos ao longo da cadeia decaem com a distância entre um mesógeno e outro.

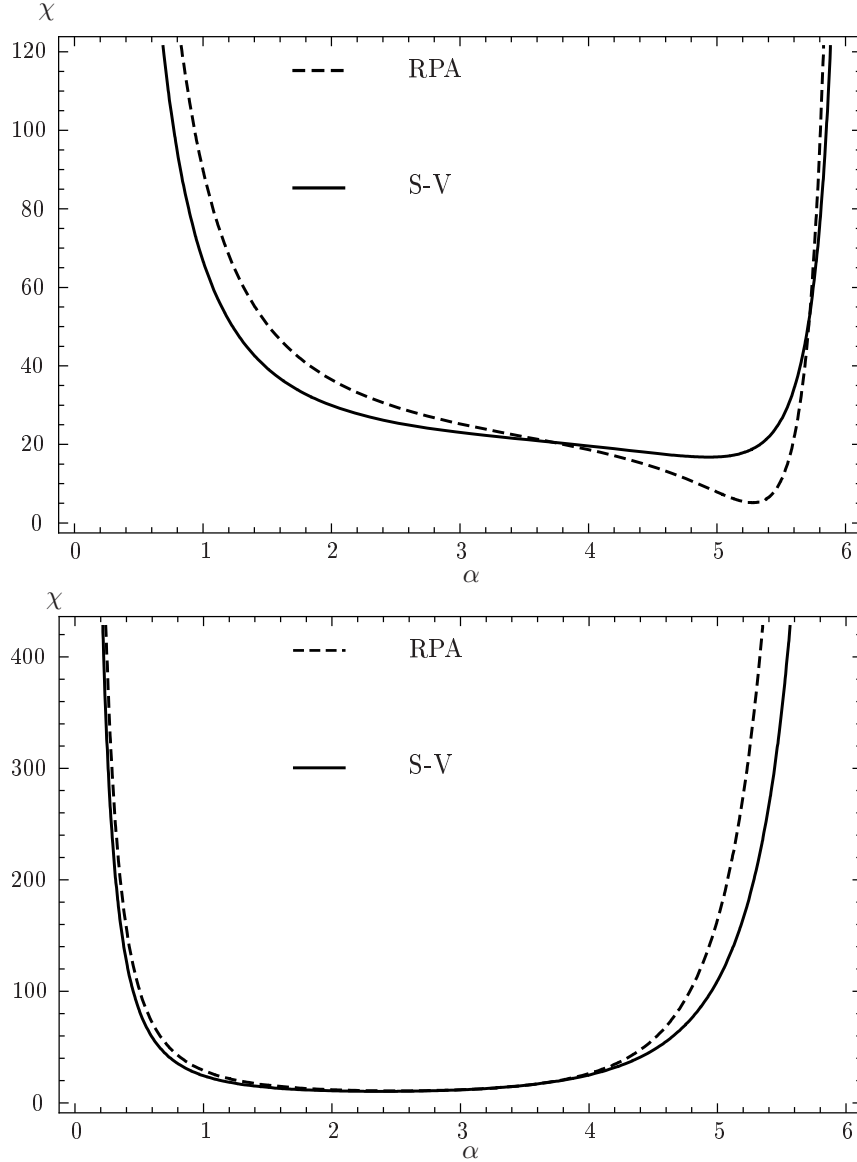


FIGURA 5.2.1. Comparação das curvas $\chi(\alpha, \kappa, f_c, 1)$ (tracejada) e $\chi_{SV}(\alpha, \kappa, f_c)$ (contínua) para $f_c = 0,2$ e $f_c = 0,9$ respectivamente e para $\kappa = 0.1$. O comportamento qualitativo das curvas tem melhor concordância para valores altos da fração de volume f_c .

Neste modelo é possível também estudar a orientação das fases esméticas. Para isto, é suficiente considerar um ângulo θ entre a direção de modulação da densidade e o vetor de orientação nemático. Os cálculos seguem de forma análoga, mas levando em conta um comprimento efetivo, $L\cos\theta$, para os mesógenos. Na figura 5.2.4, mostramos o $\cos\theta$ em função da fração de volume f_c . Para frações de volume próximas da unidade, a transição é para uma fase esmética C. Diferente do caso dos cristais líquidos monoméricos, nos quais a transição esmética A-esmética C é de segunda ordem [4], nos PLCCLs, assim como nos copolímeros de dibloco bastão mola [73], esta transição é de primeira ordem. Na figura 5.2.5 mostramos as mesmas curvas de estabilidade mostradas na figura

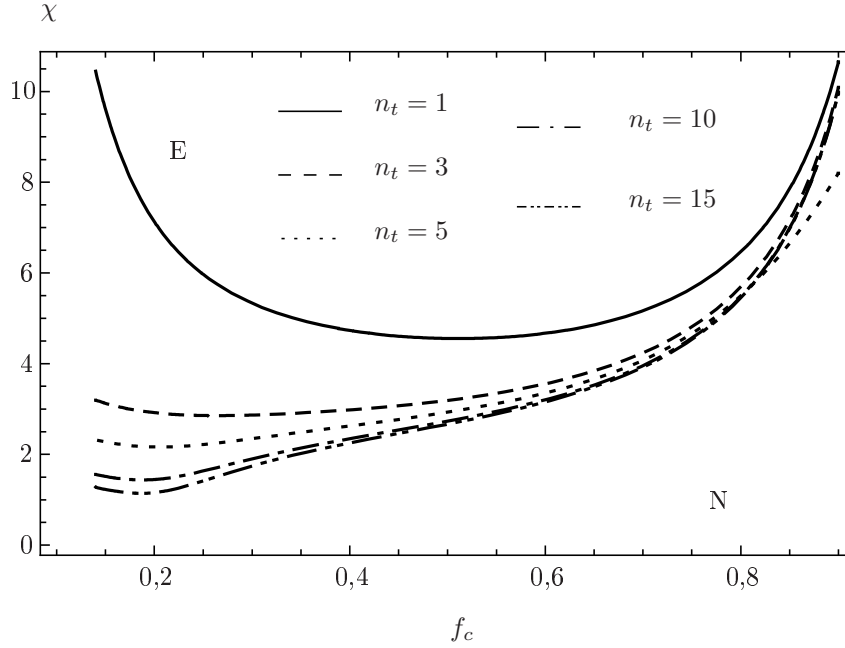


FIGURA 5.2.2. Efeito do grau de polimerização nas curvas de estabilidade da fase nemática em relação a formação de fases esméticas. Quanto maior o grau de polimerização, maior a temperatura de instabilidade. Parâmetros: $\delta t = 2$, $\nu = 0,1$.

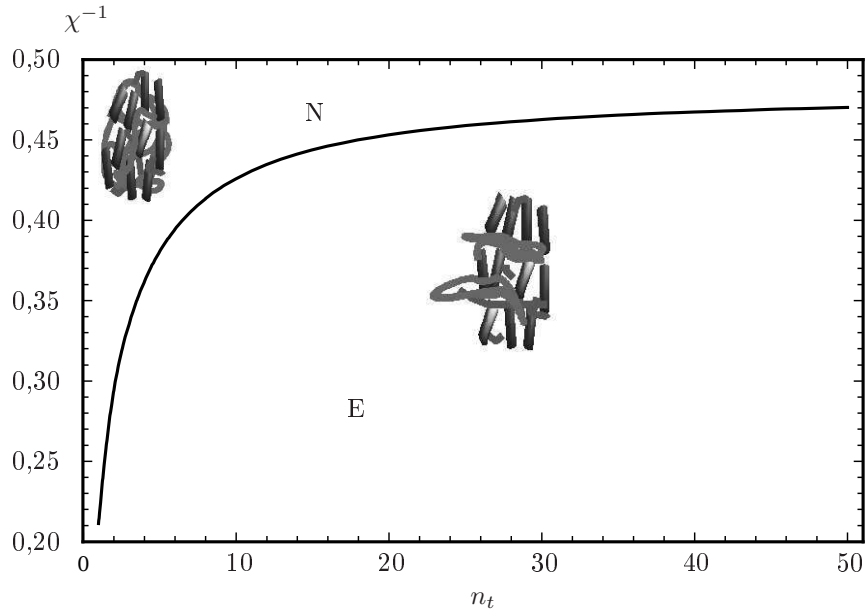


FIGURA 5.2.3. Inverso do parâmetro χ em função do grau de polimerização para $\delta t = 2$, $f_c = 0,4$, $\nu = 0,1$. Para $n_t > 10$ a temperatura de instabilidade da fase nemática em relação à fase esmética é praticamente constante.

5.2.2, considerando a possibilidade da formação de fases esméticas C. Nesta figura os pontos sobre a curva de instabilidade em relação à formação de fases esméticas A estão representados pelo símbolo "x" enquanto que os pontos sobre a curva de instabilidade em relação à formação de fases esméticas

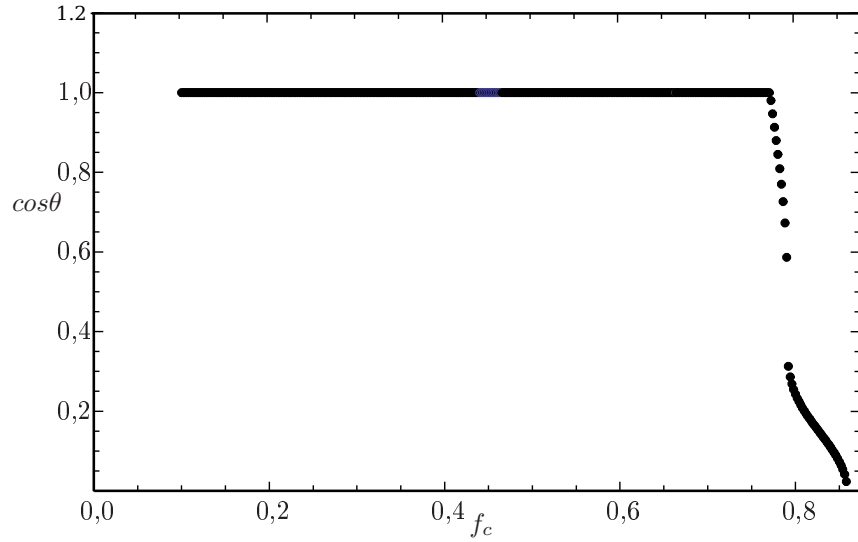


FIGURA 5.2.4. Transição entre as fases esmética A (valores $\cos\theta = 1$) e esmética C (valores $\cos\theta \neq 1$) em função do fração de volume da parte flexível para $n_t = 5$ e $\nu = 0,1$.

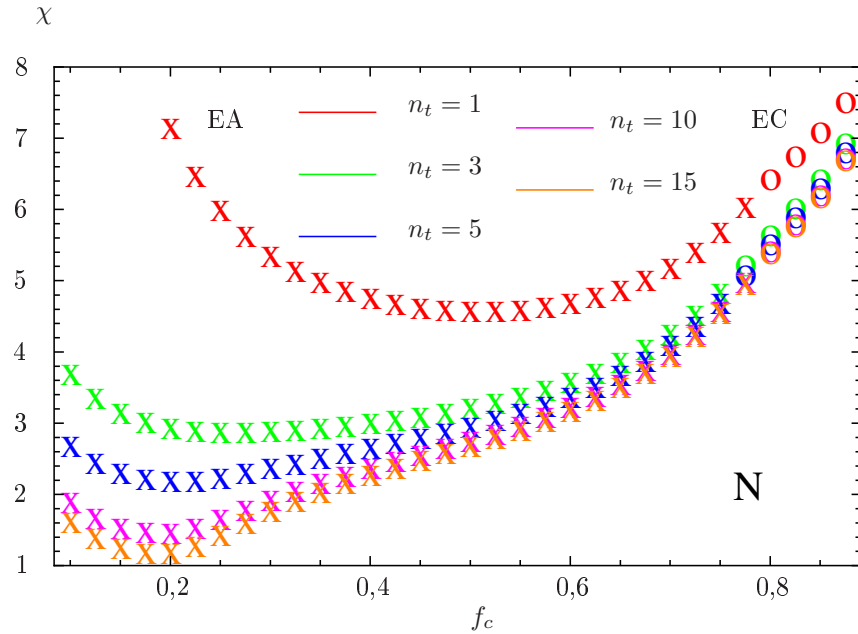


FIGURA 5.2.5. Efeito do grau de polimerização na instabilidade da fase nemática em relação à formação de fases esméticas A (pontos representados por "X") e C (pontos representados por "O") para $\delta t = 2$ e $\nu = 0,1$.

C estão representados pelo símbolo "o". Na figura 5.2.5, vemos que a fração de volume a partir da qual a transição é para uma fase esmética C praticamente não se altera com o grau de polimerização.

Como mostramos na figura 5.2.6, o vetor de onda característico da modulação de densidade diminui conforme o volume ocupado pelos blocos flexíveis aumenta. Isto significa que o período da modulação aumenta devido às conformações do polímero. Como esperado, para frações de volume

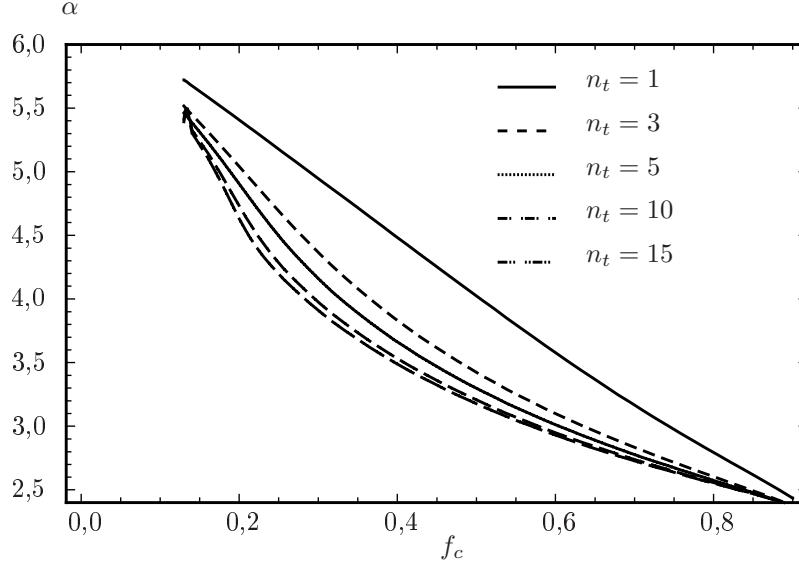


FIGURA 5.2.6. Vetor de onda $\alpha^* = q^*L$, que caracteriza a modulação de densidade, em função da fração de volume do bloco flexível no PLCCL para diferentes graus de polimerização. Para frações de volume pequenas, o período da modulação corresponde a uma estrutura monocamadas. Na região de frações de volume próximas da unidade, o período corresponde a uma bicamada.

f_c pequenas, a modulação corresponde a um período de aproximadamente L (monocamadas), isto é,

$$\begin{aligned}
 \alpha &\sim 6 \\
 qL &\sim 6 \\
 (5.2.2) \quad q &\sim \frac{6}{L} \rightarrow P = \frac{2\pi L}{6} \approx L.
 \end{aligned}$$

Quando aumentamos o grau de polimerização, o vetor de onda da modulação diminui, o que significa que o período da microestrutura aumenta. Isto poderia dever-se a duas causas: estiramento da cadeia principal na direção da modulação da densidade (configuração prolata) e aumento do tamanho da região de interface entre os domínios ricos em polímero e os domínios ricos em mesógenos.

Na região de frações de volume próximas da unidade, o período da modulação é de aproximadamente $2.5L$, o que corresponde a uma estrutura de bicamadas. Portanto, na região de frações de volume intermediárias, o período tem valores que correspondem a estruturas interdigitadas. Porém, para obter mais informação sobre o comportamento da periodicidade das fases lamelares é necessário estudar a estrutura dos perfis de densidade das fases esmélicas.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Os resultados deste trabalho podem ser divididos em duas partes. A primeira delas, refere-se ao estudo da estabilidade da fase isotrópica dos PLCCL. Neste caso, o modelo microscópico que propusemos considera a competição entre as interações isotrópicas, representadas pelo parâmetro de Flory-Huggins, as interações anisotrópicas, introduzidas pelo potencial de Maier-Saupe e a entropia das partes flexíveis do polímero. A segunda categoria corresponde ao estudo da formação de fases esmélicas a partir de um estado fortemente orientado, no qual as flutuações orientacionais são desprezíveis.

Neste trabalho, determinamos como a geometria das moléculas dos PLCCL influencia a microsegregação de fases. Nos PLCCL, como nos copolímeros dibloco bastão-mola, há uma competição entre o ordenamento nemático dos blocos rígidos e a entropia conformacional dos blocos flexíveis. Nos PLCCL, a formação de fases moduladas, sem ordenamento orientacional, contemplada dentro dos resultados deste trabalho, está documentada experimentalmente (ver referências [29, 66]).

Segundo o modelo que propusemos, as curvas de estabilidade da fase isotrópica em relação a flutuações da densidade são deslocadas para temperaturas mais altas quando o número de mesógenos graftizados, n_t , aumenta. Porém, para $n_t \geq 10$, o comprimento da cadeia polimérica é tal que as correlações entre os grupos mais externos da molécula são fracas. Neste ponto, a curva de estabilidade e, portanto, a temperatura de transição, são praticamente constantes em relação ao grau de polimerização. Esta afirmação foi confirmada ao estudarmos o comprimento de correlação da função de correlação das flutuações de densidade. Esta tendência também é observada experimentalmente, como discutido nas referências [19, 30].

Outra tendência observada experimentalmente e relatada na literatura é a diminuição da temperatura de transição ordem-desordem quando o tamanho do espaçador e/ou espaçamento entre os grupos laterais aumenta. No nosso modelo, isto só ocorre quando o valor da razão das interações, $\frac{\omega}{\chi}$, é menor que um certo valor crítico. Para valores maiores que esse valor crítico o comportamento é contrário ao descrito. Esta previsão teórica, embora não observada ainda, pode levar a novos experimentos.

Uma análise qualitativa da função de correlação de orientação mostrou que, enquanto nos cristais líquidos monoméricos a energia elástica associada às distorções representa uma pequena fração da energia total, nos PLCCL esta energia aumenta com o grau de polimerização. Este efeito é menos pronunciado quando o tamanho do espaçador aumenta, o que evidencia o papel do espaçador no acoplamento entre a orientação dos mesógenos e a conformação da cadeia principal.

O estudo da formação de fases esmélicas, a partir de uma fase fortemente orientada, mostrou que para frações de volume pequenas da parte flexível, o período da modulação da densidade é da ordem do tamanho do mesógeno. Neste caso, a fase estável é uma fase esmélica A. No caso

contrário, o período de modulação aumenta devido ao preenchimento no espaço pelo polímero e a fase mais estável é a esmética C.

Como no caso da fase isotrópica, a curva de estabilidade da fase nemática em relação à formação de fases esméticas é deslocada para temperaturas mais altas quando o grau de polimerização aumenta. Porém, para $n_t \geq 10$, a curva de estabilidade é praticamente independente do grau de polimerização. Neste caso, mostramos que a contribuição das correlações entre os mesógenos, induzidas pela cadeia principal na energia livre conformacional, não podem ser tratadas na aproximação assintótica de A. Semenov e S. Vasilenko [63] para copolímeros dibloco bastão-mola ou T. Uneyama e M. Doi [60] para copolímeros flexíveis. Isto significa que as contribuições mais importantes, devidas ao grau de graftização dos mesógenos, estão nos termos descartados na aproximação assintótica.

Índice Remissivo

- amido, 9
- análise espinodal, 49
- Analogia eletrostática, 56
- Aproximações assintóticas, 54

- Cadeia semi-flexível, 26
- calorimetria diferencial, 9
- comprimento de persistência, 22
- comprimento efetivo do caminho aleatório, 23
- copolímeros, 49
- correlação da fração de volume, 71
- correlação das densidades, 51
- Correlações de orientação, 69
- cristal líquido, 1

- Debye, função de, 48
- dicroísmo no infravermelho, 11
- difração de raios X em cristais líquidos, 4
- distribuição de probabilidade Gaussiana, 23
- distribuição de Wiener -Edwards, 26

- Efeito da polimerização, estabilidade fase isotrópica, 64
- energia elástica de Frank, 69
- equação de difusão, 25
- Esmética A, 2
- Esmética B, 3
- Esmética C, 3
- Esmética C*, 3
- espaçador, 8
- espinodal, 52
- estado fundamental, predominância, 29

- fase colestérica, 3
- fase esmética, 2
- fase nemática, 2
- Feynman-Kac, equação, 47
- flexibilidade, definição, 21
- Flory, constante de, 27
- Flory, expoente de, 28
- Flory, Teorema de, 49

- Flory, teoria de, 33
- Flory-Huggins, parâmetro, 28
- função de Green, 24
- função de Hermans, 4

- Ginzburg- Landau, funcional de energia livre, 49
- grau de polimerização, 7

- integral Feymann-Wiener, 26

- KEVLAR, 9
- Kratky - Porod, 26
- Kuhn, comprimento de, 26

- Lifshitz, entropia de, 31

- Maier-Saupe, teoria de, 34
- mesógenos, 1
- mesofases, 1
- mesomórfico, 1
- microscopia de polarização cruzada, 5
- microsegregação de fases, 49
- modelo microscópico para PLCL, 41

- nemática, 2

- Onsager, teoria de, 31

- parâmetro de ordem nemático, 5
- PLCL, 8
- polímeros líquido-cristalinos, 8
- polímeros, definição, 7
- pontos de junção, densidade, 79

- raio de giro, 48
- RPA, 47

- segregação forte, 53
- segregação fraca, 49

- taxa de dicroísmo, 11
- tronco principal, 8

Variáveis coletivas, 45

vetor diretor, 2

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.ima.ufrj.br/bibliot/nomportdef.htm>.
- [2] C. Andrade, F. Coutinho, M. Dias, E. Lucas, C.M. Oliveira, and D. Tabak. *Dicionário de Polímeros*. InterCiência, 2001.
- [3] X.J. Wang and Q.F. Zhou. *Liquid Crystalline Polymers*. World Scientific, Singapore, 2004.
- [4] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon, Oxford, 1993.
- [5] A.J. Leadbetter. *The molecular physics of Liquid Crystals*, chapter 13, pages 285–316. Academic Press, London, 1979.
- [6] O.M.S. Ritter, F.C. Giacomelli, J.A. Passo, N.P. da Silveira, and A.A. Merlo. Synthesis of 3, 5-disubstituted isoxazolines as a template for liquid-crystalline polymers. *Polymer Bulletin*, 56(6):549–561, 2006.
- [7] F. C. Giacomelli, O. M. S. Ritter, F. Cassio, F. Vargas, M. Hernandez, A. A. Merlo, N. P. da Silveira, and H. Westfahl Jr. sem publicar.
- [8] P. Davidson. X-ray diffraction by liquid crystalline side-chain polymers. *Progress in Polymer Science*, 21(5):893–950, 1996.
- [9] <http://www.doitpoms.ac.uk/>.
- [10] P.G. de Gennes and Jacques Badoz. *Os objetos frágeis*. Editora da UNICAMP, Campinas, 1997.
- [11] M. Rubinstein and R. Colby. *Polymer Physics*. Oxford University Press, New York, 2003.
- [12] P.G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca and London, 1979.
- [13] P.G. de Gennes. *Introduction to polymer dynamics*. Cambridge University Press, 1990.
- [14] M. Yamada, T. Itoh, R. Nakagawa, A. Hirao, S. Nakahama, and J. Watanabe. Synthesis of side-chain liquid crystalline homopolymers and block copolymers with cyanobiphenyl moieties as the mesogen by living anionic polymerization and their thermotropic phase behavior. *Macromolecules*, 32(2):282–289, 1999.
- [15] F.V. Pereira, A.A. Merlo, and N.P. da Silveira. Behaviour of mesogenic side group polyacrylates in dilute and semidilute regime. *Polymer*, 43(14):3901–3908, 2002.
- [16] L. Noirez, C. Boeffel, and A. Daoud-Aladine. Scaling laws in side-chain liquid crystalline polymers: Experimental evidence of main-chain layer hopping in the smectic phase. *Physical Review Letters*, 80(7):1453–1456, 1998.
- [17] O.M.S. Ritter, A.A. Merlo, F.V. Pereira, N.P. da Silveira, E. Geissler, and J. Zukerman-Schpector. Synthesis and characterization of new chiral liquid crystalline polyacrylates from l-isoleucine. *Liquid Crystals*, 29(9):1187–1200, 2002.
- [18] I.W. Hamley, P. Davidson, and A. J. Gleeson. Shear-induced layer alignment in the smectic phase of a side chain liquid crystal polymer. *Polymer*, 40:3599–3603, 1999.
- [19] V. P. Shibaev and N. A. Platil'skiy. Thermotropic liquid-crystalline polymers with mesogenic side-groups. *Advances in Polymer Science*, 60:173–252, 1984.
- [20] <http://gtresearchnews.gatech.edu/newsrelease/lcp.htm>.
- [21] D.R. Daniels and A.M. Donald. Soft material characterization of the lamellar properties of starch: Smectic side-chain liquid-crystalline polymeric approach. *Macromolecules*, 37(4):1312–1318, 2004.
- [22] T.A. Waigh, P.A. Perry, C. Riekell, M.J. Gidley, and A.M. Donald. Side chain liquid crystalline properties of starch. *Macromolecules*, 31(22):7980–7984, 1998.
- [23] D.I. Bower. *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [24] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, United Kingdom, 2000.
- [25] J.M.G. Cowie. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Blackie, London, 1991.

- [26] X.J. Wang and M. Warner. Theory of nematic backbone polymer phases and conformations. *Journal of Physics A Mathematical and General*, 19(11):2215–2227, 1986.
- [27] L. Noirez, P. Davidson, W. Schwarz, and G. Pepy. Side-chain liquid crystal polymers, a study by neutron diffraction of the backbone distribution profile in the smectic a phase. *Liquid Crystals*, 16:1081–1081, 1994.
- [28] L. Noirez, P. Keller, and J.P. Cotton. On the structure and chain conformation of side-chain liquid crystal. *Liquid Crystals*, 18:129–148, 1995.
- [29] B.K. Cho, M.G. Choi, W.C. Zin, and M. Lee. Supramolecular nanostructures from side chain rod-coil polymer self-assembly. *Macromolecules*, 35(12):4845–4848, 2002.
- [30] H. Finkelmann and G. Rehage. Liquid crystal side chain polymers. *Advances in Polymer Science*, 60:99–172, 1984.
- [31] X.J. Wang and M. Warner. Theory of nematic comb-like polymers. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 20:713–731, 1987.
- [32] S.V. Vasilenko, V.P. Shibaev, and A. R. Khokhlov. Thermotropic liquid-crystalline polymers, 17. Liquid-crystalline ordering in the melts of comb-like macromolecules with mesogenic groups in the side chain. A theoretical model. *Die Makromolekulare Chemie*, 186:1951–1960, 1985.
- [33] R.R. Matheson Jr and P.J. Flory. Statistical thermodynamics of mixtures of semirigid macromolecules: chains with rodlike sequences at fixed locations. *Macromolecules*, 14(4):954–960, 1981.
- [34] F. Auriemma, P. Corradini, and M. Vacatello. Order-disorder phase-transitions of liquid-crystalline polymers with rigid groups in the side-chains - a lattice theory. *The Journal of Chemical Physics*, 93(11):8314–8320, 1990.
- [35] V.V. Rusakov and M.I. Shliomis. Structure of mesophases of a rigid comb-like polymger. *Polymer Science U.S.S.R.*, 29:1323–1330, 1987.
- [36] A. ten Bosch, P. Maissa, and P. Sixou. Molecular model for nematic polymers in liquid crystal solvents. *The Journal of Chemical Physics*, 79(7):3462–3466, 1983.
- [37] M. Doi. Material modeling platform. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 149(1):13–25, 2002.
- [38] W. Kuhn. Über die gestalt fadenförmiger molek/ile in lssungen. *Kolloid-Z*, 68:2–15, 1934.
- [39] A. Grosberg and A. Khoklov. *Statistical Physics of Macromolecules*. Springer, New York, 1994.
- [40] T. A. Vilgis. Polymer theory: path integrals and scaling. *Physics Reports*, 336(3):167–254, 2000.
- [41] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press , Oxford, 1994.
- [42] I. Teraoka. *Polymer solutions*. Wiley, New York, 2002.
- [43] G.H. Fredrickson, V. Ganesan, and F. Drolet. Field-theoretic computer simulation methods for polymers and complex fluids. *Macromolecules*, 35:16, 2002.
- [44] M. J. Stephen and J. P. Straley. Physics of liquid crystals. *Reviews of Modern Physics*, 46(4):617–704, 1974.
- [45] G.R. Luckhurst and C. Zannoni. Why is the Maier-Saupe theory of nematic liquid crystals so successful? *Nature*, 267:412, 1977.
- [46] W. Maier and A. Saupe. A simple molecular-statistical theory for nematic liquid crystal phase, part ii. *Z. Naturforsch, Teil*, 15A:287–292, 1960.
- [47] G.R Luckhurst. *The molecular physics of Liquid Crystals*. Academic Press, London, 1979.
- [48] M. Simões, M. Pazeti, and S.M. Domiciano. Maier-Saupe and Onsager approaches as limits of the nematic-isotropic phase transition. *Physical Review E*, 65(1):11707, 2001.
- [49] M. Hernández-Jiménez and H. Westfahl Jr. Theory of microphase separation on side-chain liquid-crystalline polymers with flexible spacers. *The European Physical Journal E-Soft Matter*, 23(1):31–42, 2007.
- [50] R. Holyst and M. Schick. Correlations in a rigid-flexible diblock copolymer system. *The Journal of Chemical Physics*, 96:730, 1992.
- [51] M. Reenders and G. ten Brinke. Compositional and orientational ordering in rod-coil diblock copolymer melts. *Macromolecules*, 35(8):3266–3280, 2002.
- [52] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13(6):1602, 1980.
- [53] M. W. Matsen and M. Schick. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Physical Review Letters*, 72(16):2660–2663, 1994.
- [54] J.M.H. Levelt-Sengers. *How fluids unmix: Discoveries by the School of Van Der Waals and Kamerlingh Onnes*. Koninklijke Nerlandse Akademie van Wetenschappen.
- [55] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. New York: McGraw Hill Book Company, Inc., 1965.

- [56] Y. G. Smirnova. *Microphase separation in two-length-scale multiblock copolymer melts*. PhD thesis, University of Groningen, 2006.
- [57] E. Helfand. Theory of inhomogeneous polymers: Fundamentals of the Gaussian random-walk model. *Journal of Chemical Physics*, 62:999, 1975.
- [58] E. Helfand. Block copolymer theory. iii. statistical mechanics of the microdomain structure. *Macromolecules*, 8(4):552–556, 1975.
- [59] E. Helfand and Z.R. Wasserman. Block copolymer theory. 4. narrow interphase approximation. *Macromolecules*, 9(6):879–888, 1976.
- [60] T. Uneyama and M. Doi. Density functional theory for block copolymer melts and blends. *Macromolecules*, 38:196–205, 2005.
- [61] T. Ohta and K. Kawasaki. Equilibrium morphology of block copolymer melts. *Macromolecules*, 19(10):2621–2632, 1986.
- [62] A.N. Semenov. A contribution to the theory of microphase layering in block-copolymers melts. *Sov. Phys. JETP*, 61:733, 1985.
- [63] A.N. Semenov and S.V. Vasilenko. Theory of the nematic–smectic-a transition in a melt of macromolecules consisting of a rigid and a flexible block. *Sov. Phys. JETP*, 63:70, 1986.
- [64] C. Singh, M. Goulian, A. J. Liu, and G. H. Fredrickson. Phase behavior of semiflexible diblock copolymers. *Macromolecules*, 27(11):2974–2986, 1994.
- [65] H. Finkelmann. *Liquid crystallinity in Polymers*. VCH Publishers Inc., New York, 1991.
- [66] B.I. Ostrovskii, S.N. Sulyanov, N.I. Boiko, V.P. Shibaev, and W.H. de Jeu. Structure and frustration in liquid crystalline polyacrylates i. bulk behaviour. *European Physical Journal E*, 6(4):277–285, 2001.
- [67] J. Fukuda. Free energy of semiflexible polymers and structure of interfaces. *The European Physical Journal B-Condensed Matter*, 7(4):573–583, 1999.
- [68] S. A. Brazovskii. Phase transition of an isotropic system to a nonuniform state. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 68:175, 1975.
- [69] V. Pryamitsyn and V. Ganesan. Self-assembly of rod-coil block copolymers. *The Journal of Chemical Physics*, 120(12):5824–5838, 2004.
- [70] G. ten Brinke and A. Subbotin. comunicação particular.
- [71] A.N. Semenov, A.V. Subbotin, and M.E. Alferieff. Theory of smectic ordering in melts of polymers containing mesogenic units. *Soviet physics, JETP*, 74(4):660–666, 1992.
- [72] D.R.M. Williams and G.H. Fredrickson. Cylindrical micelles in rigid-flexible diblock copolymers. *Macromolecules*, 25(13):3561–3568, 1992.
- [73] A.N. Semenov. Smectic ordering in block-copolymer melts. *Molecular crystals and liquid crystals*, 209:191–199, 1991.
- [74] E.A. Grulke, J. Brandrup, and E.H. Immergut. *Polymer handbook*. Wiley Interscience Publication, New York, 1998.
- [75] K. Almdal, M.A. Hillmyer, and F.S. Bates. Influence of conformational asymmetry on polymer-polymer interactions: An entropic or enthalpic effect? *Macromolecules*, 35(20):7685–7691, 2002.
- [76] G.H. Fredrickson, A.J. Liu, and F.S. Bates. Entropic corrections to the Flory-Huggins theory of polymer blends: Architectural and conformational effects. *Macromolecules*, 27(9):2503–2511, 1994.
- [77] A.J. Liu and G.H. Fredrickson. Influence of nematic fluctuations on the phase separation of polymer blends. *Macromolecules*, 25(20):5551–5553, 1992.

APÊNDICE A

Funções de correlação não interagentes

Neste apêndice, a maneira de exemplo, mostramos o cálculo da função de correlação bastão-bastão. Esta função tem duas contribuições, uma que vem das correlações entre segmentos dentro de um mesmo bastão e outra que vem das correlações entre segmentos em bastões diferentes. Assim,

$$\begin{aligned}
 G_{rr}(q) &= \frac{1}{N^2} n_t \int_0^{n_r} d\tau \int_0^{n_r} d\tau' \left\langle e^{i(\tau-\tau')b\mathbf{u}\cdot\mathbf{q}} \right\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N^2} e^{-2(qR_s)^2} \sum_{i \neq j} e^{-\frac{(qb)^2}{6} \delta t |i-j|} \int_0^{n_r} d\tau \int_0^{n_r} d\tau' \left\langle e^{i\tau b\mathbf{u}^i \cdot \mathbf{q} + i\tau' b\mathbf{u}^j \cdot \mathbf{q}} \right\rangle \\
 (A.0.3) \quad &= f_r^2 \left[\frac{1}{n_t} K_{rr}(n_r b q) + e^{-2q^2 R_s^2} F_r^2(n_r b q) \left(D_{n_t}(qR_b) - \frac{1}{n_t} \right) \right].
 \end{aligned}$$

onde , $K_{rr}(x)$, $F_r(x)$ e $D_n(x)$ são as funções de correlação bastão-bastão, fator de forma de um bastão de comprimento l e a função de Debye para a cadeia principal como explicado anteriormente no desenvolvimento do modelo.

As outras funções de correlação, calculadas da mesma forma, são

$$(A.0.4) \quad G_{bb}(q) = f_b^2 D_{n_b}(qR_b),$$

$$\begin{aligned}
 G_{ss}(q) &= \frac{f_s^2}{n_t} D_{n_s}(qR_s) + \\
 (A.0.5) \quad &f_s^2 F_{n_s}^2(qR_s) \left(D_{n_s}(qR_b) - \frac{1}{n_t} \right),
 \end{aligned}$$

onde $F_{n_s}(qR_s) = \frac{1}{n_s} \left(\frac{1 - e^{-q^2 R_s^2}}{\frac{q^2 R_s^2}{e^{\frac{1}{n_s}} - 1}} \right)$ é o fator de estrutura do espaçador,

$$\begin{aligned}
 G_{rs}(q) &= f_r f_s F_r(qb n_r) F_{n_s}(qR_s) \\
 (A.0.6) \quad &\times \left[\frac{1}{n_t} + \left(D_{n_t}(qR_b) - \frac{1}{n_t} \right) e^{-(qR_s)^2} \right],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G_{rb}(q) &= 2f_r f_b \frac{6}{b^2 q^2} F_r(qb n_r) e^{-(qR_s)^2} \\
 (A.0.7) \quad &\times \left[1 - e^{\frac{1}{12} b^2 q^2 \delta t} F_{n_t}(qR_b) \right],
 \end{aligned}$$

onde $F_{n_t}(qR_b) = \frac{1}{n_b} \left(\frac{1 - e^{-q^2 R_b^2}}{e^{\frac{q^2 R_b^2}{n_b}} - 1} \right)$ é o fator de estrutura da cadeia principal entre dois grupos laterais consecutivos,

$$(A.0.8) \quad G_{sb}(q) = 2cf_b f_s F_{n_s}(qR_s) \frac{6}{b^2 q^2 n_b} \left[1 - e^{\frac{1}{12} b^2 q^2 \delta t} F_{n_t}(qR_b) \right],$$

onde definimos $\Delta^{\mu\nu} \equiv \frac{q^\mu q^\nu}{q^2} - \frac{\delta^{\mu\nu}}{3}$,

$$(A.0.9) \quad \begin{aligned} G_{Ss}^{\mu\nu}(q) &= f_r f_s \Delta^{\mu\nu} F_{n_s}(qR_s) K_{Q_r, r}(n_r b q) \\ &\times \left\{ \frac{1}{n_t} + e^{-(qR_s)^2} \left[D_{n_t}(qR_b) - \frac{1}{n_t} \right] \right\}, \end{aligned}$$

$$(A.0.10) \quad \begin{aligned} G_{Sb}^{\mu\nu}(q) &= f_r f_b F_{Q_r}(ql) e^{-(qR_s)^2} \frac{6}{b^2 q^2 n_b} \\ &\times \left[1 - e^{\frac{1}{12} q^2 b^2 \delta t} F_{n_t}(qR_b) \right], \end{aligned}$$

onde $F_{Q_r}(x) = \frac{1}{2x^3} [3 \sin(x) - 3x \cos(x) - x^2 \text{Si}(x)]$ e $K_{Q_r}(x) = \frac{4x - x \cos x - 3 \sin x - x^2 \text{Si}(x)}{x^3}$ segundo as definições da referência [51],

$$(A.0.11) \quad \begin{aligned} G_{Sr}^{\mu\nu}(q) &= f_r^2 \Delta_{\mu\nu} \left[\frac{1}{n_t} K_{S_r, r}(ql) + e^{-2(qR_s)^2} \right. \\ &\times F_{n_r}(ql) F_{S_r}(ql) \left(D_{n_t}(qR_b) - \frac{1}{n_t} \right) \left. \right], \end{aligned}$$

$$(A.0.12) \quad \begin{aligned} G_{SS}^{\mu\nu\rho\sigma}(q) &= f_r^2 \sum_{i=1}^3 \mathcal{T}_i^{\mu\nu, \rho\sigma} \left[\frac{1}{n_t} K_{S_i}^{(2)} \right. \\ &+ e^{-2(qR_s)^2} F_{S_r}(ql)^2 \left(D_{n_t}(qR_b) - \frac{1}{n_t} \right) \delta_{i,3} \left. \right], \\ \text{Si}(x) &= \int_0^x dx' \frac{\sin(x')}{x'} \end{aligned}$$

onde o tensor $\mathcal{T}_i^{\mu\nu, \rho\sigma}$ e as funções K_{S_i} são definidos como na referência [51].

Finalmente, as funções de correlação usadas para calcular a matriz (D.0.40) são

$$(A.0.13) \quad G_{cr}(q) = G_{rs}(q) + G_{rb}(q),$$

$$(A.0.14) \quad G_{cc}(q) = G_{ss}(q) + G_{bb}(q) + 2G_{bs}(q),$$

e

$$(A.0.15) \quad G_{Sc}(q) = G_{Ss}(q) + G_{Sb}(q).$$

APÊNDICE B

Equivalência com a temperatura

Segundo o modelo de rede de Flory para um polímero num solvente, é possível deduzir que o parâmetro de Flory-Huggins tem a forma

$$(B.0.16) \quad \chi = \frac{A}{T} + B, .$$

O termo que depende da temperatura na expressão (B.0.16) é a contribuição entálpica da redistribuição de contatos polímero-polímero, solvente-polímero e solvente-solvente que acontece após a mistura. Para mais detalhes, vide referência [42]. Este termo pode ser estimado utilizando os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt do polímero e do solvente. Segundo [74], a contribuição entálpica para o parâmetro de Flory-Huggins é

$$(B.0.17) \quad A = \frac{V_{seg}}{R} (\delta_{pol} - \delta_{solv})^2 ,$$

onde os δ 's são os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt de cada componente da mistura, V_{seg} é o volume comum e R é a constante dos gases ideais. Por sua vez, os parâmetros de solubilidade de Hildebrandt são estimados segundo a sua relação com a energia de coesão e o método de contribuições de grupo [74] .

O termo que não depende da temperatura na expressão (B.0.16) está relacionado com os graus internos de entropia do polímero. Segundo diferentes autores, pode ter a sua origem em aspectos tais como assimetrias conformacionais dos componentes da mistura [75, 76] e interações nemáticas devidas às diferenças na flexibilidade dos segmentos [77]. Em geral, seu valor é determinado empiricamente.

Assim, a partir deste ponto, usaremos a expressão (B.0.16) para falar em temperatura ao invés de falar sobre o parâmetro de Flory-Huggins.

Segundo as referências [74], para substâncias não polares, o parâmetro de solubilidade de Hildebrandt pode ser calculado mediante a sua relação com a energia de coesão entre as suas moléculas e o seu volume molar,

$$(B.0.18) \quad \delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} .$$

Usando o método das contribuições de grupo, o parâmetro de solubilidade pode ser estimado como a soma das contribuições independentes dos grupos atômicos que constituem a unidade química,

$$(B.0.19) \quad E_{coh} = \sum_i E_{coh}^{(i)}.$$

No caso do nosso interesse, estamos considerando a mistura de dois componentes: o polímero graftizado (cadeia principal + espaçador) e os mesógenos (bastões). Portanto, é conveniente escolher como a unidade um segmento com um volume equivalente ao grupo CH_2 . Assim, utilizando (B.0.18) e os dados da referência [74], obtemos que o parâmetro de Hildebrand para a parte flexível do poliácrlato é

$$(B.0.20) \quad \delta_{pol} = 16,13 \left(Jcm^{-3} \right)^{1/2}.$$

Para a parte rígida, devemos dividir a energia de coesão do bastão por n_r . Isto é equivalente a substituir o bastão por uma cadeia com solubilidade $\delta_{solv} = \sqrt{\frac{E_{rod}^{coh}}{n_r V}}$. Assim, obtemos

$$(B.0.21) \quad \delta_{solv} = 7,73 \left(Jcm^{-3} \right)^{1/2}.$$

Substituindo δ_{pol} e δ_{solv} em (B.0.17), é possível calcular a relação entre temperatura e o parâmetro de Flory-Huggins.

APÊNDICE C

Funções de correlação não interagentes para os pontos de junção

O operador densidade no espaço real,

$$(C.0.22) \quad \hat{f}_+(\vec{x}) = d^2 L \sum_{j=1}^{n_t} \delta_{u_\alpha^j, \mathbf{n}} \delta \left[\vec{x} - \vec{R}_{t,j} \right],$$

e sua transformada de Fourier,

$$(C.0.23) \quad \delta f_+(\alpha) = \frac{d^2}{\mathcal{A}} \sum_{j=1}^{n_t} \delta_{u_\alpha^j, +} e^{i\alpha \cdot \frac{R(j\delta t - 1)}{L \cos \theta}}.$$

A função de correlação,

$$(C.0.24) \quad \begin{aligned} G_{++}(\alpha, -\alpha) &\equiv \left\langle \delta \hat{f}_+(\alpha) \delta \hat{f}_+(-\alpha) \right\rangle \\ &= n_p \frac{d^4}{\mathcal{A}^2} \sum_{i=1}^{n_t} \sum_{j=1}^{n_t} \left\langle \delta_{u^i, +} \delta_{u^j, +} e^{i \frac{\alpha}{L \cos \theta} \cdot \{R[j(\delta t + 1) - 1] - R[i(\delta t + 1) - 1]\}} \right\rangle. \end{aligned}$$

Aqui, a expressão $\langle \dots \rangle$ significa média sobre todas as conformações do polímero e sobre todas as combinações possíveis de orientação dos mesógenos. Assim,

$$(C.0.25) \quad \begin{aligned} G_{++}(\alpha, -\alpha) &= n_p \frac{d^4}{\mathcal{A}^2} \sum_{i=1}^{n_t} \sum_{j=1}^{n_t} \left\langle \delta_{u^i, +} \delta_{u^j, +} e^{i \frac{\alpha}{L \cos \theta} \cdot \{R[j(\delta t + 1) - 1] - R[i(\delta t + 1) - 1]\}} \right\rangle \\ &= n_p \frac{d^4}{\mathcal{A}^2} \sum_{i=1}^{n_t} \sum_{j=1}^{n_t} \left\langle \delta_{u^i, +} \delta_{u^j, +} e^{-x|i-j|} \right\rangle_{orient} \\ &= \frac{n_p}{2} \frac{d^4}{\mathcal{A}^2} \sum_{n=0}^{n_t-1} (n_t - n) e^{-n x} \\ &= \frac{d^4 n_p}{2 \mathcal{A}^2} g_{++}(x, n_t), \end{aligned}$$

onde, $g_{++}(x, n_t) = e^x \frac{(e^x n_t - n_t + e^{-n_t x} - 1)}{(-1 + e^x)^2}$, $x = \frac{\alpha^2}{6 L^2 \cos^2 \theta} b^2 \delta t = \frac{\alpha^2}{6 \cos^2 \theta} \kappa = \frac{q^2 b^2}{6} \delta t$, e $\kappa = \frac{\delta t b^2}{L^2}$.

Da mesma forma, dado que em princípio não existe nenhuma quebra de simetria entre as duas possíveis orientações dos mesógenos (paralela ou anti-paralela), podemos escrever,

$$(C.0.26) \quad G_{--}(\alpha, -\alpha) = \frac{d^4 n_p}{2 \mathcal{A}^2} g_{++}(x, n_t).$$

Também,

$$\begin{aligned}
G_{+-}(\alpha, -\alpha) &\equiv \langle \hat{f}_+(\alpha) \hat{f}_-(-\alpha) \rangle \\
&= \frac{d^4 n_p}{\mathcal{A}^2} \sum_{i=1}^{n_t} \sum_{j=1}^{n_t} \left\langle \delta_{u^i, +} \delta_{u^j, -} e^{i \frac{\alpha}{L \cos \theta} \cdot [X^b(i(\delta t+1)-1) - X^b(j(\delta t+1)-1)]} \right\rangle \\
&= \frac{d^4 n_p}{2\mathcal{A}^2} \sum_{n=1}^{n_t} (n_t - n) e^{-n x} \\
&= \frac{d^4 n_p}{2\mathcal{A}^2} \frac{(e^x (n_t - 1) - n_t) + e^{-x(n_t-1)}}{(-1 + e^x)^2} \\
(C.0.27) \quad &= \frac{d^4 n_p}{2\mathcal{A}^2} g_{+-}(x, n_t),
\end{aligned}$$

$$\text{onde } g_{+-}(x, n_t) = \frac{(e^x (n_t - 1) - n_t) + e^{-x(n_t-1)}}{(-1 + e^x)^2}.$$

As funções de correlação que incluem a parte flexível do polímero são calculadas da mesma forma. Para isto usamos uma descrição discreta do polímero,

$$\begin{aligned}
(C.0.28) \quad \langle \hat{\phi}_b(\mathbf{q}) \hat{f}_{\pm}(-\mathbf{q}) \rangle &= v_b d^2 L \frac{e^x (n_t - 1) - e^{\frac{2x}{\delta t}} + e^{-x(n_t-1)} + e^{-x n_t + 2 \frac{x}{\delta t}} - e^{\frac{x}{\delta t}} n_t + e^{x + \frac{x}{\delta t}} n_t - n_t}{2(-1 + e^{\frac{x}{\delta t}})(-1 + e^x)}.
\end{aligned}$$

Portanto,

$$(C.0.29) \quad G_{b\pm}(\alpha, -\alpha) = \frac{d^4}{2\mathcal{A}^2} \frac{\varphi}{1 - \varphi} g_{b+}(x, n_t, \delta t)$$

$$\text{onde } g_{b+}(x, n_t, \delta t) = \frac{e^x (n_t - 1) - e^{\frac{2x}{\delta t}} + e^{-x(n_t-1)} + e^{-x n_t + 2 \frac{x}{\delta t}} - e^{\frac{x}{\delta t}} n_t + e^{x + \frac{x}{\delta t}} n_t - n_t}{\delta t (-1 + e^{\frac{x}{\delta t}})(-1 + e^x)}.$$

Finalmente,

$$\begin{aligned}
(C.0.30) \quad G_{bb}(\alpha, -\alpha) &= \frac{v_b^2 \delta t^2}{2\mathcal{A}^2 L^2 \cos^2 \theta} \left[\frac{2\delta t n_t - 2}{\delta t^2} + \frac{4(1 - \delta t n_t - e^y + e^{(2-\delta t n_t)y} + e^y \delta t n_t - 1)}{\delta t^2 (-1 + e^y)^2} \right] \\
&= \frac{d^4}{2\mathcal{A}^2} \left(\frac{f_c}{1 - f_c} \right)^2 g_{bb}(x, n_t, \delta t),
\end{aligned}$$

$$\text{onde } g_{bb}(x, n_t, \delta t) = \left[2 \frac{\delta t n_t - 1}{\delta t^2} + \frac{4(1 - \delta t n_t - e^{\frac{x}{\delta t}} + e^{\frac{2x}{\delta t} - x n_t + e^{\frac{x}{\delta t}} \delta t n_t - 1})}{\delta t^2 (-1 + e^{\frac{x}{\delta t}})^2} \right].$$

APÊNDICE D

Energia conformacional na fase nemática

Escrevemos a função de partição utilizando as variáveis coletivas (5.1.2), (5.1.5) e (5.1.6),
(D.0.31)

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\delta\phi_b(\vec{x}) \int \mathcal{D}\delta f_+(\vec{x}) \int \mathcal{D}\delta f_-(\vec{x}) e^{-\beta H_I[\delta\phi_b(\vec{x}), \delta f_+(\vec{x}), \delta f_-(\vec{x})]} \mathcal{Z}_0[\delta\phi_b(\vec{x}), \delta f_+(\vec{x}), \delta f_-(\vec{x})],$$

onde \mathcal{Z}_0 é a função de partição de PLCCL não interagentes,

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_0[\delta\phi_b(\vec{x}), \delta f_+(\vec{x}), \delta f_-(\vec{x})] &\propto \Pi_{\alpha=1}^{n_p} \Pi_{j=1}^{n_t} \int \mathcal{D}\vec{R}_\alpha \delta(\delta\phi_b(\vec{x}) - \delta\hat{\phi}_b(\vec{x})) \\ &\quad \times \delta(\delta f_+(\vec{x}) - \delta\hat{f}_+(\vec{x})) \delta(\delta f_-(\vec{x}) - \delta\hat{f}_-(\vec{x})) \\ &\quad \times e^{-\beta H_0[\vec{R}_\alpha]}, \end{aligned} \quad (\text{D.0.32})$$

e H_0 é a Hamiltoniana não interagente da cadeia principal,

$$\beta H_0 = -\frac{3}{2Nb^2} \int \mathcal{D}\tau \left(\frac{\partial \vec{R}(\tau)}{\partial \tau} \right)^2.$$

Como no caso dos copolímeros dibloco explicado na seção (3.2.2), usamos os campos auxiliares $h_b(\vec{x})$, $h_+(\vec{x})$ e $h_-(\vec{x})$ para expressar as deltas de Dirac na equação (D.0.32),

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_0[\delta\phi_b(\vec{x}), \delta f_+(\vec{x}), \delta f_-(\vec{x})] &\propto \int \mathcal{D}h_b(\vec{x}) \int \mathcal{D}h_+(\vec{x}) \int \mathcal{D}h_-(\vec{x}) e^{-i \int d\vec{x} h_b(\vec{x}) \phi_b(\vec{x})} \\ &\quad \times e^{-i \int d\vec{x} h_+(\vec{x}) \delta f_+(\vec{x})} e^{-i \int d\vec{x} h_-(\vec{x}) \delta f_-(\vec{x})} \\ &\quad \times \exp\{-F_1[h_b(\vec{x}), h_+(\vec{x}), h_-(\vec{x})]\}, \end{aligned} \quad (\text{D.0.33})$$

onde

$$\begin{aligned} \exp\{-F_1[h_b(\vec{x}), h_+(\vec{x}), h_-(\vec{x})]\} &\equiv \Pi_{\alpha=1}^{n_p} \Pi_{j=1}^{n_t} \int \mathcal{D}\vec{R}_\alpha \\ &\quad \times e^{-\beta H_0[\vec{R}_\alpha]} e^{i \int d\vec{x} h_b(\vec{x}) \hat{\phi}_b(\vec{x})} \\ &\quad \times e^{i \int d\vec{x} h_+(\vec{x}) \hat{f}_+(\vec{x})} e^{i \int d\vec{x} h_-(\vec{x}) \hat{f}_-(\vec{x})}. \end{aligned} \quad (\text{D.0.34})$$

Usamos a aproximação de ponto de sela para calcular as integrais nos campos auxiliares na equação (D.0.33),

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_0 [\delta \phi_b (\vec{x}), \delta f_+ (\vec{x}), \delta f_- (\vec{x})] &\approx e^{-i \int d\vec{x} h_b^* (\vec{x}) \phi_b (\vec{x})} e^{-i \int d\vec{x} h_+^* (\vec{x}) \phi_+ (\vec{x})} \\
&\times e^{-i \int d\vec{x} h_-^* (\vec{x}) \phi_- (\vec{x})} \\
\exp \{ -F_1 [h_b^* (\vec{x}), h_+^* (\vec{x}), h_-^* (\vec{x})] \} .
\end{aligned}
\tag{D.0.35}$$

Neste ponto é conveniente reescrever (D.0.35) utilizando as transformadas de Fourier dos campos,

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}_0 [h_b (\vec{x}), h_+ (\vec{x}), h_- (\vec{x})] &\approx e^{-\frac{i}{V} \sum_{\mathbf{q}} h_b^* (\mathbf{q}) \phi_b (-\mathbf{q})} e^{-\frac{i}{V} \sum_{\mathbf{q}} h_+^* (\mathbf{q}) \phi_+ (-\mathbf{q})} \times e^{-\frac{i}{V} \sum_{\mathbf{q}} h_-^* (\mathbf{q}) \phi_- (-\mathbf{q})} \\
\exp \{ -F_1 [h_b (\mathbf{q}), h_+ (\mathbf{q}), h_- (\mathbf{q})] \} ,
\end{aligned}
\tag{D.0.36}$$

e

$$\begin{aligned}
\exp \{ -F_1 [h_b, h_+, h_-] \} &\equiv \Pi_{\alpha=1}^{n_p} \Pi_{j=1}^{n_t} \int \mathcal{D} \vec{R}_{\alpha} e^{-\beta H_0 [\vec{R}_{\alpha}]} e^{\frac{i}{V} \sum_{\mathbf{q}} h_b^* (\mathbf{q}) \phi_b (-\mathbf{q})} \\
&\times e^{\frac{i}{V} \sum_{\mathbf{q}} h_+^* (\mathbf{q}) \phi_+ (-\mathbf{q})} e^{\frac{i}{V} \sum_{\mathbf{q}} h_-^* (\mathbf{q}) \phi_- (-\mathbf{q})} .
\end{aligned}
\tag{D.0.37}$$

Segundo a aproximação dos pontos de sela, os campos h^* são dados pela relação

$$\frac{\partial \mathcal{Z}_0 [h_b (\mathbf{q}), h_+ (\mathbf{q}), h_- (\mathbf{q})]}{\partial h_i (\mathbf{q})} = 0 \rightarrow \delta \phi_i (-\mathbf{q}) = iV \frac{\partial F_1 [h_b (\mathbf{q}), h_+ (\mathbf{q}), h_- (\mathbf{q})]}{\partial h_i (\mathbf{q})} .
\tag{D.0.38}$$

O desenvolvimento em séries de potências até ordem quadrática nos campos é

$$F_1 [h_b (\mathbf{q}), h_+ (\mathbf{q}), h_- (\mathbf{q})] = \frac{1}{2V^2} \sum_{\mathbf{q}} \vec{h} (\mathbf{q}) \cdot \mathbf{G}^{(2)} (\mathbf{q}) \cdot \vec{h}^t (-\mathbf{q}) ,
\tag{D.0.39}$$

onde $\mathbf{G}^{(2)} (\mathbf{q})$ é a matriz das funções de correlação não interagentes,

$$\mathbf{G}^{(2)} (\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} G_{++} (\mathbf{q}) & G_{+-} (\mathbf{q}) & G_{+b} (\mathbf{q}) \\ G_{-+} (\mathbf{q}) & G_{--} (\mathbf{q}) & G_{-b} (\mathbf{q}) \\ G_{b+} (\mathbf{q}) & G_{b-} (\mathbf{q}) & G_{bb} (\mathbf{q}) \end{pmatrix} ,
\tag{D.0.40}$$

e $\vec{h} (\mathbf{q}) = (h_+ (\mathbf{q}), h_- (\mathbf{q}), h_b (\mathbf{q}))$. Essas funções de correlação são dadas por

$$G_{K K'} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \equiv \left\langle \delta \hat{\phi}_K (\mathbf{q}) \delta \hat{\phi}_{K'} (-\mathbf{q}) \right\rangle_0$$

onde $\langle \dots \rangle_0$ significa a média termodinâmica calculada utilizando a função de partição (D.0.33).

Usando a condição (D.0.38) na equação (4.1.12) obtemos

$$\begin{aligned}
\delta \vec{\phi}_i (-\mathbf{q}) &= \frac{i}{V} \mathbf{G}_{ij}^{(2)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \vec{h}_j (-\mathbf{q}) \\
\gamma_{ki}^{(2)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \cdot \delta \vec{\phi}_i (-\mathbf{q}) &= \frac{i}{V} \gamma_{ki}^{(2)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \cdot \mathbf{G}_{ij}^{(2)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \cdot \vec{h}_j (-\mathbf{q}) \\
-iV \gamma_{ki}^{(2)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \delta \vec{\phi}_i (-\mathbf{q}) &= \vec{h}_k (-\mathbf{q}) ,
\end{aligned}
\tag{D.0.41}$$

onde $\gamma_{ki}^{(2)}(q, -q) \equiv [\mathbf{G}^{(2)}(q, -q)]^{-1}$ e $\delta\vec{\phi} = (\delta\phi_+, \delta\phi_-, \delta\phi_b)$.

Da função de partição (D.0.35) obtemos,

$$\begin{aligned}
 \delta F_{conf} &= -\ln Z_0 \\
 &= \frac{i}{V} \sum_q \vec{h}^{*t}(q) \cdot \delta\vec{\phi}(-q) + \frac{1}{2V^2} \sum_{\mathbf{q}} \vec{h}(q)^t \cdot G^{(2)}(q, -q) \cdot \vec{h}^t(-q) \\
 &= \sum_q \delta\vec{\phi}(q) \cdot \gamma^{(2)}(q, -q) \cdot \delta\vec{\phi}^t(-q) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \delta\vec{\phi}(q) \cdot \gamma^{(2)}(q, -q) \cdot \delta\vec{\phi}(-q) \\
 (D.0.42) \quad &= \frac{1}{2} \sum_q \delta\vec{\phi}(q) \cdot \gamma^{(2)}(q, -q) \cdot \delta\vec{\phi}(-q),
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \delta\phi_b(q) &= \mathcal{A}L\delta_{q_x,0}\delta_{q_y,0} \frac{e^{i\alpha} - 1}{i\alpha} \sigma(\alpha) \\
 (D.0.43) \quad &= \mathcal{A}L\delta_{q_x,0}\delta_{q_y,0} \delta\phi(\alpha),
 \end{aligned}$$

onde $\delta\phi(\alpha) = \frac{e^{i\alpha}-1}{i\alpha} f_+(\alpha) + \frac{1-e^{-i\alpha}}{i\alpha} f_-(\alpha)$.

Portanto,

$$\begin{aligned}
 \delta F_{conf} &= \frac{1}{2} \sum_{q_z} \delta\vec{\phi}(\alpha) \cdot \gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) \cdot \delta\vec{\phi}^t(-\alpha) \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\mathcal{L}}{2\pi} \int dq_z \delta\vec{\phi}(\alpha) \cdot \gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) \cdot \delta\vec{\phi}^t(-\alpha) \\
 (D.0.44) \quad &= \frac{\mathcal{L}}{4\pi L} \int d\alpha \delta\vec{\phi}(\alpha) \cdot \gamma^{(2)}(\alpha, -\alpha) \cdot \delta\vec{\phi}^t(-\alpha).
 \end{aligned}$$

APÊNDICE E

Aproximações assintóticas em PLCCL

No que segue, aplicamos a aproximação assintótica proposta por T. Uneyama e M. Doi [60] primeiro no caso de copolímeros dibloco bastão-mola e depois no caso dos PLCCL. No primeiro, comparamos os resultados com aqueles obtidos por A. Semenov e S. Vasilenko [63] e no segundo comparamos com a energia livre obtida utilizando a aproximação RPA.

E.1. Copolímeros de dibloco bastão-mola

O caso $n_t = 1$ corresponde a um copolímero dibloco bastão-mola. Nesse caso as funções de correlação não interagentes calculadas no apêndice C são

$$(E.1.1) \quad G_{++}(x, f_c) = G_{--}(x, f_c) = \frac{1 - f_c}{2},$$

$$(E.1.2) \quad G_{+-}(x, f_c) = G_{-+}(x, f_c) = 0,$$

$$(E.1.3) \quad G_{b+}(x, f_c) = G_{+b}(x, f_c) = G_{b-}(x, f_c) = G_{-b}(x, f_c) = \frac{f_c - \text{ch}(x) + \text{sh}(x) + 1}{2x},$$

$$(E.1.4) \quad G_{bb}(x, f_c) = \frac{f_c^2}{2(1 - f_c)} \left[\frac{4(x + e^{-x} - 1)}{x^2} \right],$$

onde $x = \alpha^2 \kappa$, $R_g = e \delta t \gg 1$.

E.1.1. Termo Lifshitz-de Gennes. O comportamento assintótico das funções de correlação para $\alpha \rightarrow \infty$ é

$$(E.1.5) \quad G_{b+}(x, f_c) \sim \frac{f_c}{2} \frac{1}{x}.$$

$$(E.1.6) \quad G_{bb}(x, f_c) = \frac{f_c^2}{(1 - f_c)} \frac{2}{x}.$$

As funções de correlação (E.1.1) e (E.1.2) são constantes em x .

Assim, a contribuição para a energia conformacional é dada por

$$(E.1.7) \quad \gamma_{Short}^{(2)}(\alpha, f_c, \kappa) = \frac{\kappa(1-f_c)}{3f_c^2} \text{sen}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{2}{1-f_c} & 0 \\ 0 & \frac{2}{1-f_c} \end{pmatrix}.$$

E.1.2. Termo Leibler-Otha-Kawasaki-Semenov. No outro limite assintótico, $\alpha \rightarrow 0$, as funções de correlação são,

$$(E.1.8) \quad G_{-b}(x, f_c) \sim \frac{1}{2} f_c \left(1 - \frac{x}{2}\right),$$

$$(E.1.9) \quad G_{bb}(x, f_c) \sim \frac{f_c^2}{(1-f_c)} \left(1 - \frac{x}{3}\right).$$

Assim, a energia conformacional na escala das interações não-locais é dada por

$$(E.1.10) \quad \gamma_{Long}^{(2)}(\alpha, f_c, \kappa) = \frac{3}{2\alpha^2 \kappa (1-f_c) f_c^2} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} -\frac{(2-3f_c)+1}{8\kappa(1-f_c)f_c^2} - \frac{8(3-4f_c)f_c-9}{16(1-f_c)f_c^2} & \frac{3f_c-7}{8\kappa f_c^2} + \frac{3i}{2\alpha\kappa f_c^2} + \frac{3(3-8f_c)}{16(1-f_c)f_c^2} \\ \frac{3f_c-7}{8\kappa f_c^2} + \frac{3i}{2\alpha\kappa f_c^2} + \frac{3(3-8f_c)}{16(1-f_c)f_c^2} & -\frac{(2-3f_c)f_c+1}{8\kappa(1-f_c)f_c^2} - \frac{8(3-4f_c)f_c-9}{16(1-f_c)f_c^2} \end{pmatrix}$$

$$\text{onde } \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

E.1.3. Comparação. Para comparar os resultados obtidos, é necessário lembrar que na expressão (5.1.31) para a energia livre há um pré-fator $\frac{1}{2}$ que deve ser levado em conta na hora de comparar (E.1.10) e (E.1.7) com a energia livre proposta por A. Semenov e S. Vasilenko [63].

Depois de aplicar o princípio de incompressibilidade, podemos escrever a energia conformacional no espaço de Fourier como

$$(E.1.11) \quad F_{cong} = \frac{1}{2} \delta \vec{f} \cdot \gamma^{SV} \cdot \delta \vec{f}^t,$$

onde $\gamma^{SV} = \gamma_{short}^{SV} + \gamma_{long}^{SV}$, e

$$(E.1.12) \quad \gamma_{short}^{SV}(\alpha, f_c, \kappa) = \frac{\kappa(1-f_c)}{2f_c^2} \text{sen}^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & 1 \end{pmatrix},$$

$$(E.1.13) \quad \gamma_{long}^{SV}(\alpha, f_c, \kappa) = \frac{3}{4\alpha^2 \kappa (1-f_c) f_c^2} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} -\frac{(2-3f_c)f_c+1}{16\kappa(1-f_c)f_c^2} & \frac{3f_c-7}{16\kappa f_c^2} + \frac{3i}{4\alpha\kappa f_c^2} \\ \frac{3f_c-7}{16\kappa f_c^2} - \frac{3i}{4\alpha\kappa f_c^2} & -\frac{(2-3f_c)f_c+1}{16\kappa(1-f_c)f_c^2} \end{pmatrix}.$$

As expressões (E.1.10), (E.1.7) com (E.1.12) e (E.1.13) coincidem para $\kappa \ll 1$ (γ_{short}) e para $\kappa \gg 1$ (γ_{long}). O termo constante em κ que aparece em (E.1.10) depende só da fração de volume f_c . Para $f_c \sim 1$, este termo é desprezível. Isto explica em parte porque as diferenças entre a nossa aproximação para a curva $\chi(\alpha, f_c, \kappa)$ e a forma calculada por A. Semenov e S. Vasilenko [63] são menores para frações de volume próximas de um.

O termo adicional em γ_{short} , que é constante em κ e α , corresponde exatamente à contribuição da mistura de entropia do gás ideal. Portanto, este termo já está incluso na energia configuracional calculada segundo o desenvolvimento de Leibler.

E.2. Aproximações assintóticas para PLCCL

As formas assintóticas das funções de correlação podem ser escritas para qualquer n_t , e portanto podemos estudar a validade desta aproximação para o caso dos PLCCL.

E.2.1. Termo de Lifshitz-de Gennes.

$$(E.2.1) \quad G_{++}(x, n_t, f_c) \sim \frac{1 - f_c}{2},$$

$$(E.2.2) \quad G_{+-}(x, n_t, f_c) \sim 0,$$

$$(E.2.3) \quad G_{b\pm}(x, n_t, f_c) \sim \frac{f_c}{2n_t} \left(\frac{2n_t - 1}{x} \right),$$

$$(E.2.4) \quad G_{bb}(x, n_t, f_c) \sim \frac{2f_c^2}{n_t(1 - f_c)} \left(\frac{n_tx - 1}{x^2} \right).$$

Assim,

$$(E.2.5) \quad \gamma_{short}^{11}(\alpha, f_c, \kappa) = \gamma_{short}^{22}(\alpha, f_c, \kappa) \sim \frac{\kappa(1 - f_c) \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{f_c^2} + \frac{1}{1 - f_c},$$

$$(E.2.6) \quad \gamma_{short}^{12}(\alpha, f_c, \kappa) = \gamma_{short}^{21*}(\alpha, f_c, \kappa) \sim \frac{\kappa(1 - f_c) \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{f_c^2} e^{i\alpha}.$$

No regime das interações locais, e para $\kappa \gg 1$ e dentro desta aproximação assintótica, o PLCCL comporta-se como um copolímero de dibloco bastão-mola.

E.2.2. Termo de Leibler-Otha-Kawasaki-Semenov.

$$(E.2.7) \quad G_{++}(x, n_t, f_c) \sim \frac{1 - f_c}{2} \left[\frac{1}{2}(n_t + 1) + \frac{1}{6}(1 - n_t^2)x \right],$$

$$(E.2.8) \quad G_{+-}(x, n_t, f_c) \sim \frac{1 - f_c}{2} \left[\frac{1}{2}(n_t - 1) + \frac{1}{6}(1 - n_t^2)x \right],$$

$$(E.2.9) \quad G_{b\pm}(x, n_t, f_c) \sim \frac{f_c}{2} \left[n_t - \left(\frac{n_t^2}{3} + \frac{1}{6} \right) x \right],$$

$$(E.2.10) \quad G_{bb} \sim \frac{f_c^2 n_t}{(1 - f_c)} \left[1 - \frac{n_tx}{3} \right].$$

Portanto,

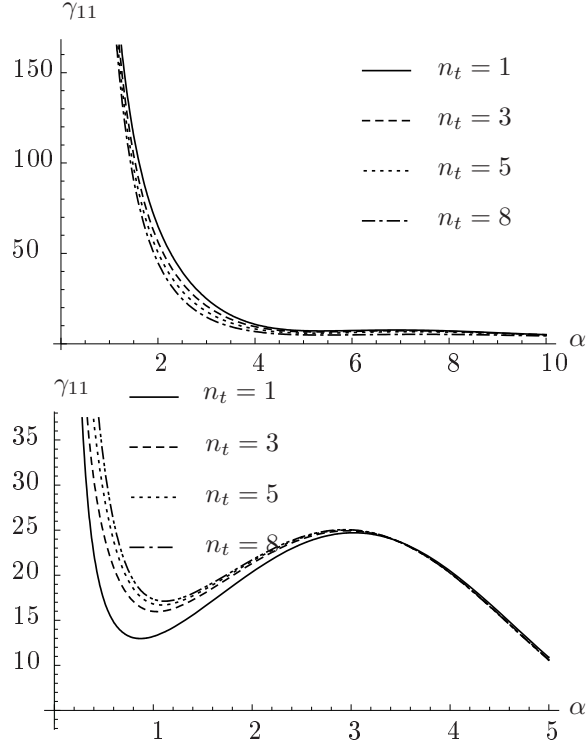


FIGURA E.2.1. Contribuição γ_{11} para $\kappa = 0,05$ e $\kappa = 5$ e diferentes valores de n_t .

$$(E.2.11) \quad \gamma_{long}^{11} = \gamma_{long}^{22} \sim \frac{(3f_c - 2)f_c + 1}{8\kappa(1 - f_c)f_c^2} - \frac{8f_c[3 - 2(n_t + 1)f_c] - 9}{16n_t(1 - f_c)f_c^2} + \frac{3}{2\alpha^2\kappa(1 - \varphi)f_c^2},$$

$$(E.2.12) \quad \gamma_{long}^{12} = \gamma_{long}^{21*} \sim \frac{3f_c - 7}{8\kappa f_c^2} + \frac{8f_c[2(n_t - 1)f_c + 3] - 9}{16n_t(1 - f_c)f_c^2} + \frac{3i}{2\alpha\kappa f_c^2} + \frac{3}{2\alpha^2\kappa(1 - f_c)f_c^2}.$$

É interessante notarmos que dentro desta aproximação e para $\kappa \ll 1$, o termo que representa a energia configuracional dos PLCCL depende fracamente do número de mesógenos ligados na cadeia.

Segundo o exposto anteriormente, o efeito do grau de polimerização, n_t , acontece em regiões intermediárias entre as interações locais e não locais. Para corroborar esta suposição, na figura E.2.1 mostramos a contribuição γ_{11} para dois valores de κ que coincidem com os limites $\kappa \ll 1$ e $\kappa \gg 1$. Em ambos casos, o efeito da variação de n_t é mais pronunciado para valores de α da ordem de 1. Portanto, o efeito da polimerização é sobre a interação com alcance da ordem do comprimento do mesógeno.