



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS REITOR JOÃO DAVID FERREIRA LIMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS

Michele Duarte Tonet

**Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de Poliuretano termoplástico com  
diferentes proporções de cristal líquido colunar hexagonal**

Florianópolis

2021

Michele Duarte Tonet

**Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de Poliuretano termoplástico com diferentes proporções de cristal líquido colunar hexagonal**

Dissertação submetida ao Programa de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Claudia Merlini  
Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Juliana Echer

Florianópolis  
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tonet, Michele Duarte

Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de Poliuretano termoplástico com diferentes proporções de cristal líquido colunar hexagonal / Michele Duarte Tonet ; orientadora, Claudia Merlini, coorientadora, Juliana Eccher, 2021.

101 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Eletrofição. 3. Cristal líquido termotrópico discótico. 4. Poliuretano termoplástico. 5. Fotoluminescência. I. Merlini, Claudia . II. Eccher, Juliana . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Michele Duarte Tonet

**Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de Poliuretano termoplástico com diferentes proporções de cristal líquido colunar hexagonal**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin  
Universidade Estadual de Santa Catarina

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Claudia Merlini  
Orientadora

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado à minha família.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus pais, Marluci e Claudio, por todo apoio, amor, educação e incentivo incondicionais. Sou imensamente grata por todas as oportunidades que me proporcionaram, e continuam proporcionando. Também não posso deixar de citar meu irmão (Diego) e minha cunhada (Gabriela) que são uma inspiração para mim, por mais que não tenham vivenciado este período da minha vida, sempre me apoiam e torcem por mim.

À professora Dr<sup>a</sup>. Claudia Merlini, que aceitou ser minha orientadora nesta jornada acadêmica. Muito obrigada por toda dedicação, apoio, paciência e por todas as contribuições para tornar este trabalho possível. Obrigada, também, por ter acreditar no meu potencial científico e por ter depositado sua confiança em mim ao longo deste período.

À minha coorientadora professora Dr<sup>a</sup>. Juliana Eccher, que foi uma das pessoas responsáveis pela minha decisão de seguir a carreira acadêmica. Obrigada por ter me proporcionado toda a base de conhecimento necessária para a pesquisa experimental, essencial para o desenvolvimento da minha pesquisa de mestrado. Também agradeço por acreditar no meu potencial, e por todo apoio e contribuições para este trabalho.

Aos professores da banca, por aceitarem o convite e pelas contribuições ao trabalho.

Ao Centro Tecnológico da UFSC, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial ao secretário da pós-graduação, Rogério, que sempre ajuda todos os alunos com muita eficiência e paciência. Obrigada por sempre estar disposto a ajudar.

Ao CNPq, CAPES, INEO, e projeto CAPES-COFECUB pelo suporte financeiro.

À infraestrutura dos laboratórios de pesquisa: Laboratório de Polímeros e Compósitos (Policom); Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA); Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares; Laboratório de Materiais (MatLab); Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM); e ao Laboratório de Difração de Raios X (LDRX-UFSC).

Aos amigos do POLICOM que direta ou indiretamente contribuíram para esta minha jornada. Obrigada pelas discussões, conversas e momentos de descontração. Em especial gostaria de agradecer à Débora, pelas análises de DMA, e à Vanessa, pelas análises de DMA e ensaio de tração, e por todo o apoio e “treinamento de laboratório” durante o início da minha pós-graduação.

Aos amigos do “*Matside*”: Josi, Kananda e Lucas, por todos os momentos de descontração (tão importantes durante esta quarentena), pelas colaborações e discussões de aulas, e pelas dicas infalíveis de aulas e regras a seguir da Josi.

Aos amigos do Bloco da Colina, que foram essenciais para manter minha sanidade mental, especialmente durante este período de quarentena. Obrigada pelo companheirismo e pelas discussões relacionadas à pesquisa e à assuntos do dia a dia. Com toda certeza meu mestrado não teria sido o mesmo sem a amizade e companheirismo de todos vocês.

Em especial, gostaria de agradecer aos meus amigos: Larissa, Saúl, Gisele, Priscila, Japa (Patrícia) e Marli que fizeram/fazem parte da minha “carreira científica”, compartilhando momentos e ensinamentos relacionados tanto à pesquisa quanto a vida. Vocês são pessoas especiais que a universidade me presenteou. Todos vocês, de maneira única e especial, me inspiram a ser uma pessoa, e cientista, melhor todos os dias. Muito Obrigada!

*Believe you can, and you are halfway there.* (ROOSEVELT, Theodore)



## RESUMO

Eletrofição é uma técnica relativamente simples e versátil que permite a fabricação de fibras micro ou nano métricas, as quais são, normalmente, depositadas aleatoriamente em um coletor formando membranas mecanicamente autossustentáveis. As fibras e membranas obtidas se caracterizam por possuírem elevada área de superfície, considerável porosidade e alta flexibilidade, fazendo com que possam ser aplicadas em diversas áreas da ciência. Para a obtenção de membranas com propriedades ópticas, mecânicas e morfológicas diferenciadas, moléculas pequenas e nano cargas podem ser incorporadas à solução polimérica. Neste contexto, a incorporação de moléculas de cristal líquido (CL) na matriz polimérica é bastante explorada. Além de apresentarem algumas propriedades bastante interessantes, como birrefringência óptica e capacidade de auto-organização, algumas moléculas de CL também podem apresentar fotoluminescência na região visível do espectro eletromagnético. Essas características, somadas à rápida resposta óptica a estímulos externos, e a possíveis alterações das propriedades ópticas e elétricas devido ao confinamento molecular, são as principais razões que tornam a eletrofição desta classe de material bastante atrativa. Sendo assim, este trabalho possui como principal objetivo a utilização do método de eletrofição para obtenção de fibras fotoluminescentes constituídas por Poliuretano Termoplástico (TPU) e cristal líquido termotrópico discótico: *3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido* (H1). Soluções de TPU com diferentes concentrações mássicas de H1 foram eletrofiadas com o intuito de estudar a influência das moléculas líquido-cristalinas nas propriedades morfológicas, mesomórficas, fotofísicas, térmicas e mecânicas das fibras e membranas obtidas. As propriedades morfológicas das fibras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. As propriedades ópticas das fibras foram estudadas por espectroscopia de fotoluminescência estacionária e UV-visível. Por fim, os estudos térmicos e mecânicos foram realizados pelas análises termodinâmica-mecânica e ensaio de resistência à tração. Os resultados alcançados revelam a obtenção de fibras de TPU/H1 micrométricas apresentando elevada fluorescência na região visível do espectro eletromagnético. As análises morfológicas mostram que as fibras são homogêneas e não apresentam irregularidades do tipo *beads*. A incorporação das moléculas líquido-cristalinas na matriz polimérica foi comprovada utilizando-se as técnicas de MOLP (microscópio óptico de luz polarizada) e DRX (difração de raios X), sugerindo a obtenção de fibras do tipo *core-shell*, onde as moléculas de CL constituem o núcleo das fibras e o polímero a camada externa. A partir das caracterizações ópticas é possível afirmar que as fibras obtidas possuem elevado rendimento quântico de fluorescência. Em membranas com concentrações mais elevadas de H1, observam-se um *red-shift* no espectro de emissão e uma diminuição no rendimento quântico absoluto, indicando que as propriedades ópticas das membranas podem ser moduladas pela concentração mássica de CL nas fibras. Os estudos mecânicos sugerem que a incorporação de até 10,00% de moléculas de CL no sistema não altera significativamente a flexibilidade das membranas obtidas.

**Palavras-chave:** Eletrofição. Cristal líquido termotrópico discótico. Poliuretano termoplástico. Fotoluminescência.

## ABSTRACT

Electrospinning is a relatively simple and versatile technique that allows the fabrication of micro/nanometric fibers. The fibers are randomly deposited in a collector, originating mechanically self-sustained mats. Electrospun fibers and mats present high surface area, considerable porosity, and high flexibility, as consequence, they can be applied in several branches of science. In order to obtain electrospun mats with unique optical, mechanical and morphological properties, small molecules and nanofillers can be incorporated to the polymeric solution. In this context, the incorporation of liquid crystal molecules (LC) in the polymeric matrix is widely explored. Besides presenting some very interesting properties, such as optical birefringence and self-organization, some LC molecules can also show photoluminescence in the visible region of the electromagnetic spectrum. These characteristics, added to the fast optical response to external stimuli, and the possible change in the optical, and electrical properties due to molecular confinement, are the main reasons why the electrospinning of this class of material are very attractive. Therefore, the main objective of this research is to use the electrospinning technique to obtain photoluminescent fibers of Thermoplastic Polyurethane (TPU) and thermotropic discotic liquid crystal *3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride* (H1). Solutions with TPU and different weight concentrations of H1 were electrospun to study the influence of the liquid-crystalline molecules on the morphological, mesomorphic, photophysical, thermal and mechanical properties of the fibers and mats. The morphological properties of the fibers were analyzed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The optical properties were studied by stationary photoluminescence and UV-vis spectroscopy. Finally, the thermal and mechanical studies were performed by dynamic mechanical analysis and tensile testing. The results showed that micrometric TPU/H1 fibers presenting high fluorescence in the visible region of the electromagnetic spectrum were obtained. The morphological analysis showed that the fibers are homogeneous and do not present bead-like irregularities. The incorporation of liquid-crystalline molecules in the polymeric matrix has been verified using POM (polarized optical microscopy) and X-ray diffraction techniques. The results suggest the fabrication of core-shell fibers, where the LC molecules constitute the core of the fibers and the polymer the outer layer (shell). The optical characterizations suggest that the electrospun mats have high fluorescent quantum yield. Mats with higher concentrations of H1, present a red-shift in the emission spectrum and a decrease in the absolute quantum yield, indicating that the optical properties of the membranes can be modulated by the weight concentration of LC in the fibers. Mechanical studies suggest that the incorporation of up to 10,00%wt. of LC molecules in the system, does not affect the flexibility of electrospun mats.

**Keywords:** Electrospinning. Thermotropic discotic liquid crystal. Thermoplastic Polyurethane. Photoluminescence.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Representação esquemática das diferentes fases adquiridas por um cristal líquido termotrópico discótico, bem como alguns exemplos de mesofases que os CLTs discóticos podem apresentar. .... 20
- Figura 2.2. (a) Esquema mostrando a formação de textura óptica de um CL observado entre os polarizadores cruzados em um Microscópio Óptico de Luz Polarizada. (b) Exemplos de texturas ópticas de cristais líquidos termotrópicos (barra de escala igual à 100  $\mu\text{m}$ ). .... 22
- Figura 2.3. Representação esquemática das moléculas anisotrópicas de cristais líquidos termotrópicos calamíticos (a), e discóticos (b). O núcleo rígido de cada molécula está representado pela parte colorida, e as cadeias alifáticas estão representadas pelos alongamentos pretos conectados ao centro da molécula. .... 23
- Figura 2.4. (a) Representação esquemática de um cristal líquido discótico em uma mesofase colunar hexagonal cuja distância intracolunar é de 3,5 Å. Os núcleos das moléculas, em rosa, são responsáveis pela condução eletrônica (seta preta), enquanto as cadeias alifáticas, em cinza, são isolantes. (b) Estrutura química do perileno, um dos centros rígidos mais utilizados para síntese de cristais líquidos discóticos. .... 24
- Figura 2.5. (a) Representação esquemática do processo de eletrofiação e o aparato experimental necessário para realização do mesmo. (b) Representação das forças eletrostáticas de repulsão atuantes sobre a gota, e a deformação sofrida pela mesma com o aumento da diferença de potencial entre agulha e coletor. (c) Formação do Cone de Taylor quando o valor crítico da ddp é alcançado, e formação do jato polimérico. .... 27
- Figura 2.6. Ilustração de três coletores dinâmicos utilizados para obtenção de fibras alinhadas: (a) cilindro rotatório; (b) cilindro rotatório com hastes; e (c) disco rotatório. .... 30
- Figura 2.7. Estrutura química da unidade de repetição do Poliuretano Termoplástico à base de éter, com a identificação dos segmentos rígido e flexível. O radical “R” depende do tipo de isocianato utilizado para a síntese do polímero. .... 32
- Figura 2.8. (a) Representação esquemática da radiação eletromagnética incidindo sobre uma solução contendo moléculas orgânicas, e os três fenômenos que podem acontecer após a interação da luz com as moléculas na solução. (b) Representação da energia de *Band Gap*, definida como a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO de uma molécula orgânica; as setas com tonalidade azul-escuro, presentes no orbital HOMO, representam dois elétrons com spins opostos. .... 36

<p>Figura 2.9. Representação esquemática do diagrama de <i>Perrin-Jablonsk</i>, o qual ilustra os possíveis processos físicos decorrentes da absorção fotônica por uma molécula. As linhas grossas representam os níveis/estados eletrônicos, e as linhas finas representam os modos vibracionais de cada nível eletrônico. Os processos radiativos (fluorescência e fosforescência), bem como os processos de decaimento não radiativos (relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistemas) estão representados no diagrama. ....</p>	37
<p>Figura 2.10. Esquema ilustrativo da formação de um excímero a partir da interação de dois fluoróforos (monômeros) idênticos, e suas respectivas bandas de emissão características. ....</p>	40
<p>Figura 2.11. Desenho esquemático do funcionamento da técnica de DRX, onde a lei de Bragg é satisfeita.....</p>	41
<p>Figura 2.12. Representação esquemática do a) difratograma típico de um cristal líquido apresentando mesofase colunar hexagonal; e b) vista superior do empacotamento colunar hexagonal com as respectivas distâncias de Bragg relacionadas aos picos observados no difratograma, bem como a representação do parâmetro de rede "a".....</p>	43
<p>Figura 2.13. Representação esquemática do a) ensaio de tração; e b) comportamento típico de uma amostra polimérica durante o ensaio de tração, onde é possível visualizar as cadeias poliméricas se esticando até que ocorra a ruptura. ....</p>	45
<p>Figura 2.14. Gráfico genérico obtido ao realizar-se ensaio de resistência à tração. ..</p>	46
<p>Figura 3.1. Foto de uma membrana eletrofiada de TPU durante o ensaio de tração. 55</p>	55
<p>Figura 4.1. Fotos das membranas de: a) TPU puro; e b) TPU/CL obtidas através do processo de eletrofição das soluções (c) de TPU puro e com diferentes concentrações mássicas de CL. ....</p>	57
<p>Figura 4.2. Micrografias de MEV, com ampliações de 1.000 e 5.000 vezes, das fibras eletrofiadas de TPU puro e das soluções TPU/CL com as seguintes concentrações mássicas de CL: 0,01%<i>m</i>, 0,05%<i>m</i>, 0,25%<i>m</i>, 0,50%<i>m</i>, 1,00%<i>m</i>, 5,00%<i>m</i>, e 10,00%<i>m</i>. Os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e seus respectivos valores médios, estão apresentados na coluna da direita.....</p>	58
<p>Figura 4.3. Micrografias de MEV das fibras eletrofiadas de TPU puro e TPU/CL 10,00%<i>m</i> (ampliação de 10.000 vezes); e tabela com os valores de diâmetro médio das fibras de TPU e TPU/CL. ....</p>	60
<p>Figura 4.4. Imagens topográficas das fibras de TPU puro e com 0,01%<i>m</i>, 0,05%<i>m</i>, 0,25%<i>m</i>, 5,00%<i>m</i> e 10,00%<i>m</i> de CL. Imagens com área de (20x20) <math>\mu\text{m}^2</math>.....</p>	62

Figura 4.5. Imagens de MOLP das fibras de TPU e TPU/CL. As imagens foram obtidas com os polarizadores cruzados e com elevado tempo de exposição da câmera. Barra de escala igual a 50 $\mu\text{m}$ . .....	63
Figura 4.6. Imagens de MOLP de fibras defeituosas obtidas a partir da eletrofiação das soluções TPU/CL (0,50% $\text{m}$ e 10,00% $\text{m}$ ) com os parâmetros de eletrofiação modificados. As imagens foram obtidas com tempo de exposição da câmera elevado, e com os polarizadores descruzados e cruzados. As setas no canto superior direito de cada imagem indicam a posição dos polarizadores. Barra de escala igual a 50 $\mu\text{m}$ . .....	64
Figura 4.7. Imagens de MOLP das fibras de TPU e TPU/CL 10,00% $\text{m}$ . As imagens foram obtidas com os polarizadores descruzados e cruzados a 90°. As setas no canto superior direito de cada imagem indicam a posição dos polarizadores. Barra de escala igual a 10 $\mu\text{m}$ . .....	65
Figura 4.8. Difratoograma do a) filme de CL puro; e b) membrana de TPU. ....	66
Figura 4.9. Difratoograma de Raios X das membranas de TPU/CL. ....	67
Figura 4.10. Termograma de DSC obtido para amostra (em pó) do CL puro (H1), durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento à uma taxa de 10 °C/min. ....	68
Figura 4.11. Termogramas de DSC obtidos durante o primeiro ciclo de aquecimento, à uma taxa de 10 °C/min, para as membranas de: i) TPU; e ii) TPU/CL com 1,00% $\text{m}$ e 10,00% $\text{m}$ de CL. ....	69
Figura 4.12. Espectros de absorção UV-vis e fotoluminescência normalizados para o composto H1 em filme (drop casting) e solução de DMF:THF com concentração molar de H1 igual a $2,23 \times 10^{-6}$ MOL/L ( $\sim 0,002$ g/L). Espectros de PL obtidos excitando-se as amostras no comprimento de onda de máxima absorção (470 nm para solução; e 496 nm para filme). Fotos inseridas da solução com baixa concentração de H1 e dos filmes drop casting do mesmo composto. ....	71
Figura 4.13. Gráfico dos espectros de emissão em solução (DMF:THF) do composto H1 para diferentes concentrações. Excitação em $\lambda = 470$ nm. Foto inserida mostra fluorescência de soluções de H1 com diferentes concentrações mássicas do composto, excitadas por fonte de luz ultravioleta. ....	72
Figura 4.14. a) espectro de absorbância da solução TPU/H1. Gráfico inserido mostra o espectro de absorbância da solução de TPU puro (máximo de absorção em $\lambda = 300$ nm). b) emissão da solução de TPU com diferentes concentrações do composto H1. Excitação em $\lambda = 470$ nm. ....	73

Figura 4.15. Fotos das a) fibras e das b) membranas de TPU/CL quando expostas à luz ambiente e à luz UV ( $\lambda=365$ nm). .....	74
Figura 4.16. Espectros de absorção das membranas de TPU/CL com diferentes concentrações de CL.....	75
Figura 4.17. Gráfico normalizado com os espectros de fluorescência das membranas de TPU com diferentes concentrações mássicas de H1. Excitação em $\lambda = 450$ nm.....	76
Figura 4.18. Gráfico (a) módulo de armazenamento em função da temperatura; e (b) tangente de perda em função da temperatura; para as membranas de TPU e TPU/CL.....	79
Figura 4.19: Gráfico da tensão em função da deformação para as membranas de TPU e TPU/CL. Foto inserida da membrana de TPU/CL 0,25% <i>m</i> durante o ensaio de tração. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Informações sobre o cristal líquido colunar hexagonal (Col <sub>h</sub> ) utilizado neste trabalho.....	48
Tabela 3.2. Principais parâmetros utilizados para eletrofiação do polímero puro, e das soluções TPU/CL com concentrações mássicas (m%) de 0,01, 0,05, 0,25; 0,50; 1,00; 5,00; e 10,00 de CL. ....	49
Tabela 4.1. Valores de condutividade iônica das soluções de TPU puro e das soluções TPU/CL. ....	61
Tabela 4.2. Valores obtidos para o rendimento quântico absoluto do composto H1 para solução (concentração $8,38 \times 10^{-7}$ MOL/L) e filme. Excitação no comprimento de onda referente ao máximo de absorção (470 nm para solução e 496 nm para filme). ....	73
Tabela 4.3. Dados dos comprimentos de onda referentes aos picos de máxima absorção e emissão, e valores do deslocamento de Stokes para as membranas com diferentes concentrações mássicas de H1.....	77
Tabela 4.4. Valores de rendimento quântico absoluto obtidos para as membranas de TPU com diferentes concentrações mássicas de H1. ....	77
Tabela 4.5. Tabela com os valores de temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) das membranas de TPU e TPU/CL.....	79
Tabela 4.6: Valores obtidos para o módulo de elasticidade das membranas de TPU e TPU/CL durante o ensaio de tração.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – *Atomic Force Microscope* (Microscópio de Força Atômica)

CIS – Cruzamento intersistemas

CL – Cristal Líquido

CLT – Cristal Líquido Termotrópico

CLTD - Cristal Líquido Termotrópico Discótico

ddp – Diferença de potencial

DMA – *Dynamic Mechanical Analysis* (Análise Dinâmico Mecânica)

DMF - Dimetilformamida

DRX – Difração de Raios X

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Diferencial de Varredura)

E<sub>g</sub> – Energia de Band Gap

H1 – Composto *3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular mais Alto Ocupado)

LabMat – Laboratório de Materiais

LCM – Laboratório de Caracterização Microestrutural

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LOOSA – Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos

LUMO – *Lowest Unnoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular mais Baixo Desocupado)

MeV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MOLP – Microscópio Óptico de Luz Polarizada

OFET – *Organic Field-Effect Transistor* (Transistor Orgânico de Efeito de Campo)



OLED – *Organic Light-Emitting Diode* (Diodo Emissor de Luz)

OSC – *Organic Solar Cell* (Célula Solar Orgânica)

PL – Fotoluminescência estacionária

PLA – Ácido Polilático

PLLA – Poli(ácido L-lático)

PLQY – Rendimento quântico de fotoluminescência

PoliCom – Laboratório de Compósitos

PS - Poliestireno

PVC – Policloreto de Vinila

PVDF – Fluoreto de Polivinilideno

PVP – Polivinilpirrolidona

S<sub>N</sub> – Nível energético singlete

THF – Tetraidrofurano

T<sub>N</sub> – Nível energético tripleto

TPU – Poliuretano Termoplástico

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Phi$  – Rendimento quântico de fotoluminescência

$\lambda$  – Comprimento de onda

$2\theta$  – Ângulo de Bragg

$^{\circ}\text{C}$  – Grau Celsius

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$  – Grau Celsius por minuto

$\mu\text{m}$  – Micrômetro

$\text{cm}$  – Centímetro

$E'$  – Módulo de armazenamento

$E''$  – Módulo de perda

$\text{g}$  – Gramas

$\text{kV}$  – KiloVolts

$\%$  – Porcentagem

$\text{m}\%$  – Fração em massa

$\text{mL}$  – mililitro

$\mu\text{m}$  – Micrômetro

$\text{nm}$  – Nanômetro

$\text{pH}$  – Unidade de medida de acidez

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_f$  – Temperatura de fusão

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea

$\text{v/v}$  - Volume/volume

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>15</b>
1.1	INTRODUÇÃO .....	15
1.2	OBJETIVO GERAL .....	17
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	CRISTAIS LÍQUIDOS .....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs) .....</b>	<b>20</b>
<i>2.1.1.1</i>	<i>Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos (CLTDs) .....</i>	<i>23</i>
<b>2.1.2</b>	<b>Aplicação tecnológica de moléculas líquido-cristalinas.....</b>	<b>25</b>
2.2	ELETROFIAÇÃO .....	25
<b>2.2.1</b>	<b>Técnica experimental.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Parâmetros da técnica .....</b>	<b>27</b>
<i>2.2.2.1</i>	<i>Parâmetros da Solução.....</i>	<i>27</i>
<i>2.2.2.2</i>	<i>Parâmetros do processo .....</i>	<i>28</i>
<i>2.2.2.3</i>	<i>Parâmetros ambientais .....</i>	<i>30</i>
<b>2.2.3</b>	<b>Materiais para eletrofiação .....</b>	<b>31</b>
2.3	ELETROFIAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS .....	33
2.4	PROCESSOS FOTOFÍSICOS .....	35
<b>2.4.1</b>	<b>Introdução aos processos fotofísicos .....</b>	<b>35</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Rendimento quântico de fluorescência (PLQY): .....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Espectro de fluorescência e formação de excímeros: .....</b>	<b>39</b>
2.5	CARACTERIZAÇÃO POR DRX.....	40
<b>2.5.1</b>	<b>Caracterização de cristais líquidos.....</b>	<b>41</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Caracterização de polímeros .....</b>	<b>43</b>
2.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICO MECÂNICA .....	43

2.6.1	<b>Análise Dinâmica Mecânica</b> .....	44
2.6.2	<b>Ensaio de tração</b> .....	44
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	48
3.1	MATERIAIS.....	48
3.2	FABRICAÇÃO DAS FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO .....	49
3.2.1	<b>Preparo da Solução</b> .....	49
3.2.2	<b>Parâmetros para Eletrofiação</b> .....	49
3.3	FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS .....	50
3.4	CARACTERIZAÇÕES .....	50
3.4.1	<b>Caracterização das soluções</b> .....	50
3.4.1.1	<i>Condutividade iônica</i> .....	51
3.4.2	<b>Caracterização morfológica</b> .....	51
3.4.2.1	<i>Microscópio eletrônico de varredura (MeV)</i> .....	51
3.4.2.2	<i>Microscópio de Força Atômica (AFM)</i> .....	51
3.4.3	<b>Caracterização mesomórfica</b> .....	52
3.4.3.1	<i>Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP)</i> .....	52
3.4.3.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	52
3.4.3.3	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i> .....	52
3.4.4	<b>Caracterização fotofísica</b> .....	53
3.4.4.1	<i>Espectroscopia de Absorção UV-Vis</i> .....	53
3.4.4.2	<i>Espectroscopia de fotoluminescência estacionária (PL)</i> .....	53
3.4.4.3	<i>Rendimento Quântico Absoluto (PLQY)</i> .....	53
3.4.5	<b>Caracterizações térmica e mecânica</b> .....	54
3.4.5.1	<i>Análise termodinâmica-mecânica (DMA)</i> .....	54
3.4.5.2	<i>Ensaio de Tração</i> .....	54
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	56
4.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	56

4.2	CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA .....	62
4.2.1	<b>Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP).....</b>	<b>62</b>
4.2.2	<b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>65</b>
4.2.3	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....</b>	<b>68</b>
4.3	CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA.....	70
4.3.1	<b>Caracterização fotofísica do cristal líquido (H1) .....</b>	<b>70</b>
4.3.2	<b>Caracterização fotofísica das fibras e membranas .....</b>	<b>74</b>
4.4	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICA E MECÂNICA .....	77
4.4.1	<b>Análise termodinâmica-mecânica (DMA) .....</b>	<b>77</b>
4.4.2	<b>Ensaio de Tração .....</b>	<b>80</b>
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>82</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	82
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	83
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>85</b>



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Neste capítulo serão apresentadas as motivações científicas da aplicação da técnica de eletrofiação para produção de fibras fluorescentes compostas por um polímero e moléculas de um cristal líquido termotrópico discótico. Os objetivos gerais e específicos deste trabalho também serão exibidos.

### 1.1 INTRODUÇÃO

O processo de eletrofiação é um método relativamente simples e econômico que permite a obtenção de fibras poliméricas micrométricas, ou até mesmo submicrométricas, que se caracterizam pela elevada área de superfície [1], considerável porosidade e alta flexibilidade [2]. Essas fibras se depositam aleatoriamente formando membranas flexíveis e estruturalmente autossustentáveis, que podem ser aplicadas nas mais diversas áreas, como: na biotecnologia, onde podem ser utilizadas para regeneração de tecidos [3]; engenharia ambiental, podendo ser utilizadas como filtros de ar [4]; energias renováveis, onde podem ser aplicadas em supercapacitores [5]; e até mesmo na eletrônica orgânica onde podem ser utilizadas em diodos emissores de luz, células solares e sensores ópticos [6-9].

Com o objetivo de produzir fibras com propriedades ópticas, mecânicas e elétricas diferenciadas, algumas pesquisas relatam a utilização de moléculas pequenas e nanocargas, como corantes e nanotubos de carbono, no processo de eletrofiação [10-14]. Neste contexto, moléculas com propriedades líquido-cristalinas se destacam como excelentes candidatas a serem eletrofiadas juntamente com um polímero.

Cristais líquidos (CLs) são moléculas orgânicas, ou organometálicas, com baixa massa molecular que se caracterizam por serem capazes de se auto-organizarem em fases físicas intermediárias entre os estados sólido e líquido, denominadas mesofases. Este comportamento somente é possível devido aos CLs apresentarem tanto propriedades advindas dos líquidos, como fluidez e incapacidade de suportar tensões de cisalhamento, como características advindas dos sólidos, como a organização molecular de longo alcance e anisotropia das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. Assim sendo, esta classe de materiais se destaca por apresentar elevada birrefringência óptica, exibindo respostas ópticas rápidas e perceptíveis mesmo sem a utilização de equipamentos específicos.

Os CLs termotrópicos discóticos se caracterizam por apresentarem moléculas com formato de disco, e serem constituídos por um núcleo rígido, geralmente condutor, responsável pela absorção e emissão de fótons. Assim sendo, muitas dessas moléculas apresentam propriedades ópticas na região visível do espectro eletromagnético, tornando-as atrativas para aplicações ópticas em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e outros dispositivos similares [15,16]. Além disso, a forte interação  $\pi$ - $\pi$  entre os núcleos aromáticos dessas moléculas, somado à fraca interação entre as cadeias alifáticas, resulta em uma auto-organização molecular, responsável por intensificar as propriedades elétricas e ópticas (fotoluminescência) do composto. Uma das maneiras de alcançar esta organização é através do confinamento das moléculas líquido-cristalinas.

A eletrofiação de fibras constituídas apenas por moléculas de cristal líquido é bastante improvável devido à baixa massa molecular dessas moléculas. Assim sendo, deve-se eletrofiar esta classe de material juntamente com um polímero para obtenção de fibras do tipo *core-shell*, onde o CL constitui o núcleo, e o polímero a parte exterior das fibras. Este confinamento das moléculas líquido-cristalinas pode induzir a organização molecular do sistema, aumentando a intensidade de emissão de fótons e o transporte de cargas.

A sensibilidade a estímulos externos, somada a mobilidade de cargas e a possível alteração das propriedades térmicas (alteração das temperaturas de transição de fase), ópticas e elétricas devido ao confinamento, são as principais razões que tornam a eletrofiação de CLs bastante atrativa. A partir da utilização dessa técnica é possível produzir membranas flexíveis e estruturalmente autossustentáveis com diversas características, tais como: emissoras de luz na região do visível (fotoluminescentes), que mudam de cor com o aumento da temperatura ou na presença de gases tóxicos, e até mesmo membranas com propriedades elétricas intensificadas [17-24].

Ao utilizar o processo de eletrofiação para obtenção de fibras de polímero/CL do tipo *core-shell* é importante a utilização de polímeros com baixa porcentagem de cristalinidade, como por exemplo o Poliacido lático (mais especificamente o isômero Poli(ácido L-lático) - PLLA), Polivinilpirrolidona (PVP) e Poliuretano termoplástico (TPU). Pelo fato de serem semicristalinos, esses polímeros apresentam baixa birrefringência, o que é essencial para que a resposta óptica das moléculas de CL não seja ofuscada pelo polímero.

Embora existam vários trabalhos explorando a técnica de eletrofiação para produção de microfibras e nanofibras do tipo polímero/CL [18,24-30], não foram encontrados trabalhos



propondo a eletrofiação de cristais líquidos termotrópicos discóticos. Todos os trabalhos encontrados na literatura utilizam moléculas de cristal líquido calamítico, apresentando mesofases esmélicas, nemáticas ou colestéricas. Além disso, foi possível encontrar apenas um único trabalho propondo a eletrofiação de moléculas de CL com propriedades fotoluminescentes na região visível do espectro eletromagnético [31]. Dentro deste contexto, o presente trabalho possui caráter inovador e desafiador, propondo: i) a utilização da técnica de eletrofiação para obtenção de fibras fluorescentes a partir da eletrofiação de uma solução polimérica com diferentes concentrações de CL termotrópico discótico; e ii) o estudo da influência das moléculas líquido-cristalinas nas propriedades morfológicas, mesomórficas, fotofísicas e mecânicas das membranas obtidas.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade da produção de fibras fotoluminescentes do tipo *core-shell*, através da eletrofiação de soluções constituídas de Poliuretano Termoplástico (TPU) com diferentes concentrações mássicas do cristal líquido termotrópico discótico: 3,4,9,10-perileno-tetracarboxílico dianidrido (H1).

### 1.2.1 Objetivos específicos

- Estudar e determinar os parâmetros de processo mais adequados para eletrofiação das fibras TPU/H1;
- Avaliar o efeito de diferentes frações mássicas de H1 nas propriedades dinâmico-mecânicas, morfológicas, fotofísicas e líquido-cristalinas das membranas obtidas;
- Avaliar a qualidade e diâmetro das fibras eletrofiadas;
- Correlacionar as propriedades líquido-cristalinas das membranas com as propriedades do cristal líquido puro;

- Avaliar como as propriedades do CL são afetadas pelo confinamento das moléculas líquido-cristalinas nas fibras poliméricas;
- Investigar as propriedades fotofísicas de fluorescência das membranas eletrofiadas e correlacioná-las com as propriedades do cristal líquido puro e das soluções de TPU/CL em solução.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

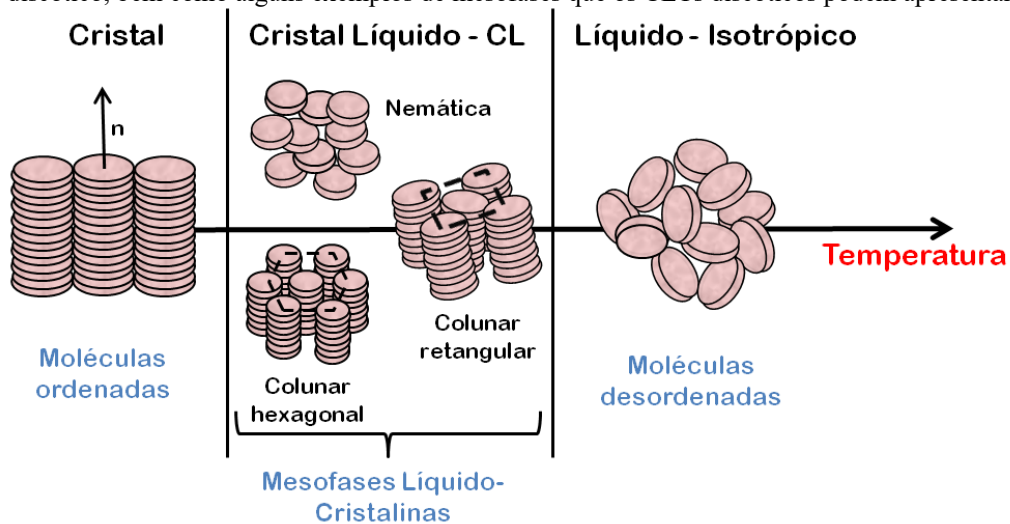
Os cristais líquidos (CLs), também conhecidos como o quarto estado da matéria, são definidos como uma classe de material composta por moléculas orgânicas, ou organometálicas, capazes de se auto-organizarem em fases físicas intermediárias entre os estados sólido e líquido. Essas fases intermediárias são denominadas mesofases. Isto é possível, pois ao mesmo tempo em que os CLs apresentam algumas propriedades dos líquidos, como fluidez e incapacidade de suportar tensões de cisalhamento, exibem características advindas dos sólidos, como a organização molecular de longo alcance e a anisotropia das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas [32]. Do ponto de vista químico, CLs são moléculas com baixa massa molecular, alta anisometria molecular [33] e constituídos, em sua grande maioria, por um núcleo rígido (podendo este ser condutor ou isolante) circundado por cadeias alifáticas isolantes [21]. Os centros rígidos, constituídos majoritariamente por anéis benzênicos, são responsáveis pela absorção de luz e condução eletrônica. As cadeias alifáticas são responsáveis pela flexibilidade e fluidez das moléculas e geralmente são formadas por grupos alquila ( $C_nH_{2n+1}$ ) ou alcóxi ( $C_nH_{2n+1}O$ ) [34].

Em relação à formação das mesofases, os CLs podem ser basicamente divididos em dois grandes grupos: i) liotrópicos e ii) termotrópicos. Os primeiros são constituídos por moléculas anfifílicas (moléculas que apresentam uma região hidrofílica e outra hidrofóbica) que se agrupam formando micelas, as quais são as responsáveis pela formação das mesofases (mesomorfismo). Esse tipo de CL é mais encontrado em sistemas biológicos [35] e é caracterizado pela mudança de fase ocorrer, quase que exclusivamente, em função da concentração molecular em determinado solvente [36]. Por outro lado, para os Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs) a temperatura é o parâmetro fundamental para a mudança de fase [21] e as moléculas são responsáveis pela ocorrência do mesomorfismo. Este tipo de CL é altamente interessante para aplicações tecnológicas, como em *displays* opto-eletrônicos [37]; sensores de temperatura, gás e pressão [22,35]; células solares fotovoltaicas (OSCs do inglês *Organic Solar Cells*) [38]; transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs do inglês *Organic Field-Effect Transistors*) [39]; e diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs do inglês *Organic Light Emitting Diodes*) [39]. Como neste trabalho será utilizado um CLT, essa será a única classe de CLs abordada neste documento.

### 2.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLTs)

Nos CLTs a variação de temperatura ocasiona uma alteração na ordem posicional e orientacional das moléculas, interferindo no grau de liberdade das mesmas e gerando a mudança de estado. No processo de aquecimento, o grau de desordem aumenta e as moléculas passam do estado sólido para o estado de mesofase líquido-cristalina; em seguida o estado líquido isotrópico é atingido (Figura 2.1). Ao diminuir a temperatura do sistema, o processo é revertido.

Figura 2.1. Representação esquemática das diferentes fases adquiridas por um cristal líquido termotrópico discótico, bem como alguns exemplos de mesofases que os CLTs discóticos podem apresentar.



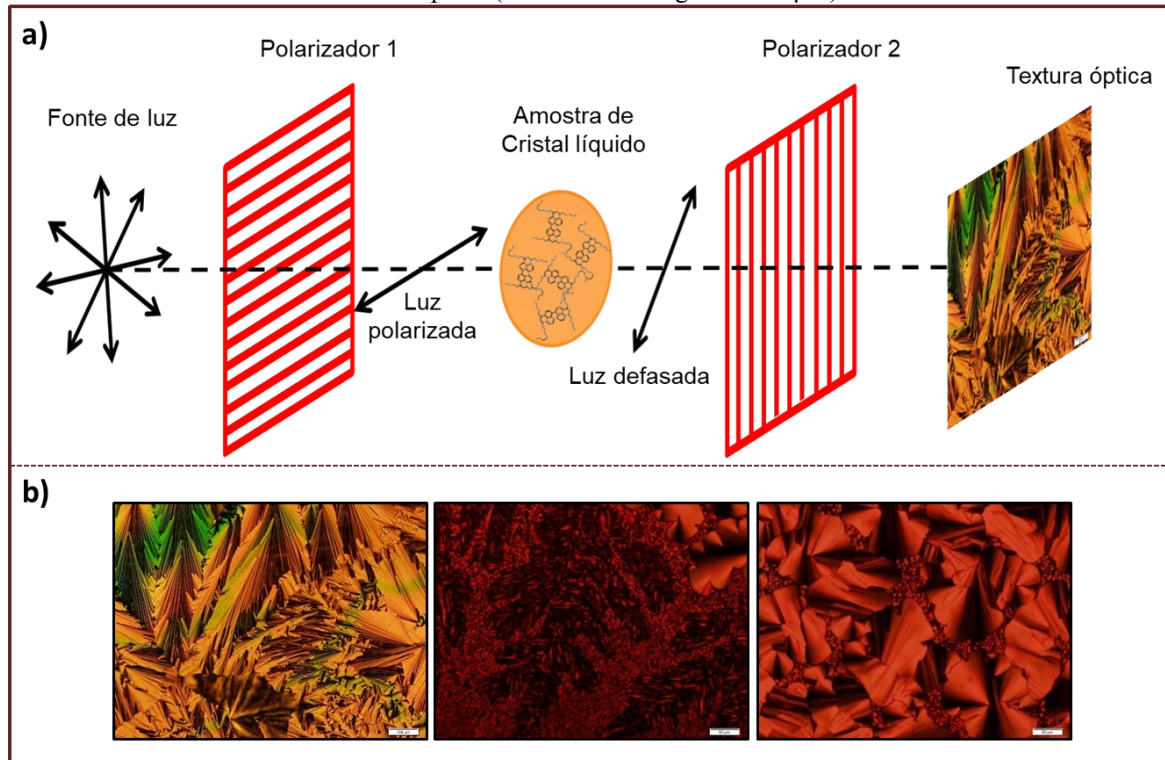
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Como é possível observar na figura 2.1, dependendo da organização posicional e orientacional das moléculas líquido cristalinas, o sistema pode adotar diferentes tipos de mesofases, tais como a nemática e as colunares. A formação de cada mesofase é extremamente sensível a fatores externos, como temperatura e presença de impurezas [40], bem como às interações intermoleculares, como forças de van der Waals, interações dipolo-dipolo, dipolo permanente, e ligações de hidrogênio [41].

A identificação do tipo de mesofase apresentada pelas moléculas de um determinado CL geralmente é realizada utilizando-se as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP). A análise por MOLP (Figura 2.2a) é realizada utilizando-se um microscópio de transmissão (a luz atravessa a amostra) e baseada na birrefringência, ou anisotropia óptica, fenômeno no qual ocorre uma mudança de direção no feixe de luz incidente em um material [42]. Assim, quando uma amostra de CL, que é uma

substância birrefringente, é analisada no MOLP com o polarizador com direção de polarização perpendicular a do analisador, a luz que passa pela amostra é refratada (sofre alteração de velocidade), gerando duas componentes de onda defasadas, as quais levam à formação de uma imagem chamada de textura óptica (Figura 2.2b) [41]. As texturas ópticas observadas variam de cor e formato dos domínios dependendo da espessura da amostra analisada, do tipo de molécula e da organização espacial da mesma. O funcionamento do MOLP é exemplificado na figura 2.2a: ao ligar-se a fonte de luz do microscópio, inicialmente a luz passa pelo polarizador 1 e é polarizada. Em seguida a luz polarizada passa pela amostra de CL onde sofre refração. Posteriormente, os feixes refratados incidem sobre o polarizador 2 (analisador, posicionado à  $90^\circ$  em relação ao polarizador 1). Por fim, uma imagem de textura óptica é obtida. Quando a imagem observada é totalmente escura, significa que a amostra extinguiu toda a componente da luz incidente, revelando que a fase isotrópica foi atingida, ou que os eixos ópticos de todas as moléculas estão totalmente alinhados com a luz polarizada incidente. No último caso dizemos que o CL está alinhado homeotropicamente [41]. A identificação da mesofase por MOLP é realizada a partir de comparações entre as texturas obtidas experimentalmente e as texturas já catalogadas na literatura.

Figura 2.2. (a) Esquema mostrando a formação de textura óptica de um CL observado entre os polarizadores cruzados em um Microscópio Óptico de Luz Polarizada. (b) Exemplos de texturas ópticas de cristais líquidos termotrópicos (barra de escala igual à 100  $\mu\text{m}$ ).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

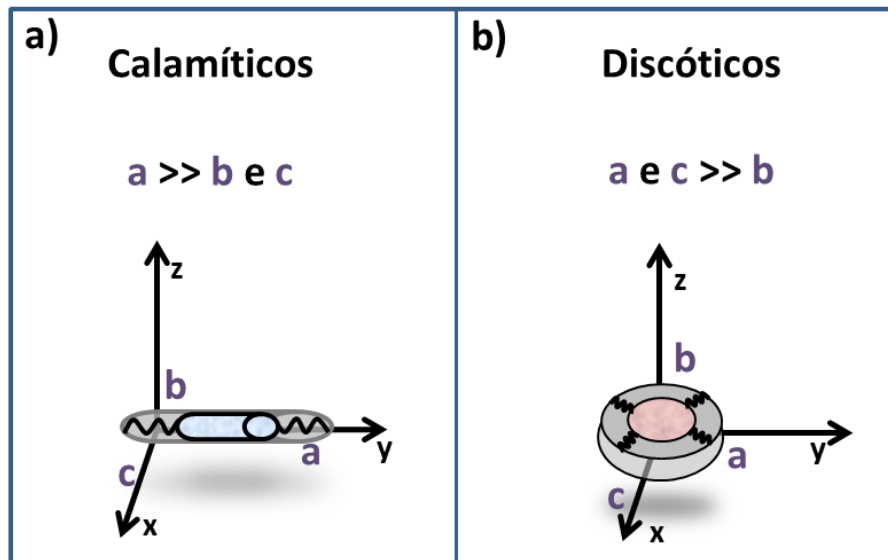
A análise por DRX é geralmente utilizada para confirmar a organização estrutural das mesofases observadas por MOLP e para obtenção dos parâmetros estruturais do arranjo molecular. Esta técnica, bem como a utilização da mesma para a identificação de diferentes mesofases líquido-cristalinas, será descrita com detalhes no subcapítulo 2.5.

As temperaturas de transição de fase, bem como a entalpia associada às transições, são determinadas pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC do inglês *Differential Scanning Calorimetry*). Geralmente as técnicas de MOLP, DSC e DRX são utilizadas conjuntamente para caracterizar o comportamento líquido cristalino de um material.

Os CLTs podem ser classificados em função da forma geométrica das moléculas em: i) calamíticos; e ii) discóticos. As moléculas que geram fases calamíticas possuem formato semelhante ao de um bastão, ou seja, as moléculas são alongadas, apresentando um eixo molecular significativamente maior do que os outros dois. A figura 2.3a, mostra a representação de uma molécula calamítica, onde o eixo molecular **a** (sobre o eixo espacial **y**) é muito maior do que os eixos moleculares **b** e **c**. As moléculas discóticas, por outro lado, possuem dois de seus eixos moleculares muito maiores do que o terceiro, exibindo formato geométrico

semelhante ao de um disco (Figura 2.3b). Como o CL utilizado neste trabalho é um cristal líquido discótico, essa classe será abordada com mais detalhes.

Figura 2.3. Representação esquemática das moléculas anisotrópicas de cristais líquidos termotrópicos calamíticos (a), e discóticos (b). O núcleo rígido de cada molécula está representado pela parte colorida, e as cadeias alifáticas estão representadas pelos alongamentos pretos conectados ao centro da molécula.



Fonte: Desenvolvido pela Autora.

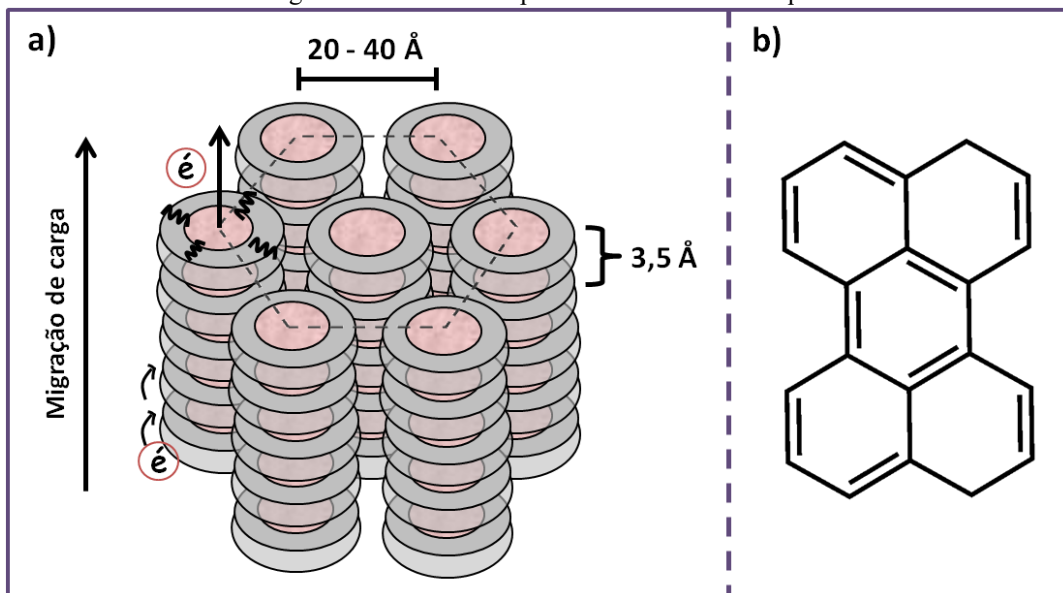
### 2.1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos Discóticos (CLTDs)

Os cristais líquidos discóticos podem exibir diversas mesofases, as mais conhecidas são: nemática, colunar hexagonal e colunar retangular, representadas na figura 2.1. A mesofase nemática discótica é caracterizada por possuir alto grau de desordem posicional e apresentar apenas ordem orientacional em média paralela ao vetor  $\mathbf{n}$ , representado na figura 2.1. A mesofase colunar, mais organizada, possui tanto ordem orientacional quanto posicional [41]. Nesta mesofase as moléculas se empilham umas sobre as outras, formando estruturas colunares unidimensionais. Tais estruturas colunares organizam-se em arranjos bidimensionais hexagonais, retangulares, cúbicos, oblíquos, entre outros.

O empilhamento das moléculas discóticas é possível devido à interação dos orbitais  $\pi$  entre os núcleos poliaromáticos, também conhecida como interação  $\pi$ -stacking. A distância entre uma molécula e outra ao longo de uma coluna (distância intracolunar) é geralmente da ordem de 3,5 Å, existindo uma considerável sobreposição dos orbitais  $\pi$ . Essa sobreposição é a responsável pela condução eletrônica, a qual ocorre via *hopping* entre os núcleos aromáticos das moléculas na direção colunar [43]. A condução eletrônica entre uma coluna e outra é

altamente suprimida devido à distância intercolunar ser da ordem de 20 a 40 Å e pelo fato desse espaço ser preenchido por cadeias alifáticas isolantes [43]. Assim, a condução de cargas em um CL discótico é dita *quasi*-unidimensional (Figura 2.4a). Entretanto, quando analisamos uma solução de determinado CLTD, podemos dizer que a condução iônica é dominante. Devido às moléculas de CL encontrarem-se totalmente desordenadas e a baixa viscosidade da solução, a migração de íons intrínsecos (residuais da síntese orgânica) entre uma molécula e outra é facilitada e a condução eletrônica é drasticamente suprimida.

Figura 2.4. (a) Representação esquemática de um cristal líquido discótico em uma mesofase colunar hexagonal cuja distância intracolunar é de 3,5 Å. Os núcleos das moléculas, em rosa, são responsáveis pela condução eletrônica (seta preta), enquanto as cadeias alifáticas, em cinza, são isolantes. (b) Estrutura química do perileno, um dos centros rígidos mais utilizados para síntese de cristais líquidos discóticos.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Entre os centros aromáticos mais investigados para síntese de CLs discóticos, pode-se destacar o perileno e seus derivados. O perileno (Figura 2.4b), hidrocarboneto aromático policíclico com fórmula química  $C_{20}H_{12}$ , se destaca por ser uma molécula plana, condutora, altamente conjugada e com excelente estabilidade térmica e química [34]. Tais características favorecem a interação  $\pi$ -stacking e a formação de mesofases colunares. Este centro e seus derivados apresentam, ainda, alta absorção óptica e elevada fotoluminescência na região visível do espectro eletromagnético [44,45], tornando-o atrativo para aplicações tecnológicas como em sensores e OLEDs [46].



### 2.1.2 Aplicação tecnológica de moléculas líquido-cristalinas

Devido às propriedades que combinam ordem, mobilidade eletrônica, anisotropia molecular e a sensibilidade a estímulos elétricos, magnéticos, mecânicos e luminosos, os CLs são altamente visados para aplicações tecnológicas. A principal aplicação atribuída aos CLs é em displays eletrônicos, mais conhecidos como LCDs (do inglês *Liquid Crystal Displays*), os quais são empregados em monitores de televisores, computadores, celulares e câmeras fotográficas [39]. Entretanto, mesmo com o sucesso comercial dos LCDs, os CLs podem ser aplicados em outras áreas, como a biológica e biomédica, onde são utilizados como sistemas de *drug delivery* [39], e outros campos da eletrônica orgânica, sendo aplicados na fabricação de OLEDs, OFETs, OSCs, sensores e janelas inteligentes [39,47,48]. Além disso, estudos mais recentes sugerem a utilização de CLs no processo de eletrofiação para obtenção de nano fibras com propriedades mecânicas, elétricas, morfológicas e ópticas alteradas [17-23], e a possível utilização das membranas obtidas para o desenvolvimento de dispositivos ópticos flexíveis.

## 2.2 ELETROFIAÇÃO

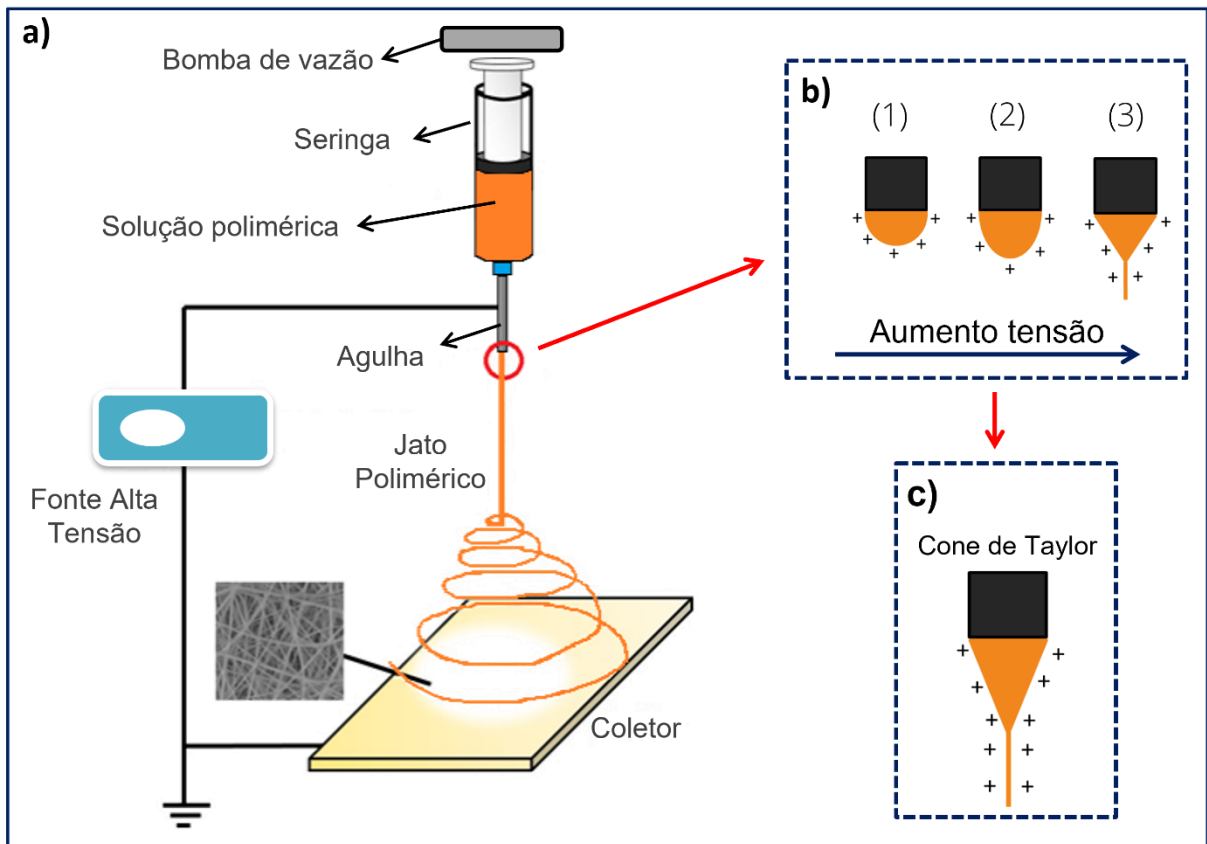
Eletrofiação é uma técnica eletro-hidrodinâmica relativamente simples, econômica e versátil que, através da aplicação de um campo elétrico, permite transformar uma solução polimérica em fibras aleatoriamente distribuídas em uma estrutura tridimensional (membranas), com diâmetros que variam de micrômetros ( $10^{-6}$  m) à nanômetros ( $10^{-9}$  m). As membranas obtidas são constituídas por fibras com elevada área de superfície (podendo apresentar valores entre 1 e 100  $\text{m}^2/\text{g}$  dependendo do diâmetro da fibra) [1], considerável porosidade, flexibilidade e elevada permeabilidade [2]. Assim sendo, essas membranas poliméricas podem ser utilizadas em diversas áreas, como por exemplo: na biotecnologia como sistema de *drug delivery* e regeneração de tecidos biológicos [49]; na área de energias renováveis, onde podem ser utilizadas em baterias de lítio e supercapacitores [50]; e na eletrônica orgânica, podendo ser utilizadas como camada ativa de células solares, diodos emissores de luz e sensores flexíveis de pressão, temperatura, toxinas e até mesmo de células cancerígenas [51-55].

### 2.2.1 Técnica experimental

De maneira geral, a configuração experimental utilizada para eletrofiação é relativamente simples, sendo o equipamento composto por uma fonte de alta tensão, um coletor metálico, uma seringa com agulha metálica e uma bomba de vazão, esta última, responsável por comprimir o êmbolo da seringa a uma taxa constante (Figura 2.5a).

Para iniciar o processo de eletrofiação, a solução polimérica é introduzida na seringa, a qual é conectada a uma bomba de controle de vazão de acordo com o esquema da figura 2.5a. Ao ligar a bomba de vazão, a solução polimérica é alimentada a uma vazão controlada até a ponta da agulha, onde uma gota é formada devido à tensão superficial do líquido. Quando uma diferença de potencial ( $ddp$ ) é aplicada, um campo elétrico entre a agulha metálica e o coletor é formado, e a gota pendente torna-se eletricamente carregada (geralmente com cargas positivas). À medida que a  $ddp$  aumenta, duas forças eletrostáticas atuam sobre a gota: i) força eletrostática de atração entre a gota (carregada positivamente) e o coletor metálico carregado com cargas negativas; e ii) força eletrostática de repulsão, onde as moléculas da própria gota se repelem (Figura 2.5b) [2]. Essas duas forças fazem com que a gota sofra deformações longitudinais e adquira um formato cônico, conhecido como Cone de Taylor (Figura 2.5c). Ao aumentar-se um pouco mais a  $ddp$ , o valor crítico do campo elétrico é alcançado, a partir deste momento as forças eletrostáticas atuantes sobre a gota são suficientes para superar a tensão superficial responsável por manter a gota unida, resultando na formação de um jato polimérico em direção ao coletor metálico [12]. Inicialmente o jato polimérico sofre elevada influência do campo elétrico e alonga-se de forma linear; entretanto, após percorrer uma parte do percurso em direção ao coletor, a influência do campo elétrico diminui e as forças de instabilidades atuantes sobre o jato se tornam mais representativas. Como resultado, o jato começa a sofrer movimentos vigorosos em formato de círculos até ser depositado no coletor [6,56]. Devido ao estiramento sofrido pelo jato, esse se torna mais fino, facilitando a evaporação do solvente e a deposição aleatória de fibras sólidas sobre o coletor. Ao final do processo obtém-se uma membrana autossustentável formada por fibras com diâmetros, em geral, sub-micrométricos.

Figura 2.5. (a) Representação esquemática do processo de eletrofiação e o aparato experimental necessário para realização do mesmo. (b) Representação das forças eletrostáticas de repulsão atuantes sobre a gota, e a deformação sofrida pela mesma com o aumento da diferença de potencial entre agulha e coletor. (c) Formação do Cone de Taylor quando o valor crítico da  $ddp$  é alcançado, e formação do jato polimérico.



Fonte: Imagem adaptada de [57].

## 2.2.2 Parâmetros da técnica

Embora à primeira vista o processo de eletrofiação seja simples, alguns parâmetros devem ser ajustados para obtenção de fibras com morfologia e diâmetro adequados. Entre estes parâmetros, destacam-se: i) parâmetros da solução, como viscosidade, concentração e tensão superficial; ii) parâmetros do processo, como tensão aplicada, vazão de alimentação e distância entre agulha e coletor; e iii) parâmetros ambientais, como umidade relativa do ar e temperatura ambiente [2]. Entretanto, é importante ressaltar que todos estes parâmetros estão correlacionados. Em muitos casos devem-se alterar vários parâmetros ao mesmo tempo para a obtenção de fibras homogêneas e com morfologia adequada.

### 2.2.2.1 Parâmetros da Solução

No processo de eletrofiação, a concentração da solução polimérica é um fator crucial para obtenção de fibras homogêneas e sem defeitos do tipo *beads*. Isto acontece, pois a concentração polimérica está intimamente relacionada com a viscosidade e tensão superficial da solução [58].

Para a obtenção de fibras uniformes e sem defeitos estruturais significativos, é necessário que a solução possua uma concentração ideal, permitindo certo grau de emaranhamento das cadeias poliméricas. Caso a concentração seja muito baixa, o grau de emaranhamento da solução é reduzido, e a tensão superficial torna-se a força dominante. Neste contexto, o jato polimérico torna-se instável, resultando na formação de fibras com partículas esféricas (*beads*) e outros defeitos morfológicos [58]. Por outro lado, caso a concentração da solução polimérica seja muito elevada, a solução pode secar na ponta da agulha e impedir o processo de eletrofiação. Além disso, a elevada viscosidade dificulta o estiramento do jato polimérico, resultando em fibras com diâmetros elevados [56].

Outro fator importante é o solvente utilizado na preparação da solução. Além de ser capaz de dissolver o polímero utilizado, o solvente deve possuir volatilidade intermediária. Caso o solvente seja muito volátil, o mesmo vai evaporar muito rápido e solidificar o polímero ainda na agulha, impedindo o processo de eletrofiação. Em contrapartida, se o solvente evaporar muito lentamente, as fibras poliméricas serão depositadas no coletor ainda com resquícios de solvente, o que pode causar solidificação inadequada das fibras [2].

Entre os solventes mais utilizados no processo de eletrofiação, destacam-se: diclorometano, clorofórmio, dimetilformamida (DMF) e tetraidrofurano (THF). Em muitos casos é necessária a utilização de misturas de dois ou mais solventes para obtenção de fibras com qualidades desejáveis [6].

A condutividade elétrica da solução também é um fator que pode afetar drasticamente a morfologia das fibras obtidas [59]. De maneira geral, quanto maior o número de íons na solução, maior é a interação do jato com o campo eletromagnético aplicado, resultando em um maior alongamento das fibras e consequente diminuição do seu diâmetro [60,61]. O aumento da condutividade da solução, também tende a melhorar a morfologia das fibras obtidas, diminuindo o número de defeitos tipo *beads* [62].

#### 2.2.2.2 Parâmetros do processo

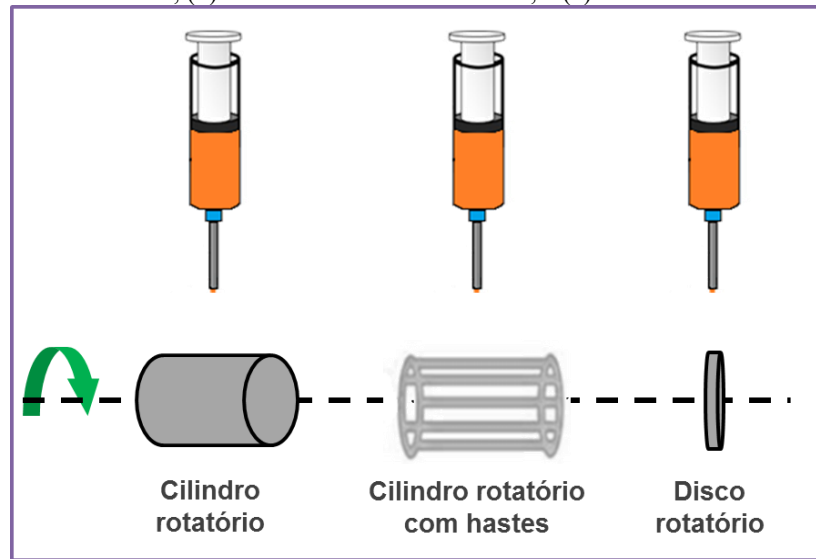
A tensão aplicada durante o processo de eletrofiação influencia significativamente na morfologia das fibras obtidas, pois está diretamente relacionada à migração de cargas para a superfície da gota e, conseqüentemente, ao formato do cone de Taylor gerado [58]. A tensão aplicada pode variar de 5 kV até 60 kV; porém, usualmente varia-se a tensão até o valor máximo de 30 kV [2]. Quando a tensão aplicada é elevada, a força de atração eletrostática entre a gota e o coletor é bastante alta, favorecendo o estiramento do polímero e formando fibras com diâmetros menores [63]. Entretanto, caso a ddp seja demasiadamente elevada o jato polimérico pode ser originado antes do cone de Taylor. Nestas circunstâncias as fibras formadas podem possuir defeitos estruturais [2], como dispersividade do diâmetro das fibras e formação de *beads*.

A vazão de alimentação determina a quantidade de solução que chega à extremidade da agulha. Quanto maior a vazão de alimentação, mais material chega à ponta da agulha, maior é o diâmetro das fibras obtidas e maior é a probabilidade do solvente não secar completamente, gerando fibras que se fundem ao chegarem ao coletor [64]. Em contrapartida, caso a taxa de vazão seja muito baixa, pode ocorrer interrupções no jato polimérico e o material pode secar na ponta da agulha [2]. A vazão de alimentação está intimamente correlacionada com a tensão aplicada, assim sendo, esses dois parâmetros devem ser ajustados concomitantemente. Os valores mais utilizados para a taxa de vazão estão entre 0,1 a 2,5 ml.h<sup>-1</sup> [2].

A distância entre coletor e agulha também deve ser um parâmetro observado. Esta distância deve ser ideal para que ocorra a evaporação do solvente e a fibra sólida seja depositada sobre o coletor metálico. Em distâncias muito curtas, o solvente não evapora completamente, favorecendo a junção das fibras sobre o coletor. Por outro lado, caso esta distância seja muito longa, a interação do campo elétrico com o jato polimérico será mais fraca, resultando na formação de fibras não homogêneas e com alta diversidade de diâmetros [65].

O formato do coletor utilizado é crucial para obtenção de fibras alinhadas e membranas com formatos específicos. O coletor mais utilizado é uma placa metálica, a qual permite que as fibras se depositem aleatoriamente formando uma membrana autossustentável com o mesmo formato do coletor utilizado. Entretanto, alguns artigos relatam a obtenção de fibras altamente alinhadas utilizando coletores dinâmicos, como cilindro rotatório, cilindro rotatório com hastes e disco rotatório (Figura 2.6) [66-68].

Figura 2.6. Ilustração de três coletores dinâmicos utilizados para obtenção de fibras alinhadas: (a) cilindro rotatório; (b) cilindro rotatório com hastes; e (c) disco rotatório.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A agulha utilizada no processo de eletrofiação representa outro fator que pode ser alterado para obtenção de fibras com diferentes morfologias. Para eletrofiar materiais distintos, por exemplo, é possível montar um sistema com duas agulhas concêntricas que ejetam soluções de forma independente. Este método é denominado eletrofiação coaxial e possibilita a obtenção de fibras do tipo *core-shell*, onde o núcleo é composto por um tipo específico de material e a parte exterior (*shell/casca*) por outro material. Outra possibilidade é a utilização do método *multijet*, onde várias seringas são alinhadas em paralelo, possibilitando a eletrofiação de várias soluções poliméricas ao mesmo tempo. Neste caso, a membrana obtida é composta por fibras de diferentes polímeros [69].

### 2.2.2.3 Parâmetros ambientais

Os principais fatores ambientais que influenciam na obtenção de fibras eletrofiadas são: temperatura ambiente e umidade relativa do ar. O aumento da temperatura ambiente acarreta uma redução na viscosidade da solução e um aumento na velocidade de evaporação do solvente, assim sendo as fibras obtidas tendem a possuir menor diâmetro [2]. Além disso, ambientes muito úmidos favorecem a criação de poros na superfície das fibras e diminuem a interação do jato polimérico com o campo elétrico, resultando em fibras com diâmetros mais elevados [58].

### 2.2.3 Materiais para eletrofição

Para que um material polimérico seja eletrofiado, é necessário que as cadeias moleculares do mesmo sejam capazes de se auto-organizarem e sofrerem emaranhamentos [6]. Além disso, o processo é facilitado quando o material é solúvel em solventes orgânicos, propiciando a obtenção de soluções relativamente concentradas. Por preencherem todos os quesitos anteriores, atualmente os polímeros naturais e sintéticos de elevada massa molar são os materiais mais utilizados na eletrofição.

Atualmente mais de 100 tipos diferentes de polímeros já foram testados e podem ser utilizados para produção de nanofibras [6], como por exemplo, polímeros termoplásticos, polímeros biocompatíveis, biodegradáveis e condutores. Entretanto a eletrofição de polímeros condutores geralmente é mais complicada devido à baixa massa molecular dos mesmos e a dificuldade de obtenção de jatos poliméricos estáveis devido à interação do polímero com o campo elétrico aplicado.

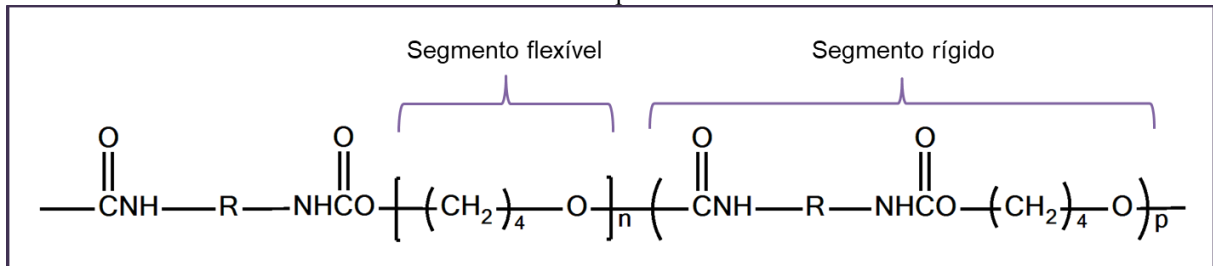
Atualmente muitos polímeros são extensivamente explorados para obtenção de fibras eletrofiadas; porém, entre os mais comuns encontram-se: poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) e poliuretano termoplástico (TPU) [6]. Tais polímeros se destacam pela elevada solubilidade em solventes orgânicos e pela relativa facilidade de obtenção de fibras homogêneas e sem imperfeições. A seleção de um determinado polímero também depende do potencial de aplicação das fibras obtidas. Enquanto os polímeros PS e PVC são bastante utilizados para aplicações comerciais relacionadas à proteção ambiental, o PVDF, por outro lado, é mais explorado para fabricação de sensores piezoelétricos, devido suas propriedades físicas e elétricas [6].

O TPU se destaca pelo seu alto nível de solubilidade em solventes orgânicos, pelo baixo custo e fácil obtenção [11,70,71]. Além disso, também se caracteriza por apresentar boas propriedades mecânicas, como alta elasticidade e flexibilidade [72], e por possuir baixa cristalinidade, sendo predominantemente amorfo, o que o torna bastante atraente para aplicações ópticas com cristais líquidos pois teoricamente a birrefringência do polímero não compromete a resposta óptica das moléculas líquido-cristalinas.

O poliuretano termoplástico é um elastômero termoplástico, ou seja, pode ser facilmente transformado e moldado. Considerado um copolímero em bloco, o TPU apresenta segmentos flexíveis e amorfos (com base poliéter ou poliéster), alternados a segmentos rígidos com alta densidade de grupos uretanos (Figura 2.7). O poliuretano à base de poliéter se

caracteriza por apresentar elevada resistência à degradação microbiológica e à abrasão, e por sua alta flexibilidade, especialmente à baixas temperaturas. Por outro lado, o poliuretano à base de poliéster possui melhor resistência mecânica e química [71].

Figura 2.7. Estrutura química da unidade de repetição do Poliuretano Termoplástico à base de éter, com a identificação dos segmentos rígido e flexível. O radical “R” depende do tipo de isocianato utilizado para a síntese do polímero.



Fonte: Adaptado de [73].

A eletrofiação de moléculas pequenas (baixa massa molecular), como moléculas biológicas, corantes e cristais líquidos, não é impossível, porém muito improvável. Isto acontece, pois o grau de emaranhamento das cadeias moleculares desses materiais não é suficiente para formação e estabilização do cone de Taylor e do jato de solução no processo de eletrofiação [6]. Assim sendo, algumas estratégias podem ser utilizadas para eletrofiação dessa classe de moléculas. Uma das estratégias é a utilização do método coaxial, possibilitando a formação de fibras com núcleo composto por moléculas pequenas e a parte exterior por um material de alta massa molecular [69]. Outra possibilidade é a preparação de uma solução composta pela mistura de um polímero com um material de baixa massa molecular.

A eletrofiação de um polímero com a adição de moléculas pequenas é bastante atrativa devido à possibilidade de obtenção de fibras com propriedades mecânicas, elétricas e ópticas diferenciadas. Alguns trabalhos científicos relatam a incorporação de moléculas pequenas para obtenção de membranas que servem como sistemas de *drug delivery*, como é o caso de Chen et al. (2020) [74], que mostra a eletrofiação de sulfato de glucosamina utilizando-se o método coaxial. Esta molécula pequena é eletrofiada juntamente com a poli(caprolactona) para fabricação de nanofibras que ajudam na regeneração de cartilagem. Outros estudos exploram a eletrofiação de cargas para utilização na eletrônica orgânica, como é o caso de Someswararao et al. (2018) [75], onde moléculas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) são eletrofiadas pelo método coaxial com poli(vinilpirrolidona), para obtenção de nanofibras que podem ser empregadas como material fotossensível em células solares. Como discutido anteriormente, outros trabalhos



estudam a incorporação de moléculas pequenas com propriedades líquido-cristalinas para fabricação de membranas poliméricas com propriedades diferenciadas. Nestes trabalhos, a capacidade de auto-organização dos cristais líquidos é, em geral, bastante explorada [17-23].

### 2.3 ELETROFIAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos são moléculas com relativamente baixa massa molecular, por esse motivo a eletrofiação de soluções compostas apenas por esta classe de composto é improvável [76]. Assim sendo, a eletrofiação de moléculas de CL é realizada juntamente com um polímero, que tem como principal função atuar como veículo para a formação das fibras, proporcionando grau de emaranhamento molecular suficiente para formação e estabilização do cone de Taylor durante o processo de eletrofiação. A eletrofiação de CLs pode ser realizada pelo método coaxial, ou pela adição de certa quantidade de CL na solução polimérica, formando uma solução tipo blenda. Utilizando-se qualquer um desses dois métodos, a tendência é que as moléculas de CL fiquem confinadas no núcleo da fibra e o polímero constitua a parte exterior, formando fibras na estrutura *core-shell* [22,28,29,77].

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura demonstram a obtenção de fibras na estrutura *core-shell* através da análise do comportamento óptico de birrefringência das moléculas líquido-cristalinas supostamente dentro das fibras [18,20,25,26,28-30,77]. Para isso, analisam as fibras polímero/CL utilizando imagens obtidas por microscopia óptica de luz polarizada. Em contrapartida, a determinação da organização estrutural das moléculas de CL dentro das fibras é realizada utilizando-se várias técnicas de caracterização em conjunto, como DRX, DSC e MOLP.

A rápida resposta óptica a estímulos externos, somada à possível alteração das propriedades térmicas, ópticas e elétricas devido ao confinamento das moléculas líquido-cristalinas, são as principais razões que tornam a eletrofiação desta classe de material bastante atrativa. O confinamento das moléculas de CL tende a induzir uma auto-organização das mesmas, gerando um possível alinhamento molecular, o qual é responsável por potencializar as propriedades elétricas e ópticas do material. Além disso, as temperaturas de mesofase do cristal líquido tendem a diminuir [20], o que é uma importante característica, visto que a resposta óptica das moléculas líquido-cristalinas está intimamente associada a organização espacial dessas moléculas no sistema.

Na literatura é possível encontrar vários trabalhos explorando a técnica de eletrofiação para obtenção de nanofibras poliméricas com cristais líquidos calamíticos. A maioria desses trabalhos estuda a resposta óptica de birrefringência das moléculas de CL confinadas, e exploram a alteração dos parâmetros de eletrofiação a fim de melhorar a morfologia das fibras obtidas [25-29]. Outros trabalhos focam nas consequências do encapsulamento das moléculas de CL nas propriedades térmicas e ópticas das mesmas [18,24,30].

O estudo da resposta óptica das moléculas de CL ao transitarem da mesofase líquido-cristalina para a fase de líquido isotrópico é explorada por Reyes, Sharma e Lagerwall (2016) [20]; e Wang, Jákli e West (2018) [22]. Nesses estudos, fibras respectivamente de PLA/CL e PVP/CL são eletrofiadas pelo método coaxial para produção de sensores ópticos de gás. Os autores mostram que ao serem expostas à atmosfera saturada de solventes voláteis, como tolueno e acetona, as fibras mudam de cor devido a uma reorganização estrutural das moléculas líquido-cristalinas. Segundo esses estudos, ao entrarem em contato com o CL (localizado no núcleo da fibra) as moléculas do solvente atuam como impurezas no sistema, resultando na alteração da temperatura de transição de fase do CL. Quando isso acontece, o CL muda de fase à temperatura ambiente, gerando uma resposta óptica visível macroscopicamente. Ao serem retiradas da atmosfera saturada de solventes voláteis, as fibras voltam a apresentar a coloração inicial devido à rápida evaporação das moléculas do solvente, resultando na elevação da temperatura de transição de fase do CL, o qual retorna à sua organização estrutural inicial.

A resposta óptica gerada pela mudança de organização espacial das moléculas de CL no interior das fibras também foi explorada por Enz e Lagerwall (2010) [18]. Neste estudo um sensor óptico de temperatura foi fabricado utilizando-se o método coaxial para obtenção de fibras compostas pelo polímero PVP e um CL calamítico com baixa temperatura de transição de fase para o Isotrópico.

A maioria dos trabalhos encontrados destaca a importância da utilização de polímeros com baixa porcentagem de cristalinidade, como por exemplo o PLLA, PVP e TPU, para obtenção de fibras eletrofiadas do tipo polímero/CL. Segundo os autores, caso o polímero possua elevado grau de cristalinidade, o mesmo vai apresentar alta birrefringência, o que acabaria ofuscando a resposta óptica do CL.

Na literatura não foram encontrados trabalhos que exploram a propriedade óptica de fotoluminescência do CL (propriedade exibida por algumas moléculas líquido-cristalinas) ou que utilizem molécula de cristal líquido discótico para obtenção de membranas eletrofiadas do

tipo polímero/CL. Assim sendo, o presente trabalho tem como principal objetivo a utilização da técnica de eletrofiação para obtenção de fibras polímero/CL fluorescentes. Para isso, foi utilizada uma molécula de cristal líquido apresentando mesofase colunar hexagonal à temperatura ambiente e elevada fluorescência na região visível do espectro eletromagnético. O polímero utilizado, TPU, foi escolhido devido ao seu baixo grau de cristalinidade.

## 2.4 PROCESSOS FOTOFÍSICOS

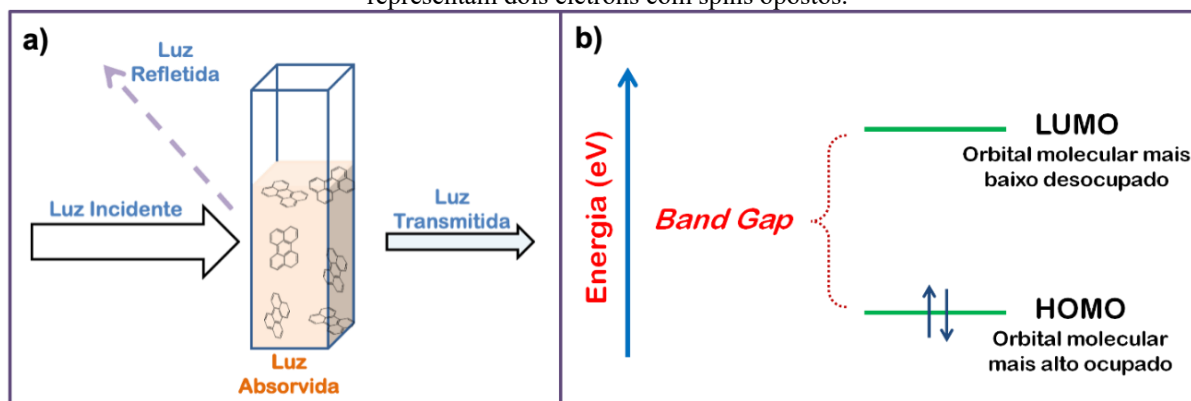
### 2.4.1 Introdução aos processos fotofísicos

Muitas moléculas orgânicas possuem a capacidade de absorver e emitir luz. Neste contexto, algumas moléculas com propriedades líquido-cristalinas, incluindo a utilizada neste trabalho, se destacam por apresentarem absorção e emissão na região visível do espectro eletromagnético, o que as tornam promissoras para aplicações em dispositivos ópticos e na eletrônica orgânica, onde podem ser utilizadas em células solares e OLEDs, por exemplo.

Os processos físicos de absorção e fotoluminescência são consequências da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Quando um feixe de luz incide sobre uma molécula orgânica, três fenômenos podem acontecer concomitantemente [78]: i) reflexão; ii) transmissão e iii) absorção (Figura 2.8a). A intensidade do feixe de luz incidente ( $I_0$ ), deve ser igual à soma das intensidades dos feixes de luz refletido ( $I_R$ ), absorvido ( $I_A$ ) e transmitido ( $I_T$ ), de acordo com a equação 1:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (1)$$

Figura 2.8. (a) Representação esquemática da radiação eletromagnética incidindo sobre uma solução contendo moléculas orgânicas, e os três fenômenos que podem acontecer após a interação da luz com as moléculas na solução. (b) Representação da energia de *Band Gap*, definida como a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO de uma molécula orgânica; as setas com tonalidade azul-escuro, presentes no orbital HOMO, representam dois elétrons com spins opostos.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Quando a luz eletromagnética incidente sobre a molécula possui energia igual ou superior à energia de *Band Gap* ( $E_g$ ) (figura 2.8b), definida como a diferença entre as energias do orbital molecular mais alto ocupado - HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e do orbital molecular mais baixo desocupado - LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), fótons são absorvidos. Estes fótons absorvidos possuem energia ( $E$ ) igual, ou superior, a energia de Band Gap, seguindo a equação 2:

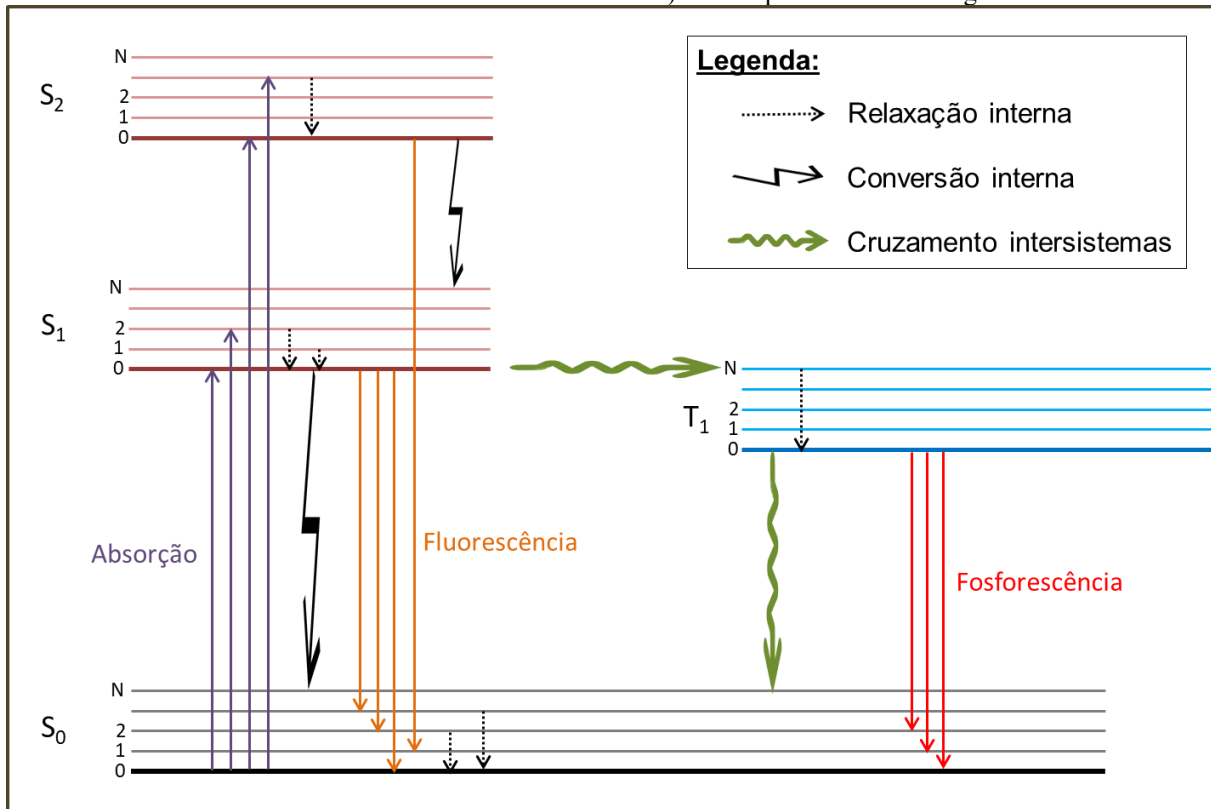
$$E \geq h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $h = 4,13 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do fóton absorvido. Caso a energia de *Band Gap* da molécula se encontre entre 1,8 e 3,1 eV, os fótons absorvidos possuem comprimento de onda na faixa do visível e a molécula apresenta uma certa coloração [78].

Atomicamente, o processo de absorção é caracterizado pela promoção de elétrons do estado eletrônico fundamental singleto ( $S_0$ ) para os estados eletrônicos excitados singletos ( $S_1$ ,  $S_2 \dots S_N$ ) da molécula. Após tal processo, os elétrons excitados tendem a perder energia através de processos não radiativos (sem emissão de luz), tais como relaxação vibracional, Conversão Interna (CI) e Cruzamento Intersistemas (CIS) e processos radiativos, tais como fluorescência e fosforescência, nos quais a energia é liberada na forma de fótons [79]. A descrição desses processos fotofísicos é simplificada pelo diagrama de *Perrin-Jablonsk* (Figura 2.9), onde os

níveis eletrônicos singletos ( $S_0, S_1, S_2 \dots S_N$ ) e tripletos ( $T_1, T_2 \dots T_N$ ) de cada molécula estão representados juntamente com seus respectivos modos vibracionais (0,1,2...N).

Figura 2.9. Representação esquemática do diagrama de *Perrin-Jablonski*, o qual ilustra os possíveis processos físicos decorrentes da absorção fotônica por uma molécula. As linhas grossas representam os níveis/estados eletrônicos, e as linhas finas representam os modos vibracionais de cada nível eletrônico. Os processos radiativos (fluorescência e fosforescência), bem como os processos de decaimento não radiativos (relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistemas) estão representados no diagrama.



Fonte: Imagem adaptada de [79].

Após o processo de absorção, o decaimento energético pode ocorrer através de relaxações vibracionais, onde o elétron decai de um modo vibracional qualquer para o modo vibracional  $n = 0$  devido às colisões moleculares. Em seguida, o elétron pode sofrer dois processos distintos: i) decair para o nível fundamental liberando energia na forma de fótons (processo denominado de fluorescência); ou ii) sofrer conversão interna, onde decai de um nível mais energético ( $S_N$ ) para um nível menos energético ( $S_{N-1}$ ). Neste caso, os processos se repetem até que o elétron alcance o nível  $S_1$ . Ao alcançar o estado singlete excitado  $S_1$  de mais baixa energia, o elétron decai para o estado fundamental (nível  $S_0$ ). Este processo pode ocorrer por meio de conversão interna (sem emissão de luz), ou por meio da liberação de energia na forma de fóton (fluorescência).

Devido às perdas de energia por processos não radiativos ocorridos anteriormente à emissão de fótons, a energia do fóton emitido é sempre menor do que a energia do fóton absorvido. Assim sendo, o fóton emitido possui comprimento de onda maior que o fóton absorvido, gerando um espectro de emissão deslocado para maiores comprimentos de onda. O deslocamento entre o máximo do espectro de absorção e o máximo do espectro de emissão é chamado de deslocamento de Stokes [34,79].

Outra possibilidade de decaimento dos elétrons é o cruzamento intersistemas (CIS), onde o elétron excitado transita do nível singleto excitado para o nível tripleto sofrendo uma inversão de spin. Posteriormente, o elétron perde energia por meio de transições não radiativas até atingir o nível tripleto menos energético ( $T_1$ ). Quando isso acontece, o elétron pode decair para o estado fundamental emitindo um fóton com baixa energia, processo denominado de fosforescência [80]. Como o estado tripleto possui energia menor do que o estado singleto, o espectro de fosforescência é deslocado para maiores comprimentos de onda em relação ao espectro de fluorescência. Além disso, devido à mudança de spin sofrida no CIS, a fosforescência é um processo que envolve um tempo mais longo (na ordem de mili segundos) em comparação com a fluorescência, a qual ocorre em um tempo estimado na ordem de nanosegundos.

Outros processos ópticos como fluorescência atrasada, transferência de carga intramolecular, transferência de energia e transferência de elétrons, podem ocorrer em diversas moléculas orgânicas, entretanto, tais processos não serão discutidos, pois não serão abordados neste trabalho.

#### 2.4.2 Rendimento quântico de fluorescência (PLQY):

Quando uma molécula apresenta fluorescência é possível determinar a sua eficiência quântica de emissão de fótons, ou seja, a fração de fótons que são emitidos em relação aos que são absorvidos. O rendimento quântico de fluorescência (PLQY – do inglês *Photoluminescence Quantum Yield*) pode ser representado, de maneira simplificada, pela equação 3:

$$\Phi = \frac{\text{Número de fótons emitidos}}{\text{Número de fótons absorvidos}} \quad (3)$$

Assim sendo, fluoróforos (moléculas fluorescentes) com elevado rendimento quântico apresentam PLQY próximo a 1 (um), ou 100%. Como é o caso, por exemplo, da Rodamina (família de moléculas orgânicas), que pode apresentar um rendimento quântico de 95% [81]. Entretanto, é importante ressaltar que é praticamente impossível obter-se PLQY igual a 100%, pois isso indicaria que toda a energia absorvida pela molécula é liberada em forma de fótons, não existindo perdas energéticas por processos não radiativos.

Vários fatores influenciam no rendimento quântico de uma molécula, sendo sua estrutura química um dos principais [82]. Em geral, moléculas que apresentam estruturas aromáticas, com alto grau de conjugação e rigidez, tendem a apresentar elevado PLQY. Por outro lado, moléculas com componentes heterocíclicos e mais flexíveis (mais graus de liberdade de movimentação) tendem a perder energia por processos não radiativos, apresentando menores valores de PLQY [82]. Contudo, outros fatores como temperatura, pH, viscosidade, agregação molecular e a presença de impurezas (ou outro tipo de molécula) no sistema, podem influenciar no rendimento quântico obtido [79].

A determinação experimental do rendimento quântico de uma molécula pode ser realizada utilizando-se dois métodos distintos: i) relativo, e ii) absoluto [83]. A determinação do PLQY utilizando-se o método relativo é realizada a partir da comparação da intensidade do espectro de emissão de uma amostra padrão (com valor de PLQY documentado na literatura), com a intensidade do espectro de emissão da amostra sob investigação. Por outro lado, a determinação do rendimento quântico absoluto é realizada utilizando-se uma esfera de integração, equipamento óptico capaz de detectar toda a fluorescência emitida pela amostra.

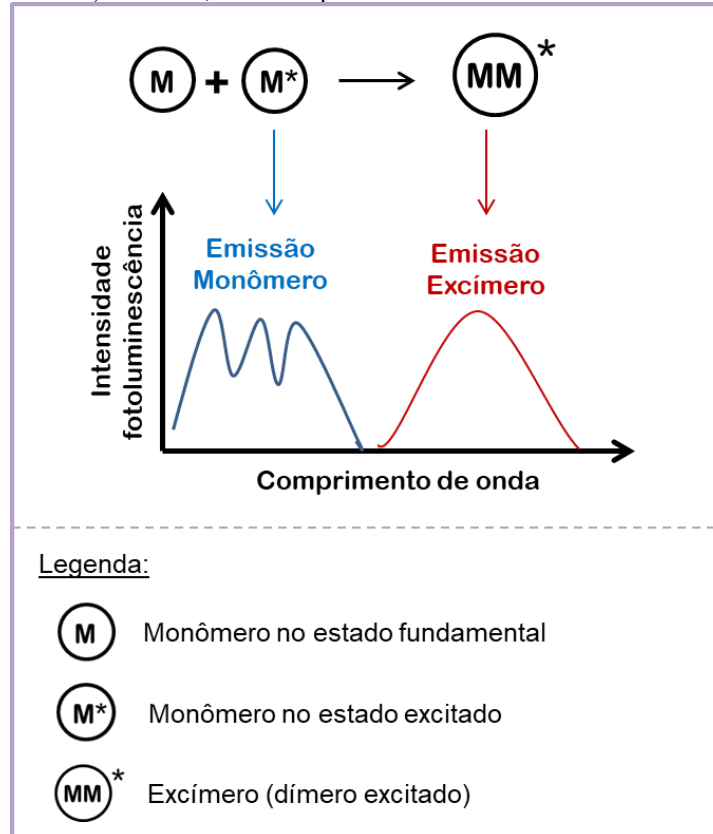
### **2.4.3 Espectro de fluorescência e formação de excímeros:**

Assim como mencionando anteriormente, alguns fatores como temperatura, pH, viscosidade e a própria interação entre as moléculas do sistema, podem influenciar no rendimento quântico observado para uma amostra. Esses mesmos fatores também são responsáveis por interferir no espectro de fluorescência obtido.

A interação (troca de energia ou carga) entre moléculas vizinhas de um mesmo sistema pode resultar na formação de estados excitados bimoleculares, como os excímeros e os exciplexos [79]. Quando esta interação ocorre entre dois fluoróforos distintos pode existir formação de exciplexos. A interação entre um fluoróforo no estado excitado com um fluoróforo idêntico no estado fundamental resulta na formação de um excímero.

Os excímeros se caracterizam por apresentarem espectros de emissão mais alargados, com perda de estrutura fina, e com deslocamento para maiores comprimentos de onda (*red-shift*) em relação ao espectro de emissão monomérico [81]. A figura 2.10 apresenta um esquema ilustrativo da formação de um excímero e seu espectro de emissão característico.

Figura 2.10. Esquema ilustrativo da formação de um excímero a partir da interação de dois fluoróforos (monômeros) idênticos, e suas respectivas bandas de emissão características.



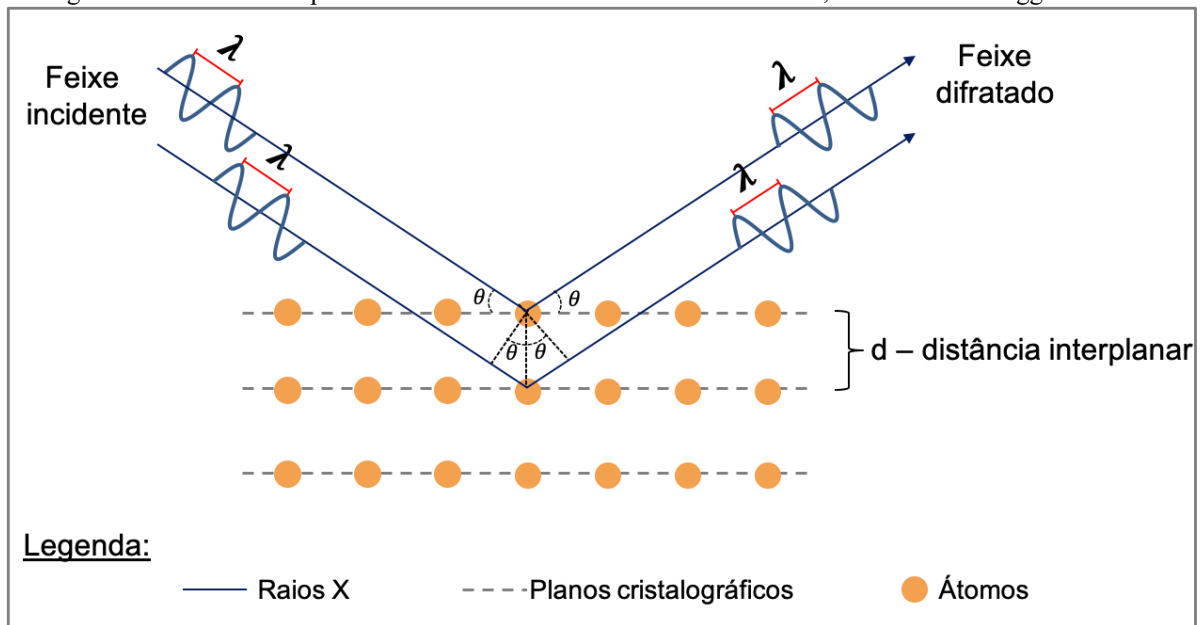
Fonte: Adaptado de [84].

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO POR DRX

A técnica de DRX é baseada na incidência de ondas eletromagnéticas com elevada energia e pequeno comprimento de onda (ondas de Raio X) sobre uma amostra. A interação dos raios incidentes com os elétrons de cada átomo da amostra resulta na geração de feixes difratados (Figura 2.11), os quais permitem a identificação da composição química, assim como a determinação do tipo de estrutura cristalina do material analisado.



Figura 2.11. Desenho esquemático do funcionamento da técnica de DRX, onde a lei de Bragg é satisfeita.



Fonte: Adaptado de [78].

Contudo, para que seja possível analisar o sinal resultante, é necessário que os feixes difratados sofram interferência de natureza construtiva, assim sendo, a lei de Bragg (equação 4) deve ser satisfeita [78]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4)$$

onde  $d$  é a distância interplanar,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe da radiação incidente,  $\theta$  é o ângulo de difração no qual o feixe difratado é coletado e  $n$  é a ordem da reflexão, podendo assumir qualquer número inteiro (1, 2, 3...). Para que a lei de Bragg seja satisfeita, é necessário que:  $\lambda \leq 2 d$ . Assim sendo, é possível observar que a técnica de DRX depende tanto da periodicidade da estrutura cristalina analisada quanto do comprimento de onda do feixe incidente.

### 2.5.1 Caracterização de cristais líquidos

A caracterização das mesofases líquido-cristalinas torna-se possível devido ao fato da dimensão das moléculas de cristal líquido ser compatível com o comprimento de onda do feixe de raios X. O difratograma mais comum de um cristal líquido possui reflexões de Bragg na região de baixo ângulo ( $2\theta \cong 0 - 15^\circ$ ), com o aparecimento de picos intensos e estreitos, e

reflexões na região de ângulo mais elevado ( $2\theta \cong 20 - 30^\circ$ ), com o aparecimento de picos mais alargados e menos intensos. Os picos na região de alto ângulo estão relacionados às distâncias entre os planos moleculares. Entretanto, para a região de baixo ângulo, a razão entre as posições do primeiro pico em relação aos demais picos indica a mesofase do CL analisado [85]. Mesofases colunares cúbicas, por exemplo, apresentam razões de 1,  $\sqrt{2}$ ,  $\sqrt{3}$ , 2,  $\sqrt{5}$ ,  $\sqrt{6}$ ,  $\sqrt{8}$ , 3... Por outro lado, mesofases colunares hexagonais podem apresentar uma das seguintes razões: 1,  $\sqrt{3}$ , 2,  $\sqrt{7}$ , 3... [41,85].

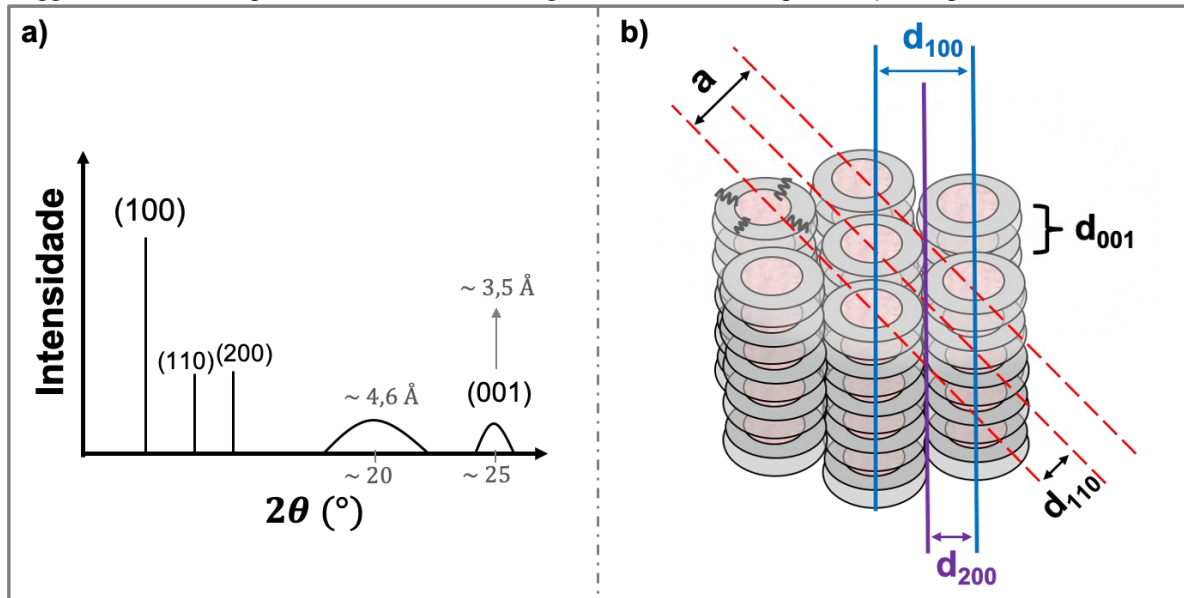
Para os CLs que apresentam mesofase colunar hexagonal, as reflexões na região de baixo ângulo (figura 3.2a), identificadas como (100), (110), (200), indicam a periodicidade de longo alcance da estrutura hexagonal e possibilitam o cálculo do parâmetro de rede “ $a$ ” (distância intercolunar), utilizando-se a seguinte equação:

$$a = \frac{2}{n\sqrt{3}} (d_{100} + \sqrt{3}d_{110} + \sqrt{4}d_{200} + \dots) \quad (5)$$

onde  $n$  é a quantidade de picos observados no difratograma.

Na figura 2.12a é possível visualizar um difratograma típico da mesofase colunar hexagonal, onde o primeiro pico (100) está associado ao diâmetro molecular e os picos adjacentes secundários são resultantes do arranjo hexagonal. Os dois picos alargados observados na região de alto ângulo estão, respectivamente, relacionados ao espaçamento médio de 4,6 Å referente à ordem *liquid-like* entre as cadeias alifáticas periféricas, e ao espaçamento intracolunar médio de 3,5 Å entre duas moléculas discóticas adjacentes em uma mesma coluna, a qual é conhecida como distância do  $\pi$ -stacking [41]. A figura 2.12b exemplifica a relação existente entre os picos esperados em um difratograma de raios X e as posições e distanciamento das moléculas de um cristal líquido apresentando arranjo colunar hexagonal.

Figura 2.12. Representação esquemática do a) difratograma típico de um cristal líquido apresentando mesofase colunar hexagonal; e b) vista superior do empacotamento colunar hexagonal com as respectivas distâncias de Bragg relacionadas aos picos observados no difratograma, bem como a representação do parâmetro de rede "a".



Fonte: Adaptado de [34].

## 2.5.2 Caracterização de polímeros

A caracterização de materiais poliméricos pela técnica de DRX é realizada principalmente para determinar a cristalinidade do polímero. Os polímeros cristalinos e semicristalinos, possuem basicamente duas regiões bem distintas: i) regiões onde suas cadeias apresentam empacotamento ordenado, regular e repetitivo, conhecida como fase cristalina; e ii) regiões com empacotamento desordenado, definindo a fase amorfa. Geralmente estas duas regiões coexistem e são interconectadas no mesmo material. Em um difratograma típico de polímero, os picos mais intensos e estreitos representam regiões cristalinas, enquanto que os picos mais alargados e com menos intensidade são característicos de regiões amorfas. O polímero TPU tipicamente possui um pico de difração largo e intenso na região de  $2\theta \cong 20^\circ$ , atribuído à mistura de regiões de fase rígida e fase amorfa da matriz polimérica [86].

## 2.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICO MECÂNICA

### 2.6.1 Análise Dinâmica Mecânica

A análise dinâmico mecânica, também chamada de termodinâmica mecânica, é um ensaio térmico onde a amostra é submetida a deformações oscilatórias senoidais por tração, flexão, torção ou cisalhamento. O ensaio pode ser realizado em função da temperatura, tempo, frequência e/ou deformação. De maneira geral, a caracterização de membranas eletrofiadas é realizada utilizando-se o modo de tração em função da temperatura, possibilitando a determinação da temperatura onde as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade (perda de rigidez original da amostra), denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

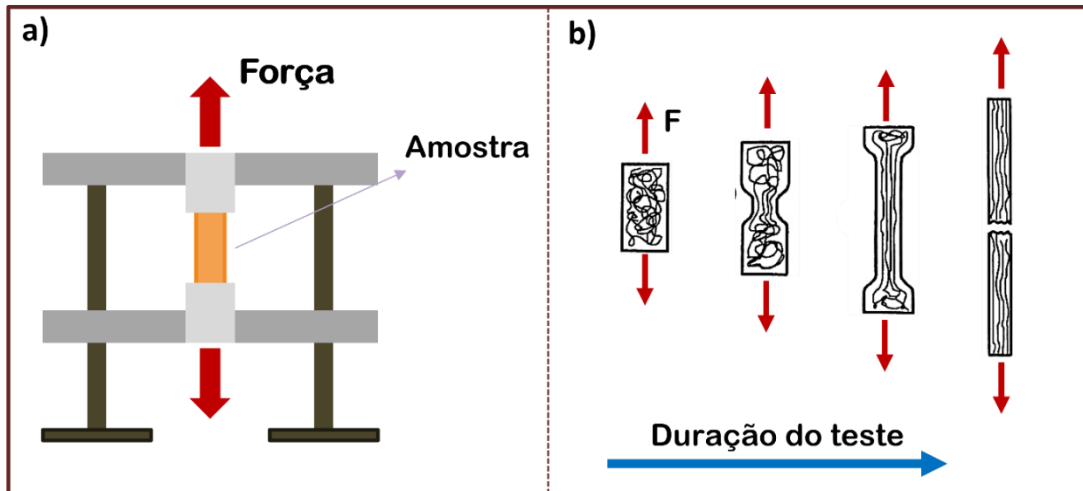
Outras informações importantes relacionadas ao comportamento viscoelástico do polímero também podem ser obtidas, como por exemplo o módulo de armazenamento ( $E'$ ), referente ao comportamento elástico, e o módulo de perda ( $E''$ ), relacionado ao comportamento viscoso da amostra. O módulo de armazenamento é uma medida reversível, calculado em cada ciclo a partir da tensão necessária para ocasionar deformação na amostra [87]. Quanto maior  $E'$ , maior é o grau de cristalinidade da amostra, ou seja, mais rígido é o material. Por outro lado, o módulo de perda é uma medida irreversível que mede a energia dissipada na forma de calor em cada ciclo. Logo, quanto maior for o valor de  $E''$  menor é a viscosidade do composto analisado.

Outra informação importante, é a tangente de perda ( $\tan \delta$ ), a qual é a razão entre os módulos de armazenamento e perda. A tangente de perda possibilita a análise da diferença entre as componentes elástica e viscosa da amostra, indicando qual das duas componentes é predominante na amostra. Assim, quanto maior a intensidade do pico da  $\tan \delta$ , maior é a contribuição elástica na resposta mecânica [87]. A temperatura de transição vítrea é obtida graficamente pelo valor do pico da  $\tan \delta$  em função da temperatura.

### 2.6.2 Ensaio de tração

Em um ensaio de resistência à tração, a amostra (ou corpo de prova) é presa pelas extremidades e alongada na sua direção axial (à uma taxa constante) até a sua ruptura (Figura 2.13). Ao final do teste, um gráfico da tensão em função do alongamento é gerado.

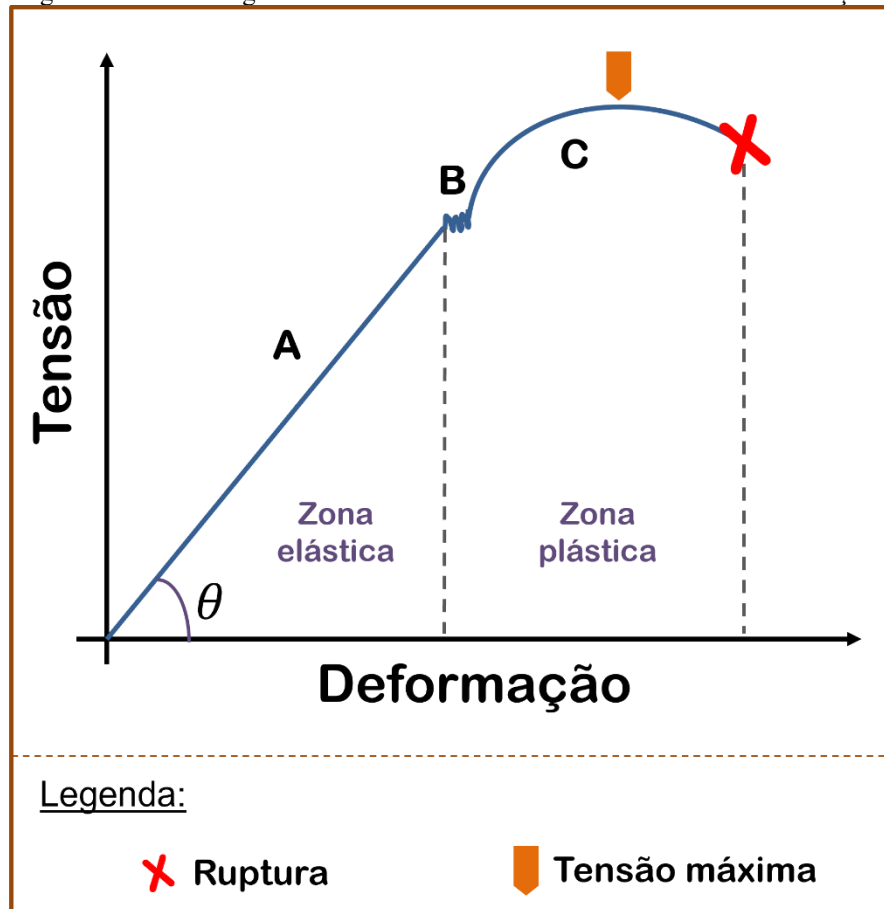
Figura 2.13. Representação esquemática do a) ensaio de tração; e b) comportamento típico de uma amostra polimérica durante o ensaio de tração, onde é possível visualizar as cadeias poliméricas se esticando até que ocorra a ruptura.



Fonte: Adaptado de [88].

De maneira geral, os materiais apresentam comportamento similar ao apresentado no gráfico de tensão em função do alongamento da figura 2.14. No gráfico, é possível notar quatro regiões bem distintas: i) região de comportamento elástico, onde a deformação sofrida pela amostra é reversível (representada na figura pela letra A); ii) região de escoamento, caracterizada por ser uma região de transição onde a amostra sofre grande deformação acompanhada de baixa variação de tensão (representada pela letra B); iii) região de comportamento plástico, onde o material sofre deformações permanentes (representada pela letra C); e iv) ponto de ruptura da amostra.

Figura 2.14. Gráfico genérico obtido ao realizar-se ensaio de resistência à tração.



Fonte: Adaptado de [89].

Na zona elástica, a tensão é proporcional a deformação sofrida pela amostra. Assim, essa região se caracteriza por apresentar um comportamento linear, onde  $\theta$  representa o grau de inclinação da reta e a sua tangente (coeficiente angular da reta) é numericamente igual ao módulo de elasticidade. Para corpos de prova com mesma geometria, quanto mais rígido for o material (menor deformação), maior será seu módulo de elasticidade. A partir da região de escoamento, o material começa a sofrer deformação permanente. Assim sendo, caso a tensão seja removida, o material não voltará ao seu estado original. Na zona plástica é possível obter-se o valor da tensão máxima suportada pela amostra e o valor da tensão de ruptura. Com esses dados é possível obter-se os valores de resistência máxima de tração e deformação total sofrida pela amostra.

As propriedades mecânicas de membranas eletrofiadas são influenciadas por uma série de fatores, como por exemplo: polímero e solvente utilizados no processo de eletrofiação, qualidade das fibras obtidas, e principalmente o posicionamento das fibras para formação das

membranas [90,91]. Sendo assim, os valores de tensão máxima, tensão de ruptura e módulo de elasticidade obtidos para membranas eletrofiadas de TPU, podem variar bastante. No estudo reportado por Wang et al. (2020) [91], os valores obtidos para o módulo de elasticidade de membranas eletrofiadas de TPU variaram de 0,50 MPa, para fibras não alinhadas, até 3,67 MPa para fibras alinhadas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para eletrofição de uma solução composta pelo polímero TPU e um cristal líquido colunar discótico. Toda a metodologia utilizada para preparação e caracterização das fibras obtidas, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização das mesmas, serão discutidas em detalhes.

#### 3.1 MATERIAIS

O polímero utilizado neste estudo foi o Poliuretano Termoplástico à base de éter (TPU), da marca Elastollan, código: 1180 A10 e fornecido pela empresa Basf. De acordo com o fabricante, o polímero possui densidade de  $1110 \text{ kg/m}^3$ , temperatura de transição vítrea igual a  $-44 \text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão de  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os reagentes utilizados, Tetrahydrofurano (THF) e Dimetilformamida (DMF), são da marca Sigma Aldrich e foram utilizados como fornecidos.

O cristal líquido utilizado: (3,9(10)-bis(2-methoxyethoxycarbonyl)-4,10(9)-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxycarbonyl)perylene), conhecido como H1, foi sintetizado pelo grupo do Dr. Harald Bock, do Centro de Pesquisa Paul-Pascal, CRPP, Universidade de Bordeaux, na França, através da colaboração estabelecida pelo projeto CAPES-COFECUB (projeto Ph-C 803–14). Sua síntese já foi publicada no estudo realizado por Thiebaut, O., et.al (2010) [92], bem como suas propriedades químicas e físicas, por Eccher et.al (2016) [44]. Este cristal líquido se caracteriza por possuir centro perileno, estrutura colunar hexagonal à temperatura ambiente, e intensa fotoluminescência na região visível do espectro eletromagnético. A estrutura química deste composto, bem como algumas propriedades físicas mais importantes, estão destacadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Informações sobre o cristal líquido colunar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ) utilizado neste trabalho.

Sigla	Estrutura química	Fórmula molecular	Massa Molar	Temperaturas de transição de fase			Temp. degradação
H1		$\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$	746 g/mol	<div style="text-align: center;"> <span style="color: red;">Aquecimento</span>   <span style="color: blue;">Resfriamento</span> </div>			380 °C
				$T_g$	- 25 °C	- 25 °C	
				$\text{Col}_h$ - I	155 °C	149 °C	

Fonte: Adaptado de [41].



## 3.2 FABRICAÇÃO DAS FIBRAS POR ELETROFIAÇÃO

### 3.2.1 Preparo da Solução

Inicialmente foram preparadas oito soluções de TPU utilizando-se uma mistura dos solventes: DMF e THF na proporção de [1:1], e com concentração mássica polimérica igual a 10%, conforme descrito na literatura [71]. As soluções poliméricas foram agitadas por aproximadamente 12 horas. Em seguida, diferentes concentrações mássicas do cristal líquido foram adicionadas à cada uma das soluções de TPU, de maneira a obterem-se soluções finais com concentrações mássicas de CL iguais à: 0,00%, 0,01%, 0,05%, 0,25%, 0,50%, 1,00%, 5,00% e 10,00%. Ao final, as soluções de TPU/CL foram agitadas magneticamente por aproximadamente 5 horas antes de serem submetidas ao processo de eletrofiação.

### 3.2.2 Parâmetros para Eletrofiação

Os parâmetros de processo utilizados para eletrofiação do polímero puro, bem como para a obtenção das fibras de TPU/CL, foram baseados em um trabalho anterior do grupo de pesquisa POLICOM, realizado por Silveira (2016) [71], onde foram estudados os parâmetros ideais para eletrofiação do polímero TPU. Para evitar a influência dos fatores ambientais na obtenção das fibras, todas as soluções foram eletrofiadas à temperatura ambiente ( $21 \pm 3$ ) °C e umidade relativa do ar aproximada de 55%. O coletor utilizado de alumínio, possui diâmetro de 12 cm e ficou fixo durante o processo. Para geração do campo elétrico entre agulha e coletor, o polo positivo da fonte de alta tensão (INSTOR) foi conectado à agulha e o negativo ao coletor recoberto com folha de alumínio. Os parâmetros básicos utilizados neste trabalho estão descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Principais parâmetros utilizados para eletrofiação do polímero puro, e das soluções TPU/CL com concentrações mássicas (m%) de 0,01, 0,05, 0,25; 0,50; 1,00; 5,00; e 10,00 de CL.

Solução	Agulha	Vazão	Distância entre agulha e coletor	Tensão aplicada	Coletor
TPU	0,6 mm	1 mL/h	25 cm	17 kV	Fixo
TPU/CL	0,8 mm				

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os diâmetros das agulhas utilizadas nos processos de eletrofiação das soluções de TPU/CL e das soluções apenas de TPU, são distintas. Esta diferenciação de diâmetros foi necessária devido às soluções da mistura polímero/CL serem mais viscosas, o que levou à uma obstrução das agulhas com diâmetros inferiores à 0,8 mm.

Utilizando-se os parâmetros de eletrofiação descritos acima, membranas de TPU e TPU/CL, com concentrações mássicas de 0,01%*m*, 0,05%*m*, 0,25%*m*, 0,50%*m*, 1,00%*m*, 5,00%*m* e 10,00%*m*, foram obtidas e posteriormente caracterizadas.

### 3.3 FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS

Com o propósito de comparação e melhor compreensão do comportamento das moléculas de CL nas fibras de TPU/CL, filmes finos do CL foram fabricados utilizando-se a técnica de *drop casting*. Essa técnica é simples e consiste em gotejar a solução líquido-cristalina sobre um substrato posicionado na horizontal e posteriormente deixar o solvente evaporar à temperatura ambiente.

Para a fabricação dos filmes finos utilizados neste trabalho, foi utilizada solução de H1 com concentração igual a 10 mg/ml. Aproximadamente 100  $\mu$ L de cada solução foram depositados sobre substratos de vidro retangulares com dimensões aproximadas de (1,5 x 2,0) cm.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES

Após o processo de eletrofiação, as membranas obtidas foram submetidas à caracterizações morfológicas, mesomórficas, fotofísicas, mecânicas e elétricas. Todas as análises foram realizadas nas membranas de TPU puro, bem como nas membranas de TPU/CL. É importante ressaltar que a caracterização fotofísica também foi realizada nas soluções de TPU/CL com o intuito de comparação das propriedades do CL puro e das soluções Polímero/CL.

#### 3.4.1 Caracterização das soluções

### 3.4.1.1 Condutividade iônica

A condutividade iônica das soluções eletrofiadas foi analisada com o intuito de verificar a influência da adição de moléculas de CL na condução iônica da solução polimérica e das soluções TPU/CL. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nas soluções de TPU e TPU/CL, utilizando-se medidor de condutividade portátil da marca MS Tecnopon, modelo mcA150.

## 3.4.2 Caracterização morfológica

### 3.4.2.1 Microscópio eletrônico de varredura (MeV)

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para avaliar a qualidade morfológica das fibras obtidas, a presença de imperfeições tipo *beads*, e para determinar, com o auxílio do software livre *Image J*, o diâmetro médio das fibras. O equipamento utilizado foi da marca Tescan, modelo VEGA3, o qual está disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras analisadas foram coladas no porta amostra com fita carbono, submetidas à metalização prévia de ouro e observadas utilizando-se tensão igual a 10 kV.

### 3.4.2.2 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Imagens de microscopia de força atômica foram obtidas para melhor analisar a topografia das fibras e presença de imperfeições estruturais das mesmas. O equipamento utilizado é da marca Nanosurf, modelo EasyScan 2 FlexAFM e pertence ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) do Departamento de Física da UFSC. As medidas foram realizadas utilizando-se ponta TAP150Al-G (ponta de alumínio com frequência de 150 kHz) no modo de operação de contato intermitente. Para facilitar a análise, as amostras utilizadas foram coladas, com auxílio de fita dupla face, em uma superfície lisa e plana, como por exemplo, uma lâmina de vidro. Para uma melhor análise da morfologia das fibras, para cada amostra foram realizadas varreduras com as seguintes áreas:  $(95 \times 95)\ \mu\text{m}^2$ ,  $(80 \times 80)\ \mu\text{m}^2$ ,  $(70 \times 70)\ \mu\text{m}^2$ ,  $(50 \times 50)\ \mu\text{m}^2$ ,  $(20 \times 20)\ \mu\text{m}^2$ , e  $(10 \times 10)\ \mu\text{m}^2$ .

### 3.4.3 Caracterização mesomórfica

#### 3.4.3.1 *Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP)*

Com a utilização do MOLP, esperava-se observar as texturas mesomórficas do cristal líquido e como as mesmas são afetadas pelo confinamento do CL na fibra polimérica. O microscópio utilizado é da marca Olympus, modelo BH53, e as imagens foram obtidas utilizando-se uma câmera (Olympus U-TV0.63XC) acoplada. O equipamento pertence ao laboratório de Síntese de Cristais Líquidos do Departamento de Química da UFSC. As fibras obtidas foram analisadas utilizando-se lentes com ampliação de 10, 20 e 50 vezes e observadas sob luz visível e luz ultravioleta (~250 nm).

#### 3.4.3.2 *Difração de Raios X (DRX)*

A técnica de DRX foi utilizada para identificar e estudar a estrutura cristalina das moléculas do CL nas membranas de TPU/CL. O equipamento utilizado pertence ao laboratório multiusuário do Departamento de Física da UFSC. O equipamento possui modelo Xpert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer), tubo de raios X com radiação de Cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e potência de 1,2 kW. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

#### 3.4.3.3 *Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

A técnica de DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) foi utilizada para avaliar as temperaturas de transição de fase do CL, bem como avaliar se essas temperaturas são influenciadas pelo confinamento das moléculas líquido-cristalinas nas fibras poliméricas. A medida foi realizada em atmosfera de nitrogênio, utilizando-se taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min e faixa de temperatura entre 0 °C e 250 °C. Foram realizados dois ciclos completos de aquecimento e resfriamento. O equipamento utilizado é da marca TA, modelo DSC-Q2000, do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos.

### 3.4.4 Caracterização fotofísica

#### 3.4.4.1 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

As medidas de espectroscopia UV-vis foram realizadas em solução utilizando equipamento Ocean Optics composto de um detector do modelo USB4000 e fonte de luz da Ocean Optics Mikropack - modelo DT- Mini-2-GS e fonte luminosa contendo todo o espectro do UV-vis (200 nm – 1100 nm). O equipamento utilizado pertence ao grupo de pesquisa LOOSA.

#### 3.4.4.2 Espectroscopia de fotoluminescência estacionária (PL)

Medidas de fotoluminescência estacionária foram realizadas em solução e sólido (membranas e filmes finos) para identificar a faixa de comprimento de onda do espectro eletromagnético em que as membranas TPU/CL emitem, e analisar a influência do polímero, e do processo de eletrofiação, nas propriedades de emissão do CL. As medidas foram realizadas utilizando-se um fluorímetro do modelo F-7000 da marca Hitachi, pertencente ao Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos. As medidas foram realizadas excitando as amostras no comprimento de onda referente ao de máxima absorção.

Os espectros de absorção das fibras de TPU/CL e filmes de H1 foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro de fluorescência operando no modo de excitação, onde é possível monitorar as espécies que contribuem para o espectro de emissão da amostra. Em outras palavras, ao utilizar-se esta técnica a amostra é excitada por um conjunto de comprimentos de onda e o equipamento detecta as energias dos fótons que foram absorvidos pela mesma, dando origem ao espectro de absorção da amostra. O espectro de absorção obtido por UV-Vis e pelo modo de excitação são equivalentes [93].

#### 3.4.4.3 Rendimento Quântico Absoluto (PLQY)

O rendimento quântico absoluto é calculado pela razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos por um composto. Assim sendo, as soluções de polímero/CL, bem como as membranas obtidas, foram submetidas à tal caracterização para analisar a eficiência de conversão óptica em função da concentração de CL nas soluções

TPU/CL. As medidas de rendimento quântico absoluto foram realizadas em uma esfera integradora utilizando-se um espectrofotômetro da marca Hamamatsu Photonics modelo C9920-02G 03G, com fonte de luz de xenônio de 150 W e comprimento de onda de excitação variando de 350 a 950 nm. O equipamento pertence ao grupo LOOSA.

### 3.4.5 Caracterizações térmica e mecânica

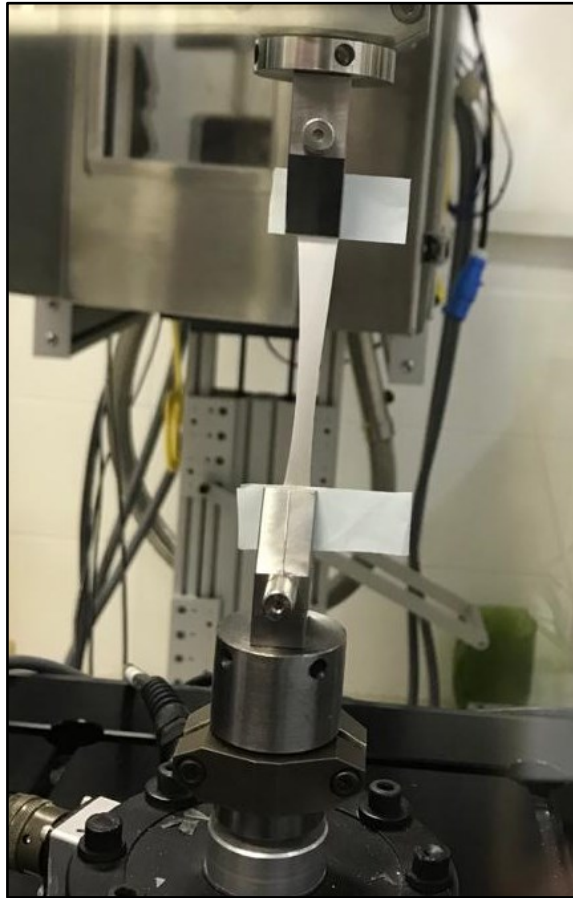
#### 3.4.5.1 *Análise termodinâmica-mecânica (DMA)*

A caracterização termomecânica das membranas foi realizada através da análise termodinâmica-mecânica (DMA – do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*), a qual foi fundamental para estudar a influência do cristal líquido nas propriedades mecânicas e viscoelásticas das membranas. As medidas foram realizadas utilizando-se o modo de tração em função da temperatura, frequência de operação de 1Hz, taxa de aquecimento igual a 3 °C/min e amplitude de deformação constante de 20 µm. Os corpos de prova utilizados possuíam as seguintes dimensões: 5mm de largura e 10mm de comprimento, e foram submetidos à uma variação de temperatura entre -60 e 100 °C. O equipamento utilizado é da marca Artemis, modelo NETZSCH DMA 242E, encontra-se no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC.

#### 3.4.5.2 *Ensaio de Tração*

Os ensaios de resistência à tração foram realizados nas membranas eletrofiadas utilizando máquina universal de ensaio MTS Acumen Eletrodinamic Test System, modelo de bancada com célula de carga de 3 kN, pertencente ao LabMat. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente com velocidade constante de estiramento igual a 5 mm/min. As amostras foram cortadas em formato retangular de aproximadamente 40 mm de comprimento e 10 mm de largura. A distância inicial entre as garras foi de 30 mm, sendo que o limite de extensão do equipamento é igual a 70 mm. O ensaio foi realizado com o intuito de determinar como a adição de moléculas líquido-cristalinas influencia nos valores de tensão máxima, tensão de ruptura e módulo de elasticidade das membranas eletrofiadas. Os ensaios foram realizados para as membranas de TPU puro, e TPU/CL, com as seguintes concentrações de moléculas líquido-cristalinas: 0,01%<sub>m</sub>, 0,05%<sub>m</sub>, 0,25%<sub>m</sub> e 1,00%<sub>m</sub>.

Figura 3.1. Foto de uma membrana eletrofiada de TPU durante o ensaio de tração.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho serão apresentados e discutidos. Todas as caracterizações foram realizadas tanto para as fibras de TPU puro, quanto para as fibras obtidas a partir das soluções TPU/CL.

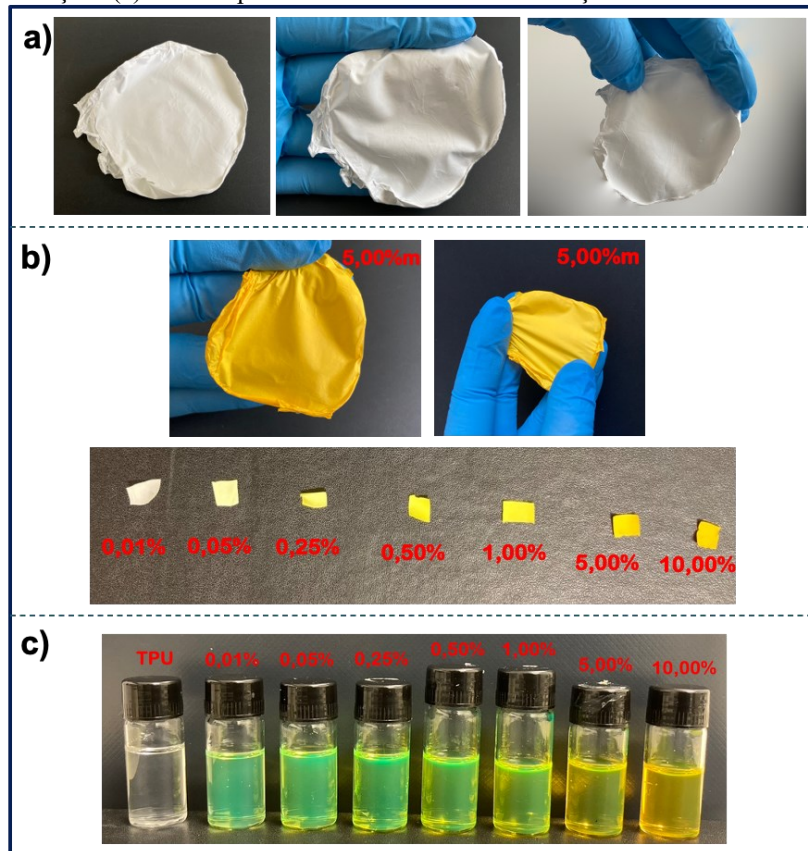
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

O processo de eletrofiação, embora simples, é bastante sensível às propriedades intrínsecas da solução, aos parâmetros do processo, e às condições ambientais. A mudança de qualquer um desses parâmetros pode resultar na obtenção de fibras defeituosas e com imperfeições tipo *beads*. Assim sendo, os parâmetros utilizados neste trabalho foram baseados em estudos anteriores para eletrofiação do polímero TPU [71,73], e foram apresentados previamente no capítulo 3.

As membranas obtidas a partir da eletrofiação da solução de TPU puro se caracterizam por serem visualmente homogêneas, opacas, maleáveis e estruturalmente autossustentáveis (Figura 4.1a). A eletrofiação das soluções TPU/CL, originou membranas com as mesmas características descritas acima. Entretanto, a adição das moléculas de cristal líquido causou uma diferença de coloração das membranas obtidas. Enquanto a membrana de TPU possui coloração branca, as membranas com CL possuem coloração variando de verde claro, para as concentrações mais baixas, até alaranjado, para as concentrações mais elevadas de CL, (Figura 4.1b). Esta mesma diferença de coloração também é observada nas soluções utilizadas para eletrofiação (Figura 4.1c). Esse comportamento óptico é característico do H1 e deve-se principalmente à fatores de agregação e a formação de éxcitons. As propriedades ópticas serão discutidas com mais detalhes no subcapítulo 4.3.



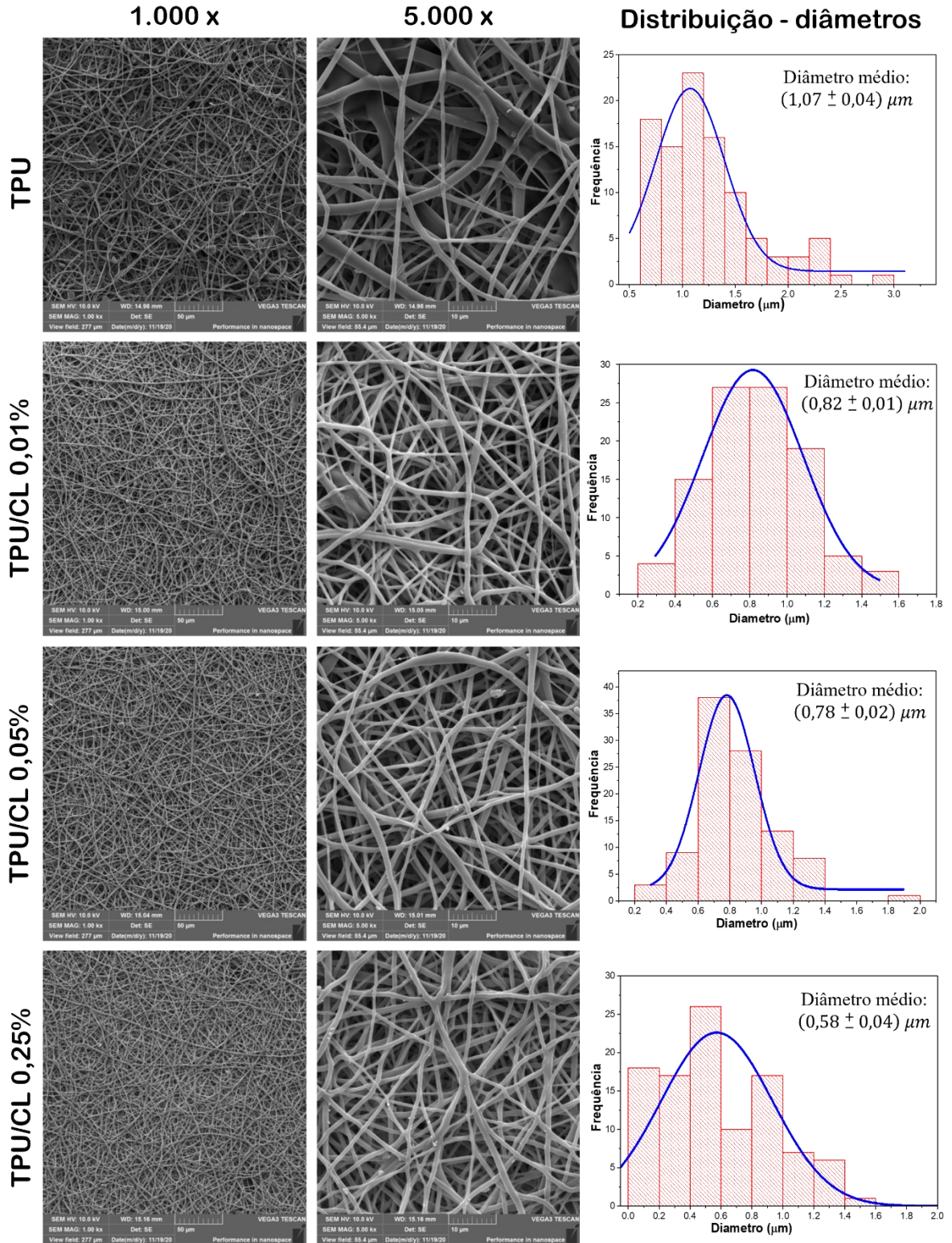
Figura 4.1. Fotos das membranas de: a) TPU puro; e b) TPU/CL obtidas através do processo de eletrofição das soluções (c) de TPU puro e com diferentes concentrações mássicas de CL.

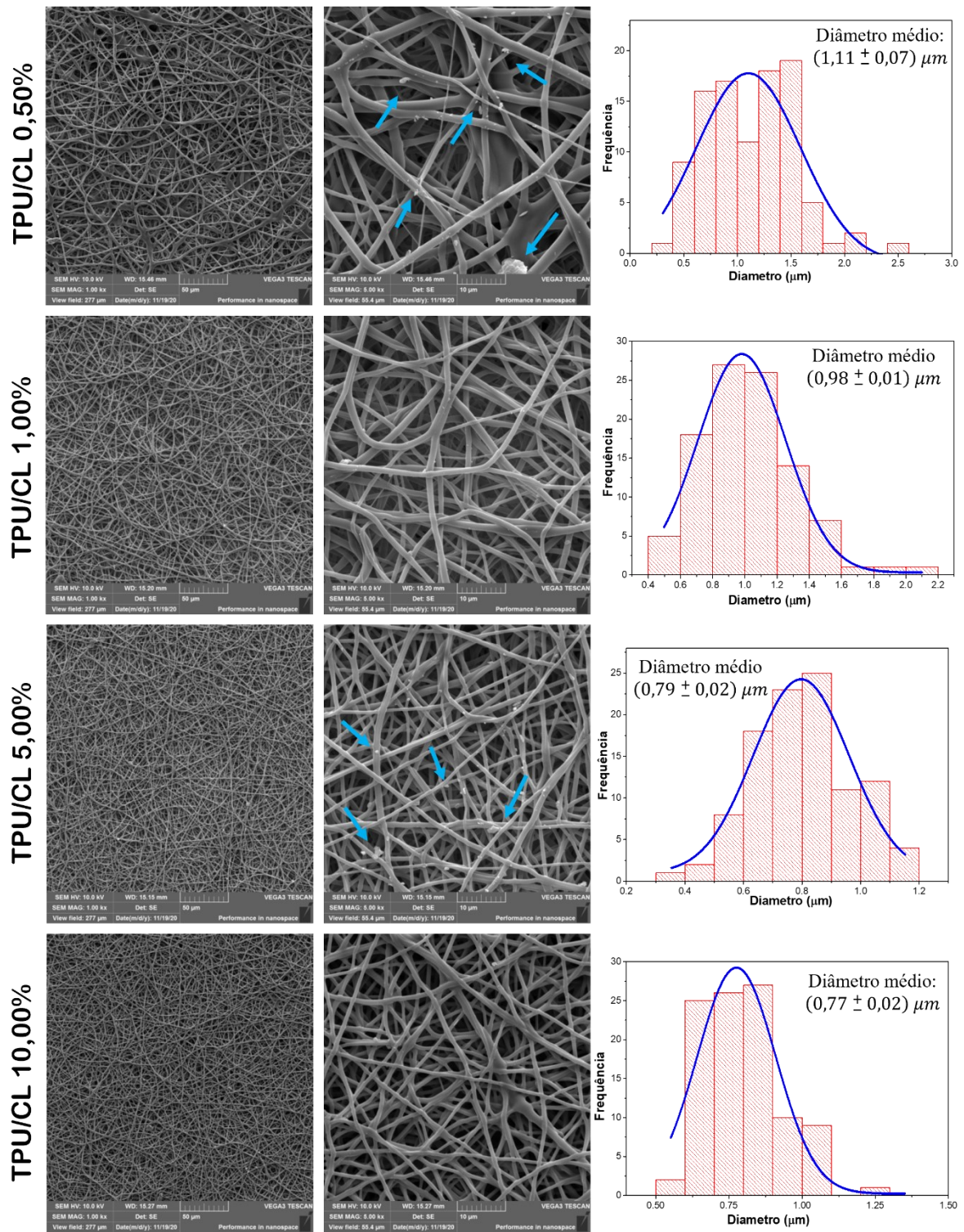


Fonte: Desenvolvido pela autora

Na figura 4.2 é possível visualizar as micrografias de MEV para as fibras de TPU e TPU/CL, e seus respectivos histogramas de distribuição de diâmetros e valores médios. As fibras eletrofiadas a partir da solução de TPU puro são uniformes e sem imperfeições estruturais significantes. Esse resultado está de acordo com os resultados reportados por Silveira (2016) [71] (trabalho utilizado como referência para eletrofição da solução de TPU). As fibras obtidas pela eletrofição das soluções TPU/CL também possuem as mesmas características. Entretanto, para algumas concentrações mássicas de CL observou-se a formação de pequenos aglomerados na superfície das fibras, provavelmente formados por moléculas de CL. Esses aglomerados são mais ocorrentes para as concentrações mássicas de 0,50%<sub>m</sub> 5,00%<sub>m</sub>, e estão evidenciados pelas setas azuis na figura 4.2. Pelo fato de serem pequenos e bem espaçados, esses *clusters* não alteram significativamente as propriedades estruturais e ópticas das membranas, e possivelmente foram ocasionados por pequenas variações ambientais durante o processo de eletrofição. Além disso, o fato desses aglomerados não serem formados para todas as concentrações de CL, sugere que, de maneira geral as fibras são formadas por uma estrutura do tipo núcleo-casca, onde as moléculas de CL estão confinadas pela matriz de TPU.

Figura 4.2. Micrografias de MEV, com ampliações de 1.000 e 5.000 vezes, das fibras eletrofiadas de TPU puro e das soluções TPU/CL com as seguintes concentrações mássicas de CL: 0,01%, 0,05%, 0,25%, 0,50%, 1,00%, 5,00%, e 10,00%. Os histogramas com a distribuição dos diâmetros das fibras e seus respectivos valores médios, estão apresentados na coluna da direita.



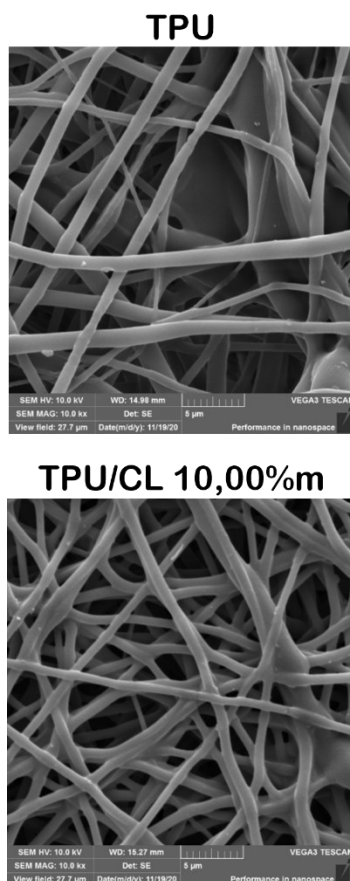


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Também é possível observar que a incorporação de CL na solução polimérica ocasiona uma melhora na morfologia das fibras, isto é, as fibras tornam-se mais uniformes e homogêneas. Isto fica bastante evidente ao analisarmos as micrografias de MEV das fibras de TPU puro e

com 10,00%*m* de CL (Figura 4.3). Ao compararmos as duas micrografias, podemos afirmar que, embora ambas possuam morfologias semelhantes, as fibras de TPU/CL 10,00%*m* não apresentam imperfeições estruturais e são mais homogêneas, possuindo menos discrepância nos valores de diâmetros. Analisando a tabela com os valores de diâmetro médio das fibras de TPU e TPU/CL (Figura 4.3), também é possível afirmar que inicialmente o acréscimo de pequenas concentrações de CL na solução polimérica ocasiona uma diminuição do diâmetro médio das fibras (representado pelos valores em azul na tabela). Ao alcançar uma concentração crítica de CL (0,50%*m*), o diâmetro das fibras aumenta, tornando-se maior que o diâmetro médio das fibras de TPU puro. Entretanto, ao aumentarmos ainda mais a concentração de moléculas líquido-cristalinas no sistema, novamente notamos uma diminuição do diâmetro das fibras (valores em vermelho).

Figura 4.3. Micrografias de MEV das fibras eletrofiadas de TPU puro e TPU/CL 10,00%*m* (ampliação de 10.000 vezes); e tabela com os valores de diâmetro médio das fibras de TPU e TPU/CL.



Amostra	Diâmetro médio (μm)
TPU	1,07 ± 0,04
TPU/CL 0,01% <i>m</i>	0,82 ± 0,01
TPU/CL 0,05% <i>m</i>	0,78 ± 0,02
TPU/CL 0,25% <i>m</i>	0,58 ± 0,04
TPU/CL 0,50% <i>m</i>	1,11 ± 0,07
TPU/CL 1,00% <i>m</i>	0,98 ± 0,01
TPU/CL 5,00% <i>m</i>	0,79 ± 0,02
TPU/CL 10,00% <i>m</i>	0,77 ± 0,02

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tanto a melhora da morfologia, quanto o comportamento observado para os diâmetros médios das fibras, pode estar associado ao aumento de viscosidade e condutividade iônica das soluções de TPU/CL. Para as soluções com até 0,50%*m* de CL, a condutividade iônica da solução não sofre aumento significativo, assim sendo, a viscosidade é o parâmetro que majoritariamente influencia na morfologia e diâmetro das fibras obtidas. Para as soluções com 1,00%*m*, 5,00%*m* e 10,00%*m* de CL, o elevado número de moléculas de CL na solução, faz com que as moléculas líquido-cristalinas atuem de maneira similar à um líquido iônico. O aumento do número de íons presentes na solução, resulta em uma maior interação do jato polimérico com o campo eletromagnético durante o processo de eletrofiação. Essa maior interação favorece o alongamento das fibras (diminuição do diâmetro) e a obtenção de fibras mais homogêneas, uniformes e com menos imperfeições estruturais [59-62]. Para confirmar esta hipótese, a condução iônica da solução de TPU puro, bem como das soluções com 1,00% e 10,00% de CL foram analisadas, conforme resultados apresentados na tabela 4.1. Como podemos observar, a condução iônica da solução TPU/CL 10,00%*m* é consideravelmente maior se comparada com a solução de TPU puro.

Tabela 4.1. Valores de condutividade iônica das soluções de TPU puro e das soluções TPU/CL.

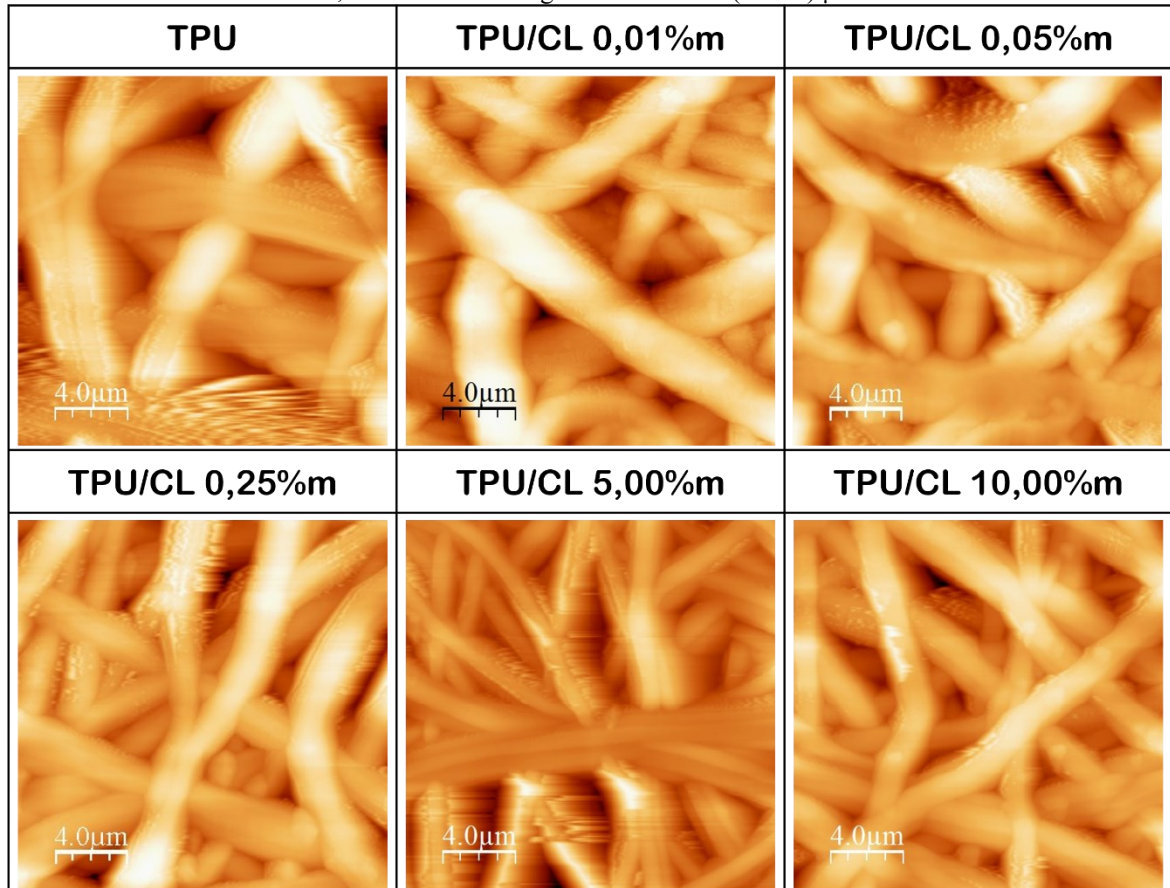
<b>Solução</b>	<b>Condutividade iônica (<math>\mu S/cm</math>)</b>
<b>TPU</b>	1,05 $\pm$ 0,01
<b>TPU/CL 1,00%<i>m</i></b>	14,10 $\pm$ 0,01
<b>TPU/CL 10,00%<i>m</i></b>	21,00 $\pm$ 0,01

Fonte: Desenvolvido pela autora.

As imagens obtidas por microscopia de força atômica (Figura 4.4) proporcionam uma visão topográfica das fibras eletrofiadas de TPU puro e TPU/CL, sendo possível visualizar a superfície das mesmas com mais detalhes. Como pode-se observar, as fibras não apresentam defeitos estruturais significativos, são bem homogêneas e separadas umas das outras. Além disso, não é possível perceber aglomerados sobre as fibras, indicando que as pequenas aglomerações observadas nas micrografias de MEV das amostras de TPU/CL 0,50%*m* e TPU/CL 5,00%*m*, são bem espaçadas, acontecendo em regiões específicas das membranas, e possivelmente foram ocasionadas por alterações ambientais (como por exemplo variações na temperatura e umidade) durante o processo de eletrofiação. Assim como verificado nas micrografias de MEV, nas imagens de AFM também é possível observar que as fibras com

10,00%*m* de CL apresentam diâmetros menores e são mais uniformes em comparação com as fibras de TPU puro.

Figura 4.4. Imagens topográficas das fibras de TPU puro e com 0,01%*m*, 0,05%*m*, 0,25%*m*, 5,00%*m* e 10,00%*m* de CL. Imagens com área de (20x20)  $\mu\text{m}^2$ .



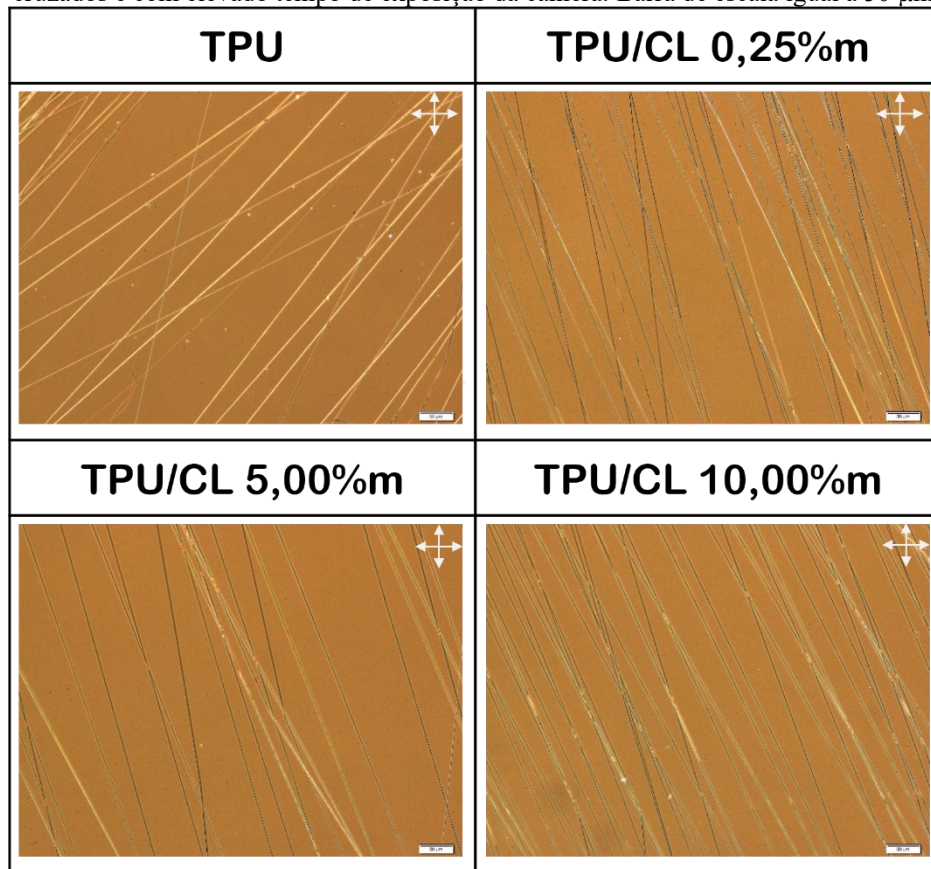
Fonte: desenvolvido pela autora.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO MESOMÓRFICA

### 4.2.1 Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP)

O microscópio óptico de luz polarizada foi utilizado para confirmar a qualidade morfológica das fibras e investigar o comportamento das moléculas líquido-cristalinas nas fibras de TPU/CL. As imagens obtidas pelo MOLP corroboram com as imagens de MEV e AFM, evidenciando fibras uniformes e sem imperfeições significativas. Este comportamento é observado tanto para as fibras de TPU quanto para as de TPU/CL (Figura 4.5).

Figura 4.5. Imagens de MOLP das fibras de TPU e TPU/CL. As imagens foram obtidas com os polarizadores cruzados e com elevado tempo de exposição da câmera. Barra de escala igual a 50  $\mu\text{m}$ .



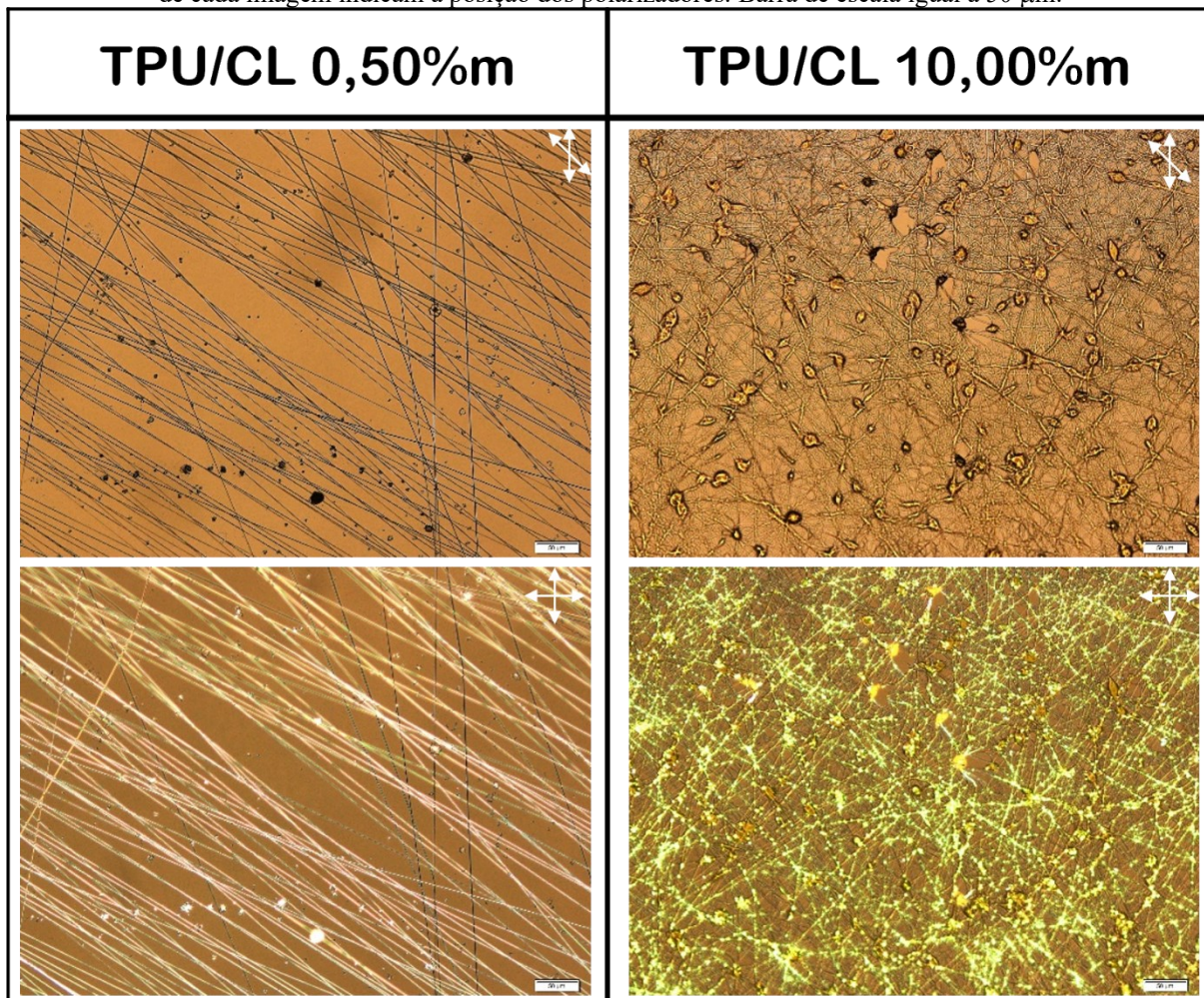
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Ao observarmos as imagens de MOLP (Figura 4.5) conseguimos identificar dois aspectos importantes: i) não existe formação de aglomerados fora das fibras; e ii) as texturas ópticas de birrefringência que são geradas pelas moléculas de CL e tipicamente são facilmente visíveis, não estão presentes de forma marcante. Esses resultados sugerem fortemente que a eletrofiação das soluções TPU/CL resultou na obtenção de fibras do tipo *core-shell*, onde as moléculas de CL constituem o núcleo da fibra e o polímero a camada externa.

Caso as moléculas líquido-cristalinas estivessem se depositando fora das fibras, iríamos obter imagens de MOLP similares às da figura 4.6, onde podemos observar fibras defeituosas com 0,50% $\text{m}$  e 10,00% $\text{m}$  de CL. Essas fibras foram obtidas propositalmente aumentando-se a vazão utilizada no processo de eletrofiação das soluções de TPU/CL. Analisando as imagens das fibras com 0,50% $\text{m}$  de CL, é possível observar formação de aglomerados grandes e com elevada birrefringência fora das fibras. Nas imagens obtidas para as fibras de TPU/CL 10,00% $\text{m}$ , predomina a formação de defeitos tipo *beads*, os quais são preenchidos por moléculas líquido-cristalinas, e de aglomerados de moléculas de CL sobre as fibras. Esses aglomerados de moléculas líquido-cristalinas ficam evidentes ao analisarmos a imagem obtida

com os polarizadores cruzados, onde claramente é possível visualizar a resposta óptica de birrefringência das moléculas de CL. Com base nesses resultados, é possível afirmar que quando os parâmetros ideais de eletrofiação são utilizados, existe a formação de fibras do tipo *core-shell* homogêneas e sem defeitos do tipo *beads*.

Figura 4.6. Imagens de MOLP de fibras defeituosas obtidas a partir da eletrofiação das soluções TPU/CL (0,50%*m* e 10,00%*m*) com os parâmetros de eletrofiação modificados. As imagens foram obtidas com tempo de exposição da câmera elevado, e com os polarizadores descruzados e cruzados. As setas no canto superior direito de cada imagem indicam a posição dos polarizadores. Barra de escala igual a 50  $\mu\text{m}$ .



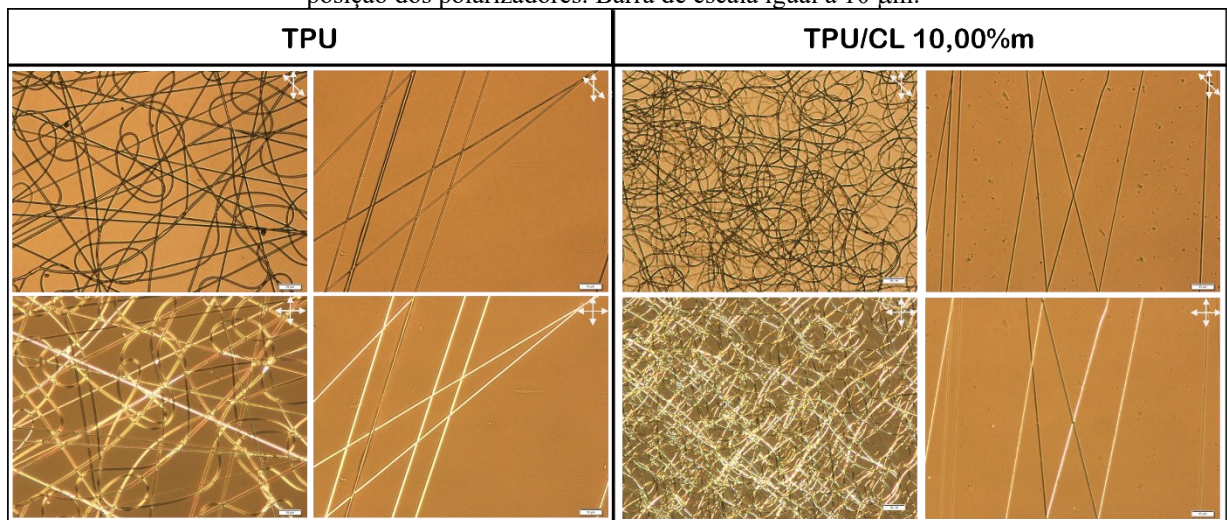
Fonte: Desenvolvido pela autora.

Ao analisarmos as fibras com os polarizadores cruzados a  $90^\circ$  na figura 4.7, podemos notar que praticamente não existe diferença entre a resposta óptica de birrefringência das fibras de TPU e TPU/CL 10,00%*m*. Indicando que a birrefringência do polímero está ocultando a resposta óptica do CL. A birrefringência apresentada pelo polímero puro é explicada por dois fatores: i) o TPU é uma molécula polimérica que apresenta domínios mais rígidos intercalados



à domínios flexíveis; e ii) o processo de eletrofiação ocasiona estiramento das cadeias poliméricas. Esses dois fatores colaboram para que as fibras de TPU puro apresentem mais de um índice de refração, gerando a birrefringência das fibras poliméricas. Esta inexistência de diferença na birrefringência óptica das fibras de TPU e TPU/CL é mais um indicativo da obtenção de fibras majoritariamente na estrutura *core-shell*.

Figura 4.7. Imagens de MOLP das fibras de TPU e TPU/CL 10,00%*m*. As imagens foram obtidas com os polarizadores descruzados e cruzados a 90°. As setas no canto superior direito de cada imagem indicam a posição dos polarizadores. Barra de escala igual a 10  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A fabricação de fibras do tipo *core-shell* de polímero/CL a partir da eletrofiação de uma única solução também foi reportada por [22,28,29,77] e é explicada por [28] como sendo resultado da separação de fases entre as moléculas do polímero e do CL. A rápida evaporação do solvente durante o processo de eletrofiação conduz a formação de domínios formados apenas por moléculas de CL, esses domínios são envoltos pelo polímero que se solidifica rapidamente.

#### 4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

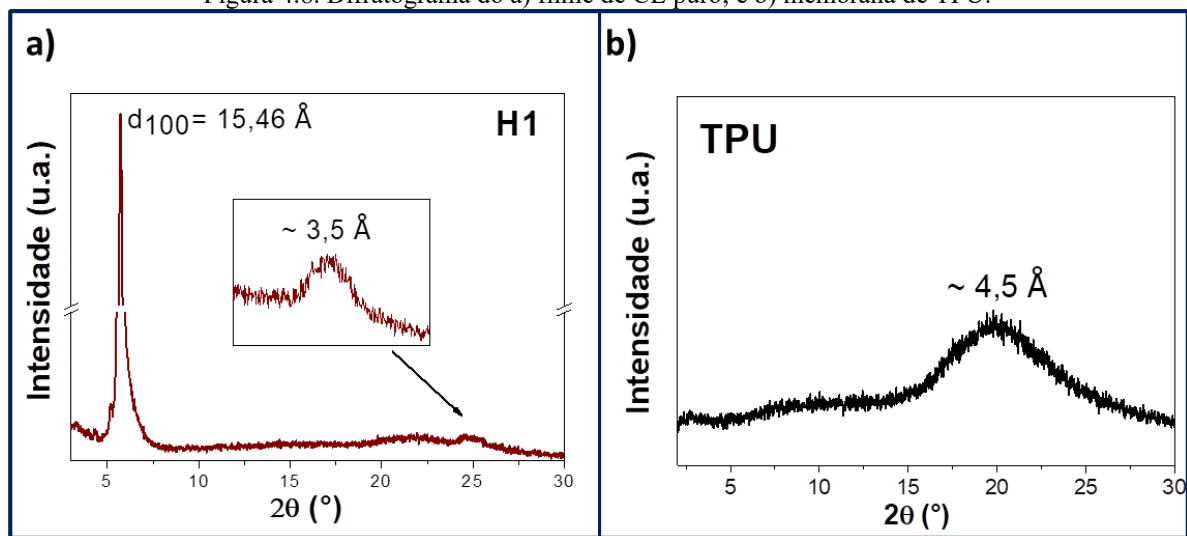
A análise de DRX foi realizada com o intuito de compreender a organização estrutural das moléculas líquido-cristalinas no interior das fibras. Para isso, os difratogramas obtidos para as membranas eletrofiadas foram comparados com o difratograma obtido para um filme de CL puro.

O difratograma obtido para o filme de CL puro (Figura 4.8a) apresenta uma reflexão intensa na região de baixo ângulo, referente ao pico (100), indicando que o diâmetro molecular do CL é igual a 15,46Å. Também é possível observar uma pequena reflexão na região de ângulo

mais alto (pico (001)), indicando periodicidade no empacotamento intracolunar das moléculas de CL. Esse resultado é característico de CLs discóticos com mesofase colunar hexagonal e foi previamente reportado por Eccher (2014) [41] e Thiebaut et al. (2010) [92].

Os resultados obtidos para o polímero puro (membrana) são evidenciados na figura 4.8b. Como é possível observar, o TPU apresenta um pico de difração largo na região de ângulos mais elevados ( $2\theta \cong 20^\circ$ ), o qual é atribuído à mistura de regiões de fase rígida e fase amorfa da matriz polimérica [86].

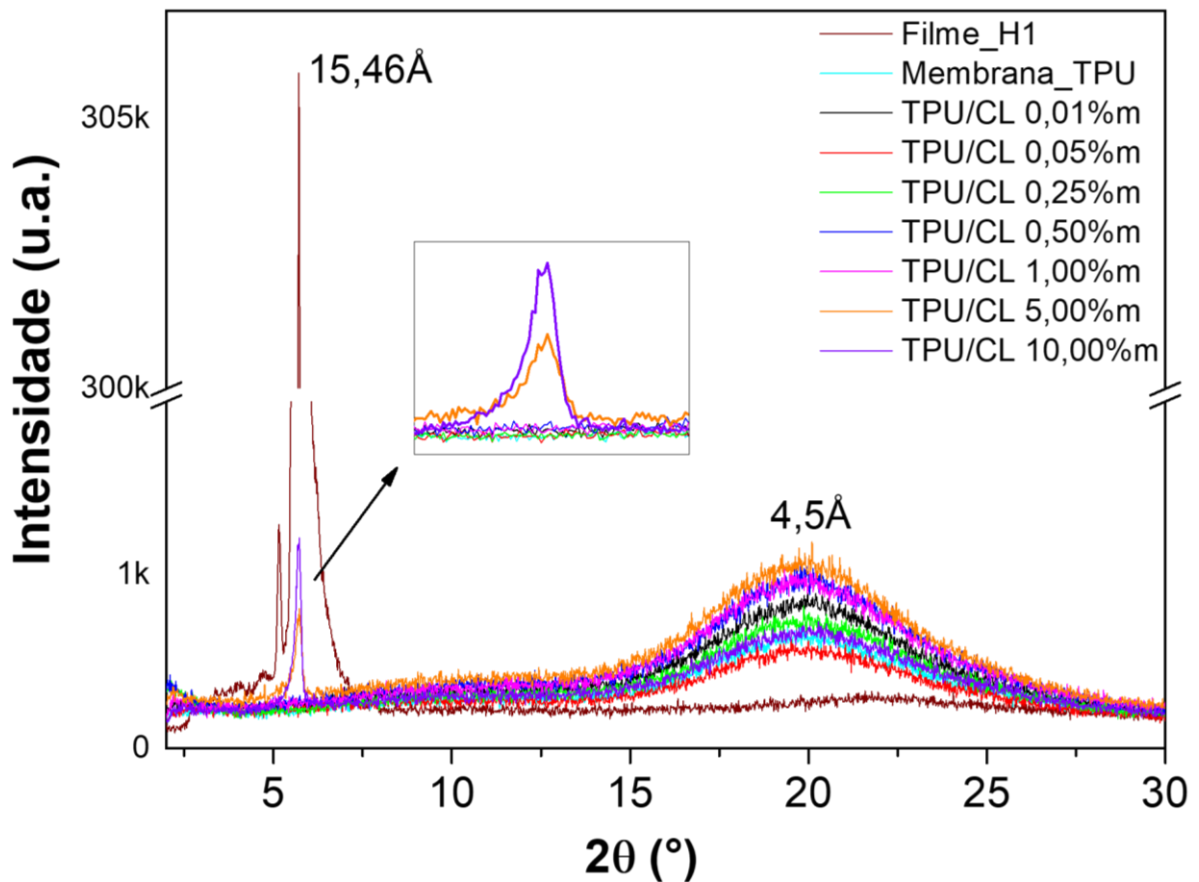
Figura 4.8. Difratoograma do a) filme de CL puro; e b) membrana de TPU.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Ao analisarmos os difratogramas das membranas de TPU/CL (Figura 4.9) podemos perceber a reflexão na região de ângulo mais alto (característica do TPU) para todas as membranas de TPU/CL. Entretanto, o pico (100) característico da molécula de H1, não é observado para as amostras de TPU/CL com menores concentrações mássicas de CL. Esse pico somente é visível (porém com baixa intensidade) para as membranas com 5,00%*m* e 10,00%*m* de CL. Esse resultado indica que ambos os materiais (polímero e CL) preservam suas características estruturais, ou seja, uma nova estrutura não é formada a partir da interação molecular dos materiais. Além disso, a presença de H1 fica mais evidente para as amostras com maiores concentrações desse composto (TPU/CL 5,00%*m* e TPU/CL 10,00%*m*) pois a quantidade de moléculas líquido-cristalinas é bem maior nessas fibras.

Figura 4.9. Difratoograma de Raios X das membranas de TPU/CL.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

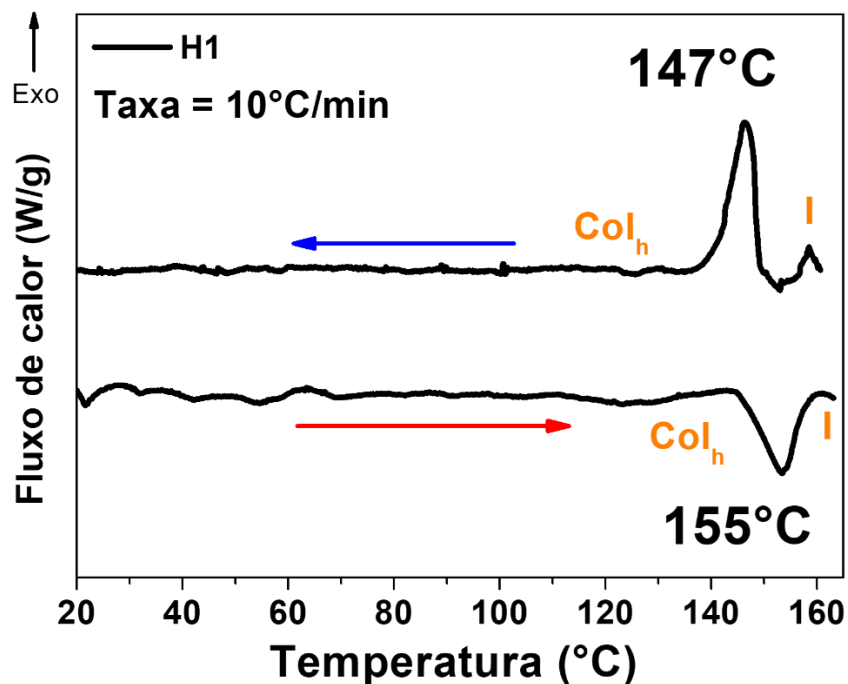
A técnica de DRX identifica padrões estruturais que se repetem consecutivamente ao longo da amostra, e a intensidade do sinal obtido depende da quantidade de material na amostra analisada. Sendo assim, os resultados obtidos para as fibras com 5,00% m e 10,00% m de CL podem significar que de maneira geral as moléculas de CL estão posicionadas aleatoriamente no interior das fibras. Porém, em alguns momentos provavelmente existe a formação das estruturas colunares hexagonais. A formação dessas estruturas é mais frequente para as fibras com 10,00% m de CL, pois a intensidade do pico (100) é maior para esta concentração. Para as membranas com concentrações menores de CL, a formação das estruturas colunares hexagonais deve ser mínima, ou até mesmo inexistente. Por outro lado, o não aparecimento do pico (100) para as membranas com até 1,00% m de CL pode estar relacionado à baixa quantidade de moléculas líquido-cristalinas nas amostras analisadas, neste caso não é possível inferir como as moléculas de CL estão estruturalmente organizadas no interior das fibras.

### 4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC foi realizada para investigar como as temperaturas de transição de fase do CL são influenciadas pelo confinamento das moléculas no interior das fibras e para melhor compreensão da organização estrutural dessas moléculas quando confinadas pelo polímero. Para alcançar esses dois objetivos foi realizada a análise do primeiro ciclo de aquecimento das membranas de TPU e TPU/CL (1,00%*m* e 10,00%*m*). Isso foi necessário pois ao final do primeiro aquecimento a amostra se encontra em um estado fundido, não sendo mais possível estudar o comportamento do CL quando confinado. O termograma de DSC somente da molécula de cristal líquido também foi analisado.

Na figura 4.10 é possível observar o termograma obtido para amostra (em pó) do CL durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento.

Figura 4.10. Termograma de DSC obtido para amostra (em pó) do CL puro (H1), durante o segundo ciclo de aquecimento/resfriamento à uma taxa de 10 °C/min.



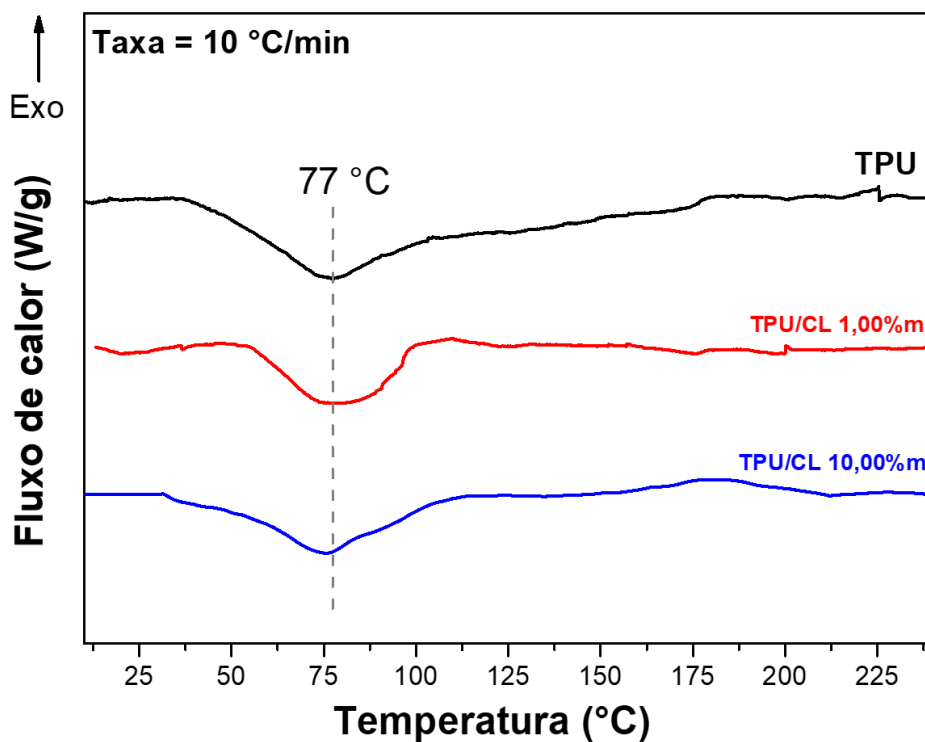
Fonte: Desenvolvido pela autora.

O cristal líquido utilizado neste trabalho (H1), possui comportamento líquido-cristalino à temperatura ambiente, apresentando temperatura de transição da mesofase colunar hexagonal ( $Col_h$ ) para o líquido isotrópico (I) igual a 155 °C. A temperatura de transição da fase de líquido

isotrópico para a mesofase líquido cristalina é ligeiramente menor (147 °C). Esse comportamento é típico de CLs e esse mesmo resultado foi reportado anteriormente por Eccher, J.[41].

A figura 4.11 apresenta as curvas referentes ao primeiro ciclo de aquecimento das membranas de TPU e TPU/CL. A análise do termograma do polímero puro revela que a membrana de TPU apresenta um pico endotérmico bem visível e largo entre 50 e 100 °C. Esse pico pode ser associado com a temperatura de fusão dos segmentos flexíveis da molécula polimérica [94-96].

Figura 4.11. Termogramas de DSC obtidos durante o primeiro ciclo de aquecimento, à uma taxa de 10 °C/min, para as membranas de: i) TPU; e ii) TPU/CL com 1,00%*m* e 10,00%*m* de CL.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Como é possível verificar no termograma da figura 4.11, o acréscimo de até 10,00%*m* de moléculas líquido-cristalinas nas fibras não ocasiona mudanças perceptíveis no comportamento térmico das membranas. As membranas de TPU/CL apresentam o mesmo pico endotérmico (com centro em 77 °C) apresentado pela membrana de TPU puro. A transição endotérmica referente a mudança de fase das moléculas de CL (esperado em ~155 °C) não é perceptível nos termogramas das membranas de TPU/CL. Isso ocorre possivelmente por dois motivos: i) devido à baixa quantidade de moléculas de CL no sistema; e ii) devido às moléculas

de CL estarem aleatoriamente posicionadas dentro das fibras e, de maneira geral, não estarem formando as estruturas colunares hexagonais [94], corroborando com os resultados obtidos por DRX.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA

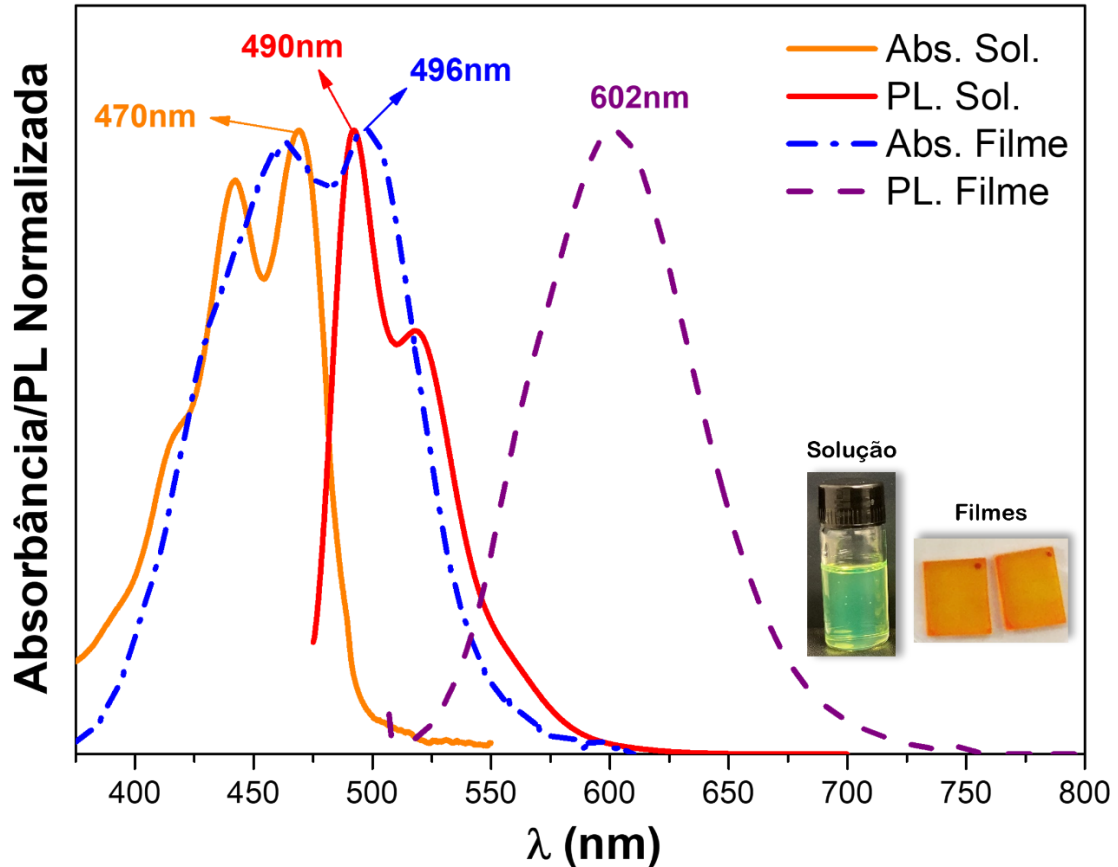
A caracterização fotofísica foi realizada tanto para as membranas quanto para amostras em solução. A análise em solução foi realizada tanto para soluções de TPU/H1 quanto para a molécula de H1 puro. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se DMF:THF na proporção [1:1].

#### 4.3.1 Caracterização fotofísica do cristal líquido (H1)

A figura 4.12 apresenta os espectros de absorbância e fotoluminescência (PL) do composto H1 obtidos a partir de filme *drop casting* e de solução de DMF:THF com concentração molar de H1 igual a  $2,23 \times 10^{-6} \text{ MOL/L}$ . Como é possível observar, o composto possui absorção e fluorescência na região visível do espectro eletromagnético. Em solução o CL apresenta espectros de absorção e emissão com dois picos vibracionais bem definidos, possuindo máximo de absorção em 470 nm e máximo de emissão em 490 nm. Esses picos vibracionais bem definidos são derivados do estado singlete e são característicos de compostos com centro perileno [97-101].

Quando comparados com os espectros em solução, os espectros de absorção e fluorescência em filme são mais largos e deslocados para a região de maiores comprimentos de onda do espectro eletromagnético (*red-shift*). Em filme, o composto apresenta duas bandas de absorção centradas em 460 e 496 nm. Essa última apresentando intensidade ligeiramente mais elevada. O espectro de emissão possui apenas uma banda vibracional com intensidade máxima em 602 nm, exibindo deslocamento de Stokes superior a 100 nm e uma mudança de emissão do verde para o laranja. O perfil de emissão do H1 em filme é característico da emissão a partir de excímeros (dímero excitado) [41,44,81,102]. Essas mudanças espectrais entre solução e filme são consequências das fortes interações intermoleculares do tipo  $\pi$ -stacking que são comuns no estado sólido e em soluções com concentrações elevadas para compostos derivados do perileno [41].

Figura 4.12. Espectros de absorção UV-vis e fotoluminescência normalizados para o composto H1 em filme (drop casting) e solução de DMF:THF com concentração molar de H1 igual a  $2,23 \times 10^{-6}$  MOL/L ( $\sim 0,002$  g/L). Espectros de PL obtidos excitando-se as amostras no comprimento de onda de máxima absorção (470 nm para solução; e 496 nm para filme). Fotos inseridas da solução com baixa concentração de H1 e dos filmes drop casting do mesmo composto.

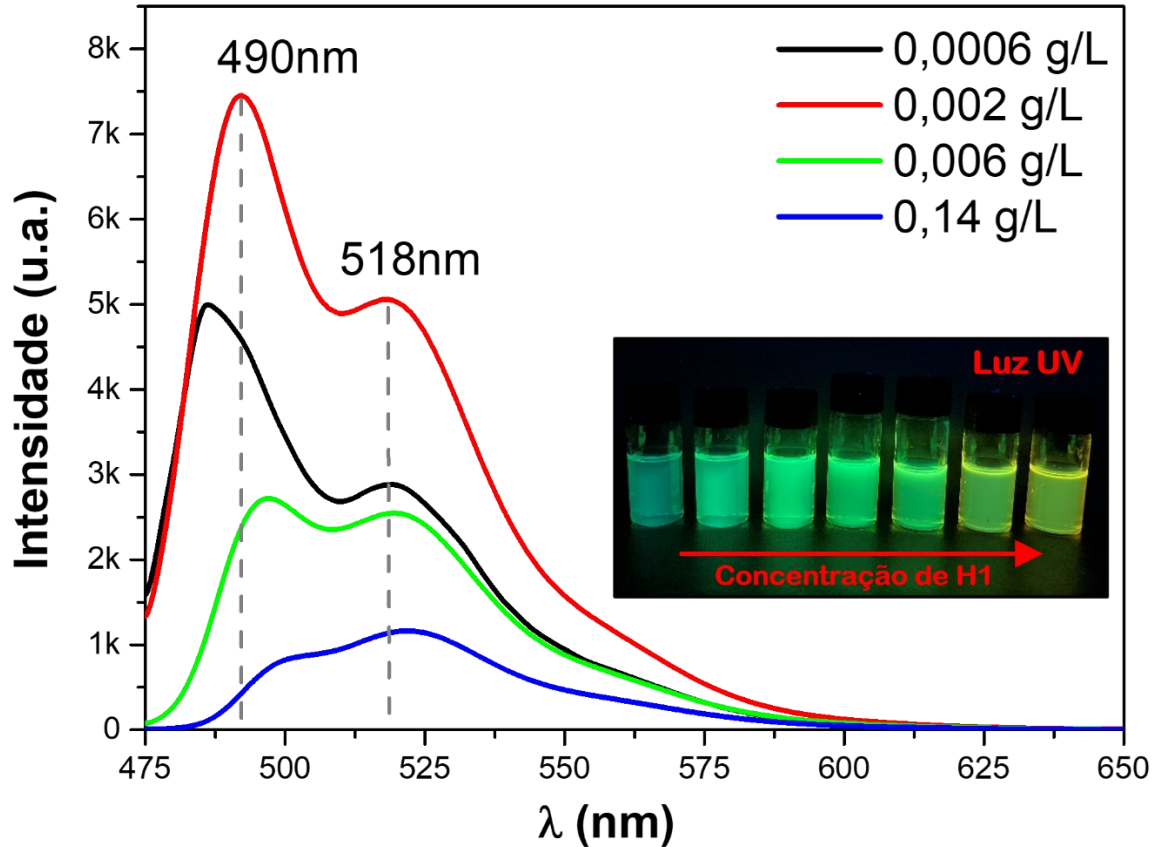


Fonte: Desenvolvido pela autora.

A figura 4.13 apresenta os espectros de fluorescência para quatro concentrações distintas de H1 em solução de DMF:THF [1:1]. Inicialmente, ao aumentar-se a concentração de 0,0006 g/L para 0,002 g/L, ocorre um aumento na intensidade de emissão devido ao acréscimo de cromóforos na solução. Entretanto, ao aumentar a concentração para 0,006 g/L, é possível observar um decréscimo da intensidade de emissão. O acréscimo de moléculas de H1 no sistema faz com que a força intermolecular torne-se mais forte que a força entre as moléculas do composto e do solvente, facilitando a formação de agregados e novas espécies físicas, tais como os excímeros. Por consequência, ocorre o aumento das perdas energéticas por processos não radioativos, dando origem ao *redshift* e a perda de intensidade e estrutura fina vibracional do espectro de emissão [41,103]. Para a concentração de 0,14 g/L, esse efeito fica ainda mais evidente. A fotografia inserida na Figura 4.13 mostra as soluções de H1 sob excitação com uma lâmpada UV. A fluorescência emitida pelas amostras muda de cor (do azul passando pelo verde

até o amarelo) conforme aumenta a concentração de H1 na solução, concordando com o deslocamento espectral e inversão de intensidade das bandas de emissão.

Figura 4.13. Gráfico dos espectros de emissão em solução (DMF:THF) do composto H1 para diferentes concentrações. Excitação em  $\lambda = 470$  nm. Foto inserida mostra fluorescência de soluções de H1 com diferentes concentrações mássicas do composto, excitadas por fonte de luz ultravioleta.

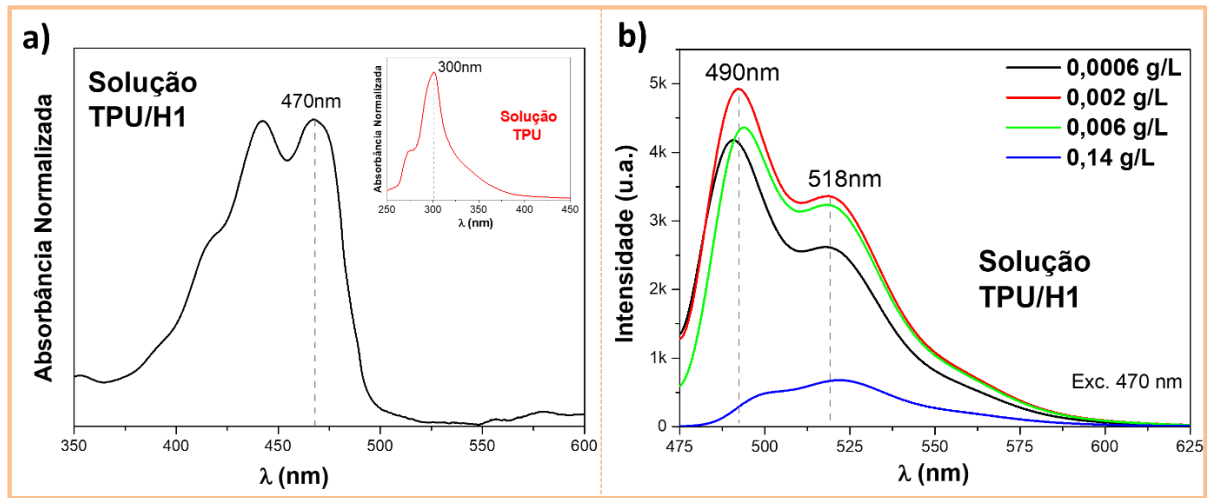


Fonte: Desenvolvido pela autora.

As soluções de TPU e H1 apresentaram o mesmo comportamento óptico das soluções de H1 puro, exibindo espectro de absorção com duas bandas vibrônicas bem definidas com máximo em 470 nm (Figura 4.14a). Os espectros de emissão também apresentaram o mesmo comportamento, ao aumentar-se a concentração de H1 de 0,0006 g/L para 0,002 g/L, ocorre um aumento na intensidade de emissão devido ao acréscimo de cromóforos na solução. Entretanto, ao aumentar-se ainda mais a concentração de H1, observa-se um decréscimo da intensidade de emissão (Figura 4.14b).



Figura 4.14. a) espectro de absorvância da solução TPU/H1. Gráfico inserido mostra o espectro de absorvância da solução de TPU puro (máximo de absorção em  $\lambda = 300$  nm). b) emissão da solução de TPU com diferentes concentrações do composto H1. Excitação em  $\lambda = 470$  nm.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

O rendimento quântico absoluto foi avaliado para filmes de H1, e para as soluções de TPU/H1 e H1 puro (com concentração molar do composto líquido-cristalino igual a  $8,38 \times 10^{-7}$  MOL/L, e concentração mássica polimérica igual a 10%). Como é possível verificar na tabela 4.2, o rendimento quântico do composto H1 em solução é consideravelmente maior quando comparado com o resultado obtido para filme. Esse comportamento também é resultado das interações do tipo  $\pi$ -stacking e a formação de agregados, facilitando a perda de energia por processos não radiativos nos filmes de H1. O rendimento quântico obtido para a solução de TPU/H1 é menor do que o rendimento quântico da solução de H1 puro. Esse resultado provavelmente está relacionado ao fato das moléculas de CL possuírem menor grau de liberdade quando misturadas com as moléculas do polímero, favorecendo o aumento da interação entre as próprias moléculas de H1 e promovendo o decaimento do éxciton (par elétron buraco) com perda de energia devido ao empilhamento das moléculas de CL.

Tabela 4.2. Valores obtidos para o rendimento quântico absoluto do composto H1 para solução (concentração  $8,38 \times 10^{-7}$  MOL/L) e filme. Excitação no comprimento de onda referente ao máximo de absorção (470 nm para solução e 496 nm para filme).

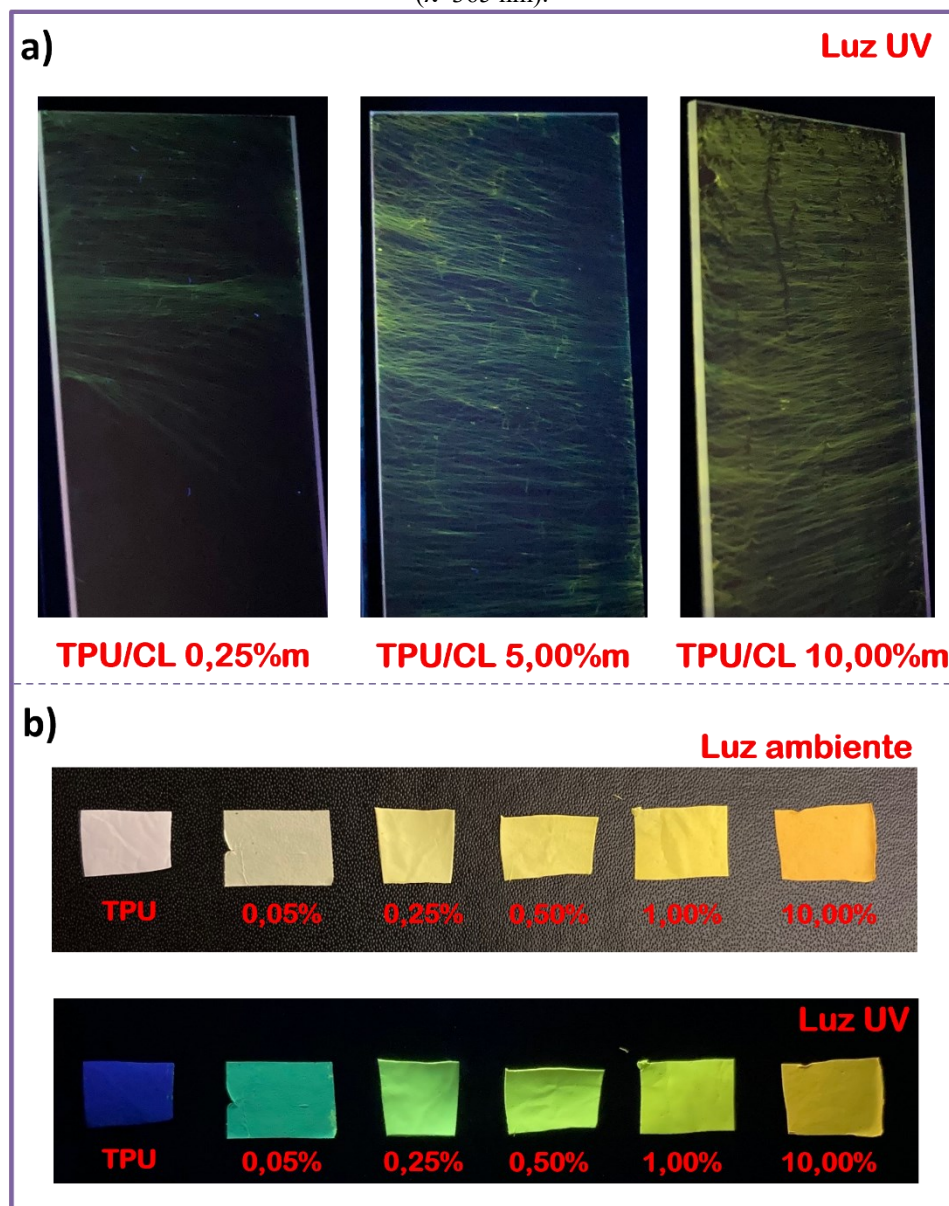
	<b>Solução H1</b>	<b>Solução TPU/H1</b>	<b>Filme H1</b>
<b><math>\Phi</math> (%)</b>	<b><math>88 \pm 5</math></b>	<b><math>60 \pm 5</math></b>	<b><math>11 \pm 5</math></b>

Fonte: Desenvolvido pela autora.

### 4.3.2 Caracterização fotofísica das fibras e membranas

A eletrofiação das soluções TPU/H1 formaram fibras fluorescentes que emitem fótons com comprimentos de onda que variam conforme a concentração de CL utilizada. Na figura 4.15 é possível verificar a fluorescência das fibras (Figura 4.15a) e das membranas (Figura 4.15b) quando excitadas com luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda igual a 365 nm.

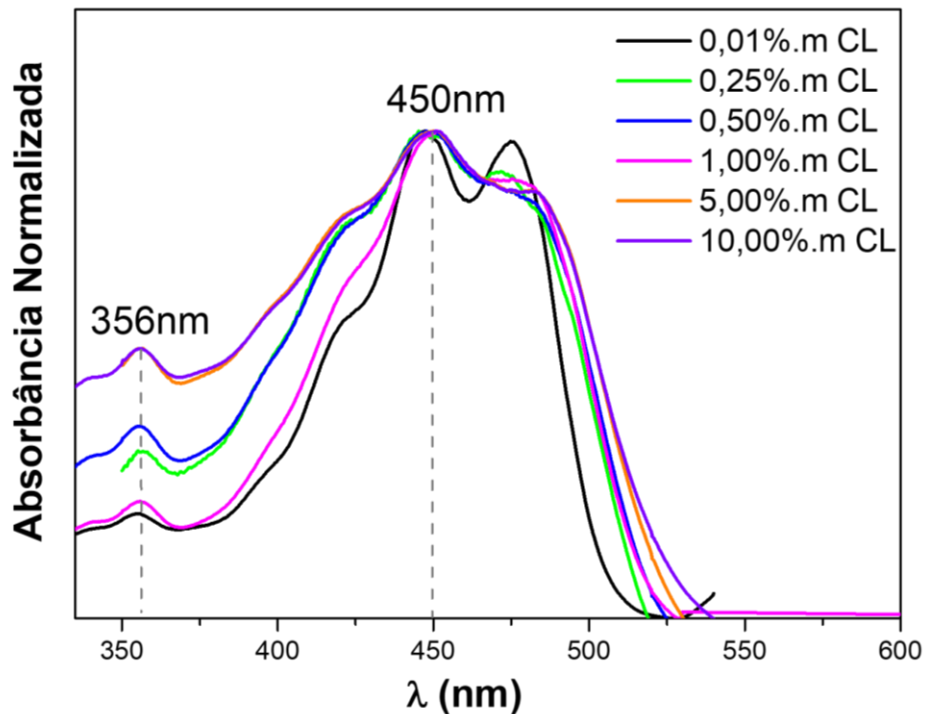
Figura 4.15. Fotos das a) fibras e das b) membranas de TPU/CL quando expostas à luz ambiente e à luz UV ( $\lambda=365$  nm).



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Os espectros de absorção normalizados das membranas de TPU/CL (obtidos utilizando-se o espectrofotômetro de fluorescência operando no modo de excitação) podem ser analisados na figura 4.16. Como é possível verificar, o perfil de absorção das membranas segue o perfil de absorção exibido pelo filme de H1, apresentando duas bandas vibracionais. Entretanto, os espectros das membranas possuem máxima intensidade de absorção em 450 nm. Também é possível observar um pico de absorção de baixa intensidade na região de alta energia ( $\lambda = 356$  nm). Este pico já foi reportado na literatura para o composto H1 em estado sólido e é atribuído à transição eletrônica  $S_0-S_2$  [41].

Figura 4.16. Espectros de absorção das membranas de TPU/CL com diferentes concentrações de CL.

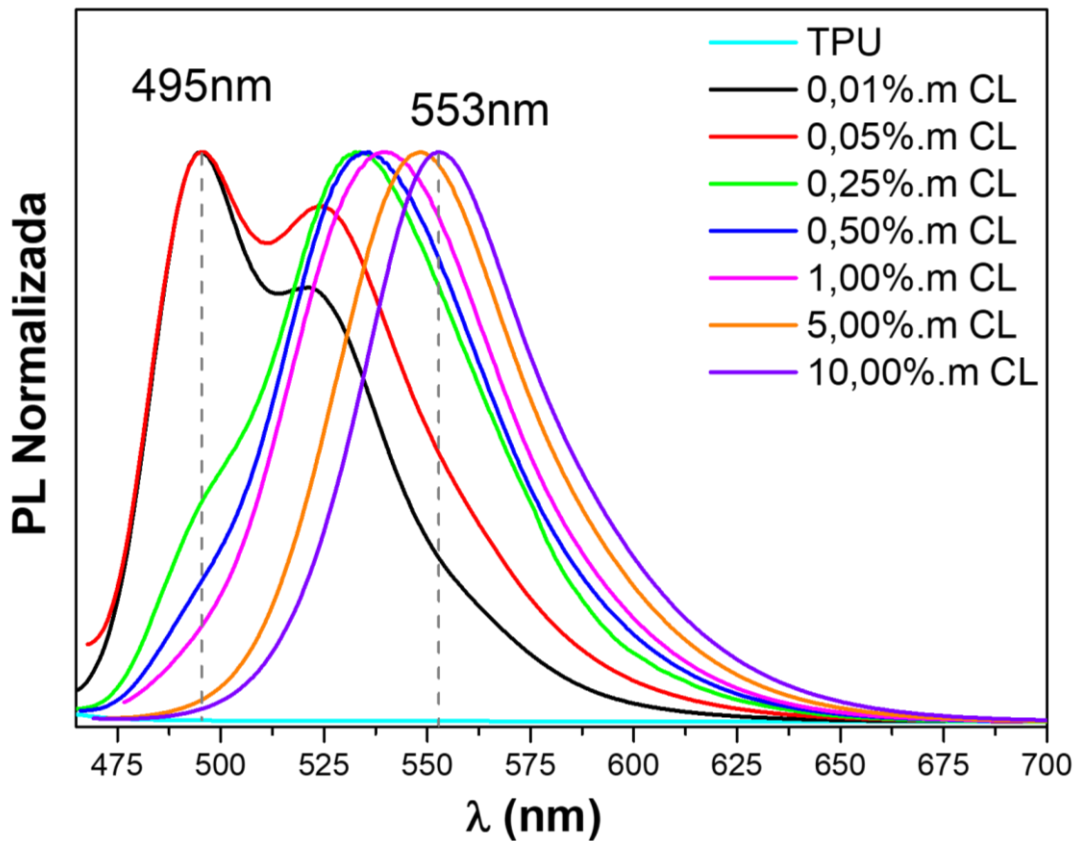


Fonte: Desenvolvido pela autora.

Como observado anteriormente na figura 4.15, o comprimento de onda dos fótons emitidos pelas membranas depende da concentração de CL no sistema, iniciando com uma coloração esverdeada, até alcançar a coloração alaranjada para maiores concentrações do composto líquido-cristalino. Esse resultado é corroborado pelos espectros de emissão obtidos para as membranas (Figura 4.17). Para as duas menores concentrações de CL (0,01 e 0,05 %m) o espectro de emissão das membranas é similar ao espectro de emissão obtido para baixas concentrações de H1 em solução, apresentando duas bandas vibracionais bem definidas em 495 e 525 nm, características da emissão monomérica. Entretanto, ao aumentar-se a concentração

de CL nas membranas, os espectros de emissão perdem a estrutura vibracional fina, tornando-se mais alargados e deslocados para o vermelho, apresentando deslocamento de Stokes máximo igual a 103 nm (membrana com 10,00% m de CL). Esse efeito é resultado da formação de espécies agregadas e de excímeros e é o mesmo resultado observado para o H1 puro, mostrando que o comportamento do mesmo não é influenciado pelo polímero ou pelo confinamento no interior das fibras.

Figura 4.17. Gráfico normalizado com os espectros de fluorescência das membranas de TPU com diferentes concentrações mássicas de H1. Excitação em  $\lambda = 450$  nm.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A tabela 4.3 apresenta os valores de comprimento de onda referentes ao pico máximo de absorção e emissão, bem como os valores do deslocamento de Stokes obtidos para as membranas de TPU/CL.

Tabela 4.3. Dados dos comprimentos de onda referentes aos picos de máxima absorção e emissão, e valores do deslocamento de Stokes para as membranas com diferentes concentrações mássicas de H1.

%m CL	0,01	0,05	0,25	0,50	1,00	5,00	10,00
Absorção (nm)	447	447	447	448	450	450	450
Fluorescência (nm)	495	495	534	535	540	548	553
Deslocamento Stokes (nm)	48	48	87	87	90	98	103

Fonte: Desenvolvido pela autora.

Foi observado que o rendimento quântico das membranas depende da concentração de CL no sistema, apresentando valores mais elevados para as menores concentrações de moléculas líquido-cristalinas. Além disso, os valores de rendimento quântico obtidos para as membranas são mais elevados do que para o filme de H1 (11%). Como é possível observar na tabela 4.4, os valores de rendimento quântico absoluto variaram de 78% para a membrana de TPU/CL 0,01%<sub>m</sub>, até 45% para a membrana de TPU/CL 10,00%<sub>m</sub>. Os resultados ópticos corroboram com os dados obtidos até o momento, sugerindo que as moléculas líquido-cristalinas não sofrem intensos efeitos de agregação no interior das fibras. A diminuição do rendimento quântico com o aumento da concentração de H1, também reforça a hipótese da obtenção de fibras do tipo *core-shell*. O aumento da concentração de CL no sistema, favorece a interação entre as moléculas de H1, as quais formam estruturas colunares hexagonais no interior das fibras. Essas estruturas colunares, por sua vez, favorecem o decaimento do éxciton com perda de energia, resultando na diminuição dos valores de rendimento quântico.

Tabela 4.4. Valores de rendimento quântico absoluto obtidos para as membranas de TPU com diferentes concentrações mássicas de H1.

Membrana (%m CL)	TPU	0,01	0,05	0,25	0,50	1,00	5,00	10,00
$\Phi$ (%)	0	78 ± 5	74 ± 5	73 ± 5	72 ± 5	71 ± 5	51 ± 5	45 ± 5

Fonte: Desenvolvido pela autora.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICA E MECÂNICA

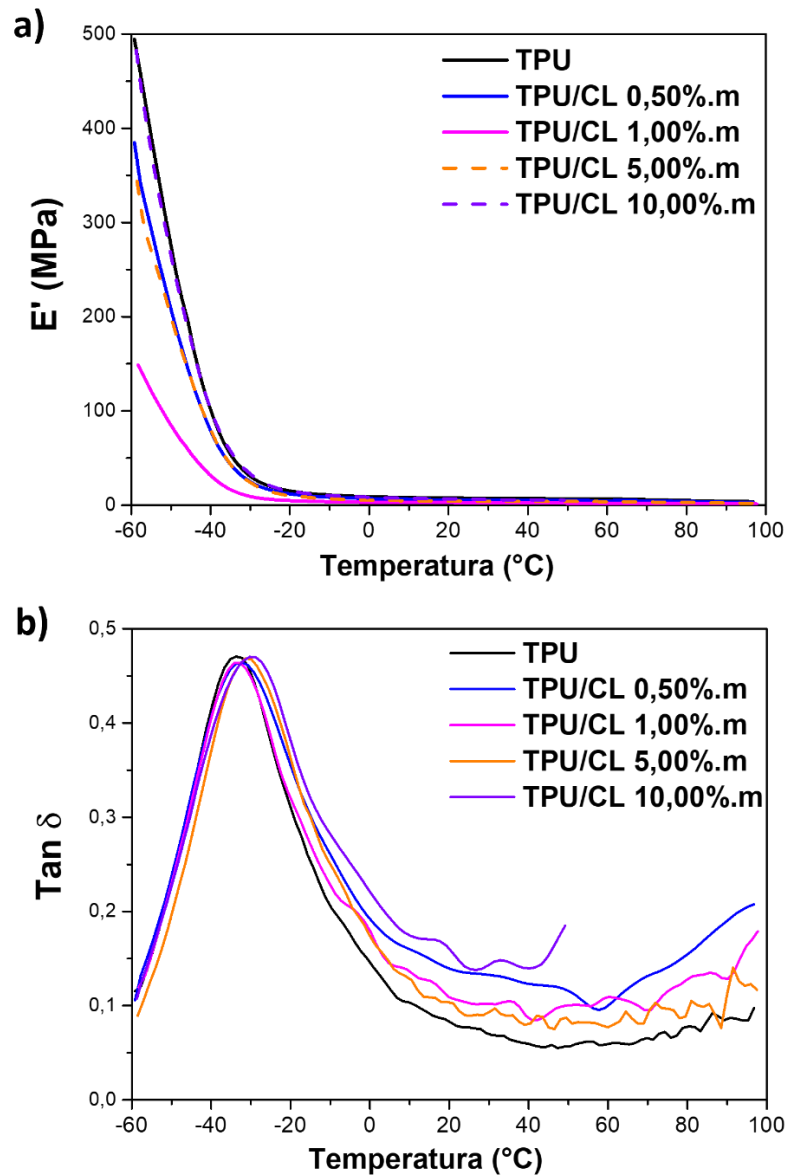
##### 4.4.1 Análise termodinâmica-mecânica (DMA)

A caracterização termodinâmica-mecânica foi fundamental para estudar a influência do cristal líquido nas propriedades mecânicas e viscoelásticas das membranas. A partir dessa análise, foi possível observar como a adição de moléculas de CL influenciou na temperatura de transição vítrea do polímero e no módulo de armazenamento do sistema. A caracterização foi realizada para as fibras de TPU e TPU/CL (0,50%*m*, 1,00%*m*, 5,00%*m*, e 10,00%*m*).

Na figura 4.18a é possível visualizar o gráfico do módulo de armazenamento em função da temperatura para as fibras de TPU e TPU/CL. A análise do gráfico revela que logo no início da medida ocorre uma queda nos valores do módulo de armazenamento para todas as amostras. Esse comportamento está relacionado com a perda de rigidez das membranas, a qual está intimamente ligada à movimentação das fibras na membrana e à estrutura porosa das mesmas [73]. Para as membranas com baixas concentrações de CL (0,50%*m* e 1,00%*m*) observou-se uma diminuição de  $E'$  em relação à membrana de TPU puro, indicando que o acréscimo de moléculas líquido-cristalinas no sistema resulta na formação de membranas mais flexíveis. Entretanto, foi verificado um aumento no módulo de armazenamento para as membranas de TPU/CL 5,00%*m* e TPU/CL 10,00%*m*. Esse comportamento indica que ao aumentar significativamente a concentração de CL, as moléculas líquido-cristalinas formam aglomerados e começam a atuar como moléculas de reforço, dificultando a mobilidade das cadeias poliméricas e enrijecendo o sistema.

A análise do gráfico da tangente de perda em função da temperatura (Figura 4.18b) revela que não existe diferença de intensidade entre os picos obtidos. Entretanto, essas curvas sofrem pequeno deslocamento para maiores temperaturas (Tabela 4.5), indicando que a temperatura de transição vítrea sofre um pequeno aumento com o acréscimo de moléculas de CL. Esse resultado indica que as moléculas líquido-cristalinas dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas da fase amorfa. Por consequência, mais energia é necessária para o início dos movimentos moleculares das cadeias poliméricas.

Figura 4.18. Gráfico (a) módulo de armazenamento em função da temperatura; e (b) tangente de perda em função da temperatura; para as membranas de TPU e TPU/CL.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

Tabela 4.5. Tabela com os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das membranas de TPU e TPU/CL.

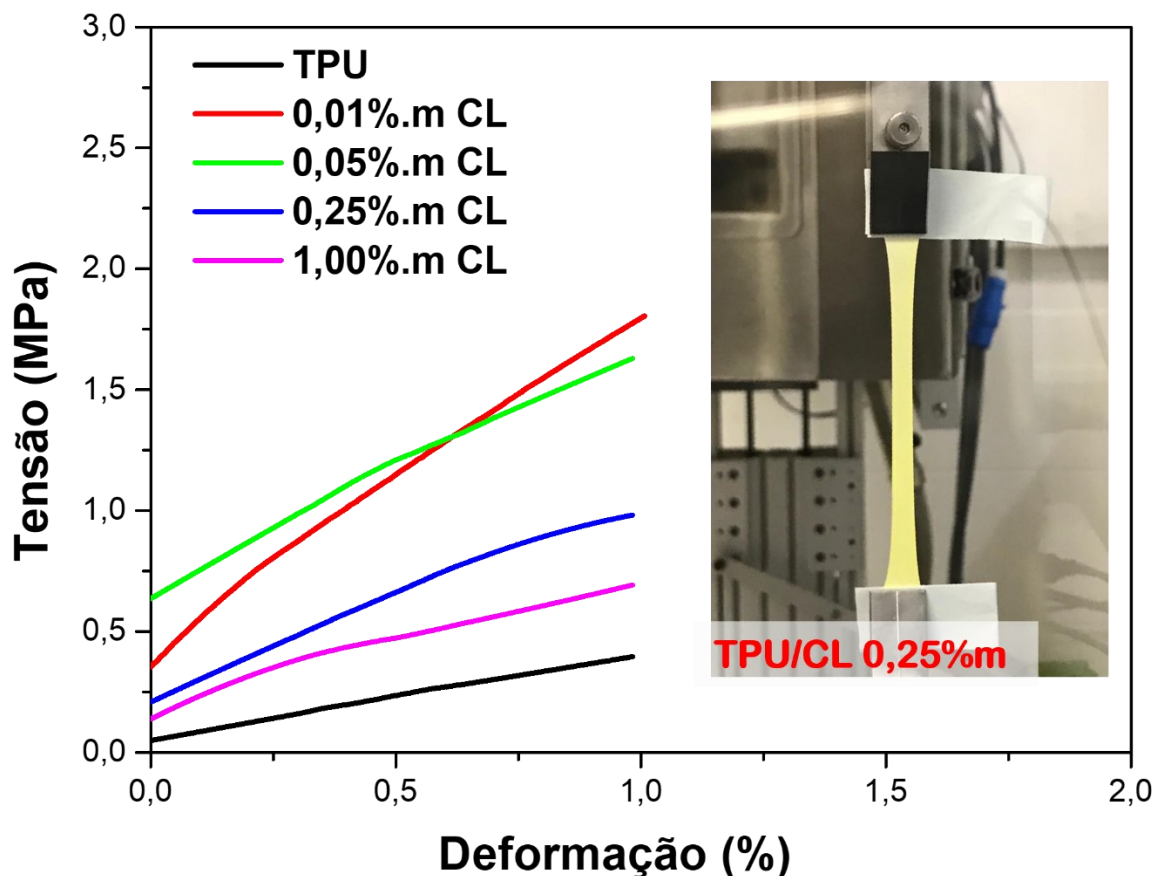
Membrana (%m CL)	TPU	0, 50	1,00	5,00	10,00
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-33,5 \pm 0,5$	$-32,5 \pm 0,5$	$-33,4 \pm 0,5$	$-30,8 \pm 0,5$	$-29,7 \pm 0,5$

Fonte: Desenvolvido pela autora.

#### 4.4.2 Ensaio de Tração

O ensaio de resistência a tração foi realizado com o intuito de determinar como a adição de moléculas de CL altera os valores de tensão máxima, tensão de ruptura e módulo de elasticidade das membranas eletrofiadas. No entanto, as amostras ensaiadas de TPU e TPU/CL não sofreram ruptura, ou seja, o limite de extensão do equipamento foi alcançado antes mesmo dos corpos de prova terem alcançado o regime de escoamento. As amostras analisadas sofreram apenas deformação elástica, gerando um gráfico linear de tensão em função do alongamento, conforme figura 4.19. Este resultado mostra que todas as membranas são bem flexíveis e elásticas, o que já era esperado para membranas de TPU puro [91,104].

Figura 4.19: Gráfico da tensão em função da deformação para as membranas de TPU e TPU/CL. Foto inserida da membrana de TPU/CL 0,25%*m* durante o ensaio de tração.



Fonte: Desenvolvido pela autora.

A partir dos gráficos obtidos com a realização do ensaio de tração, foi possível estimar o módulo de elasticidade das membranas (Tabela 4.6). Os módulos de elasticidade foram



obtidos através do cálculo da tangente de  $\theta$ , onde  $\theta$  representa o grau de inclinação da reta de tensão em função da deformação sofrida. De maneira geral, é possível afirmar que a incorporação de moléculas de CL na matriz polimérica ocasionou um pequeno aumento do módulo de elasticidade, indicando que as membranas de TPU/CL são levemente mais rígidas e, portanto, ligeiramente mais resistentes, que as membranas de TPU. Entretanto, a diferença entre os valores obtidos é muito pequena, mostrando que a flexibilidade das membranas não é comprometida com a adição de até 1,00%<sub>m</sub> de moléculas de CL no sistema. Este resultado é bastante positivo para possíveis aplicações das membranas de TPU/CL em dispositivos optoeletrônicos.

Tabela 4.6: Valores obtidos para o módulo de elasticidade das membranas de TPU e TPU/CL durante o ensaio de tração.

<b>Membrana (%m CL)</b>	<b>TPU</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,25</b>	<b>1,00</b>
<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>	0,37 ± 0,03	1,34 ± 0,01	1,01 ± 0,04	0,69 ± 0,02	0,70 ± 0,04

Fonte: Desenvolvido pela autora.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões alcançadas com o desenvolvimento deste trabalho, bem como algumas sugestões para dar continuidade a este estudo.

### 5.1 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho indicam que os objetivos propostos inicialmente foram alcançados. Soluções de TPU com diferentes concentrações mássicas da molécula líquido-cristalina H1, foram eletrofiadas obtendo-se fibras fluorescentes majoritariamente na estrutura *core-shell*.

As caracterizações morfológicas realizadas por MEV e AFM revelaram a obtenção de fibras micrométricas homogêneas e sem a presença de irregularidades do tipo *beads*. Devido à elevada condução iônica das soluções de TPU/CL, a eletrofição das soluções com elevadas concentrações de CL resultou na obtenção de fibras, de maneira geral, mais homogêneas e com diâmetros menores.

A impossibilidade de visualização da resposta óptica de birrefringência das moléculas de CL através das análises de MOLP, indica que fibras do tipo *core-shell*, onde as moléculas de CL estão confinadas pelo polímero, foram obtidas. Os resultados de DRX, somados aos resultados fotofísicos, sugerem que a formação das estruturas colunares hexagonais das moléculas líquido-cristalinas no interior das fibras é mais constante para concentrações maiores de H1 no sistema.

Baseado nas caracterizações fotofísicas realizadas nas membranas eletrofiadas, é possível afirmar que fibras fluorescentes com elevado rendimento quântico de fluorescência foram obtidas. Além disso, as propriedades ópticas das membranas podem ser moduladas pela concentração mássica de H1 nas fibras. Em membranas com maiores concentrações de CL observam-se um *red-shift* no espectro de emissão e uma diminuição no rendimento quântico absoluto devido à forte interação entre as moléculas líquido-cristalinas.

Os resultados obtidos com a realização das análises mecânicas indicam que as membranas obtidas são bem elásticas e flexíveis. Além disso, o acréscimo de até 10,00%<sub>m</sub> de CL não altera significativamente as propriedades elásticas e viscoelásticas das membranas eletrofiadas.

Tendo em vista os resultados obtidos a partir do estudo da influência de diferentes concentrações mássicas de H1 nas propriedades morfológicas, mesomórficas, ópticas, térmicas e mecânicas de membranas eletrofiadas de TPU, podemos afirmar que para concentrações de até 10,00%*m* de H1, as moléculas líquido-cristalinas não modificam significativamente as propriedades térmicas e mecânicas das membranas. Entretanto, a incorporação de H1 contribui para a obtenção de fibras mais homogêneas e sem imperfeições estruturais significativas, e influencia drasticamente nas propriedades ópticas das membranas eletrofiadas. Mesmo para as menores concentrações de H1 (0,01%*m* e 0,05%*m*) foi possível a obtenção de membranas exibindo fluorescência na região visível do espectro eletromagnético e com elevado rendimento quântico de fluorescência.

Uma das possíveis aplicações para as membranas de polímero/CL, é na eletrônica orgânica. Assim sendo, o CL utilizado neste trabalho poderia ser eletrofiado juntamente com um polímero semiconductor/condutor para ser utilizado como camada ativa em diodos orgânicos emissores de luz. Outra possível aplicação, seria como sensor de gases voláteis. Neste caso, teríamos que substituir o cristal líquido utilizado (H1) por um CL apresentando mudança de fase entre 30 e 60 °C.

## 5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho é o primeiro estudo reportado na literatura onde um cristal líquido com mesofase colunar hexagonal foi adicionado em solução polimérica e eletrofiado com o intuito de produzir fibras fotoluminescentes. Assim sendo, ainda existem alguns pontos desta pesquisa que podem ser mais explorados a fim de melhorar a compreensão de como o CL interage com o polímero para formar as fibras, e como as moléculas líquido-cristalinas influenciam nas propriedades mesomórficas, mecânicas e elétricas das fibras obtidas. Abaixo, seguem alguns pontos que podem ser explorados para dar continuidade a este trabalho:

- Eletrofiar soluções de TPU/CL com concentrações mássicas de CL mais elevadas a fim de: i) induzir ainda mais a formação de estruturas colunares hexagonais dentro das fibras; e ii) compreender como as moléculas líquido-cristalinas influenciam nas propriedades mecânicas das membranas obtidas;

- Eletrofiar outras moléculas de CL apresentando mesofase colunar hexagonal, com o intuito de entender como a estrutura química da molécula líquido-cristalina pode influenciar no processo de eletrofição.
- Estudar como as propriedades elétricas da molécula de CL influenciam na condutividade das membranas obtidas. Para isso, seria necessário trocar o polímero utilizado neste trabalho por um polímero semicondutor/condutor, como por exemplo a Polianilina (PANI) ou o PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(estirenosulfonato); e
- Aplicar o sistema polímero semicondutor/CL em um dispositivo optoeletrônico, como por exemplo OLEDs e células solares.

## REFERÊNCIAS

1. ZAAROUR, B.; ZHU, L.; JIN, X. A Review on the Secondary Surface Morphology of Electrospun Nanofibers: Formation Mechanisms, Characterizations, and Applications. **ChemistrySelect**, 5, n. 4, p. 1335-1348, 2020/01/31 2020. <https://doi.org/10.1002/slct.201903981>.
2. MERLINI, C. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de Poli(Fluoreto de vinilideno) com Polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2014. (Doutorado) - Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Florianópolis, Florianópolis.
3. KEIROUZ, A.; CHUNG, M.; KWON, J.; FORTUNATO, G. *et al.* 2D and 3D electrospinning technologies for the fabrication of nanofibrous scaffolds for skin tissue engineering: A review. **WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology**, 12, n. 4, p. e1626, 2020/07/01 2020. <https://doi.org/10.1002/wnan.1626>.
4. RAJAK, A.; HAPIDIN, D. A.; ISKANDAR, F.; MUNIR, M. M. *et al.* Electrospun nanofiber from various source of expanded polystyrene (EPS) waste and their characterization as potential air filter media. **Waste Management**, 103, p. 76-86, 2020/02/15/ 2020.
5. LIU, X.; NAYLOR MARLOW, M.; COOPER, S. J.; SONG, B. *et al.* Flexible all-fiber electrospun supercapacitor. **Journal of Power Sources**, 384, p. 264-269, 2018/04/30/ 2018.
6. XUE, J.; WU, T.; DAI, Y.; XIA, Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. **Chemical Reviews**, 119, n. 8, p. 5298-5415, 2019/04/24 2019. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593.
7. AGRA-KOOIJMAN, D. M.; ROBB, C.; GUAN, Y.; JÁKLI, A. *et al.* Liquid crystal core polymer fiber mat electronic gas sensors. **Liquid Crystals**, p. 1-8, 2021.
8. VOHRA, V.; GIOVANELLA, U.; TUBINO, R.; MURATA, H. *et al.* Electroluminescence from Conjugated Polymer Electrospun Nanofibers in Solution Processable Organic Light-Emitting Diodes. **ACS Nano**, 5, n. 7, p. 5572-5578, 2011/07/26 2011.
9. CHOI, J.; SHIM, Y. S.; PARK, C. H.; HWANG, H. *et al.* Junction-Free Electrospun Ag Fiber Electrodes for Flexible Organic Light-Emitting Diodes. **Small**, 14, n. 7, p. 1702567, 2018/02/01 2018. <https://doi.org/10.1002/smll.201702567>.
10. DREYER, J. P.; STOCK, R. I.; MACHADO, V. G.; MAGOSSO VOLPATO, H. A. *et al.* Design of Hybrid Electrospun Nanofibers Comprising a Xerogel Functionalized with a Fluorescent Dye for Application as Optical Detection Device. **The Journal of Physical Chemistry C**, 123, n. 16, p. 10586-10597, 2019/04/25 2019. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b01624.

11. POULADZADEH, F.; KATBAB, A. A.; HAGHIGHIPOUR, N.; KASHI, E. Carbon nanotube loaded electrospun scaffolds based on thermoplastic urethane (TPU) with enhanced proliferation and neural differentiation of rat mesenchymal stem cells: The role of state of electrical conductivity. **European Polymer Journal**, 105, p. 286-296, 2018/08/01/ 2018.
12. LEE, J. K. Y.; CHEN, N.; PENG, S.; LI, L. *et al.* Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. **Progress in Polymer Science**, 86, p. 40-84, 2018/11/01/ 2018.
13. YANG, X.; WANG, Y.; QING, X. A flexible capacitive sensor based on the electrospun PVDF nanofiber membrane with carbon nanotubes. **Sensors and Actuators A: Physical**, 299, p. 111579, 2019/11/01/ 2019.
14. AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. **Progress in Polymer Science**, 38, n. 6, p. 963-991, 2013/06/01/ 2013.
15. DE, J.; M. M, A. H.; YADAV, R. A. K.; GUPTA, S. P. *et al.* AIE-active mechanoluminescent discotic liquid crystals for applications in OLEDs and bio-imaging. **Chemical Communications**, 56, n. 91, p. 14279-14282, 2020. 10.1039/D0CC05813K.
16. SHARMA, V. S.; SHARMA, A. S.; AGARWAL, N. K.; SHAH, P. A. *et al.* Self-assembled blue-light emitting materials for their liquid crystalline and OLED applications: from a simple molecular design to supramolecular materials. **Molecular Systems Design & Engineering**, 5, n. 10, p. 1691-1705, 2020. 10.1039/D0ME00117A.
17. WU, Y.; AN, Q.; YIN, J.; HUA, T. *et al.* Liquid crystal fibers produced by using electrospinning technique. **Colloid and Polymer Science**, 286, n. 8, p. 897-905, 2008/08/01 2008.
18. ENZ, E.; LAGERWALL, J. Electrospun microfibres with temperature sensitive iridescence from encapsulated cholesteric liquid crystal. **Journal of Materials Chemistry**, 20, n. 33, p. 6866-6872, 2010. 10.1039/C0JM01223H.
19. KIM, D. K.; HWANG, M.; LAGERWALL, J. P. F. Liquid crystal functionalization of electrospun polymer fibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 51, n. 11, p. 855-867, 2013.
20. REYES, C. G.; SHARMA, A.; LAGERWALL, J. P. F. Non-electronic gas sensors from electrospun mats of liquid crystal core fibres for detecting volatile organic compounds at room temperature. **Liquid Crystals**, 43, n. 13-15, p. 1986-2001, 2016/12/07 2016. doi: 10.1080/02678292.2016.1212287.
21. LAGERWALL, J. P. F.; SCALIA, G. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. **Current Applied Physics**, 12, n. 6, p. 1387-1412, 2012/11/01/ 2012.

22. WANG, J.; JÁKLI, A.; WEST, J. L. Liquid crystal/polymer fiber mats as sensitive chemical sensors. **Journal of Molecular Liquids**, 267, p. 490-495, 2018/10/01/ 2018.
23. GUAN, Y.; ZHANG, L.; WANG, D.; WEST, J. L. *et al.* Preparation of thermochromic liquid crystal microcapsules for intelligent functional fiber. **Materials & Design**, 147, p. 28-34, 2018/06/05/ 2018.
24. ESTEVES, C.; RAMOU, E.; PORTEIRA, A. R. P.; MOURA BARBOSA, A. J. *et al.* Seeing the Unseen: The Role of Liquid Crystals in Gas-Sensing Technologies. **Advanced Optical Materials**, 8, n. 11, p. 1902117, 2020/06/01 2020. <https://doi.org/10.1002/adom.201902117>.
25. ENZ, E.; BAUMEISTER, U.; LAGERWALL, J. Coaxial electrospinning of liquid crystal-containing poly(vinylpyrrolidone) microfibres. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, 5, p. 58, 2009. doi:10.3762/bjoc.5.58.
26. LIN, J.-D.; CHEN, C.-P.; CHEN, L.-J.; CHUANG, Y.-C. *et al.* Morphological appearances and photo-controllable coloration of dye-doped cholesteric liquid crystal/polymer coaxial microfibers fabricated by coaxial electrospinning technique. **Optics Express**, 24, n. 3, p. 3112-3126, 2016/02/08 2016.
27. SCALIA, G.; ENZ, E.; CALÒ, O.; KIM, D. K. *et al.* Morphology and Core Continuity of Liquid-Crystal-Functionalized, Coaxially Electrospun Fiber Mats Tuned via the Polymer Sheath Solution. **Macromolecular Materials and Engineering**, 298, n. 5, p. 583-589, 2013/05/01 2013. <https://doi.org/10.1002/mame.201200361>.
28. WANG, J.; JÁKLI, A.; WEST, J. L. Morphology Tuning of Electrospun Liquid Crystal/Polymer Fibers. **ChemPhysChem**, 17, n. 19, p. 3080-3085, 2016/10/05 2016. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600430>.
29. BUYUKTANIR, E. A.; FREY, M. W.; WEST, J. L. Self-assembled, optically responsive nematic liquid crystal/polymer core-shell fibers: Formation and characterization. **Polymer**, 51, n. 21, p. 4823-4830, 2010/10/01/ 2010.
30. BERTOCCHI, M. J.; RATCHFORD, D. C.; CASALINI, R.; WYNNE, J. H. *et al.* Electrospun Polymer Fibers Containing a Liquid Crystal Core: Insights into Semiflexible Confinement. **The Journal of Physical Chemistry C**, 122, n. 29, p. 16964-16973, 2018/07/26 2018.
31. FAITA, F. L. **Estudo de matrizes elastoméricas de borracha natural e PU/PBDO para aplicação tecnológicas**. Orientador: BECHTOLD, I. H. 2014. (Doutorado) - Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
32. ANDRIENKO, D. Introduction to liquid crystals. **Journal of Molecular Liquids**, 2018/02/03/ 2018.
33. KASZYŃSKI, P.; KAPUŚCIŃSKI, S.; CIASTEK-ISKRZYCKA, S. Chapter Four - Liquid crystalline derivatives of heterocyclic radicals. *In*: SCRIVEN, E. F. V. e

- RAMSDEN, C. A. (Ed.). **Advances in Heterocyclic Chemistry**: Academic Press, 2019. v. 128, p. 263-331.
34. FRANÇA, L. G. **Caracterização de um novo cristal líquido colunar derivado do perileno e investigação de processos de transferência de carga e energia para pares de diferentes cristais líquidos**. Orientador: ECCHER, J. 2018. Dissertação (Mestrado) - Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
35. PRIESTLEY, E. B.; WOJTOWICZ, P. J.; SHENG, P. **Introduction to Liquid Crystals**. New York: 1976.
36. BLINOV, L. M. **Structure and Properties of Liquid Crystals**. Moscow: Springer, 2011. 978-90-481-8828-4.
37. MANDA, R.; PAGIDI, S.; LIM, Y. J.; HE, R. *et al.* Self-supported liquid crystal film for flexible display and photonic applications. **Journal of Molecular Liquids**, 291, p. 111314, 2019/10/01/ 2019.
38. KUMAR, M.; KUMAR, S. Liquid crystals in photovoltaics: a new generation of organic photovoltaics. **Polymer Journal**, 49, p. 85, 2017. Review.
39. BISOYI, H. K.; LI, Q. Stimuli directed alignment of self-organized one-dimensional semiconducting columnar liquid crystal nanostructures for organic electronics. **Progress in Materials Science**, 104, p. 1-52, 2019/07/01/ 2019.
40. HUSSAIN, Z.; QAZI, F.; AHMED, M. I.; USMAN, A. *et al.* Liquid crystals based sensing platform-technological aspects. **Biosensors and Bioelectronics**, 85, p. 110-127, 2016/11/15/ 2016.
41. ECCHER, J. **Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos Para Aplicações Eletrônicas**. 2014. 263 f. (Doutorado) - Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
42. KOIZUMI, S.; UMEZAWA, H.; PERNOT, J.; SUZUKI, M. **Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors**. Woodhead Publishing, 2018.
43. WÖHRLE, T.; WURZBACH, I.; KIRRES, J.; KOSTIDOU, A. *et al.* Discotic Liquid Crystals. **Chemical Reviews**, 116, n. 3, p. 1139-1241, 2016/02/10 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00190.
44. ECCHER, J.; ALMEIDA, A. C. B.; CAZATI, T.; VON SEGGERN, H. *et al.* Triplet exciplex electroluminescence from two columnar liquid crystal perylene derivatives. **Journal of Luminescence**, 180, p. 31-37, 2016/12/01/ 2016.
45. SERGEYEV, S.; PISULA, W.; GEERTS, Y. H. Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. **Chemical Society Reviews**, 36, n. 12, p. 1902-1929, 2007. 10.1039/B417320C.



46. LASCHAT, S.; BARO, A.; STEINKE, N.; GIESSELMANN, F. *et al.* Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. **Angewandte Chemie International Edition**, 46, n. 26, p. 4832-4887, 2007.
47. YANG, D.-K. W., Shin-Tson **Fundamentals of Liquid Crystal Devices**. John Wiley & Sons, 2006. 387 p. (Display Technology. 0-470-01542-X).
48. NUNDY, S.; MESLOUB, A.; ALSOLAMI, B. M.; GHOSH, A. Electrically actuated visible and near-infrared regulating switchable smart window for energy positive building: A review. **Journal of Cleaner Production**, 301, p. 126854, 2021/06/10/ 2021.
49. CHEN, S.; LI, R.; LI, X.; XIE, J. Electrospinning: An enabling nanotechnology platform for drug delivery and regenerative medicine. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 132, p. 188-213, 2018/07/01/ 2018.
50. LIU, Q.; ZHU, J.; ZHANG, L.; QIU, Y. Recent advances in energy materials by electrospinning. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 81, p. 1825-1858, 2018/01/01/ 2018.
51. VENKATESAN, M.; VEERAMUTHU, L.; LIANG, F.-C.; CHEN, W.-C. *et al.* Evolution of electrospun nanofibers fluorescent and colorimetric sensors for environmental toxicants, pH, temperature, and cancer cells – A review with insights on applications. **Chemical Engineering Journal**, 397, p. 125431, 2020/10/01/ 2020.
52. DING, Y.; ONYILAGHA, O.; ZHU, Z. 9 - Electrospun nanofibers for tactile sensors. *In*: ZHOU, Y. e CHOU, H.-H. (Ed.). **Functional Tactile Sensors**: Woodhead Publishing, 2021. p. 159-196.
53. ZHU, Y.; WU, Y.; WANG, G.; WANG, Z. *et al.* A flexible capacitive pressure sensor based on an electrospun polyimide nanofiber membrane. **Organic Electronics**, 84, p. 105759, 2020/09/01/ 2020.
54. CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T. Electron-Acceptor Nanomaterials Fabricated by Electrospinning for Polymer Solar Cells. **Energy Procedia**, 34, p. 848-853, 2013/01/01/ 2013.
55. ZHAO, W.; NUGAY, I. I.; YALCIN, B.; CAKMAK, M. Flexible, stretchable, transparent and electrically conductive polymer films via a hybrid electrospinning and solution casting process: In-plane anisotropic conductivity for electro-optical applications. **Displays**, 45, p. 48-57, 2016/12/01/ 2016.
56. DREYER, J. P. **Produção e caracterização de membranas fluorescentes por coeletrofiação de soluções poliméricas com iodeto de (4-[4-(Dimetilamino)Estiril]-1-Etilpiridínio)**. 2019. (Doutorado) - Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
57. LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? **Advanced Materials**, 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

58. AFSHARI, M. **Electrospun Nanofibers**. 2017.
59. HARADA, N. S. **Desenvolvimento de membranas compósitas de Poliuretano pelo processo de eletrofição**. 2014. 97 f. (Mestre) - Engenharia metalúrgica e de materiais Universidade de São Paulo.
60. GUERRIN, L. M. i. B., Márcia C.; Bretas, Rosario E. S. ; Oliveira, Maurício P. . Eletrofição do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. **Scielo Brazil**, 2006.
61. COSTA, R. G. F. O., Juliano E. , PaulaI, Gustavo F. ; Picciani, Paulo H. S. ; Medeiros, Eliton S. ; Ribeiro, Cauê ; Mattoso, Luiz H. C. . Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Scielo Brazil**, 2012.
62. PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; PAN, Z.; ORTS, W. J. *et al.* Development of conducting polyaniline/poly(lactic acid) nanofibers by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, 112, n. 2, p. 744-753, 2009/04/15 2009. <https://doi.org/10.1002/app.29447>.
63. DHANALAKSHMI, M.; LELE, A. K.; JOG, J. P. Electrospinning of Nylon11: Effect of processing parameters on morphology and microstructure. **Materials Today Communications**, 3, p. 141-148, 2015/06/01/ 2015.
64. BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, 28, n. 3, p. 325-347, 2010/05/01/ 2010.
65. LEE, H.; NISHINO, M.; SOHN, D.; LEE, J. S. *et al.* Control of the morphology of cellulose acetate nanofibers via electrospinning. **Cellulose**, 25, n. 5, p. 2829-2837, 2018/05/01 2018.
66. DING, B.; KIM, H.-Y.; LEE, S.-C.; SHAO, C.-L. *et al.* Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 40, n. 13, p. 1261-1268, 2002.
67. KATTA, P.; ALESSANDRO, M.; RAMSIER, R. D.; CHASE, G. G. Continuous Electrospinning of Aligned Polymer Nanofibers onto a Wire Drum Collector. **Nano Letters**, 4, n. 11, p. 2215-2218, 2004/11/01 2004. doi: 10.1021/nl0486158.
68. XU, C. Y.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering. **Biomaterials**, 25, n. 5, p. 877-886, 2004/02/01/ 2004.
69. GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angewandte Chemie International Edition**, 46, n. 30, p. 5670-5703, 2007.

70. JU, J.; SHI, Z.; FAN, L.; LIANG, Y. *et al.* Preparation of elastomeric tree-like nanofiber membranes using thermoplastic polyurethane by one-step electrospinning. **Materials Letters**, 205, p. 190-193, 2017/10/15/ 2017.
71. SILVEIRA, A. **Fabricação de membranas de poliuretano termoplástico (TPU) e aditivos condutores à base de polipirrol (PPy) a partir do processo de eletrofição.** 2016. (Mestrado) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
72. LIANG, J.-Y.; SHIN, S.-R.; LEE, S.-H.; LEE, D.-S. Self-Healing and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Eugenol-Based Phenoxy Resin Blends via Exchange Reactions. **Polymers**, 12, n. 5, 2020.
73. SOUZA, B. C. **Avaliação das propriedades piezoresistivas de membranas eletrofiadas de Poliuretano Termoplástico/nanotubos de carbono para aplicação em sensores de compressão.** Orientador: MERLINI, C. 2020. 97 f. Dissertação (Mestre) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
74. CHEN, W.; WANG, C.; GAO, Y.; WU, Y. *et al.* Incorporating chitin derived glucosamine sulfate into nanofibers via coaxial electrospinning for cartilage regeneration. **Carbohydrate Polymers**, 229, p. 115544, 2020/02/01/ 2020.
75. SOMESWARARAO, M. V.; DUBEY, R. S.; SUBBARAO, P. S. V.; SINGH, S. Electrospinning process parameters dependent investigation of TiO<sub>2</sub> nanofibers. **Results in Physics**, 11, p. 223-231, 2018/12/01/ 2018.
76. SINGER, J. C.; RINGK, A.; GIESA, R.; SCHMIDT, H.-W. Melt Electrospinning of Small Molecules. **Macromolecular Materials and Engineering**, 300, n. 3, p. 259-276, 2015/03/01 2015. <https://doi.org/10.1002/mame.201400296>.
77. GUAN, Y.; ZHANG, L.; LI, M.; WEST, J. L. *et al.* Preparation of temperature-response fibers with cholesteric liquid crystal dispersion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 546, p. 212-220, 2018/06/05/ 2018.
78. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering, an Introduction.** John Wiley, 2009. 1000 p.
79. VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence:** . 2012.
80. SANTOS, P. L. d. **Mecanismos de Fluorescência Atrasada em Polímeros Conjugados.** 2014. 70 f. (Mestrado) - Física, Minas Gerais.
81. LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy.** Baltimore, Maryland - USA: 2006. 0-387-31278-1.
82. RADOMSKI, F. A. D. **Fotoluminescência de óleos essenciais: Um estudo sobre seus mecanismos e potenciais aplicações.** Orientador: RIBEIRO, E. 2020. 168 f. (Mestre) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

83. ISHIDA, H.; TOBITA, S.; HASEGAWA, Y.; KATOH, R. *et al.* Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements. **Coordination Chemistry Reviews**, 254, n. 21, p. 2449-2458, 2010/11/01/ 2010.
84. KOWSER, Z.; RAYHAN, U.; AKTHER, T.; REDSHAW, C. *et al.* A brief review on novel pyrene based fluorometric and colorimetric chemosensors for the detection of Cu<sup>2+</sup>. **Materials Chemistry Frontiers**, 5, n. 5, p. 2173-2200, 2021. 10.1039/D0QM01008A.
85. KUMAR, S. **Chemistry of Discotic Liquid Crystals. From Monomers to Polymers**. 1 ed. 2010. 9781439811436.
86. RAMÔA, S. D. A. S. **Síntese, Caracterização e Avaliação da utilização de aditivo condutor nanoestruturado à base de Montmorilonita/Polipirrol em matriz de Poliuretano Termoplástico para aplicação em blindagem eletromagnética**. Orientador: BARRA, G. M. d. O. 2015. 189 f. - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.
87. LORANDI, N. P., Cioffi, M. O. H., Ornaghi, H. . Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientista Cum Industria (SCI. CUM IND.)**, 4, n. 13, p. 18, 2016.
88. BIOPDI, S. i. M. T. **Ensaio de Tração**. 2020. Disponível em: <https://biopdi.com/ensaio-de-tracao/>. Acesso em: Agosto 2020.
89. LUZ, G. **Ensaio de Tração**. Blog Materiais, 2017. Disponível em: <https://www.materiais.gelsonluz.com/2017/10/ensaio-de-tracao.html>.
90. LI, B.; LIU, Y.; WEI, S.; HUANG, Y. *et al.* A Solvent System Involved Fabricating Electrospun Polyurethane Nanofibers for Biomedical Applications. **Polymers**, 12, n. 12, p. 3038, 2020.
91. WANG, Y.; LI, W.; ZHOU, Y.; JIANG, L. *et al.* Fabrication of high-performance wearable strain sensors by using CNTs-coated electrospun polyurethane nanofibers. **Journal of Materials Science**, 55, n. 26, p. 12592-12606, 2020/09/01 2020.
92. THIEBAUT, O.; BOCK, H.; GRELET, E. Face-on Oriented Bilayer of Two Discotic Columnar Liquid Crystals for Organic Donor–Acceptor Heterojunction. **Journal of the American Chemical Society**, 132, n. 20, p. 6886-6887, 2010/05/26 2010. doi: 10.1021/ja1012596.
93. ALBANI, J. R. Chapter 2 - Fluorescence: Principles and Observables. *In*: ALBANI, J. R. (Ed.). **Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies**. Amsterdam: Elsevier Science, 2004. p. 55-98.
94. AKDUMAN, C.; ÖZGÜNEY, I.; KUMBASAR, E. P. A. Preparation and characterization of naproxen-loaded electrospun thermoplastic polyurethane nanofibers

- as a drug delivery system. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, 64, p. 383-390, Jul 1 2016.
95. BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. **Materials Science and Engineering: A**, 527, n. 3, p. 812-823, 2010/01/15/ 2010.
  96. AKÇAKOCA KUMBASAR, E. P.; AKDUMAN, Ç.; ÇAY, A. Effects of  $\beta$ -cyclodextrin on selected properties of electrospun thermoplastic polyurethane nanofibres. **Carbohydrate Polymers**, 104, p. 42-49, 2014/04/15/ 2014.
  97. WANG, N.; LI, Y.; HE, X.; GAN, H. *et al.* Synthesis and characterization of a novel electrical and optical-active triads containing fullerene and perylenebisimide units. **Tetrahedron**, 62, n. 6, p. 1216-1222, 2006/02/06/ 2006.
  98. VISWANATH, L. C. K.; BERNHARDT, J.; KUMAR GNANASEKARAN, K.; WANT, C. *et al.* Alkyl- and aryl-substituted benzo[ghi]perylene triimides: Synthesis, characterization and comparison of electrochemical and spectroscopic properties. **Dyes and Pigments**, 134, p. 453-458, 2016/11/01/ 2016.
  99. YANG, L.; SHI, M.; WANG, M.; CHEN, H. Synthesis, electrochemical, and spectroscopic properties of soluble perylene monoimide diesters. **Tetrahedron**, 64, n. 22, p. 5404-5409, 2008/05/26/ 2008.
  100. BENNING, S.; KITZEROW, H. S.; BOCK, H.; ACHARD, M. F. Fluorescent columnar liquid crystalline 3,4,9,10-tetra-(n-alkoxycarbonyl)-perylene. **Liquid Crystals**, 27, n. 7, p. 901-906, 2000/07/01 2000.
  101. LIU, S.-G.; SUI, G.; CORMIER, R. A.; LEBLANC, R. M. *et al.* Self-Organizing Liquid Crystal Perylene Diimide Thin Films: Spectroscopy, Crystallinity, and Molecular Orientation. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106, n. 6, p. 1307-1315, 2002/02/01 2002.
  102. MUTH, M.-A.; GUPTA, G.; WICKLEIN, A.; CARRASCO-OROZCO, M. *et al.* Crystalline vs Liquid Crystalline Perylene Bisimides: Improved Electron Mobility via Substituent Alteration. **The Journal of Physical Chemistry C**, 118, n. 1, p. 92-102, 2014/01/09 2014.
  103. CONWELL, E. M.; PERLSTEIN, J.; SHAIK, S. Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives. **Physical Review B**, 54, n. 4, p. R2308-R2310, 07/15/ 1996.
  104. CHEN, R.; HUANG, C.; KE, Q.; HE, C. *et al.* Preparation and characterization of coaxial electrospun thermoplastic polyurethane/collagen compound nanofibers for tissue engineering applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 79, n. 2, p. 315-325, 2010/09/01/ 2010.