

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS E TERCIÁRIAS DE
CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS NO INTERVALO DE
TEMPERATURA ENTRE 60°C A 150°C

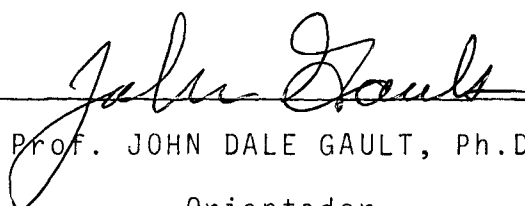
TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS


DAGMAR FRAHM HIGASHIYAMA

AGOSTO DE 1980

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

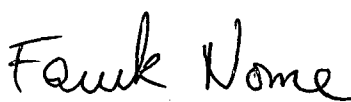
ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

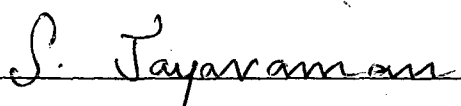

Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.
Orientador


Prof. FARUK J. N. AGUILERA, Ph.D.
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.


Prof. FARUK J. N. AGUILERA, Ph.D.


Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D.

A minha mãe, aos meus irmãos, ao meu
esposo e a minha filha.

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

À CAPES E AO CNPq

AO PROFESSOR JOHN DALE GAULT

AOS MEUS COLEGAS DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

EM FÍSICO-QUÍMICA.

R E S U M O

No presente trabalho apresentou-se métodos e determinou-se sistemas de cristais líquidos colestericos, para mapeamento térmico, operando em temperaturas acima de 100°C. Estudos já feitos, encontrados nas literaturas, apresentam sistemas para mapeamento térmico operando em um intervalo de 20°C a 60°C. Partindo destes dados um estudo preliminar foi feito com os compostos; cinamato de coleslerila, nonanoato de coleslerila, benzoato de coleslerila, 2,4-diclorobenzoato de coleslerila, hidrocinaurato de coleslerila, miristato de coleslerila, cloreto de coleslerila e outros mais, verificando o comportamento destes em misturas binárias e ternárias. Deste estudo preliminar surgiram dois sistemas que apresentaram melhores resultados. O primeiro sistema foi hidrocinaurato mais 2,4-diclorobenzoato de coleslerila e o segundo, hidrocinaurato mais benzoato de coleslerila.

No primeiro sistema foi estudado a adição de cloreto de coleslerila, onde se obteve sistemas funcionando até 150°C.

No segundo sistema, além da adição de cloreto de coleslerila foram também estudadas as adições de nonanoato e miristato de coleslerila, resultando em sistemas operando em temperaturas entre 60°C a 120°C.

A B S T R A C T

In this work we present systems of cholesteric liquid crystals which are applicable for thermal mapping at temperatures above 100°C as well as methods for choosing the best system for a given temperature range.

Using as a starting point systems found in the literature which function between 20°C and 60°C , a preliminary study was done with the compounds cholesteryl cinnamate, cholesteryl nonanoate, cholesteryl benzoate, cholesteryl 2,4-dichlorobenzoate, cholesteryl hydrocinnamate, cholesteryl myristate, cholesteryl chloride and others, verifying their behavior in binary and ternary mixtures. Two systems gave the best results, cholesteryl hydrocinnamate with cholesteryl 2,4-dichlorobenzoate and cholesteryl hydrocinnamate with cholesteryl benzoate.

In the first of these two systems we studied the effect of adding cholesteryl chloride with the system functioning to 150°C .

In the second system, besides cholesteryl chloride, we also studied the addition of cholesteryl nonanoate and cholesteryl myristate with the resulting systems functioning at temperatures between 60°C and 120°C .

S U M Á R I O

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Mapeamento Térmico com Cristais Líquidos Colestéricos	1
1.2. Propriedades para escolha da Mistura	2
1.3. Misturas Conhecidas para Mapeamento	3
1.4. Sistemas Binários com Cristais Líquidos Colestéricos	4
1.5. Estruturas e Nomenclaturas de Ésteres e Haletos Derivados do Colesterol	5
1.6. Cristais Líquidos Colestéricos	6
1.6.1. Efeito da Temperatura e Passo na Fase Colestérica	9
1.6.2. Cálculo do Passo para Misturas Binárias	12
CAPÍTULO 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	13
2.1. Descrição do Equipamento	13
2.2. Processo de Medição	13
2.3. Preparo das Misturas	14
2.4. Comportamento de Algumas Misturas	20
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	23
3.1. Misturas Definitivas	23
3.2. Curvas Térmicas	23

CAPÍTULO 4 -

4.1. Discussão dos Resultados Experimentais	55
4.2. Cálculo de uma Mistura para Casos Específicos	55
4.3. Conclusão	64
REFERÊNCIAS	66

T A B E L A S

TABELA I	- Dados Experimentais Obtidos para 100% de Hidrocinamato de Colesterila	28
TABELA II	- Dados Experimentais Obtidos para 100% de 2,4-Diclorobenzoato de Colesterila	32
TABELA III	- Dados Experimentais Obtidos para as Misturas de Hidrocinamato com 2,4-Diclorobenzoato de Colesterila e as Adições de Cloreto de Colesterila	36
TABELA IV	- Dados Experimentais Obtidos para as Misturas de 90% a 30% de Hidrocinamato com Benzoato de Colesterila	40
TABELA V	- Dados Experimentais Obtidos para a Mistura de Padrão (80% de Hidrocinamato e 20% de Benzoato de Colesterila) com as Adições de 5%, 10% e 20% de Cloreto de Colesterila	44
TABELA VI	- Dados Experimentais Obtidos para a Mistura de Padrão (80% de Hidrocinamato e 20% de Benzoato de Colesterila) com as Adições de 5%, 10% a 50% de Nonanoato de Colesterila	48

TABELA VII - Dados Experimentais Obtidos para a Mistura de Padrão (80% de Hidrocinamato e 20% de Benzoato de Colesterila) com as Adições de 5%, 10% a 50% de Miristato de Colesterila	52
---	----

F I G U R A S

FIGURA 1 - Modelo da Estrutura Helicoidal de um Cristal Líquido Colestérico	11
FIGURA 2 - Esquema do Aparelho Usado	17
FIGURA 3 - Curva de Calibração do Aparelho	19
FIGURA 4 - Curva Térmica de 100% de Hidrocinamato de Colesterila	30
FIGURA 5 - Curva Térmica de 100% de 2,4-Diclorobenzoato de Colesterila	34
FIGURA 6 - Conjunto de Curvas Térmicas das Misturas de Hidrocinamato com 2,4-Diclorobenzoato de Colesterila e Adições de Cloreto de Colesterila	38
FIGURA 7 - Conjunto de Curvas Térmicas para as Misturas de Hidrocinamato e Benzoato de Colesterila em Proporções de 90% a 30% de Hidrocinamato de Colesterila	40
FIGURA 8 - Conjunto de Curvas Térmicas das Respectiveas Misturas de Padrão com 5%, 10% e 20% de Cloreto de Colesterila	44

FIGURA 9 - Conjunto de Curvas Térmicas das Respective <u>s</u> Misturas de Padrão com 5%, 10% a 50% de Nonanoato de Colesterila	48
FIGURA 10 - Conjunto de Curvas Térmicas das Respective <u>s</u> Misturas de Padrão com 5%, 10% a 50% de Miristato de Colesterila	52
FIGURA 11 - Conjunto de Derivadas das Curvas Térmicas Obtidas para as Misturas de Hidrocinamato e Benzoato de Colesterila	57
FIGURA 12 - Conjunto de Derivadas das Curvas Térmicas Obtidas para as Misturas de Padrão com Cloreto de Colesterila	59
FIGURA 13 - Conjunto de Derivadas das Curvas Térmicas Obtidas para as Misturas de Padrão com Nonanoato de Colesterila	61
FIGURA 14 - Conjunto de Derivadas das Curvas Térmicas Obtidas para as Misturas de Padrão com Miristato de Colesterila	63

C A P Í T U L O 1

INTRODUÇÃO

1.1. MAPEAMENTO TÉRMICO COM CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

Mapeamento térmico é a imediata visualização da temperatura da superfície pelas cores, onde cada cor representa uma determinada temperatura.

Desde a introdução de cristais líquidos colestéricos para mapeamento térmico em 1963^(1,2) um número de investigadores tem desenvolvido técnicas que permitem aplicações em vários campos. No laboratório as extraordinárias propriedades dos cristais líquidos colestéricos começam a ser usados como instrumento para medir temperatura. Uma típica combinação de materiais pode mudar as cores no espectro visível do violeta para o vermelho no espaço de alguns graus Celsius. Por exemplo, um cristal líquido colestérico pode apresentar a cor vermelha a 27°C e aumentando esta temperatura para 29°C esta cor torna-se amarela, verde, azul e finalmente violeta. Dependendo da constituição química, sua mudança pode ocorrer entre uma temperatura de -20°C a 250°C^(1,3).

Para indicação de temperatura, camadas finas de cristais líquidos são colocadas na superfície a ser observada. A variação de temperatura será vista na forma de um padrão bi-dimensional, pela mudança das cores. O caráter bi-dimensional deste filme sensível a temperatura, sugere muitas possibilidades de uso para mapeamento térmico.

Algumas aplicações de mapeamento térmico em campos diferentes já foram desenvolvidas. Na medicina a pele é mapeada com sistemas de cristais líquidos colestéricos, detectando a presença de gradientes de temperatura sobre as áreas de interesse (4,5). Na indústria eletrônica falhas são indicadas pelo lugar aquecido no circuito (6). Também em testes aerodinâmicos o mapeamento térmico tem sido usado nas superfícies em estudo (7,8). Cristais líquidos colestéricos foram usados para testes não destrutivos onde detectam falhas; em peças maciças, no contacto térmico entre as peças metálicas e outras aplicações (9).

1.2. PROPRIEDADES PARA ESCOLHA DA MISTURA

Para o mapeamento térmico, muitos fatores devem ser considerados para a escolha da mistura, tais como:

- Distinta mudança de cor deve ser vista sobre o intervalo de temperatura desejada;
- As cores devem ser observadas para uma dada temperatura tanto por aquecimento como por resfriamento e permanecerem estáveis com o tempo;
- A mudança de cor deve ocorrer rapidamente em resposta a mudança de temperatura;
- A mistura do cristal líquido colestérico deve permanecer inalterada, quando guardada a temperatura ambiente, antes da aplicação.

1.3. MISTURAS CONHECIDAS PARA MAPEAMENTO

Vários sistemas com misturas de cristais líquidos colestericos conhecidos em literaturas, apresentam respostas para pequenos intervalos de temperatura abrangendo uma faixa de mais ou menos 20°C a 60°C . Esta faixa de temperatura sobre a qual a mudança de cor ocorre é variável dependendo da particular mistura empregada. As características dos cristais líquidos colestericos mais comumente usados nestas misturas, dentro da faixa de temperatura acima citada, seguem:

- Óleo-carbonato de colessterila é adicionado no sistema com a finalidade de abaixar o intervalo de temperatura até próximo a 20°C ⁽¹⁰⁾;

- Nonanoato, decanoato, octanoato e para-nitrobenzoato de colessterila são adicionados no sistema com a finalidade de diminuir o intervalo de temperatura de resposta da cor para uma pequena faixa de ocorrência⁽¹⁰⁾, como também, para aumentar a temperatura em que a amostra é sensível;

- Benzoato de colessterila adicionado em sistema binário de óleo-carbonato e nonanoato de colessterila, aumenta o intervalo de temperatura abrangido pelo mesmo⁽⁴⁾;

- Cloreto de colessterila é adicionado no sistema com a finalidade de produzir cores mais nítidas⁽⁴⁾.

As misturas de cristais líquidos formadas destes componentes são sensíveis para limitadas temperaturas. O propósito inicial deste trabalho foi a procura de componentes com propriedades já citadas e sensíveis a temperaturas acima de 100°C .

1.4. SISTEMAS BINARIOS COM CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

A mistura de dois cristais líquidos colestéricos resulta em um sistema colestérico com um comportamento de temperatura diferente.

Ao se compor um método para determinar sistemas de cristais líquidos colestéricos para novos intervalos de temperatura escolheu-se os ésteres derivados do colesterol (subcap. 1.5.) por serem os mais conhecidos e disponíveis. Cristais líquidos colestéricos derivados do colesterol, no entanto, podem ser usados somente até um limite de temperatura no meio ambiente, que se verifica na vizinhança de 190°C quando o esqueleto de colesterol começa a se decompor. Para cristais líquidos colestéricos com temperaturas acima de 190°C , o limite de uso para análises feitas a vácuo é aproximadamente de 270°C ⁽⁹⁾.

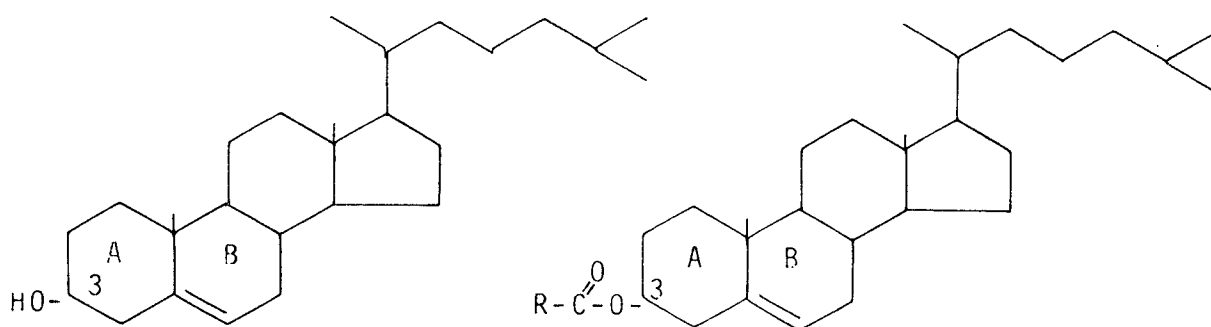
O objetivo deste trabalho foi obter sistemas binários de cristais líquidos colestéricos com novos intervalos de temperatura sensíveis para temperaturas entre 50°C e 120°C . Métodos para obter-se sistemas operando neste intervalo de temperatura foram problemáticos devido a decomposição da mistura e deshomogeneidade do sistema.

Nestes sistemas de misturas de cristais líquidos colestéricos com pontos de cristalizações geralmente altos, obteve-se soluções homogêneas quando aquecidas até o ponto isotrópico, mas logo que a temperatura decresce, esses cristais líquidos colestéricos tenderão a cristalizarem e assim separam-se.

Usando o microscópio com luz branca polarizada examinou-se a textura e a homogeneidade ou miscibilidade dos cristais líquidos colestéricos no sistema. Sabe-se então, que o cristal lí-

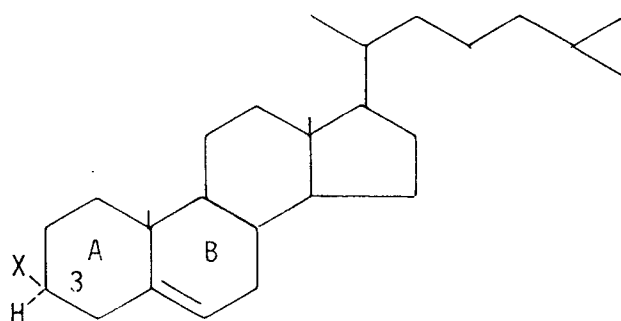
quido colestérico mistunou ou não quando no sistema binário. Em estudo a fase isotrópica mostra total miscibilidade, a qual é caracterizada na mesofase colestérica pela textura planar (conforme subcap. 1.6.).

1.5. ESTRUTURAS E NOMENCLATURAS DE ÉSTERES E HALETOS DERIVADOS DO COLESTEROL



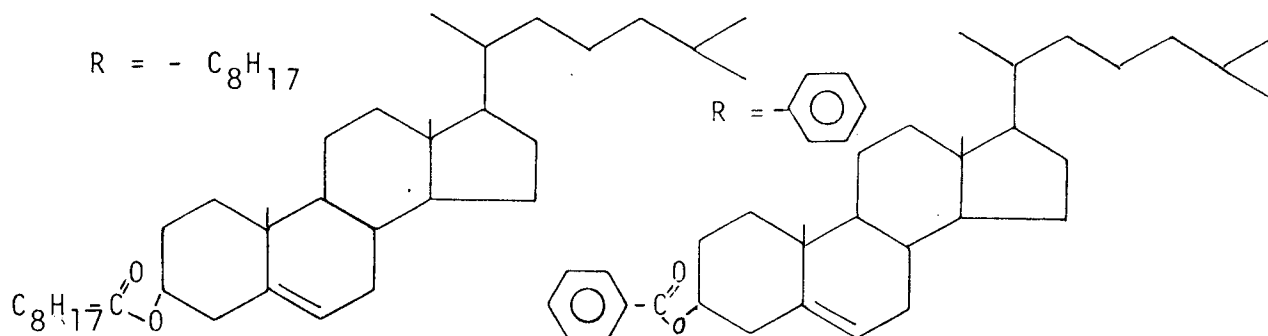
COLESTEROL

ÉSTERES DE COLESTERILA



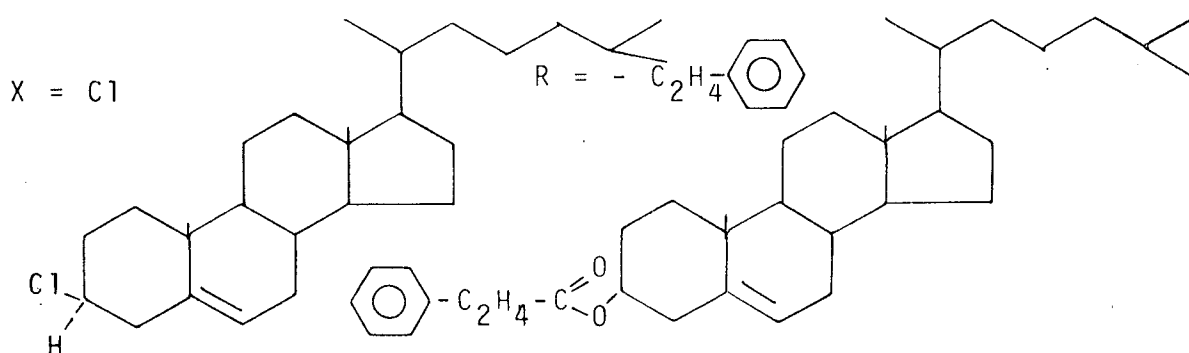
HALETOS DE COLESTERILA

Exemplos de compostos usados:



NONANOATO DE COLESTERILA

BENZOATO DE COLESTERILA



CLORETO DE COLESTERILA

HIDROCIAMATO DE COLESTERILA

1.6. CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

Propriedades gerais.

O próprio nome cristal líquido colestérico é de início associado com compostos que apresentam em seu esqueleto o colesterol (subcap. 1.5.). Contudo, outros compostos que não apresentem no seu esqueleto o colesterol exibem fase colestérica⁽¹⁸⁾.

Cristais líquidos colestéricos são compostos orgânicos que quando aquecidos mostram uma mesofase colestérica, apresentando uma textura microscópica planar⁽⁸⁾, a qual iluminada com luz branca provoca espalhamento seletivo quanto ao comprimento de onda, produzindo cores iridiscentes.

Os cristais líquidos colestéricos são miscíveis com outros cristais líquidos colestéricos ou nemáticos^(11,12), e as propriedades termodinâmicas destas duas fases são muito similares.

As propriedades óticas dos colestéricos diferem fortemente dos nemáticos. O fator mais notável é a seletiva reflexão de luz, que é melhor observada quando uma fina camada de tinta preta é espalhada embaixo da camada do cristal líquido para absorver a luz transmitida. A atividade ótica e a seletiva reflexão da luz estão relacionadas com a estrutura do composto, a qual é diretamente relacionada com sua estrutura molecular. Na fase colestérica, de maneira semelhante à fase nemática, há alinhamento intermolecular segundo uma direção, todavia, diferentemente da fase nemática, esta direção varia regularmente. Imaginando-se um vetor apontado na direção de alinhamento do eixo maior das moléculas de uma camada, este vetor, acompanhando a direção das moléculas de camadas adjacentes, descreveria uma rotação de 360° , descrevendo no espaço um movimento helicoidal. A separação entre camadas onde a orientação inicial é repetida chama-se "passo da hélice" (fig. 1). Assim, a estrutura de um cristal líquido na fase colestérica tem características helicoidais. Esta estrutura difrata luz selecionando um comprimento de onda / (cor), de acordo com a espessura entre as camadas de mesma orientação (passo da hélice).

Texturas de Cristais Líquidos Colestéricos.

Os cristais líquidos colestéricos com um decréscimo na temperatura mudam o seu estado líquido (isotrópico) passando por texturas microscópicas⁽⁸⁾, as quais são identificadas como:

- Textura "isotrôpica" ou "azul";
- Textura "focal-cônica";
- Textura "planar".

Textura "isotrôpica"

Com uma diminuta mudança na temperatura, abaixo do líquido isotrôpico, o cristal líquido colestérico apresenta a textura chamada "isotrôpica" ou "azul", vista no microscópio com luz transmitida, como uma cor azulada. Esta textura é observada em poucos cristais líquidos colestéricos e não foi importante para este trabalho.

Textura "focal-cônica"

A textura "focal-cônica" é normalmente apresentada a uma temperatura logo abaixo da fase isotrôpica, quando não aparece a textura "isotrôpica" ou "azul". Esta textura é birefringente. Nos casos em que ela é formada diretamente, a transição de fase isotrôpica-colestérica é facilmente observada. A textura "focal-cônica" consiste de uma não uniforme textura, pois existem muitas pequenas regiões com diferentes orientações do eixo da hélice.

Textura "planar"

A textura "planar" pode formar-se espontaneamente na passagem da fase isotrôpica-colestérica com um resfriamento ou com uma mudança na textura "focal-cônica" provocada pelo deslizamento de uma lâmina sobre a outra. Na textura "planar" as moléculas estão alinhadas sobre grandes distâncias e apresentam uma

textura uniforme com cores brilhantes. É nesta textura que o cristal líquido colestérico mostra suas cores características. A amostra de cristal líquido colestérico poderá apresentar regiões com diferentes orientações na textura planar; neste caso, teremos a presença de uma textura partida (mosaico) com cores uniformes, vista no microscópio.

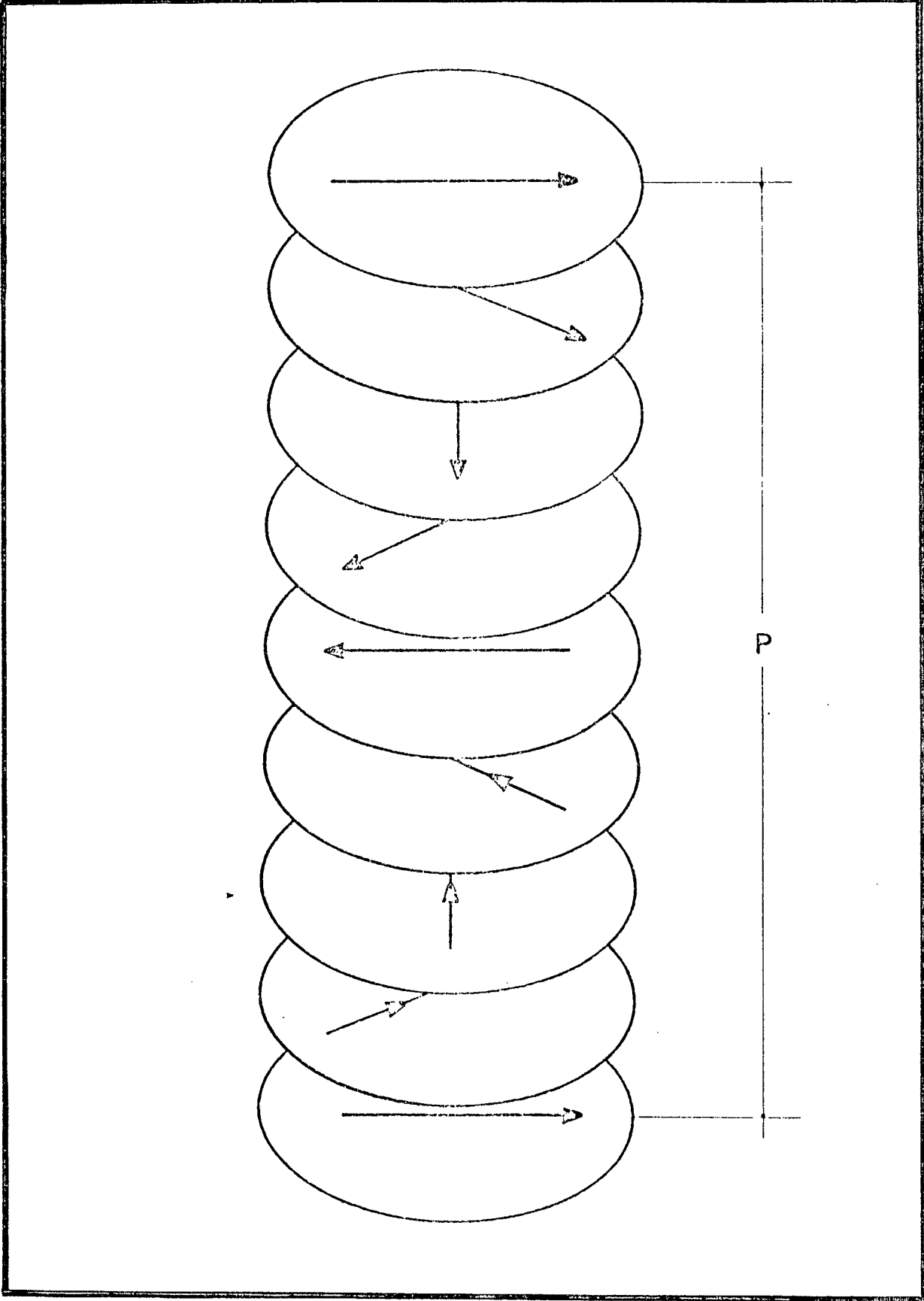
1.6.1. EFEITO DA TEMPERATURA E PASSO NA FASE COLESTÉRICA

Talvez a mais extraordinária transformação das propriedades óticas da fase colestérica são as causadas pela mudança de temperatura.

O passo da hēlice, dado pelo carācter helicoidal da estrutura do cristal líquido colestérico "P" visto na fig. 1, é para muitas substâncias altamente dependente da temperatura. A rotação pode ser positiva para substâncias destrōgeras e negativa para substâncias levōgeras. O passo da hēlice para materiais colestéricos estā usualmente na faixa de 200 a 20.000 nm. Sobre a influēncia da temperatura o passo da hēlice estā sujeito a modificação, havendo mudança na cor da luz refletida do filme colestérico. Esta mudança de luz refletida do filme colestérico, pode ocorrer em toda faixa espectral desde o ultra-violeta até o infra-vermelho sobre uma larga ou limitada faixa de temperatura, dependendo da natureza da mistura colestérica. Contudo, a mudança de cor da luz refletida pode ser interpretada em termos de mudança do passo da hēlice⁽¹⁴⁾.

Figura 1

Modelo simplificado para melhor visualizar a estrutura helicoidal de um cristal líquido colestérico, onde são vistos alguns planos não adjacentes com orientações moleculares diversas. A distância "P" entre os dois planos com a mesma orientação denomina-se "passo" da hélice.



1.6.2. CÁLCULO DO PASSO PARA MISTURAS BINÁRIAS

A dependência da temperatura da reflexão seletiva de vários cristais líquidos colestéricos têm sido medidas. O passo destas estruturas tem sido calculado usando as seguintes equações^(4,13):

$$\lambda_{M\bar{a}x.} = \bar{n} \cdot P \quad (1) \text{ onde:}$$

$\lambda_{M\bar{a}x.}$ = comprimento de onda refletido com máxima intensidade.

P = passo da estrutura helicoidal (fig. 1).

\bar{n} = índice de refração médio da substância.

Misturando-se dois ou mais compostos de cristal líquido colestéricos, obtêm-se sistemas com propriedades também colestéricas cujo passo da estrutura helicoidal pode ser dado por^(14,15).

$$P = \left| \frac{100}{\sum \alpha_i \theta_i} \right| \quad (2) \text{ onde:}$$

α_i = a porcentagem em massa do componente (i) na mistura.

θ_i = o poder rotatório efetivo do componente (i).

O cálculo do passo pode ser expresso em termos de uma singular propriedade intrínseca de cada espécie, chamado de poder rotatório efetivo (θ_i). O poder rotatório de uma singular espécie é, em geral, dependente da temperatura caso a espécie é mesomórfica para certa temperatura dada, o poder rotatório para esta temperatura é proporcional ao inverso do comprimento de onda

$$\lambda_{M\bar{a}x.} = 2 \bar{n} \cdot P \quad \text{e} \quad P = \frac{1}{\theta_i} \quad \therefore \quad \theta_i = \frac{2}{\lambda_{M\bar{a}x.}}$$

C A P Í T U L O 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

O equipamento esquematizado através do diagrama da fig. 2 foi usado para medir a seletiva reflexão da luz incidida perpendicularmente sobre a amostra colestérica. Maiores referências do equipamento podem ser obtidas na dissertação do Prof. Ireno Denicolò⁽¹⁶⁾.

2.2. PROCESSO DE MEDIÇÃO

Antes de ser feita a medida de cada mistura faz-se necessário o alinhamento do microscópio.

A curva de sensibilidade do aparelho apresentada na fig. 3 foi feita e repetida durante o trabalho num total de três vezes. No lugar da amostra foi usado um espelho com incidência de luz do monocromador.

Mediu-se para cada amostra o comprimento de onda das várias reflexões com as diversas temperaturas. Desta forma as curvas térmicas das misturas foram plotadas. A sequência destas etapas pode ser descrita da seguinte maneira:

- Aqueceu-se a amostra até a fase isotrópica e com auxílio de um bastão depositou-se uma pequena quantidade entre as lâminas.

- Colocou-se o par de lâminas no forninho "F" e elevou-se a temperatura até o aparecimento da fase isotrópica. Com a luz polarizada observou-se (em transmissão) a formação de um campo

escuro.

- Com um resfriamento aparecerá uma textura. As medidas somente serão feitas quando esta textura for uniforme (plana); no caso de não ser, faz-se necessário um alinhamento do cristal líquido colestérico. Este alinhamento foi feito simplesmente deslizando uma lâmina sobre a outra ou elevando novamente a temperatura até a fase isotrópica.

- Incidindo luz branca proveniente de "E", sobre um cristal líquido colestérico com uma textura uniforme, observa-se cores que variam com a temperatura. Para observar as cores cruzamos os polarizadores " P_I " e " P_{II} ", a fim de eliminar as possíveis reflexões das lâminas de vidro que contêm as amostras.

- Graduando-se a temperatura para várias medidas com o auxílio do controlador de temperatura "D" e mudando a luz branca para a luz do monocromador, a intensidade da luz refletida pela amostra incidida na fotomultiplicadora "J" é medida pelo voltímetro digital "L". Quando esta leitura da tensão for máxima obtém-se no monocromador o comprimento de onda desta máxima reflexão. Desta maneira obtém-se os dados experimentais dos comprimentos de ondas em função da temperatura para cada mistura.

2.3. PREPARO DAS MISTURAS

Os cristais líquidos usados são produtos fabricados pela Aldrich e encontravam-se guardados por mais de dois anos em temperatura ambiente. Os compostos usados disponíveis no laboratório não passaram por qualquer processo de purificação. Trabalhou-se com compostos não purificados para verificar a utilização destes nas misturas; bem como, a sua aplicação, sem prejudicar o seu uso.

A mistura binária usada possui uma massa de 0,8 g de materiais correspondendo a 100% de amostra e para as misturas ternárias, isto é, para os compostos adicionados o cálculo foi feito sobre o peso da mistura padrão; por exemplo, 0,8 g para 100% de mistura padrão (80% de hidrocinaurato de colestérol + 20% de benzoato de colestérol) e 0,04 g para 5% de cloreto de colestérol adicionado no sistema, correspondendo a um total de 0,84 g. Usou-se este cálculo por ser o método mais prático e comum em estudos anteriores⁽⁴⁾.

Os componentes das misturas foram pesados em uma balança analítica nas proporções desejadas e colocados em frascos de vidro. Logo em seguida, foi feito o aquecimento desta amostra até a fase isotrópica. Afim de tornar a mistura homogênea foi necessário aquecê-la durante quinze minutos, controlando sempre a sua temperatura para não se decompor. Enquanto este aquecimento foi feito ao mesmo tempo a amostra foi agitada para facilitar a homogeneização. Após este processo com auxílio de um bastão de vidro uma pequena quantidade de amostra foi colocada entre as lâminas e levada até ao forninho onde foi novamente aquecida até o aparecimento da fase isotrópica. Um posterior resfriamento foi feito para obter-se as transições das mesofases nos sistemas. Para alguns sistemas de cristais líquidos colestéricos tornaram-se necessários friccionamentos das lâminas com papel toalha para um melhor alinhamento (200 vezes). Em outros sistemas isto foi obtido elevando-se a temperatura do cristal líquido colestérico até a fase isotrópica ou com pequenos deslizamentos das lâminas.

Figura 2

Diagrama do Equipamento Utilizado

- B = Estabilizador de voltagem
- G = Fonte luminosa com luz branca
- E = Fonte luminosa de tungstênio
- C = Monocromador
- F = Forninho contendo amostra de cristal líquido
colestérico
- M = Microscópio
- D = Controlador de temperatura
- L = Voltímetro digital
- P_I e P_{II} = Polarizadores
- I = Fonte de alta tensão
- J = Fotomultiplicadora

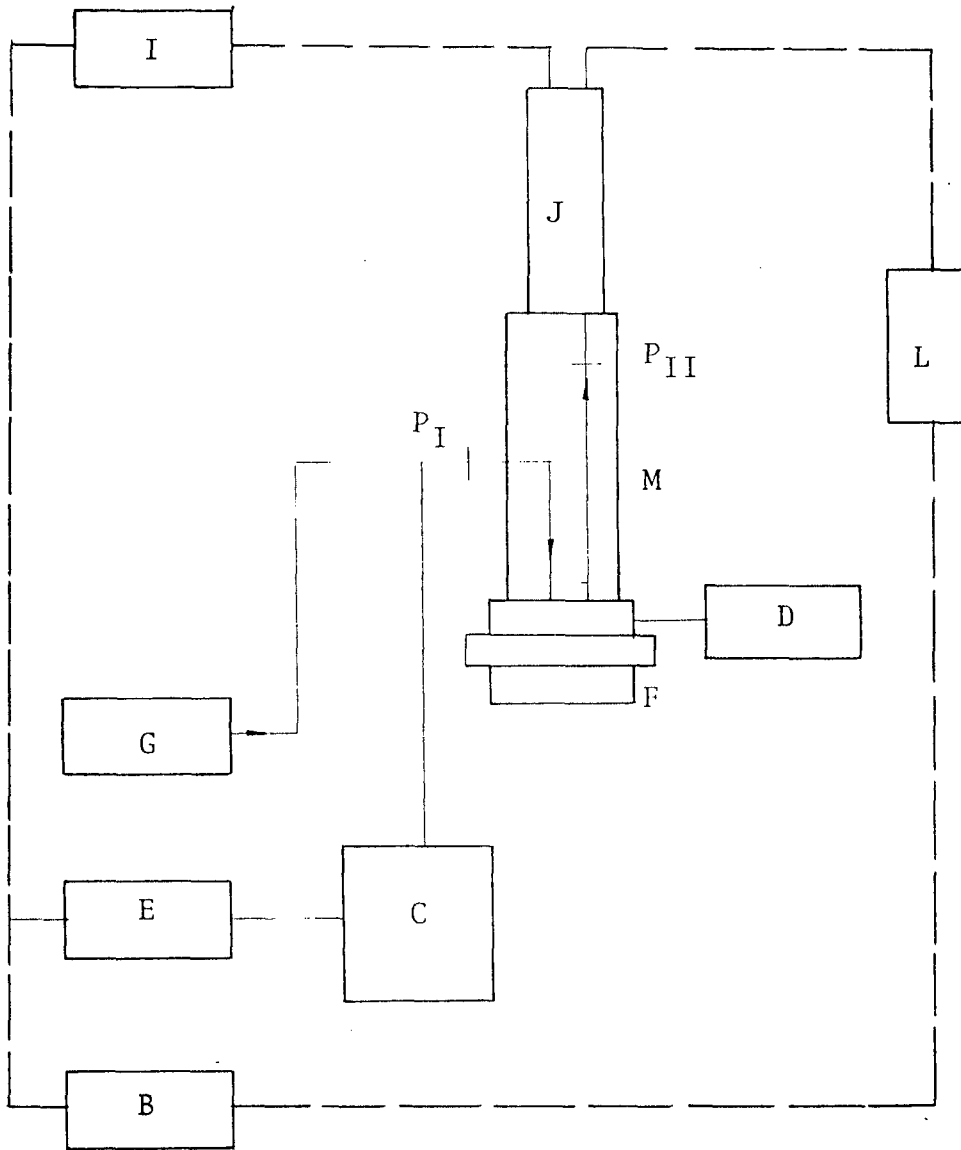
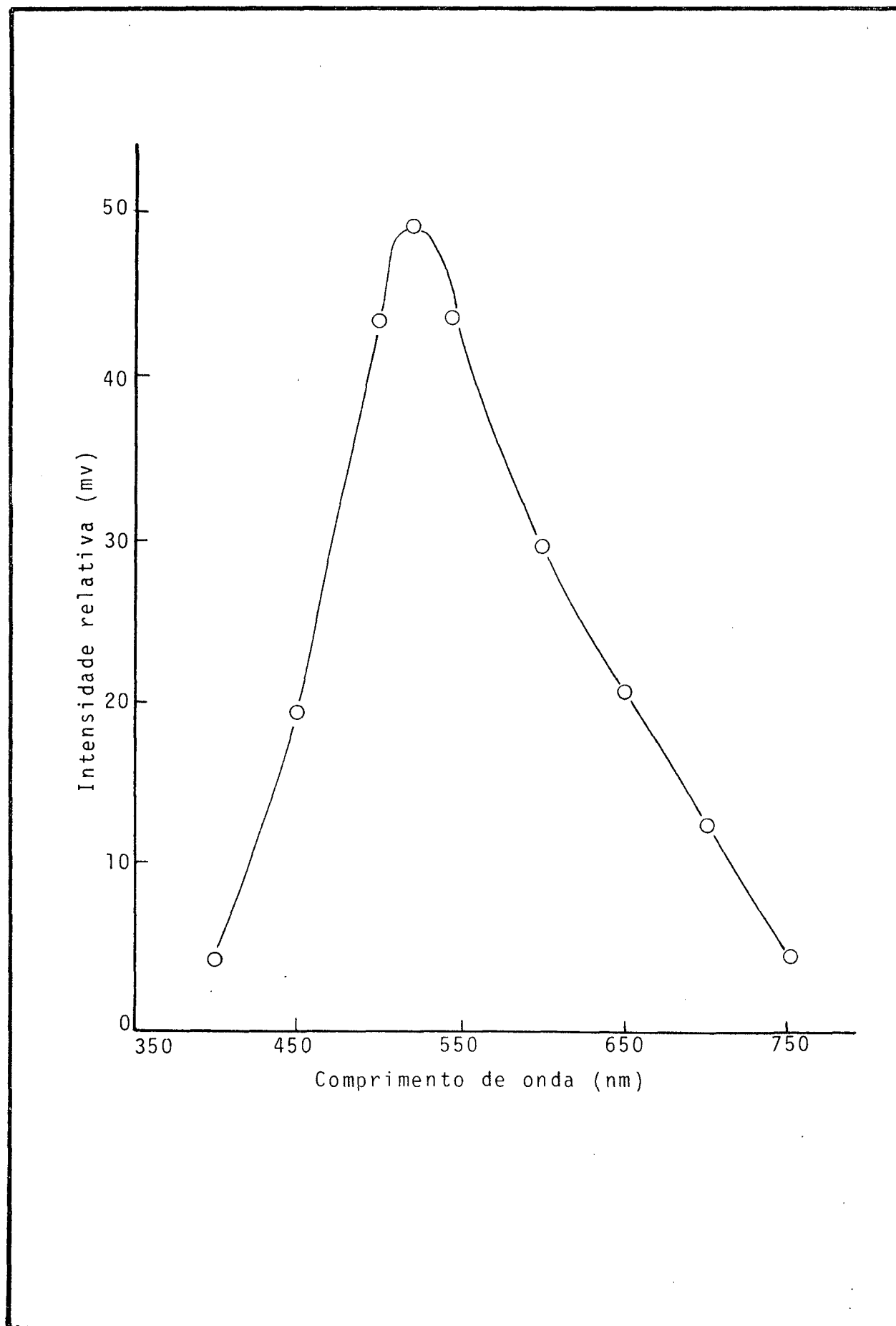


Figura 3

Curva de calibração do microscópio, obtida com um espelho colocado no lugar da lâmina com a amostra.



2.4. COMPORTAMENTO DE ALGUMAS MISTURAS

Iniciou-se fazendo um levantamento dos compostos de cristais líquidos colestéricos disponíveis em nosso laboratório, com os requisitos desejados para a realização deste trabalho. Os compostos foram escolhidos dentre os que apresentam intervalos de temperatura acima de 100°C e boa sensibilidade quanto ao comprimento de onda da cor espalhada⁽¹⁷⁾.

Estudos preliminares foram feitos com as misturas destes compostos, visando obter-se sistemas para mapeamento térmico, operando no intervalo de temperatura entre 60°C e 120°C . As características de algumas destas misturas encontram-se abaixo.

Para as misturas de cinamato de colessterila com os compostos nonanoato, n-butirato, benzoato, 2,4-diclorobenzoato e palmitato de colessterila foram impossíveis soluções homogêneas em qualquer das porcentagens tentadas.

Nonanoato de Colessterila com:

Compo. de Colester.	%	C	Ch	Ch-I	Cor
Propianato	50/50	-	38	78	-
Hidrocinaurato	40/60	53,9	-	108,7	viol.
Benzoato	40/60	Não alinham			
Palmitato	50/50	Não homogenizam			
Benzoato	90/10	65	-	67	todas
2,4-Diclorobenzoato	50/50	52	-	87	todas
Hidrocinaurato	80/20	42	-	104	viol. e az.

Benzoato de Colesterila com:

Comp. de Colester.	%	C	Ch	Ch-I	Cor
Palmitato	50/50	Não tem coloração			
Acetato	50/50	Não alinham			
Hidrocinamato	50/50	85	90	126	viol. e az.

2,4-Diclorobenzoato e Hidrocinamato de Colesterila com:

Comp. de Colester.	%	C	Ch-I	Cor
Miristato	25/75/10	45	120	viol., az.e vr.
Cloreto	-	53,5	120	az.,vr.,am.e lar.

2,4-Diclorobenzoato de Colesterila com:

Comp. de Colest.	%	C	Ch-I	Cor
Caprilato	50/50	59,8	76,8	-
n-Butirato	50/50	58	130	viol. e az.
Hidrocinamato	50/50	41	91	viol., az., vr. am. e lar.
Palmitato	-	60	76	todas

Am. = Amarelo

Lar. = Laranja

Az. = Azul

Viol. = Violeta

Vr. = Verde

% = Porcentagem

Ch. = Mesofase Colestérica

C = Sólido (cristal)

Comp. de Colest. = Composto de Colesterila

Ch-I = Transição Colestérica-Isotrópica

Nestes quadros as temperaturas das transições foram medidas em °C e para os compostos a sequência quanto a porcentagem foi a seguinte:

25/75/10 = 25% de 2,4-Diclorobenzoato + 75% de Hidrocinamato + 10% de Miristato de Colesterila (ver subcap. 2.3)

Das misturas de cristais líquidos colestéricos confeccionadas e apresentadas nestes quadros dois sistemas aproximaram-se do objetivo deste trabalho, os quais são hidrocinamato com 2,4-diclorobenzoato de colesterila e hidrocinamato com benzoato de colesterila. Estes dois sistemas que surgiram de um estudo preliminar foram melhores analisados.

C A P Í T U L O 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. MISTURAS DEFINITIVAS

O propósito deste trabalho foi obter misturas binárias de cristais líquidos colestéricos para mapeamento térmico operando em temperaturas acima de 100°C com boa sensibilidade quanto ao comprimento de onda da cor espalhada; isto é, apresentando todas as cores do espectro visível no intervalo de temperatura. Do estudo das séries de misturas feitas foram escolhidos dois sistemas que apresentaram melhores resultados conforme o objetivo deste trabalho; para estudos posteriores, os quais são:

- hidrocínato de colestérol + 2,4-diclorobenzoato de colestérol;
- hidrocínato de colestérol + benzoato de colestérol.

3.2. CURVAS TÉRMICAS

O primeiro sistema estudado foi hidrocínato e 2,4-diclorobenzoato de colestérol. Nas tabelas I e II e figuras 4 e 5 pode-se ver os dados experimentais coletados e as curvas térmicas crescente e decrescente de cada composto sem prévia purificação.

A curva térmica do 2,4-diclorobenzoato de colestérol, com temperaturas de transições de cristal-colestérico (C-Ch) e colestérico-isotrópico (Ch-I) entre 130°C e 215°C , comportou-se de um modo tanto estranho mesmo fazendo-se a medida três vezes. Não foi possível repetir outras medidas para um estudo minucioso in-

cluindo a purificação do composto, devido a falta deste material e pela impossibilidade de adquiri-lo (devido sua saída do mercado).

A curva térmica crescente do hidrocínamate de colest_{er}ila com temperatura de transições de cristal-colest_{er}ico e colest_{er}ico-isotr_opico (C-Ch e Ch-I) entre 103-110⁰C (fig. 4) apresenta quase que o mesmo comportamento para a curva decrescente. A diferença verificada deve ser devido a decomposição da amostra, uma vez que se verificou que as temperaturas de transições destes compostos constantemente diminui com o ciclo de temperatura. São necessários novas amostras para cada medida.

Misturas binárias com porcentagens diferentes feitas com hidrocínamate e 2,4-diclorobenzoato de colest_{er}ila, vistas na tabela III e os respectivos gráficos na fig. 6. Com o objetivo de melhorar a sensibilidade destas curvas, misturas foram feitas adicionando-se cloreto de colest_{er}ila, o que pode também ser visto na tabela III e fig. 6. A adição de 10% de cloreto de colest_{er}ila no sistema dá uma melhor sensibilidade; isto é, provoca maior mudança no comprimento de cada da cor espalhada, conforme a fig. 6. Um número maior de misturas com este sistema daria melhores condições para se chegar ao intervalo de temperatura e sensibilidade desejada à mistura para o mapeamento térmico; conforme mencionado acima, isto não foi possível devido à falta de material.

Sem condições de continuar partiu-se para o segundo sistema binário escolhido, formado de hidrocínamate e benzoato de colest_{er}ila.

Uma série de misturas binárias foram preparadas em porcentagens que variam de 90% a 30% de hidrocínato e benzoato de colestérol, cujos dados estão na tabela IV e o respectivo conjunto destas curvas térmicas na fig. 7. Escolheu-se a curva térmica referente a 80% de hidrocínato e 20% de benzoato de colestérol como sendo a que apresenta melhor sensibilidade para o mapeamento térmico. Esta mistura escolhida é denominada posteriormente de "padrão" vista na fig. 7.

Pela adição de outros compostos tentou-se modificar o intervalo de temperatura, bem como, a sensibilidade das misturas, de maneira similar ao caso aplicado no subcap. 1.3.; isto é, tentando fazer com que as curvas térmicas se desloquem nas abscissas para intervalos menores e nas ordenadas para intervalos maiores.

Cloreto de colestérol foi adicionado em proporções de 5%, 10% e 20%, conforme tabela V e fig. 8. O conjunto de curvas apresentadas nestas figuras deslocam-se para a direita, indo em sentido a temperaturas próximas do cloreto de colestérol puro, com variações para maiores comprimentos de onda, sem modificar o aspecto geral da curva (sensibilidade). Este resultado é esperado como resultado da equação 2, subcap. de 2a. ordem 1.6.2.

Nonanoato de colestérol foi adicionado em proporções de 5%, 10% e 50%, em dados apresentados na tabela VI e o respectivo conjunto de curvas térmicas na fig. 9. Com a adição de nonanoato de colestérol a curva deslocou-se para o lado esquerdo. À medida que se aumenta a porcentagem as curvas aproximam-se da temperatura do nonanoato de colestérol puro.

Miristato de colestérol também foi adicionado nas mesmas proporções 5%, 10% a 50%. Os dados apresentados na tabela

VII e suas curvas térmicas respectivas na fig. 10, também deslocam as mesmas para a esquerda, na direção da temperatura do miristato de colessterila puro.

A adição dos compostos: cloreto, nonanoato e miristato de colessterila, cujas curvas térmicas foram apresentadas nas figuras 8, 9 e 10, não modificaram sensivelmente os intervalos das temperaturas, nem as sensibilidades. Para melhor verificar os e feitos dos compostos adicionados, as curvas térmicas foram derivadas manualmente e estão apresentadas nas figuras 11 a 14.

Tabela I

Dados experimentais obtidos para temperaturas crescente e decrescente do composto hidrocinaurato de colesterila (CH) sem prēvia purificação.

100% Colesteril Hidrocinamato			
Crescente		Decrescente	
T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)
110	525	109,4	523
109	529	109	526
108	531	108	531
107	532	107	532
106	533	106	533
105	534	105	534
104	535	104	535
103	538	103	537

Figura 4

Curvas térmicas obtidas para o hidrocínamate de colesterila (CH) sem purificação; ○ curva crescente e
● curva decrescente.

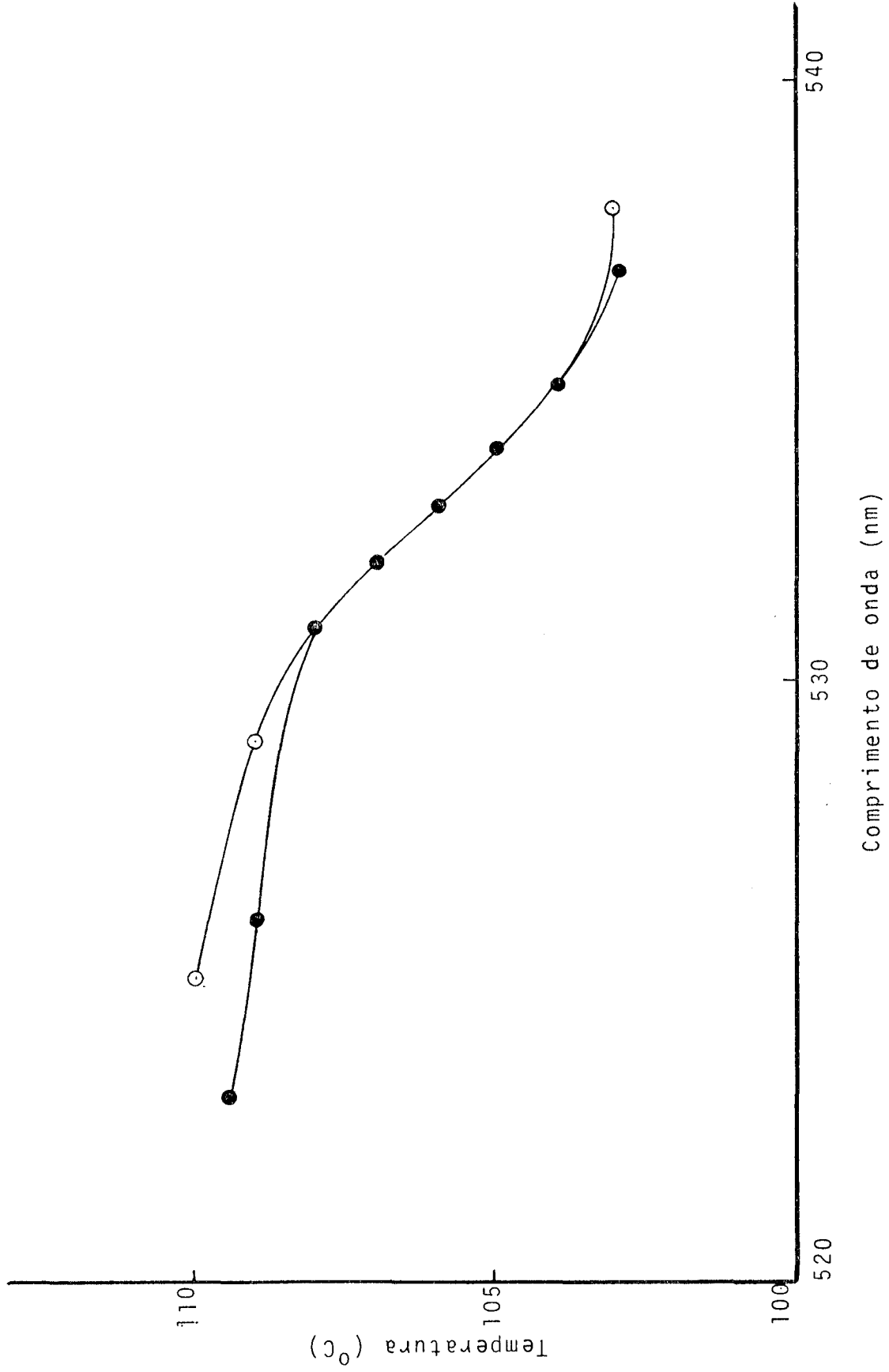


Tabela II

Dados experimentais obtidos para temperaturas crescente e decrescente do composto 2,4-diclorobenzoato de colessterila (CDB) sem prévia purificação.

100% Colesteril 2 - 4 Diclorobenzoato			
Crescente		Decrescente	
T(°C)	λ (nm)	T(°C)	λ (nm)
215	458	215	461
213	462	210	468
210	464	200	473
200	470	190	474
190	464	180	473
180	464	170	471
170	465	140	463
150	468	135	461
130,7	470	130	463

Figura 5

Curvas térmicas obtidas para o 2,4-diclorobenzoato de
colesterila (CDB) sem purificação; ○ curva crescente e
● curva decrescente.

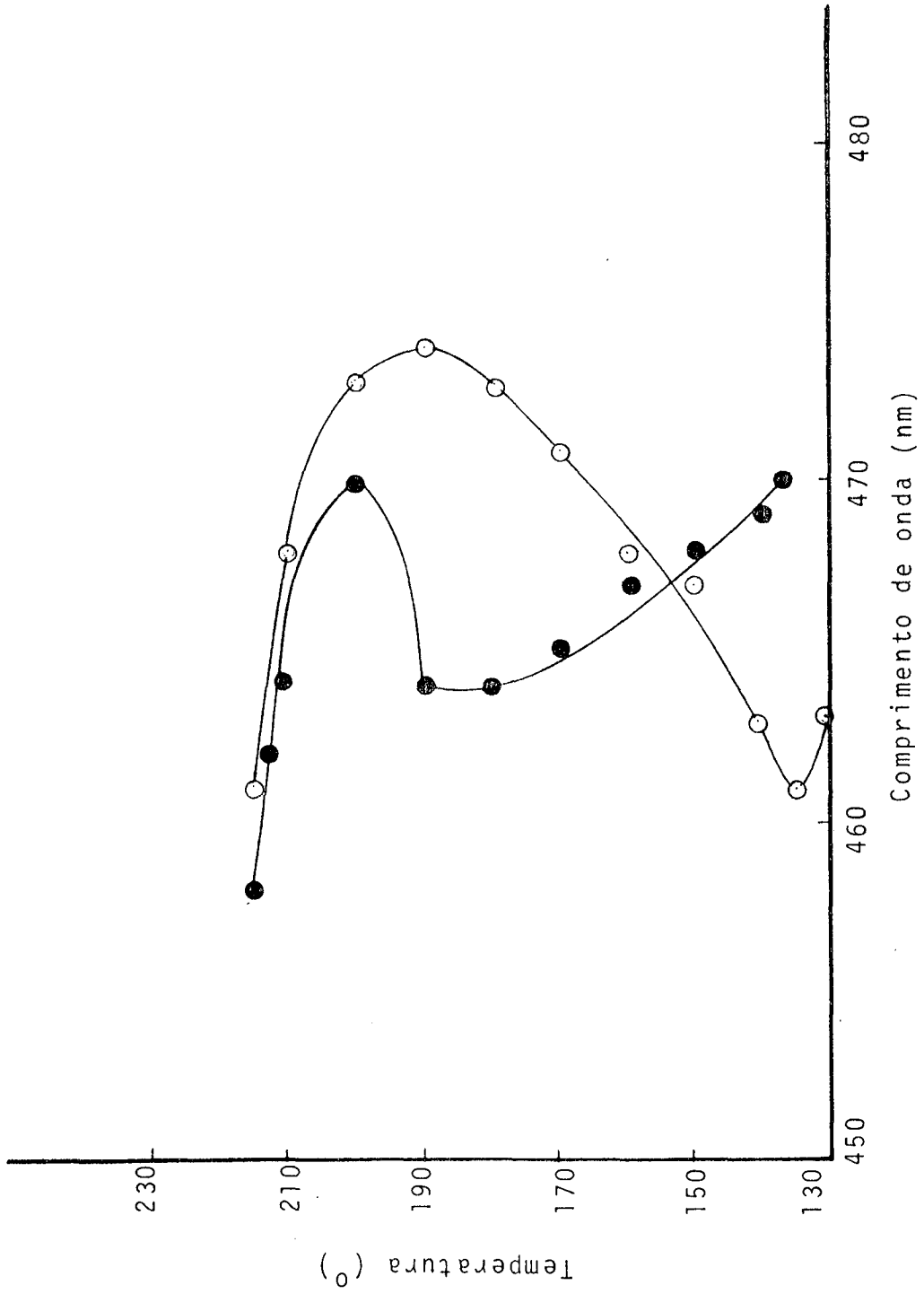


Tabela III

Dados experimentais obtidos para o sistema binário Hidro :
cinamato (CH) e 2,4-Diclorobenzoato de colessterila (CDB) com as a-
dições de Cloreto de Colessterila (CC).

65%CH+25%CDB+10%CC		75%CH+25%CDB		65%CH+35%CDB		70%CH+25%CDB+5%CC	
T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)
119	520	110	449	140	460	155	485
110	575	100	460	130	474	140	492
100	586	90	462	120	480	120	500
80	605	80	468	100	496	100	504
70	615	70	475	80	510	80	520
60	627	60	484	70	524	60	532
50	655	50	494	60	542	50	561
45	667	40	507	50	554	40	594

Figura 6

Curvas térmicas obtidas para o sistema binário de Hidrocinamato e 2,4-Diclorobenzoato de colessterila com as adições de Cloreto de Colessterila. A composição das mesmas encontram-se na tabela III.

- 65% CH + 25% CDB + 10% CC.
- △ 75% CH + 25% CDB.
- 65% CH + 35% CDB.
- 70% CH + 25% CDB + 5% CC.

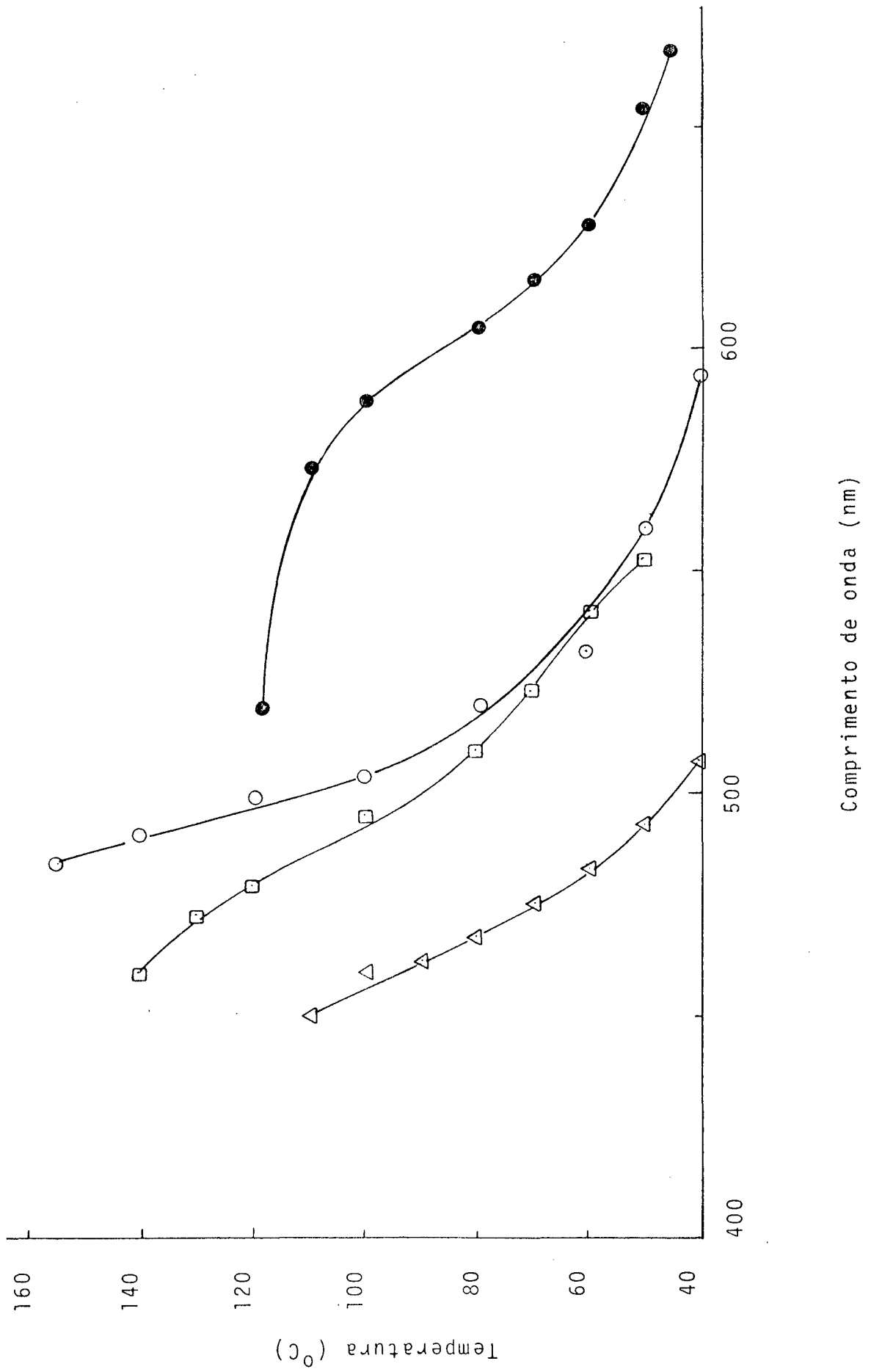


Tabela IV

Composição das misturas obtidas em proporções que variam de 90% a 30% de hidrocinamato nos sistemas binários de hidrocinamato de colesterila (CH) com benzoato de colesterila (CB). As curvas térmicas respectivas encontram-se na figura 7.

90%CH+10%CB		80%CH+20%CB		70%CH+30%CB		60%CH+40%CB		50%CH+50%CB		40%CH+60%CB		30%CH+70%CB	
T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)
112	487	119	436	126	408	130	408	125	403	115	412	120	406
100	509	110	456	120	427	125	421	120	408	110	415	110	415
90	523	100	473	105	448	120	427	115	415	100	426	105	417
80	536	90	490	90	472	110	443	110	421	95	436	100	423
70	552	80	503	80	492	100	456	105	430	90	445	—	—
60	573	70	525	70	515	90	475	100	442	—	—	—	—
—	—	60	551	60	547	80	497	95	450	—	—	—	—
—	—	55	565	55	568	70	529	90	463	—	—	—	—

Figura 7

Curvas térmicas obtidas para os sistemas binários de hidrocinamato de colessterila (CH) com benzoato de colessterila (CB), em proporções que variam de 90% a 30% de CH seus dados encontram-se na tabela IV.

- ▽ 90% CH + 10% CB
- △ 80% CH + 20% CB
- 70% CH + 30% CB
- 60% CH + 40% CB
- 50% CH + 50% CB
- 40% CH + 60% CB
- ▲ 30% CH + 70% CB

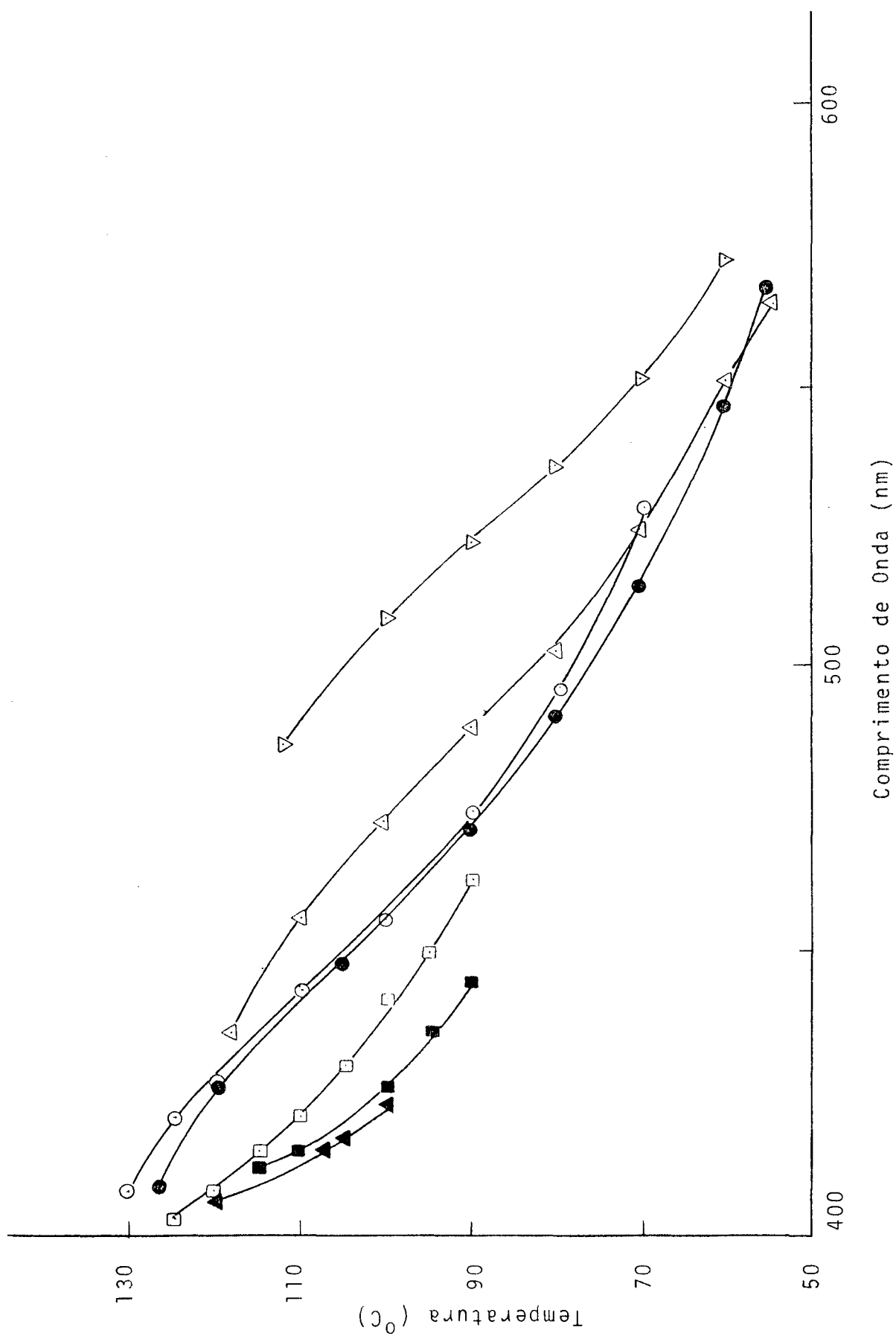


Tabela V

Composição das misturas obtidas com o padrão (80% de hidrocínato + 20% de benzoato de colessterila) mais a adição em proporções que variam de 0%, 5%, 10% e 20% de cloreto de colessterila (CC). As curvas térmicas respectivas encontram-se na figura 8.

0% C C		5% C C		10% C C		20% C C	
T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)
119	436	115	482	114	497	108	597
110	456	110	501	113	507	100	617
100	473	100	517	100	535	90	636
90	490	90	533	90	548	80	652
80	503	80	546	80	567	70	666
70	525	70	566	70	587	60	685
60	551	60	595	60	613	—	—
55	565	50	631	50	642	—	—

Figura 8

Conjunto de curvas térmicas obtidas para a mistura padrão: 80% de hidrocinaurato (CH) + 20% de benzoato de colesteroila (CB), com a adição de 0%, 5%, 10% e 20% de cloreto de colesteroila (CC).

- △ mistura padrão + 0% CC
- mistura padrão + 5% CC
- mistura padrão + 10% CC
- mistura padrão + 20% CC

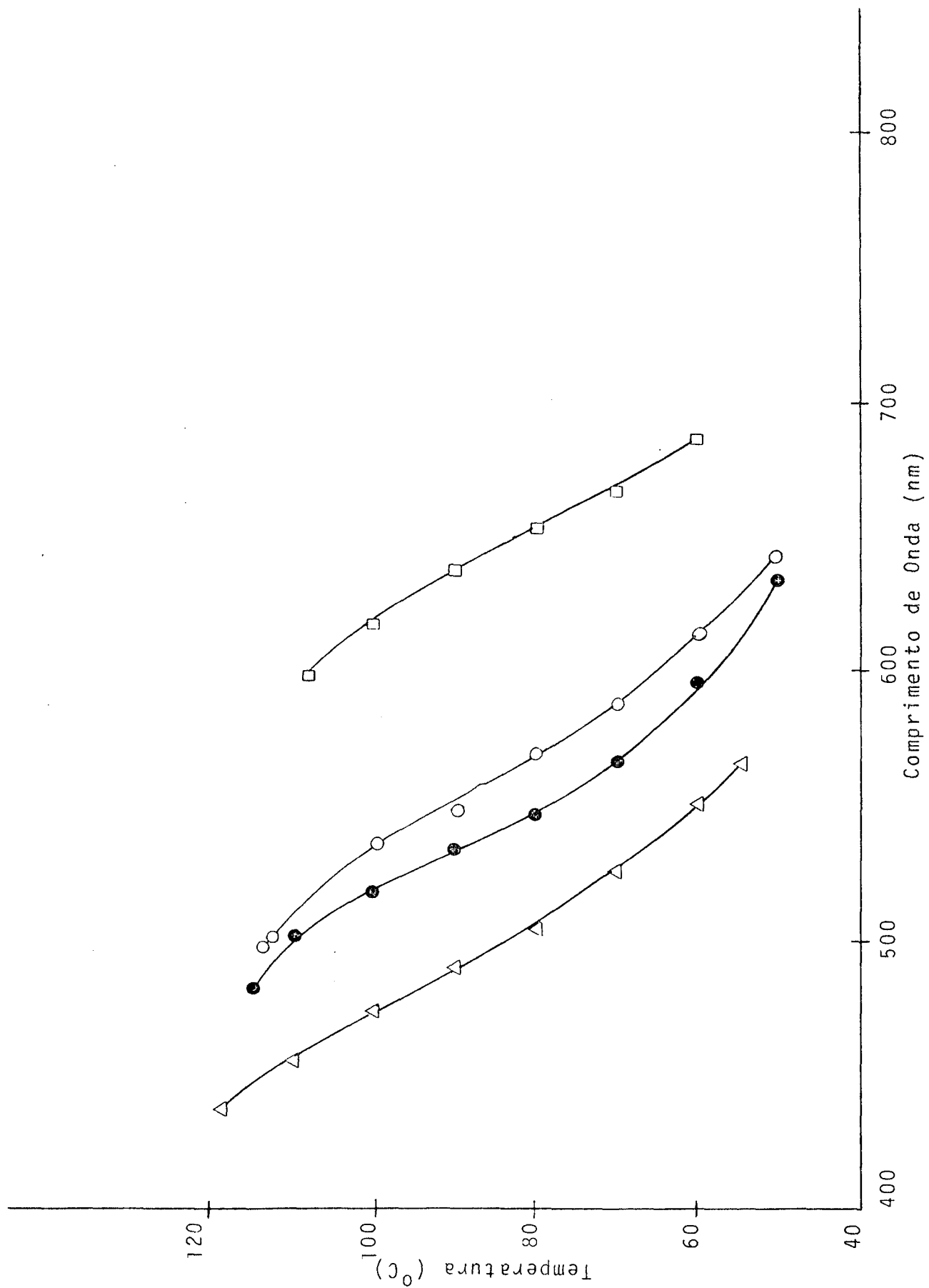


Tabela VI

Composição das misturas obtidas com o padrão (80% de hidrocínamate + 20% de benzoato de colestérrila) mais a adição em proporções que variam de 0%, 5%, 10% a 50% de nonanoato de colestérrila (CN). As curvas térmicas respectivas encontram-se na figura 9.

0% CN		5% CN		10% CN		20% CN		30% CN		40% CN		50% CN	
T (°C)	(nm)	T (°C)	(nm)	T (°C)	(nm)	T (°C)	(nm)	T (°C)	(nm)	T (°C)	(nm)	T (°C)	(nm)
119	436	119	434	117	445	114	431	111	422	108	417	107	412
110	456	110	458	110	462	110	444	100	445	100	432	100	430
100	473	100	475	100	477	100	460	90	455	90	442	90	440
90	490	90	488	90	490	90	471	80	469	80	455	80	452
80	503	80	505	80	508	80	484	70	485	70	468	70	464
70	525	70	523	70	534	60	521	60	503	50	507	60	484
60	551	60	549	60	553	55	535	50	525	40	533	50	502
55	565	55	564	55	576	50	551	40	556	35	547	30	550

Figura 9

Conjunto de curvas térmicas obtidas para a mistura padrão (80% de hidrocínato + 20% de benzoato de colessterila com a adição de 0%, 5%, 10% a 50% de nonanoato de colessterila (CN).

- mistura padrão + 0% CN
- △ mistura padrão + 5% CN
- mistura padrão + 10% CN
- mistura padrão + 20% CN
- mistura padrão + 30% CN
- ▽ mistura padrão + 40% CN
- △ mistura padrão + 50% CN

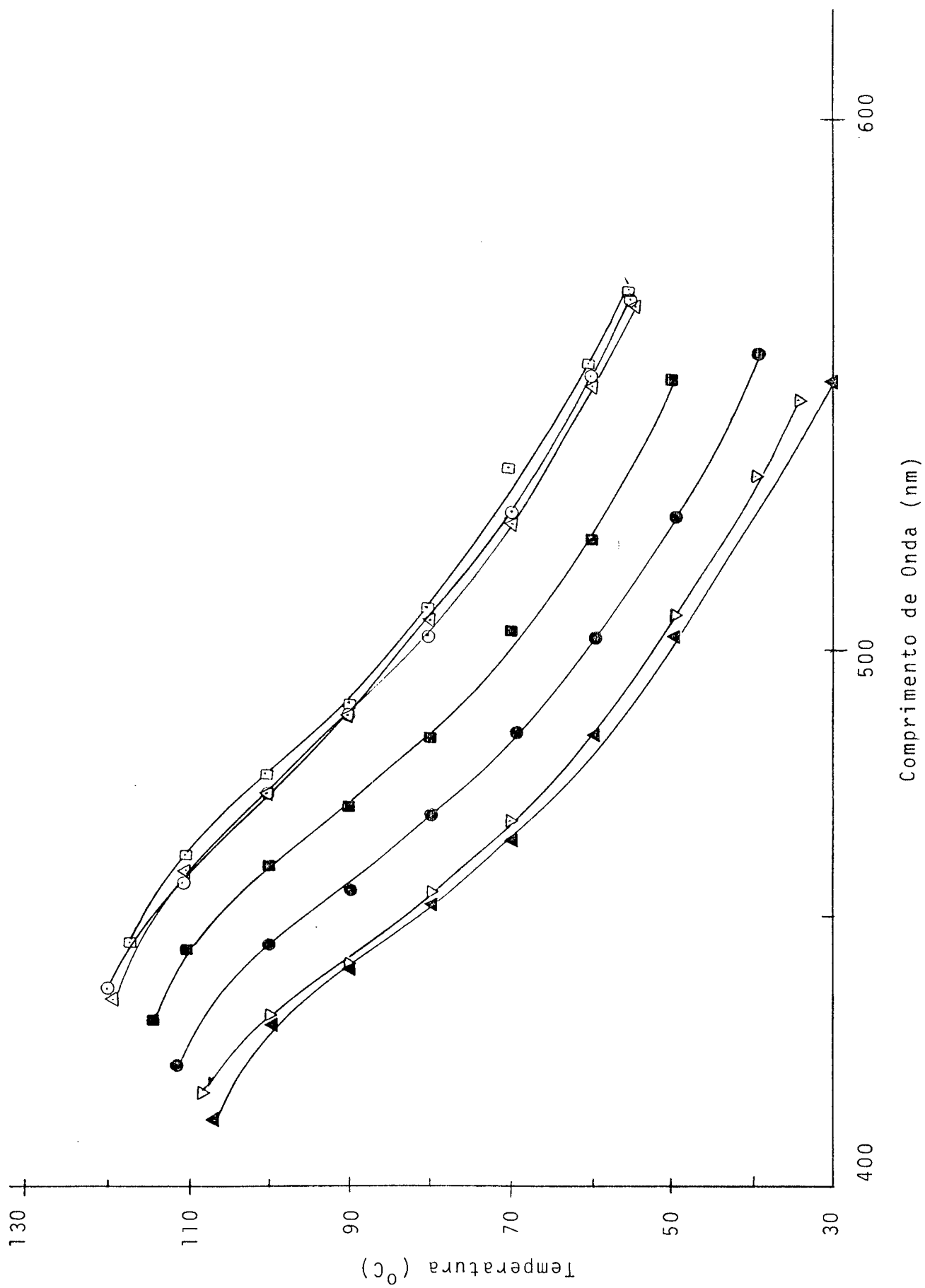


Tabela VII

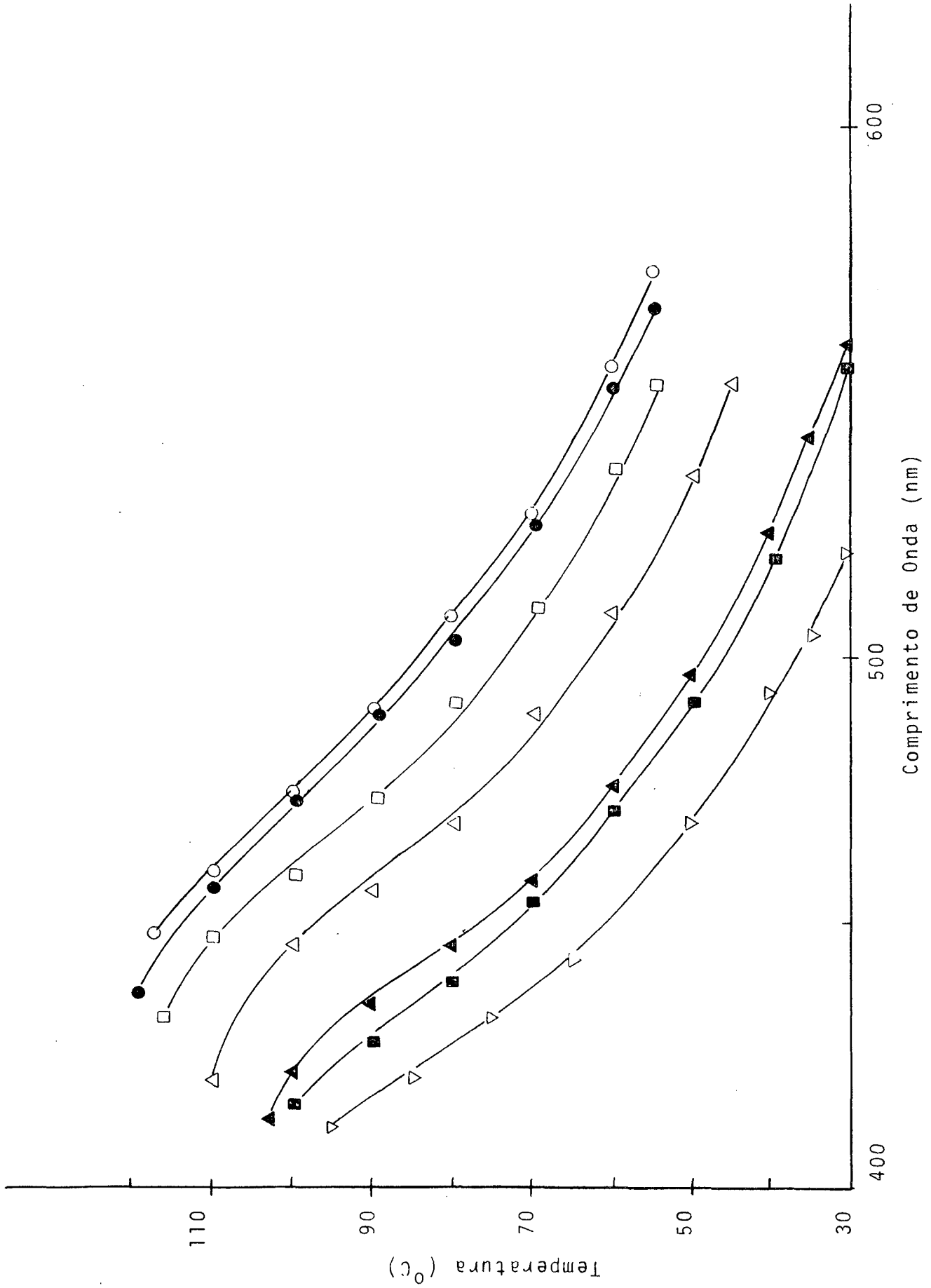
Composição das misturas obtidas com o padrão (80% de hidrocínamate + 20% de benzoato de colessterila) mais a adição em proporções que variam de 0%, 5%, 10% a 50% de miristato de colessterila (CM). As curvas t̄rmicas respectivas encontram-se na figura 10.

0% CM		5% CM		10% CM		20% CM		30% CM		40% CM		50% CM	
T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)	T(°C)	(nm)
119	436	117	447	116	432	110	421	103	412	100	415	95	411
110	456	110	459	110	447	100	445	100	421	90	427	85	420
100	473	100	474	100	459	90	456	90	434	80	438	75	432
90	490	90	490	90	474	80	469	80	445	70	454	65	442
80	503	80	507	80	492	70	490	70	457	60	470	50	468
70	525	70	527	70	510	60	509	60	475	50	491	40	493
60	551	60	555	60	536	50	534	50	496	40	518	35	504
55	565	55	573	55	552	45	552	30	559	30	556	30	520

Figura 10

Conjunto de curvas térmicas obtidas para a mistura padrão (80% de hidrocinaurato + 20% de benzoato de colesteroila) com a adição de 0%, 5%, 10%, a 50% de miristato de colesteroila (CM).

- mistura padrão + 0% CM
- mistura padrão + 5% CM
- mistura padrão + 10% CM
- △ mistura padrão + 20% CM
- ▲ mistura padrão + 30% CM
- mistura padrão + 40% CM
- ▽ mistura padrão + 50% CM



C A P Í T U L O 4

4.1. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Um dos efeitos desejados na parte de adição dos compostos: cloreto, nonanoato e miristato de colesterila foi modificar a sensibilidade das misturas; isto é, maior ou menor mudança na cor causada por uma alteração de temperatura. Esta sensibilidade é inversamente proporcional a inclinação das curvas térmicas (fig. 7 a 10). Fazendo a relação da variação de temperatura (ΔT) com a variação do comprimento de onda ($\Delta \lambda$) em função da temperatura obtemos as inclinações das curvas térmicas, conforme figuras 11 a 14. As derivadas do conjunto de curvas térmicas apresentadas nas fig. 7 a 10, foram feitas manualmente e mostram valores de $\Delta T/\Delta \lambda$ entre 0,3 a 1,4 ($^{\circ}\text{C}/\text{nm}$); logo, a razão é de um fator de 4 quando passa-se do sistema menos sensível (maior inclinação) para o mais sensível (menor inclinação). Examinando-se estas curvas, na grande maioria dos casos, mudanças significativas nas inclinações não foram observadas para as proporções diferentes de compostos adicionados tanto entre um sistema com ou sem aditivos.

4.2. CÁLCULO DE UMA MISTURA PARA CASOS ESPECÍFICOS

A utilização destas misturas serão melhor visualizadas através das derivadas apresentadas nas figuras 11 a 14, com a ilustração de um cálculo de uma mistura para os casos específicos de misturas operando com maior e menor sensibilidade na temperatura de 110°C .

Figura 11

Conjunto de derivadas das curvas térmicas obtidas na Figura 7, para as várias proporções de hidrocinaurato (CH) e benzoato de colessterila (CB).

- . 90% CH + 10% CB
- 80% CH + 20% CB
- △ 70% CH + 30% CB
- 60% CH + 40% CB
- 50% CH + 50% CB
- ▲ 40% CH + 60% CB
- ▽ 30% CH + 70% CB

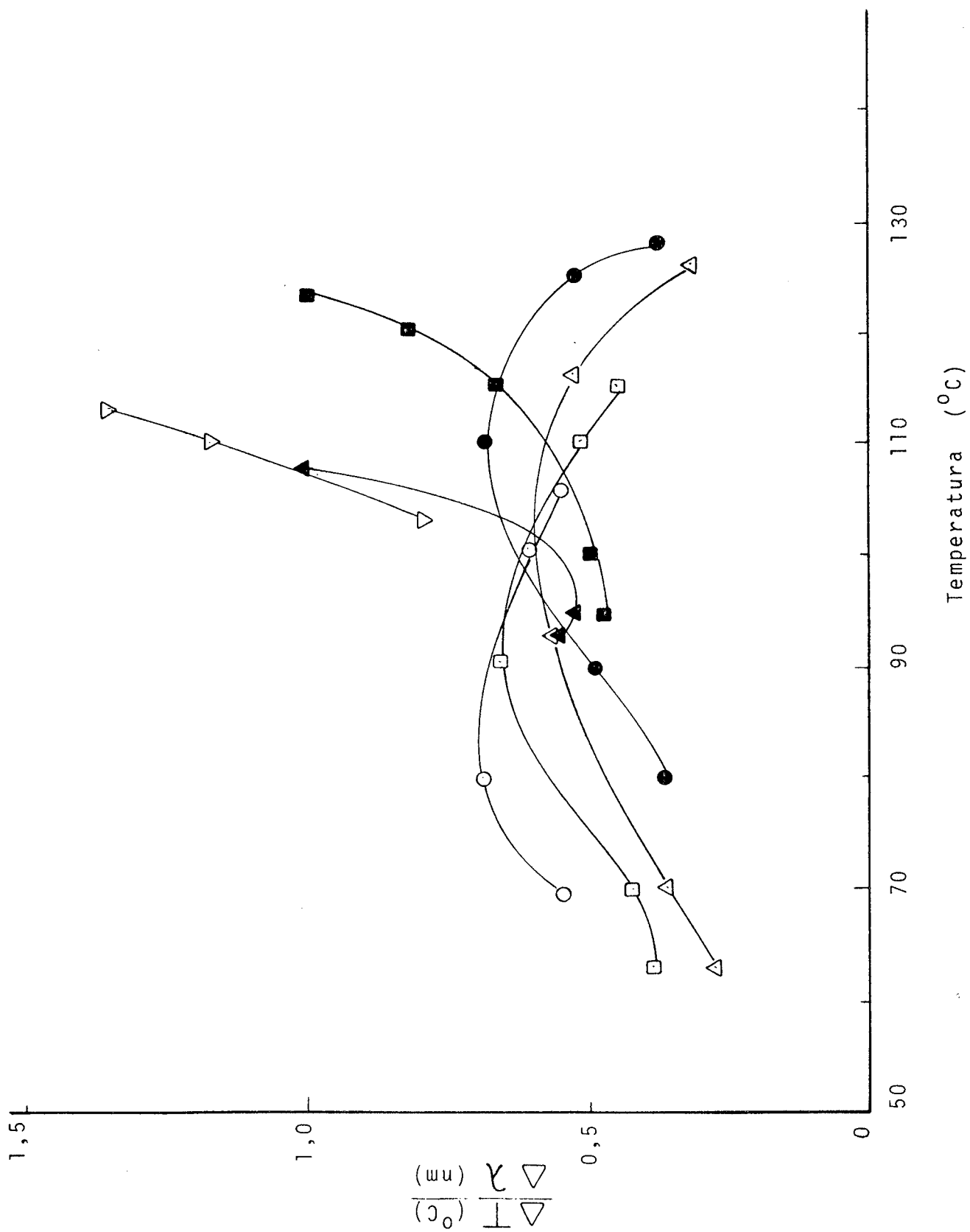


Figura 12

Conjunto de derivadas de curvas térmicas obtidas na figura 8, para o padrão (80% de hidrocínato + 20% de benzoato de colessterila), e as adições de cloreto de colessterila / (CC).

○ 5% CC

△ 10% CC

□ 20% CC

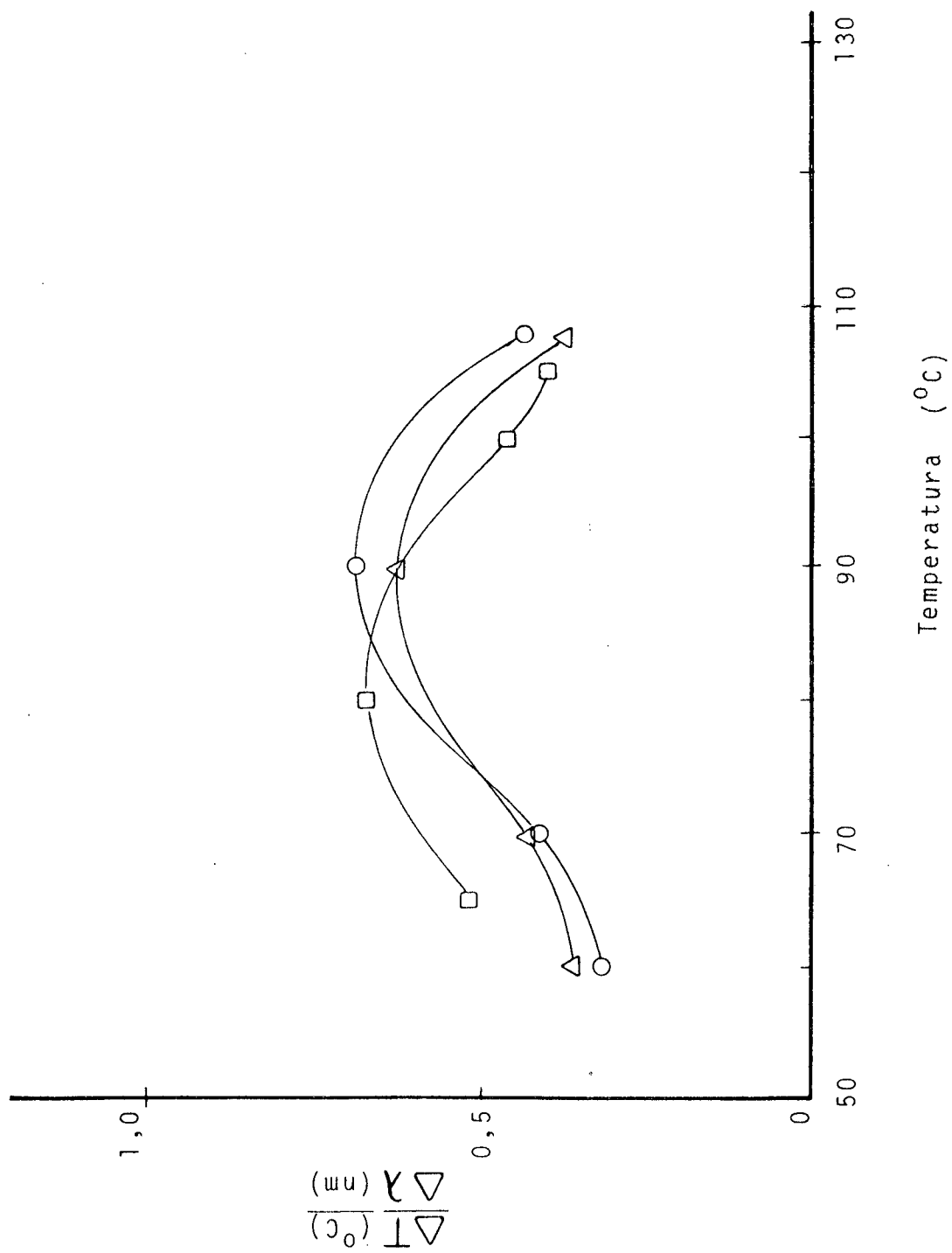


Figura 13

Conjunto de derivadas de curvas térmicas obtidas na figura 9, para o padrão (80% de hidrocínamate + 20% de benzoato de colestérola), e as adições de nonanoato de colestérola (CN).

- 5% CN
- 10% CN
- △ 20% CN
- 30% CN
- 40% CN
- ▲ 50% CN

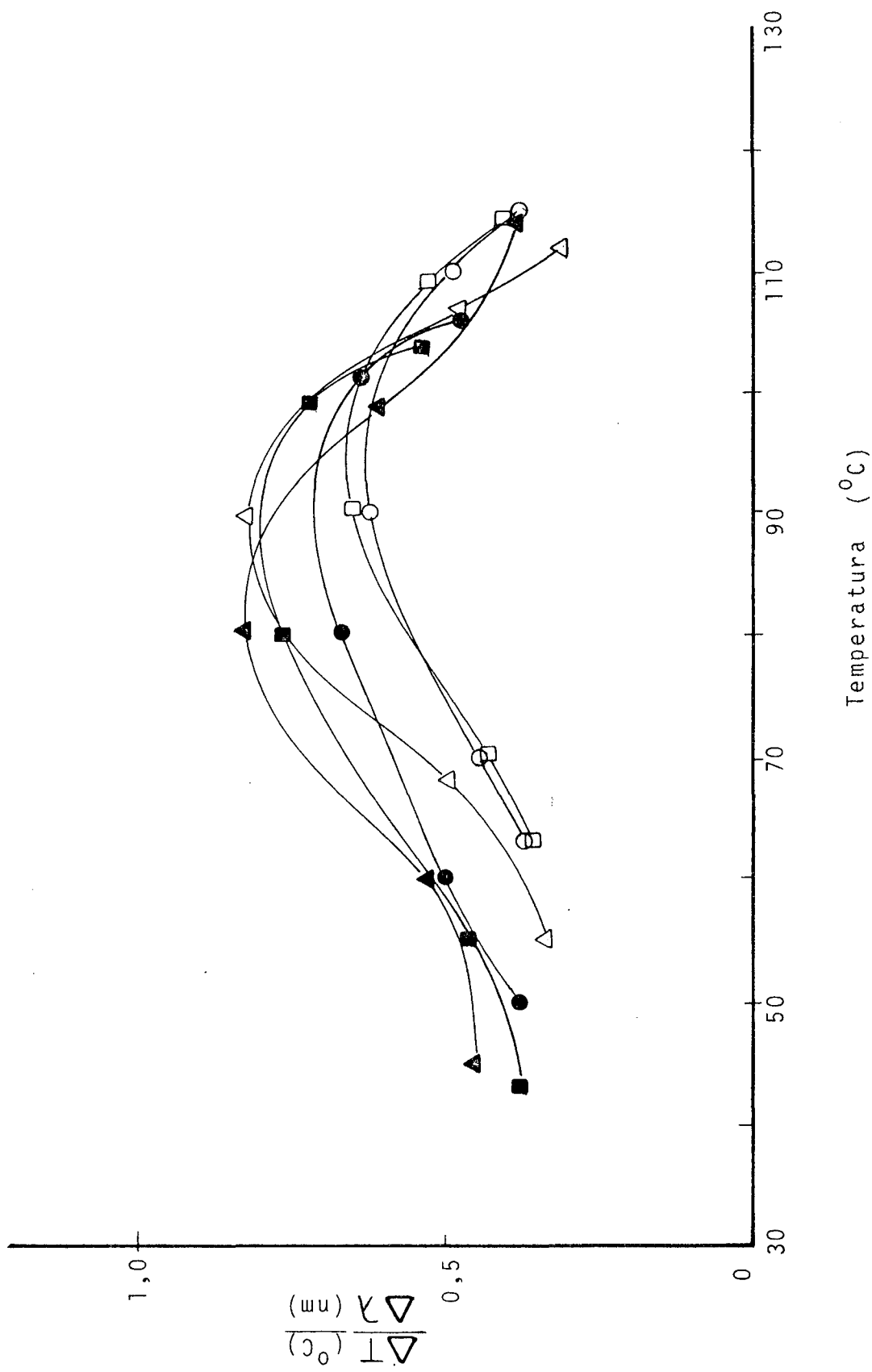
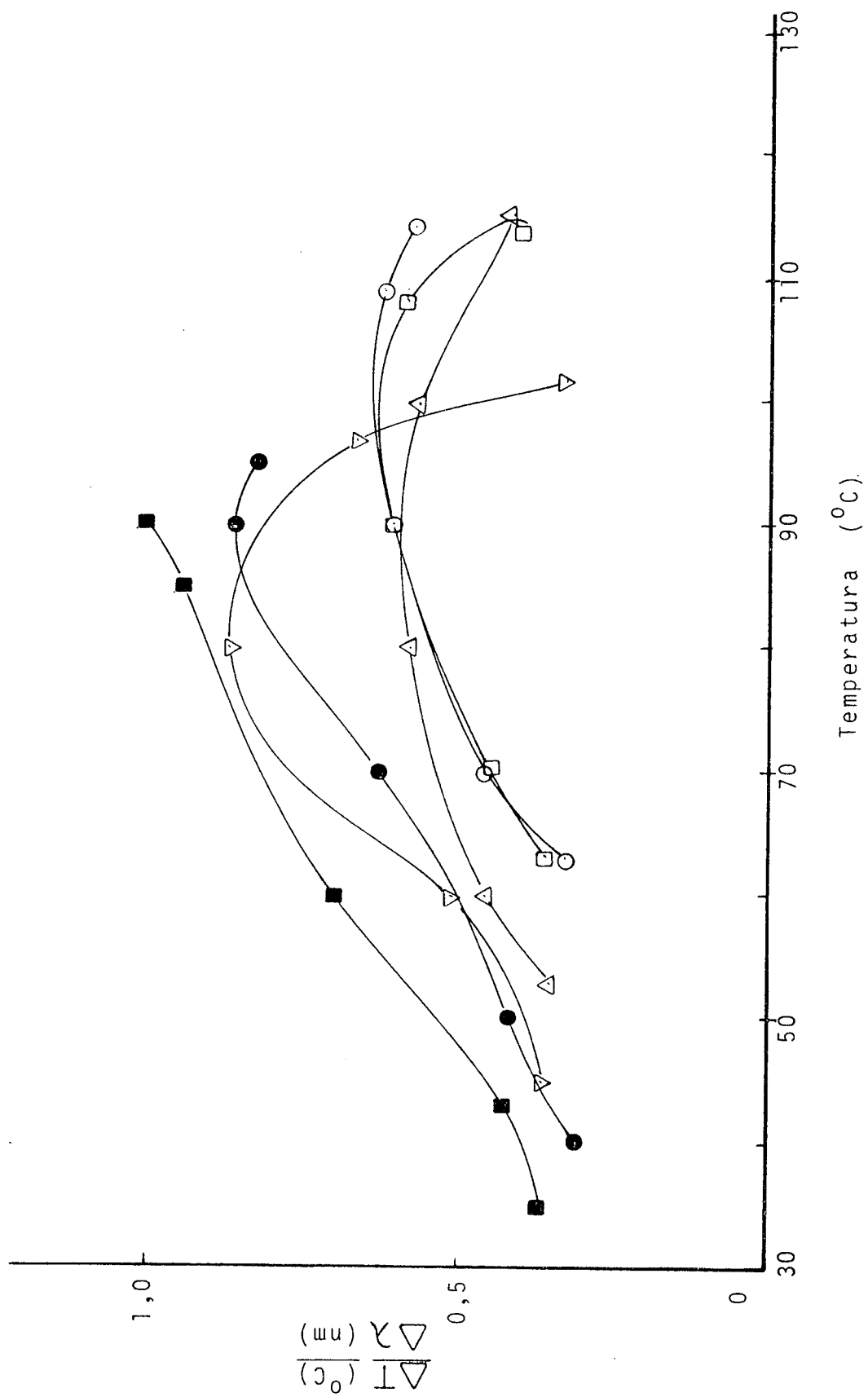


Figura 14

Conjunto de derivadas de curvas térmicas obtidas na figura 10, para o padrão (80% de hidrocínato + 20% de benzoato de colestérola), e as adições de miristato de colestérola (CM).

- 5% CM
- 10% CM
- △ 20% CM
- ▽ 30% CM
- 40% CM
- 50% CM



A razão de se escolher uma mistura depende de sua aplicação. Por exemplo, caso desejar-se determinar as temperaturas da superfície com precisão, a escolha recairia sobre um sistema com maior sensibilidade. No caso de ser necessária a visualização ao mesmo instante de temperaturas bem diferentes esta sensibilidade deve ser menor.

No primeiro caso, para uma mistura operando com maior sensibilidade, corresponde a curva que apresentou menor valor de $\Delta T/\Delta \lambda$ devido a sensibilidade ser obtida inversamente proporcional a inclinação das curvas térmicas. Examinando-se as figuras 11 a 14 nota-se que o menor valor foi obtido para a mistura do padrão (80% hidrocínato de colestérol e 20% de benzoato de colestérol) com 20% de nonanoato de colestérol, apresentada na figura 13. Através dos dados da tabela VI para esta mistura, obteve-se o valor de $\Delta \lambda/\Delta T$ igual a 2,07 nm/°C para a temperatura média de 110°C.

No segundo caso, para uma mistura operando com menor sensibilidade, corresponde a curva que apresentou maior valor de $\Delta T/\Delta \lambda$ obtida na figura 11 para a mistura de 30% de hidrocínato de colestérol e 70% de benzoato de colestérol. Esta mistura, conforme tabela IV, apresenta um valor de $\Delta \lambda/\Delta T$ igual a 0,85 nm/°C para a temperatura média de 110°C.

4.3. CONCLUSÃO

O propósito maior deste trabalho foi atingido. Foram encontradas misturas de cristais líquidos colestéricos que servem para mapeamento térmico acima de 100°C. As tentativas feitas para modificar-se a sensibilidade e o intervalo de temperatura des-

tas misturas não resultaram em completo sucesso.

Partindo de misturas feitas com compostos colestéricos descobriu-se sistemas que operam dentro de um intervalo de temperatura que pode variar desde a temperatura ambiente até 155°C / (fig. 6). Das curvas 6 a 10 e 11 a 14, torna-se possível escolher misturas com as características necessárias para o mapeamento térmico neste intervalo de temperatura. As figuras 11 a 14 permitem escolher misturas com várias sensibilidades; isto é, maior ou menor mudança na cor para uma dada alteração na temperatura. As misturas feitas sem purificações comparadas com as purificadas, estudadas na dissertação do Prof. Kunitsugu⁽¹⁸⁾, não apresentam efeitos muito apreciáveis, sendo-se possível a utilização direta destes cristais líquidos colestéricos, o que é vantajoso para muitas aplicações. Deixou-se de apresentar um número maior de misturas feitas com hidrocínato de colestérol e 2,4-Diclorobenzoato de colestérol devido a impossibilidade da obtenção deste material. Para este composto, as possibilidades de melhorar a sensibilidade das misturas, são mais acentuadas do que para o hidrocínato de colestérol com benzoato de colestérol e a temperatura deste composto vai até acima de 150°C ; logo, é um sistema que merece mais estudos.

Estudos posteriores deste trabalho poderão ser feitos com misturas de cristais líquidos colestéricos com nemáticos, obtendo-se sistemas colestéricos-nemáticos ou simplesmente adicionando-se um composto nemático ao sistema estudado. Trabalhos poderão também ser feitos para saber-se quais as cores que apresentarão melhores variações para fins fotográficos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. FERGASON, J. et al. Liquid Crystals and their Application. Electro-Technology, Jan.: 41-50, 1970.
2. FERGASON, J. Cholesteric Structure-II, Chemical Significance. Mol. Cryst., 1: 309-23, 1966.
3. DAVIS, F. Liquid Crystals: A New Tool for NDT. Research Development, June: 24-27, 1967.
4. SIEDLER, L. T. S. Mapeamento Térmico da Pele Humana por Meio de Cristais Líquidos Colestéricos. Florianópolis, 1975 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).
5. DAVISON, T. W. et al. Detection of Breast Cancer by Liquid Crystal Thermography. Cancer. 29: 1123-32, 1972.
6. WOODMANSEE, W. E. Cholesteric Liquid Crystals and their Application to Thermal Nondestructive Testing. Materials Evaluation, 24: 564, 1966.
7. WOODMANSEE, W. E. Aerospace Thermal Mapping Application of Liquid Crystals. Appl. Opt., 7(9): 1721-27, 1968.
8. GRAY, G. W. and WINSOR, P.A. In: SAUPE, A. Smectic, Nematic and Cholesteric Mesophases Formed by Non-Amphiphilic Compounds. Liquid Crystals and Plastic Crystals. New York,

Halsted Press. a division of John Wiley & Sons, Inc., 1974
V 1 p. 29-33.

_____ In: _____. Cholesteric Liquid Crystals in Tempera -
ture Measurement and Vapour Detection. Liquid Crystals and
Plastic Crystals. New York, Halsted Press. a division of
John Wiley & Sons, Inc., 1974 V 1 p. 333.

9. FERGASON, J. L. Liquid Crystals in Nondestructive Testing.
Appl. Opt., 7(9): 1729-37, 1968.
10. WOODMANSEE, W. E. Nondestructive Testing with Liquid Crystals.
U. S. Pat. Office, 3,511,086. May 1970, p. 1-10.
11. CANO, R. and CHATELAIN, C. R. Structure de la Materie. C. R.
Acad. Sc. Paris, 259: 352-55, 1964 .
12. DOLPHIN, D. et al. Low Temperature Chiral. Nematic Liquid
Crystals from B-methylbitylaniline. J. Chem. Phys., 58(2):
413-19, 1973.
13. DEMUS, D. and WARTENBERG, G. Selective Reflection of Light
in Cholesteryl Esters. Pramāna, (1): 363-79, 1975.
14. ADAMS, J. and HAAS, W. The Relationship Between Pitch Change
and Stimulus in Cholesterics. Mol. Cryst. and Liq. Cryst.,
16: 33-37, 1972.
15. ADAMS, J. and HAAS, W. Characterization of Molecular Role in
Pitch Determination in Liquid Crystal Mixtures. Mol. Cryst.

and Liq. Cryst., 15: 27-35, 1971.

16. DENICOLÒ, I. Poder de Torsão Helicoidal das Misturas Binárias de Colestérico-Colestérico e Nêmático-Colestérico. Florianópolis, 1978 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).
17. DEMUS, D. et al. Flüssige Kristalle in Tabellen. Leipzig, Verlag. 1974, 356 p..
18. HIGASHIYAMA, K., Estudo do Efeito da Utilização de Compostos de Cristais Líquidos Colestéricos como Aditivos em Sistemas de Cristais Líquidos Colestéricos. Florianópolis, 1980 (Tese de Mestrado em Ciências - UFSC).