Estudo das propriedades de armazenamento óptico e grades de relevo em poliuretano derivado de azo-benzeno

Ubaldo Martins das Neves

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física de São Carlos,
da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Mestre em Ciências: Física
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

USP/IFSC/SBI

São Carlos – 2003

Neves, Ubaldo Martins das

“Estudo de armazenamento óptico e grades de relevo em poliuretano derivado de Azo-Polímero”

Ubaldo Martins das Neves – São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) – Área de Física da Universidade de São Paulo,
2003 - Páginas: 89

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1. Azo-polímero; 2. Armazenamento Óptico; 3. Grades de relevo.

I. Título

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE UBALDO MARTINS DAS NEVES, APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
30/06/2003.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti (Orientador) – UNESP

Prof. Dr. Eudes Borges de Araujo – UNESP

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes – IFSC/USP

Dedico esse trabalho aos meus Pais Ercílio e Tereza

Às minhas irmãs Cristina, Rosana, Adriana, Susana e Juliana

Às minhas mulheres Anne , Ana Carolina e Ana Júlia

Pessoas muito importantes para mim.

Agradecimentos

Ao meu orientador, o professor Giacometti, pela competência com que me guiou na análise do trabalho experimental.

Ao professor Cleber pela ajuda fundamental no trabalho experimental.

À doutora Débora Balogh pelas sugestões no laboratório de Química.

Às minhas tias Cida e Luzia e a Dona Geni pela atenção e ajuda.

A todos os colegas do grupo de polímeros pelo excelente ambiente de trabalho.

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Estudo das propriedades de armazenamento óptico e grades de relevo
em poliuretano derivado de azo-benzeno

Ubaldo Martins das Neves

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti
São Carlos
2003

Índice

	<i>Capítulo I</i>	
	<i>1</i>	
<i>Introdução</i>		<i>1</i>
	<i>Capítulo II</i>	
	<i>4</i>	
<i>Fundamentos</i>		<i>4</i>
2.1	Moléculas azo-aromáticas	5
2.2	A foto-isomerização de moléculas azo-benzênicas	6
2.3	Exemplos de moléculas azobenzênicas	8
2.4	Cristalinidade, Tg, Tm e volume livre de um polímero	9
2.5	Equação de Debye para as taxas de alinhamento e relaxação dos dipolos	10
2.6	Grades de relevo	12
	<i>Capítulo III</i>	
	<i>14</i>	
<i>Materiais e métodos de preparação de filmes</i>		<i>14</i>
3.1	Produção de polímeros fotoisomerizáveis	14
3.2	Síntese do polímero do tipo poliuretano	16
3.3	Métodos de preparação de filmes	18
3.3.1	Filmes LB	19
3.3.2	Filmes Automontados	20
3.3.3	Filmes preparados por centrifugação	22
3.3.4	Filmes preparados por derramamento	22
	<i>CAPÍTULO IV</i>	
	<i>24</i>	
<i>MÉTODOS EXPERIMENTAIS</i>		<i>24</i>
4.1	Preparação das amostras	24
4.2	Espectroscopia ultravioleta-visível	26
4.3	Método de produção e medida da birrefringência.	27
4.4	Método de produção das grades de relevo	29
4.5	Microscopia de força atômica	32
4.6	Medida de espessura de filmes (perfilometria)	33
4.7	Método de gravação de imagens de birrefringência no filme polimérico	35
	<i>CAPÍTULO V</i>	
	<i>37</i>	
<i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>		<i>37</i>

5.1	Espectroscopia de absorção (Ultravioleta-Visível)	38
5.2	Resultados experimentais de birrefringência.	39
5.2.1	Medidas experimentais.	39
5.2.2	Estudo da birrefringência máxima em função da potência	40
5.2.3	Estudo da taxa de crescimento da birrefringência	43
5.2.4	Estudo da taxa de decaimento da birrefringência devido a relaxação	49
5.3	Estudo da fração residual	53
5.4	Análise de Fadiga	56
5.5	Gravação de imagem no filme polimérico	58
5.6	Resultados sobre as grades de relevo	59
5.6.1	Sobre a topografia das grades	59
5.6.2	Sobre as taxas de formação das grades	63
	Capítulo 6	66
	Conclusões e perspectivas	66
	Referências.	69

Índice de figuras

Figura 2-1: Representação do grupo azo-aromático. A e D representam grupos aceitadores e doadores de carga ligados ao grupo azo-aromático.	5
Figura 2-2: Níveis de energia das transições entre as formas trans e cis de uma molécula azo-benzênica. σ_T e σ_C são as seções de choque de absorção de luz, ϕ_{TC} e ϕ_{CT} são as eficiências quânticas de foto-isomerização e γ_0 é a taxa de decaimento cis $\rightarrow$ trans termicamente ativada.	7
Figura 2-3 Exemplos de cromóforos, de cima para baixo: 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)amino-4'-nitro-azobenzeno (DR1), 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno (DR13)] ¹⁵ , 4-[N-(2-bishidroxietil)]amino-4'-nitro-azobenzeno (DR19)] ¹⁵ e o 4-dimetilamino-4'-nitro-estilbeno (DANS).	8
Figura 2-4: Imagem obtida por AFM de uma grade de relevo produzida nesse trabalho.	12
Figura 3-1 Exemplos de algumas configurações possíveis para o grupo azobenzênico na cadeia polimérica. De cima para baixo temos: cromóforo misturado fisicamente ao polímero (guest-host), o grupo fazendo parte da cadeia polimérica (main-chain), grupo ligado lateralmente à cadeia (side-chain) e grupos interligando as duas cadeias.	15
Figura 3-2 Representação da reação de síntese de um azo-corante.	16
Figura 3-3 Estrutura do azo-corante DR-19.	17
Figura 3-4: Representação da reação química de síntese do poliuretano.	18
Figura 3-5: Representação da reação química de síntese do poliuretano MDI-DR19.	18
Figura 4-1: Esquema do arranjo experimental utilizado para produzir e avaliar a birrefringência.	28
Figura 4-2: Curva típica obtida do sinal da birrefringência em função do tempo.	29
Figura 4-3: Arranjo de Lloyd para produção de franjas de interferência.	30
Figura 4-4 Esquema da produção de grades de relevo e monitoramento da difração da grade.	31
Figura 4-5: Desenho esquemático do microscópio de força atômica.	33
Figura 4-6: Esquema do método perfilométrico para medidas de espessuras.	34
Figura 4-7: Esquema do processo de gravação de uma imagem no filme polimérico. 1: laser de escrita (532 nm), 2: feixe laser, 3 e 4: espelhos móveis controlados pelo computador e 5: filme polimérico.	35
Figura 4-8: Observação de uma imagem de birrefringência utilizando-se de dois polarizadores ópticos.	36
Figura 5-1: Espectro de absorção do filme e do polímero MDI-DR19 em solução (unidade arbitrária).	38
Figura 5-2: Crescimento e queda do sinal de birrefringência para diferentes valores da potência da luz.	40
Figura 5-3: Curvas de subida e queda da birrefringência em função da potência da luz de escrita (obtidas da Figura 5.2).	41
Figura 5-4: Birrefringência no instante de 500 segundos em função da potência do laser de escrita.	42
Figura 5-5: Ajuste dos resultados de crescimento da birrefringência com a equação biexponencial.	44
Figura 5-6: Constante de tempo rápida de escrita, τ_1 , em função da potência, durante a formação da birrefringência.	45
Figura 5-7: Constante de tempo lenta, τ_2 , para o crescimento da birrefringência.	46
Figura 5-8: Amplitude correspondente a exponencial associada ao processo rápido no crescimento da birrefringência.	47
Figura 5-9 Amplitude correspondente a exponencial associada ao processo lento no crescimento da birrefringência.	47
Figura 5-10 Ajuste das curvas experimentais da queda da birrefringência usando-se a função com duas exponenciais.	49
Figura 5-11: Tempo característico rápido, τ_1 , para o decaimento da birrefringência.	50
Figura 5-12: Tempo característico lento, τ_2 , para o decaimento da birrefringência.	50
Figura 5-13: Amplitude da exponencial correspondente ao decaimento rápido da birrefringência.	51
Figura 5-14: Amplitude da exponencial correspondente ao decaimento lento da birrefringência.	52
Figura 5-15: Fração residual da birrefringência em função da potência: a) quadrados representam os resultados determinados após 200 segundos do desligamento do laser de escrita; b) círculos representam os valores de A_0 determinados na seção anterior.	54
Figura 5-16: Decaimento da birrefringência residual em função do tempo.	55
Figura 5-17: Ciclos de escrita e apagamento de birrefringência.	57

<i>Figura 5-18: O filme da esquerda é observado com o olho descoberto e o da direita está sendo observado através de dois polarizadores.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5-19 Imagem AFM da grade P.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 5-20: Perfil da grade P.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 5-21: Imagem AFM da grade S.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 5-22: Perfil da grade S.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 5-23: Eficiência de difração durante a formação da grade P.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5-24: Potência da luz difratada durante a formação da grade S.....</i>	<i>64</i>

Símbolos

Δn -Birrefringência.

λ -Comprimento de onda.

P -Potência da luz.

P_0 -Potência da luz incidente.

d -Espessura da amostra.

τ_1 -Tempo característico da função bi-exponencial associado ao processo rápido para o crescimento ou queda da birrefringência.

τ_2 -Tempo característico da função bi-exponencial associado ao processo lento para o crescimento ou queda da birrefringência.

A_1 -Amplitude da função bi-exponencial associada ao processo rápido para o crescimento ou queda da birrefringência.

A_2 -Amplitude da função bi-exponencial associada ao processo lento para o crescimento ou queda da birrefringência.

σ_C -Secção de choque de absorção de luz do isômero cis.

σ_T -Secção de choque de absorção de luz do isômero trans.

ϕ_{CT} -Eficiência quântica de foto-isomerização da configuração cis excitada para a configuração trans.

ϕ_{TC} -Eficiência quântica de foto-isomerização da configuração trans excitada para a configuração cis.

γ_0 -Taxa de decaimento cis $\rightarrow$ trans termicamente ativada.

Abreviaturas e Siglas

DR19	Azo-corante (4-(bis-N-2-hidroxietil)amino -4'-nitroazobenzeno).
DR13	Azo-corante 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno.
MDI-DR19	Poliuretano de metilenoisocianato com o cromóforo DR19.
IPDI-DR19	Diisocianato de isofurona com o cromóforo DR-19.
DR19-IPDI	Poliuretano diisocianato de isofurona com corante DR19.
HP-DR13	Homopolímero metacrílico com o cromóforo DR13.
LB	Langmuir e Blodgett.
T _m	Temperatura de fusão cristalina.
T _g	Temperatura de transição vítrea.
NMP	Solvente N-metil-2-pirrolidona.
AFM	Atomic Force Microscopy.

Resumo

Polímeros contendo grupos azo-benzênicos têm sido estudados devido a sua capacidade para óptica não linear, formação de superfícies de relevo e de birrefringência fotoinduzida. O fator que possibilita essas aplicações é a propriedade de fotoisomerização reversível trans-cis-trans do grupo azo que produz a sua reorientação molecular. Neste trabalho foram produzidos filmes “casting” do poliuretano MDI-DR19 derivado de azo-benzeno. Estudou-se o crescimento e decaimento da birrefringência para diferentes valores de potência da luz de excitação da fotoisomerização. Os resultados experimentais do crescimento e decaimento foram analisados usando duas exponenciais e eles mostraram que o polímero MDI-DR19 apresenta boas características para utilização em armazenamento óptico pois cerca de 65% da birrefringência induzida no material permanece por longos intervalos de tempo. Ilustramos o processo de armazenamento de informação gravando uma imagem de birrefringência num filme de MDI-DR19. Foram também produzidas grades de relevo em filmes de MDI-DR19 utilizando franjas de interferência produzidas com luz de polarização P e S. Essas grades apresentaram alta uniformidade e características compatíveis com as mostradas na literatura.

Abstract

Polymers containing azobenzenic groups have been studied due to their applications on non-linear optics, surface relief gratings (SRG) and photoinduced anisotropy for optical storage. The reversal photoisomerization trans-cis-trans property of the azo group induces a molecular reorientation. In this work, cast films of an azobenzene derivative, the polyurethane MDI-DR19, were studied. The build-up and decay of the birefringence were studied as a function of the photoisomerization exciting light power. The data of the build-up and decay of the birefringence were fitted with a bi-exponential function, which shows the stability of the MDI-DR19 for application in optical storage, since 65% of the induced birefringence remains after a long time. The optical storage is illustrated by recording a birefringence image in a film of MDI-DR19. It was also performed a SRG over films of MDI-DR19 applying an interference finger pattern with a P and S polarized light. The light induced gratings shows good uniformity and characteristics compatible with those presented in the literature.

Capítulo I

Introdução

Os materiais poliméricos com grupos azo-benzênicos têm sido largamente estudados nos últimos anos devido a promissora capacidade para aplicações em óptica não linear, formação de superfícies de relevo, birrefringência opticamente induzida e armazenamento óptico¹. O fator que possibilita essas aplicações é a propriedade de fotoisomerização reversível trans-cis-trans dos grupos azobenzênicos. Por exemplo, a gravação de informação em filmes poliméricos é realizada pela orientação dos grupos azo-benzênicos (moléculas cromóforas) em uma dada direção preferencial utilizando-se de luz linearmente polarizada².

Esforços têm sido realizados pelo Grupo (Grupo de Polímeros) e pelo Grupo de Óptica, ambos do Instituto de Física da USP (São Carlos), no estudo de azo-polímeros visando um maior entendimento dos mecanismos básicos e da influência da arquitetura

molecular de materiais poliméricos para possíveis aplicações tecnológicas. Os estudos constaram de sintetizar polímeros contendo moléculas azo-benzênicas ligadas de diferentes maneiras na cadeia polimérica³. Essas sínteses buscaram melhorar as características tal como a taxa de foto-isomerização⁴. Para o estudo de armazenamento óptico investigou-se as propriedades birrefringentes de uma série de filmes produzidos com diferentes azo-polímeros. Quatro sistemas foram considerados promissores em termos de armazenamento óptico e de sua estabilidade. São eles: poliuretano de metilenoisocianato, preparados com o cromóforo DR19 (DR19-MDI), homopolímeros metacrílicos com o cromóforo DR13 (HPDR13), copolímeros de hidroxietilmetacrílico, derivados metacrílicos com o corante DR13 (HEMA-DR13) e outro poliuretano-DR19 diisocianato de isofurona (DR19-IPDI)^{5,6}. Esses estudos foram realizados com filmes Langmuir e Blodgett que podem ser produzidos com grande controle de espessura e muito boa uniformidade. Saliente-se que os métodos de preparação dos filmes são importantes pois permitem o controle da organização molecular. Também foram estudados filmes poliméricos na forma “guest-host”, onde o cromóforo é misturado fisicamente a um polímero. No entanto, esses sistemas não são adequados para aplicações devido a sua pequena birrefringência residual, que é devido a liberdade que os cromóforos possuem para realizar os movimentos rotacionais⁷. Também foram investigadas as propriedades de armazenamento óptico de filmes automontados. Nessa espécie de sistema o processo de escrita leva muito mais tempo quando comparado com os filmes obtidos por centrifugação (spin-coating) ou por derramamento (casting). A lentidão do processo é devida a interação eletrostática e ligação H-, que dificulta a foto-isomerização e orientação molecular⁸.

A proposta desse trabalho de mestrado foi a de produzir filmes do polímero DR19-MDI e estudar suas características de armazenamento óptico visando a gravação de informação nos filmes. Também foram produzidas grades de relevo e as suas características estudadas. A dissertação está dividida da seguinte forma: no segundo capítulo são apresentados os fundamentos, por exemplo, a propriedade de fotoisomerização das moléculas azobenzênicas, cristalinidade, temperatura de transição vítrea e volume livre nos polímeros; no terceiro capítulo, é rapidamente descrita a síntese do polímero utilizado neste trabalho e no quarto capítulo descreve todos os métodos experimentais utilizados. Os resultados das medidas são apresentados e discutidos no quinto capítulo e o último, é reservado para conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

Capítulo II

Fundamentos

Neste capítulo são apresentados de forma resumida os modelos físicos e as características principais dos polímeros e dos cromóforos para o estudo da birrefringência (produção e decaimento) e das grades de relevo (produção e caracterização básica). Também são discutidas as características físicas dos materiais poliméricos, tais como os conceitos de temperatura de transição vítrea e do volume livres de polímeros. Também é mencionada a função bi-exponencial comumente utilizada para descrever o crescimento e o decaimento da birrefringência. Ainda nesse capítulo, é apresentada a teoria básica sobre os relevos superficiais que são produzidos em polímeros.

2.1 Moléculas azo-aromáticas

Os corantes do tipo azo foram descobertos em 1858 por Griess e são atualmente os corantes mais produzidos no mercado devido a vasta gama de aplicações como, por exemplo, na indústria fotográfica e têxtil⁹. Como mostra a Figura 2-1, esses corantes possuem como estrutura geral uma ligação $-N=N-$ entre anéis aromáticos, geralmente fenila ou naftil. As modificações estruturais possíveis para esta classe de compostos são grandes e feitas geralmente em função das propriedades que se deseja obter. Para o nosso estudo, grupos aceptadores e doadores de elétrons são ligados, por síntese química, nas terminações aromáticas. Consegue-se assim, moléculas de alto momento de dipolo elétrico, propriedade essa fundamental para que ocorra a interação da molécula com a luz. A polarização elétrica da molécula só é possível devido a ligação π que existe entre as moléculas de nitrogênio, ligação essa que permite o livre movimento dos elétrons para os pontos mais eletronegativos da molécula, permitindo a formação dos dipolos permanentes.

Figura 2-1: Representação do grupo azo-aromático. A e D representam grupos aceptadores e doadores de carga ligados ao grupo azo-aromático.

2.2 A foto-isomerização de moléculas azo-benzênicas

As moléculas que apresentam mesma massa molecular e estruturas espaciais diferentes são chamadas de isômeros. Esta diferença de conformação espacial confere aos isômeros diferentes propriedades físicas e químicas. As moléculas azo-benzênicas exibem dois isômeros denominados trans e cis e a transformação de um isômero em outro pode ser induzida por luz. Esse fenômeno é conhecido como foto-isomerização. O mecanismo da isomerização tem sido investigado desde 1950, quando dois diferentes mecanismos foram propostos para explicar o processo. O primeiro é o de rotação da ligação N=N e o outro é o mecanismo de inversão, no qual um dos nitrogênios sofre um processo de hibridização tipo sp no estado de transição. A Figura 2-2 representa os níveis de energia dos estados trans e cis. A configuração trans é mais estável que a configuração cis e a diferença de energia entre essas formas é de aproximadamente 50 kJ/mol¹⁰. O decaimento de cis para trans pode ocorrer ativado por energia térmica ou por tunelamento. Em temperaturas ordinárias, não havendo impedimento estérico, essa transição ocorre com energias na ordem de 0,2 kJ/mol¹¹. Uma transição trans para cis por energia térmica é muito pouco provável.

Figura 2-2: Níveis de energia das transições entre as formas trans e cis de uma molécula azobenzênica. σ_T e σ_C são as seções de choque de absorção de luz, ϕ_{TC} e ϕ_{CT} são as eficiências quânticas de foto-isomerização e γ_0 é a taxa de decaimento cis $\rightarrow$ trans termicamente ativada.

Quando uma molécula azoaromática absorve luz, não ocorre necessariamente a isomerização. O fóton absorvido excita a molécula, trans ou cis, transformando a ligação π entre os átomos de nitrogênio em π^* , excita também estados de vibrações. Essa alteração na ligação possibilita a rotação dos grupos benzênicos em torno do eixo que liga os átomos de nitrogênio $-N=N-$. A partir desse estado excitado há uma probabilidade de transição para a outra configuração isomérica. Esse mecanismo de excitações e relaxações repetidas com sucessivas mudanças nas orientações dos dipolos elétricos é utilizado para realizar a orientação dos dipolos por luz e criar anisotropia no material. Os modelos mais completos que descrevem fisicamente a orientação dos dipolos em matrizes poliméricas são: o modelo de Sekkat *et al*¹², Dumont *et al*¹³ e Pedersen *et al*¹⁴. Estes modelos têm como característica principal tratar a evolução temporal da distribuição angular das moléculas azo-benzênicas durante o processo de foto-isomerização. Nesses modelos a probabilidade de ocorrer a foto-isomerização de

uma molécula é proporcional a $\cos^2(\theta)$, onde θ é o ângulo entre as direções de polarização da luz e o dipolo da molécula.

2.3 Exemplos de moléculas azobenzênicas

Algumas moléculas cromóforas comumente utilizadas para a produção de polímeros birrefringentes estão representadas na Figura 2-3. Nestas moléculas os grupos NO_2 funcionam como aceptadores de elétrons e o nitrogênio ligado a parte alifática é o doador de elétrons.

Figura 2-3 Exemplos de cromóforos, de cima para baixo: 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)amino-4'-nitro-azobenzeno (DR1)¹⁵, 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno (DR13), 4-[N-(2-bishidroxietil)]amino-4'-nitro-azobenzeno (DR19) e o 4-dimetilamino-4'-nitro-estilbeno (DANS)¹⁶.

2.4 Cristalinidade, T_g , T_m e volume livre de um polímero

Polímeros podem existir no estado amorfo que é caracterizado por um arranjo desordenado de cadeias moleculares, ou em estado cristalino em que há ordenação tridimensional das cadeias. Muitos dos polímeros, naturais ou sintéticos, têm algum grau de cristalinidade e raramente chega a 100%. A cristalinidade pode ser conceituada como a porcentagem da razão entre o conteúdo do material polimérico no estado cristalino e a parte amorfa. Admite-se que polímeros altamente cristalinos são como cristais que podem ter defeitos de rede, como deslocamentos de torção ou de translação, empilhamentos desordenados, etc., ou defeitos peculiares às moléculas macroscópicas, como ramificações, extremidades frouxas, alças, irregularidades de configuração, de encadeamento, emaranhado de cadeias, dobras imperfeitas, etc.. Polímeros que são moderadamente cristalinos podem ser descritos como cristais excessivamente defeituosos. Muitos autores preferem considerar os polímeros semicristalinos segundo o modelo da micela franjada. Outros conciliam essas divergências aceitando os dois pontos de vista, tratando polímeros altamente cristalinos como sistemas de uma só fase, e polímeros de baixa cristalinidade como sistema de duas fases.

Quando a massa viscosa quente de um polímero fundido é deixada resfriar sem interferência de forças externas, há primeiro a formação de cristalitos, em maior ou menor grau, dependendo da estrutura do polímero. Invertendo o processo, ao elevar-se progressivamente a temperatura da massa polimérica “congelada”, passa-se primeiramente por uma transição, chamada transição vítrea, à temperatura T_g (temperatura de transição vítrea), a partir da qual as regiões amorfas readquirem

progressivamente sua mobilidade. Prosseguindo com o aquecimento, passa-se por uma outra transição, chamada fusão da parte cristalina do polímero, à temperatura T_m (temperatura de fusão cristalina). Acima dessa temperatura, o polímero é dito estar no estado líquido viscoso.

O volume livre nos polímeros é importante para nossa aplicação pois ele pode determinar a mobilidade das moléculas azobenzênicas no polímero. As longas cadeias moleculares não se acomodam com perfeição havendo cavidades entre elas, chamadas de volume livre local. O volume livre do polímero é dado pela somatória desses volumes livres locais. Dependendo do tamanho e forma estas vacâncias alteram as mobilidades das moléculas azobenzênicas influenciando sensivelmente seus mecanismos de isomerização. O volume livre no material polimérico varia de acordo com a temperatura em que a amostra se encontra e dependem fortemente do tratamento térmico submetido à amostra. Quando a amostra é resfriada lentamente, a partir da sua temperatura de transição vítrea (T_g), obtém-se um volume livre menor do que se obtém se o resfriamento da amostra for feito a uma taxa mais elevada.

2.5 Equação de Debye para as taxas de alinhamento e relaxação dos dipolos

Uma das equações que se utiliza para descrever fenômenos de orientação e relaxação é a equação de Debye^{17,18,19}.

$$\phi(t) = \phi_o e^{(-t/\tau)} \quad (2.1)$$

a constante de tempo τ é o único parâmetro que descreve o processo de relaxação, no qual todos os elementos relaxam de forma idêntica. Este modelo pode ser aplicado com sucesso a meios como gases e líquidos diluídos e de baixa viscosidade.

Devido às interações entre as cadeias poliméricas, entre os dipolos e entre ambos, os dipolos experimentam diferentes tempos de relaxação. É mais correto considerar o processo de relaxação como uma sobreposição de processos do tipo Debye com diferentes constantes de tempo e amplitudes, conforme a equação abaixo:

$$\phi(t) = \sum_{i=0}^n \phi_i e^{(-t/\tau_i)} \quad (2.2)$$

A consideração de apenas dois termos nessa série, um termo relacionado a um processo rápido e outro relacionado a um processo lento, é suficiente para ajustar muitos tipos de resultados experimentais. Extensos estudos sobre esse tema foram realizados por Natanson et al^{20,21,22}. No processo de fotoisomerização o termo rápido é atribuído ao processo que produz a foto-orientação e o termo lento é atribuído aos movimentos das cadeias poliméricas²³. A equação bi-exponencial para a orientação é da forma:

$$\phi(t) = \phi_1 [1 - e^{(-t/\tau_1)}] + \phi_2 [1 - e^{(-t/\tau_2)}] \quad (2.3)$$

e para o decaimento é:

$$\phi(t) = \phi_1 e^{(-t/\tau_1)} + \phi_2 e^{(-t/\tau_2)} \quad (2.4)$$

onde τ_1 e τ_2 são os tempos de relaxação, que possuem valores diferentes para a orientação e o decaimento.

2.6 Grades de relevo

O fenômeno da formação das grades de relevo foi relatado independentemente pela primeira vez em 1995 por dois grupos de pesquisa. Desde então as grades têm sido produzidas por vários grupos em azo-polímeros de cadeia lateral, cadeia principal e cristais líquidos de azo-polímeros. A Figura 2-4 mostra uma grade produzida no nosso trabalho. As grades são escritas no polímero, em condições ambiente, pela incidência no mesmo de um padrão de interferência de luz proveniente de laser. As grades produzidas são estáveis mas podem ser apagadas pelo aumento da temperatura para próxima do T_g ou, a temperatura ambiente pela incidência de luz de intensidade e polarização convenientes.

Figura 2-4: Imagem obtida por AFM de uma grade de relevo produzida nesse trabalho.

A presença do grupo azo-benzênico é essencial para a produção de grades pois os movimentos de massa que produz os relevos são devidos a reorientação molecular devido a foto-isomerização. Observa-se que o movimento de massa ocorre a distâncias da ordem de micrômetros e pode ser obtida a temperaturas muito abaixo da transição vítrea do material. A interação entre os grupos azobenzênicos e a luz é intensa nas regiões fortemente iluminadas provocando seu movimento para regiões fracamente iluminadas e, a profundidade da grade depende da intensidade da luz e do gradiente de campo elétrico da luz. O fenômeno, de migração, pode ser explicado por um modelo baseado no gradiente de força^{24,25}.

Entre as possíveis aplicações das grades de relevo podemos citar: holografia, guias de onda, alinhamento de cristais líquidos e dispositivos fotônicos. Devido a esses polímeros absorverem radiação visível entre 400 e 500 nm, a excitação é usualmente feita em 488 nm por um laser de Ar^+ (Argônio) com potência da ordem de 1 W/cm^2 . A periodicidade da grade pode ser controlada pela variação da distância entre as franjas de interferência da luz de escrita e grades com espaçamento entre 0,27 e 4,6 μm são facilmente obtidas²⁶. A formação da grade pode ser monitorada pela medida da eficiência da difração (em geral de primeira ordem) da luz de um feixe laser de baixa potência e que não interage significativamente com o polímero. Mudanças na topografia da superfície do polímero também podem ser monitoradas usando um microscópio de força atômica (AFM).

Capítulo III

Materiais e métodos de preparação de filmes

Esse capítulo apresenta uma breve descrição de materiais poliméricos com a propriedade de fotoisomerização e dos métodos mais usados para a preparação de filmes.

3.1 Produção de polímeros fotoisomerizáveis

Para se produzir um polímero com a propriedade de fotoisomerização é necessário agregar ao polímero moléculas azobenzênicas. Na Figura 3-1 estão representadas as maneiras de se obter essas agregações. O processo mais simples consiste de misturar fisicamente, com a ajuda de um solvente, a substância cromófora com um polímero (sistema *guest-host*). Outras maneiras são a de ligar por síntese química o grupo cromóforo na cadeia principal do polímero (*main-chain*) ou

lateralmente a cadeia (*side-chain*). Existe ainda a possibilidade de preparar polímeros entrecruzados nos quais os cromóforos interliguem as cadeias.

Figura 3-1 Exemplos de algumas configurações possíveis para o grupo azobenzênico na cadeia polimérica. De cima para baixo temos: cromóforo misturado fisicamente ao polímero (guest-host), o grupo fazendo parte da cadeia polimérica (main-chain), grupo ligado lateralmente à cadeia (side-chain) e grupos interligando as duas cadeias.

No material preparado pelo sistema “guest-host” os cromóforos não são presos às cadeias poliméricas por ligações químicas e, por isso, apresentam grande mobilidade. Esse sistema não é conveniente para aplicações de armazenamento óptico pois a birrefringência induzida é perdida rapidamente devido à reorientação dos cromóforos. Nos sistemas nos quais os grupos azobenzênicos se encontram quimicamente presos as cadeias poliméricas razão são mais adequados para aplicações pois apresentam uma pequena relaxação.

3.2 Síntese do polímero do tipo poliuretano

Para nossa aplicação, o objetivo é obter um material onde os grupos azobenzênicos, uma vez orientados pela luz, permaneçam fixos nessas posições por um longo período de tempo. Desse modo uma síntese química de polímeros onde os grupos azobenzênicos sejam quimicamente ligados às cadeias é necessária. A primeira etapa do processo é a preparação dos corantes para serem usados na síntese dos materiais poliméricos.

A síntese de grupos azo-benzênicos é usualmente realizada por acoplamento do sal de diazônio²⁷ conforme esquematizado na Figura 3-2.

Figura 3-2 Representação da reação de síntese de um azo-corante.

Como veremos neste trabalho optou-se pela utilização do azo-corante (4-(bis-N-2-hidroxietil)amino -4'-nitroazobenzeno), conhecido também como DR-19, preso lateralmente à cadeia polimérica. A escolha baseou-se no fato de que ele possui dois grupos hidroxila (OH), que são sítios para reações de formação de polímeros por etapas, como os poliuretanos, a estrutura desse azo-corante é apresentada na Figura 3-3. A síntese desse azo-corante é trabalhosa envolvendo vários procedimentos experimentais como recristalização, controle da quantidade de reagentes e controle de temperatura²⁸.

Figura 3-3 Estrutura do azo-corante DR-19.

A classe de polímeros chamados poliuretanos tem uma versatilidade estrutural que permite que sejam obtidos polímeros lineares ou entrecruzados com diferentes estruturas moleculares. Os poliuretanos possuem temperaturas de transição vítrea relativamente altas e, portanto, boa estabilidade térmica, qualidades fundamentais para as aplicações que objetivamos. Exemplos do uso de poliuretanos são as espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros e adesivos^{29 30}.

Os poliuretanos derivam de uma polimerização por etapas entre um diisocianato, uma das espécies orgânicas mais reativas³¹, e um composto contendo dois ou mais grupos hidroxila. A Figura 3-4 mostra a reação química que representa a produção do poliuretano enquanto que a Figura 3-5 representa a reação química da síntese do poliuretano MDI-DR19. Essa síntese foi realizada utilizando ciclohexanona como solvente permitindo assim, devido ao seu alto ponto de ebulição, o entrecruzamento das cadeias que ocorre em temperaturas elevadas. A reação teve duração de 48 horas e a purificação foi realizada por precipitação e solubilização do polímero em solventes de diferentes polaridades. O MDI-DR19 apresenta temperatura de transição vítrea de 145⁰C fato esse importante para a estabilidade da birrefringência induzida. Os detalhes dessas sínteses podem ser encontrados na referência [³²].

Figura 3-4: Representação da reação química de síntese do poliuretano.

Figura 3-5: Representação da reação química de síntese do poliuretano MDI-DR19.

3.3 Métodos de preparação de filmes

Depois de sintetizado o polímero o próximo passo é a produção de filmes. Os métodos de produção de filmes poliméricos são muito importantes, pois nessa etapa pode-se controlar a espessura e até o grau de organização molecular do filme. Descrevemos a seguir os principais métodos de preparação de filmes.

3.3.1 *Filmes LB*

Em 1917 Irving Langmuir, trabalhando nos Laboratórios da empresa General Electric, nos Estados Unidos, e baseando-se em estudos anteriores de Benjamin Franklin, John Shields e Agnes Pockels, montou a aparelhagem necessária e reuniu dados experimentais e teóricos que descreveram as características de filmes monomoleculares sobre a superfície da água. Os primeiros estudos da transferência das monocamadas para substratos foram feitos em conjunto com a colaboradora Katherine Blodgett. Assim os filmes resultantes desta técnica de deposição são conhecidos como filmes Langmuir-Blodgett (LB)³³. A técnica LB possibilita um grande controle da espessura e da organização estrutural em filmes de até centenas de camadas, através da transferência de monocamadas formadas na interface ar-água. Um filme LB possui espessura que pode atingir dezenas de nanômetros.

Os filmes de Langmuir são formados por monocamadas insolúveis, depositados na interface ar-água. A preparação de uma amostra pela a técnica de Langmuir consiste na solubilização de um composto em solvente orgânico em concentração da ordem de 0,1% em massa e o espalhamento desta solução sobre uma subfase aquosa (geralmente água ultrapura). Após a evaporação do solvente executa-se a compressão do material sobre a superfície da água pelas barreiras móveis que propiciam o alinhamento das moléculas aproximadamente na direção perpendicular à superfície da água, como ocorre para moléculas anfifílicas como os ácidos graxos de cadeia longa. Moléculas anfifílicas são moléculas ideais para a produção desses filmes, embora os experimentos possam ser feitos com moléculas não anfifílicas.

A técnica LB tem sido também utilizada na preparação de filmes de materiais poliméricos com azo-benzenos^{34,35}. Um dos resultados interessantes obtidos em São Carlos foi a obtenção pela primeira vez de grades superficiais de relevo em filmes LB mistos de polímero e estearato de cádmio³⁶.

3.3.2 Filmes Automontados

A técnica de automontagem, conhecida também como “self-assembly”, apesar de não produzir filmes com um grau de ordenamento estrutural como nos filmes LB, tem como principal vantagem a simplicidade dos aparatos experimentais utilizados na fabricação dos filmes. A princípio, a técnica pode ser utilizada para o recobrimento de superfícies de qualquer forma ou tamanho. Inicialmente descrita por Sagiv e colaboradores^{37,38} no início da década passada, a técnica de *self-assembly* foi aplicada à construção de sistemas multicamadas, e é baseada em interações químicas (geralmente ligações covalentes) entre as camadas depositadas. Este processo, embora ainda utilizado, apresenta algumas desvantagens experimentais, tal como a síntese de moléculas com funcionalidades específicas a serem utilizadas na construção das camadas, fato este considerado como forte limitante do método.

Na tentativa de superar estas limitações, Decher e colaboradores^{39,40,41} propuseram um novo método de obtenção de filmes finos por automontagem. Ao invés da adsorção química entre as camadas, a técnica descrita por Decher baseia-se em interações físicas (eletrostáticas) de camadas com cargas de sentido contrário. Desta forma, pode-se adsorver alternadamente polieletrólitos aniônicos e catiônicos sobre substratos sólidos. Recentemente, o termo *ELBL*, ou *electrostatic layer by layer*

deposition, tem sido utilizado para designar a fabricação de filmes finos de polieletrólitos por esta técnica. Ao contrário da técnica utilizada por Sagiv, nenhuma ligação covalente precisa ser formada na construção das bicamadas. Um substrato sólido, carregado, por exemplo negativamente, é imerso na solução catiônica, de maneira que uma camada do polycation adsorva na superfície do substrato. Em seguida, o substrato é imerso na solução aniônica, promovendo a adsorção do poliânion na camada previamente adsorvida de polycation. Obtém-se assim uma bicamada, sendo que a repetição do processo permite a fabricação de filmes finos compostos por quantas camadas forem desejadas.

A utilização da técnica de automontagem na produção de filmes finos de polímeros condutores que possam ser utilizados em dispositivos para micro/optoeletrônica iniciou-se na metade da década passada quando Rubner e colaboradores^{42,43,44,45} produziram filmes automontados, inicialmente utilizando-se PPV, para aplicações em diodos orgânicos emissores de luz. Outro avanço a se considerar na técnica de automontagem diz respeito aos trabalhos desenvolvidos por Cheung⁴⁶, na preparação de filmes automontados de polímeros condutores não carregados. Nesta nova abordagem da técnica, não há necessidade de se empregar polímeros contendo grupos ionizáveis (polycations ou poliânions). Neste processo, as cargas positivas do polímero condutor não são criadas pela ionização de grupos laterais fixos, como no caso de polieletrólitos, mas simplesmente pela deslocalização parcial dos defeitos existentes ao longo da cadeia polimérica, resultante do processo de dopagem.

De maneira geral, pode-se estimar o grande potencial de aplicação da técnica de automontagem pela variedade dos tipos de materiais empregados, podendo-se

se citar, além dos acima descritos, os polímeros com corantes^{47,48}, materiais biológicos^{49,50} e materiais cerâmicos^{51,52}. A espessura de um filme automontado depende do número de bicamadas depositadas e do polímero e pode atingir a ordem de décimos de micrômetro.

3.3.3 *Filmes preparados por centrifugação*

O método, conhecido como “spin-coating”, consiste em derramar a solução que contém o polímero dissolvido sobre um substrato em rotação. A rotação do substrato é produzida por um motor elétrico e todas as variáveis do movimento como a aceleração angular, a velocidade final e o tempo de rotação, são passíveis de controle. A rotação provoca o espalhamento da solução e a rápida evaporação do solvente para a formação do filme.

A dificuldade do método se encontra nas diversas possibilidades para as variáveis da rotação. Testes devem ser realizados até que se consiga o filme com a qualidade e espessura desejada. Pode-se controlar a espessura do filme variando essas grandezas e também a concentração da solução que contém o polímero. Filmes finos com espessuras mínimas de até 200 nm podem ser produzidas por centrifugação utilizando altas rotações e soluções diluídas. Filmes mais espessos, da ordem de 1 μm , podem ser produzidos utilizando soluções mais concentradas e baixa velocidade de rotação.

3.3.4 *Filmes preparados por derramamento*

O método de derramamento, “casting”, é o mais simples para a produção de filmes. O método consiste em dissolver o polímero em um solvente e derramar a solução sobre

o substrato que vai suportar o filme. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento ou diminuição da pressão ou ambos, e esses fatores devem ser testados, pois influenciam bastante na qualidade do filme produzido. A espessura do filme pode ser controlada ajustando-se a concentração do polímero na solução. Esse método não é eficiente para a produção de filmes muito finos como os produzidos pelas técnicas descritas acima. As espessuras desses filmes são geralmente maiores de micra e, portanto, como permite produzir espessuras mais grossas, o método foi utilizado nesse trabalho para a produção das amostras.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Descrevemos nesse capítulo a preparação das amostras do polímero poliuretano MDI-DR19 e os métodos experimentais usados durante o desenvolvimento da dissertação.

4.1 Preparação das amostras

O método de preparação escolhido para a preparação dos filmes de poliuretano MDI-DR19 foi por derramamento de solução, i.e., filmes “casting”. Este método foi o escolhido devido a sua simplicidade e pela facilidade da obtenção de filmes de espessura da ordem de micra.

A primeira etapa do processo é a preparação do substrato no qual o filme será depositado. A preparação da superfície do vidro foi realizada pela lavagem com água e

detergente, posterior lavagem com água pura e imersão por dez minutos em álcool isopropílico fervente. As lâminas foram secadas com o gás nitrogênio e então prontas para receber a solução com o polímero.

Neste trabalho utilizamos o polímero poliuretano MDI-DR19 que foi sintetizado pelo estudante de pós graduação David Sotero Jr do Grupo de Polímeros do IFSC/USP⁵³. A primeira etapa do meu trabalho foi a de descobrir qual solvente mais adequado para dissolver o polímero e se esse solvente permite a formação de filmes com qualidade para aplicações ópticas. Após muitos testes constatamos que o solvente N-metil-2-pirrolidona, conhecido abreviadamente como NMP é adequado para nossa finalidade.

Após a escolha do solvente é necessário determinar a concentração da solução que será utilizada. Testes mostraram que a concentração de 0,03 gramas do poliuretano MDI-DR19 para mililitro de solvente produz filmes com a espessura desejada (da ordem de 3 μm). Essa concentração de 30 g/l foi escolhida como padrão para a preparação das amostras. Convém mencionar que a dissolução do polímero é facilitada utilizando-se de ultra-som. O passo seguinte para a preparação dos filmes é colocar as lâminas de vidro, de maneira a ficarem niveladas, dentro da estufa (que se encontra inicialmente na temperatura ambiente) e gotejar com auxílio de uma pipeta de Pasteur cerca de três gotas de solução sobre o substrato. A quantidade a ser derramada depende das dimensões da lâmina, que no nosso caso possuía cerca de 2 cm^2 . Após o gotejamento a temperatura da estufa é elevada lentamente, com uma taxa de aproximadamente 1 grau por minuto até cinquenta graus Celsius. As amostras são consideradas prontas após um tempo de tratamento de dez horas nessa temperatura.

4.2 Espectroscopia ultravioleta-visível

A energia necessária para mudar uma distribuição eletrônica em uma molécula é da ordem de elétron-volt. Conseqüentemente, os fótons emitidos ou absorvidos estão na região visível e ultravioleta do espectro. Em certos casos, o rearranjo dos elétrons pode ser tão intenso a ponto de quebrar a ligação produzindo a dissociação da molécula⁵⁴. Para obter os dados referentes a essas transições usa-se a análise de espectroscopia UV-Visível. Um espectrômetro desse tipo funciona basicamente assim: uma lâmpada, ou um conjunto de lâmpadas, produz luz de vários comprimentos de onda a qual é separada por uma rede de difração e incidida na amostra. Um detector registra a intensidade dessa luz que atravessou a amostra para cada comprimento de onda. O resultado é a absorção ou transmissão da luz em função do comprimento de onda. A redução da intensidade da luz que atravessa a amostra é diretamente proporcional a espessura da camada do agente absorvedor, a concentração deste agente e a quantidade de luz incidente. Esse resultado é conhecido como lei de Beer-Lambert, e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon[J]l \quad (4.1)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, ε é o coeficiente de absorção molar, l é a espessura da camada absorvedora e $[J]$ é a concentração do agente absorvedor. A quantidade $\varepsilon[J]l$ é chamada de absorbância e a quantidade $\frac{I}{I_0}$ é a transmitância.

Nossos experimentos foram realizados usando-se o equipamento Hitachi modelo U2001 que opera entre 190 nm e 1100 nm.

4.3 Método de produção e medida da birrefringência.

O método utilizado para a produção de birrefringência no filme polimérico consiste em irradiar o material com luz laser linearmente polarizada com o comprimento de onda de 532 nm produzida por um laser de Ar^+ da COHERENT modelo DPSS 532. O esquema do aparato experimental é mostrado na Figura 4-1. Para monitorar a birrefringência é usado um feixe de luz laser vermelho de comprimento de onda 632,8 nm (luz de leitura) proveniente do laser LSTP-1010 de Hélio-Neônio da BOULDER RESEARCH ELETRO-OPTICS, polarizado com um ângulo de 45 graus em relação a direção da polarização da luz de excitação (luz de escrita). A luz que atravessa a amostra incide em um segundo polarizador que está “cruzado” com o primeiro polarizador. A fração da luz incidente que atravessa esse segundo polarizador e incide no detector depende da birrefringência induzida na amostra. A partir do sinal do fotodetector, I , da espessura da amostra, d , e da intensidade da luz que incide diretamente na amostra, I_0 , e do comprimento de onda, λ , determina-se a magnitude da birrefringência produzida.

A fórmula utilizada no cálculo da birrefringência é a seguinte:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sqrt{\frac{P}{P_0}} \quad (4.2)$$

e detalhes da dedução dessa fórmula são apresentados no apêndice A.

Figura 4-1: Esquema do arranjo experimental utilizado para produzir e avaliar a birrefringência.

Para ilustrar o comportamento dos sinais apresentamos na Figura 4-2 uma curva típica obtida do sinal da birrefringência em função do tempo. No ponto A o laser de escrita (532 nm) começa a incidir sobre a amostra e a o sinal da birrefringência cresce até o momento em que o laser de escrita é desligado, ponto B. A partir desse ponto o sinal vai decrescendo de forma aproximadamente exponencial. No ponto C, luz circularmente polarizada é incidida na amostra provocando o desaparecimento do sinal, isto é, o completo apagamento da birrefringência.

Figura 4-2: Curva típica obtida do sinal da birrefringência em função do tempo.

Como veremos nos resultados experimentais o principal parâmetro que será variado nas medidas foi a intensidade da luz de escrita. A medida da intensidade foi feita calibrando o fotodetector usando um feixe de luz de intensidade conhecida. Usou-se o medidor de intensidade portátil da 3A-P-SH da OPHIR OPTRONICS.

4.4 Método de produção das grades de relevo

Para que ocorra a formação da grade de relevo o material deve conter o grupo azo-benzênico. O método utilizado para a produção de um relevo é relativamente simples. Incide-se sobre a amostra a luz do laser, de comprimento de onda, polarização e distribuição radial de intensidade convenientes. Quando se deseja obter relevos em formas de grades é necessário iluminar a amostra com franjas luminosas paralelas que podem ser produzidas por interferência de dois feixes luminosos. Um arranjo

experimental para a formação de franjas é o espelho de Lloyd, com é ilustrado na Figura 4-3. Ele consiste na divisão de um feixe de luz em dois utilizando-se de um espelho. Os feixes de luz que percorrem caminhos ópticos diferentes são levados a interferir sobre a superfície da amostra. As diferenças de caminho entre as ondas luminosas produzem defasagens que provocam as interferências construtivas e destrutivas sobre a superfície do material.

Figura 4-3: Arranjo de Lloyd para produção de franjas de interferência.

A Figura 4-4 esquematiza o aparato experimental que foi usado para produzir as grades e avaliar sua formação. Nele se mostra o espelho de Lloyd, o rombo de Fresnel, o filtro espacial, a amostra e o laser de escrita de argônio INNOVA 70 da COHERENT.

Figura 4-4 Esquema da produção de grades de relevo e monitoramento da difração da grade.

O rombo de Fresnel é um dispositivo que permite facilmente modificar a direção de polarização da luz. O funcionamento desse dispositivo é baseado em reflexões internas que ocorrem em no interior de um arranjo vítreo de formato conveniente. Após a luz sair do rombo de Fresnel ela incide em um conjunto formado por duas lentes e um pequeno orifício arranjados de tal maneira a expandir e uniformizar o feixe de luz. Esse conjunto é conhecido como filtro espacial. O orifício tem a função de limitar o feixe de luz, permitindo que apenas a parte central do feixe atravesse o dispositivo, obtendo-se assim um feixe mais homogêneo.

Com a finalidade de monitorar a formação da grade de relevo, é utilizado um laser vermelho de hélio-neônio (632,8 nm). A luz que incide na amostra atravessa-a e a

medida que a grade se forma o feixe de luz é difratado e a intensidade da difração de primeira ordem é medida com um fotodetector.

4.5 Microscopia de força atômica

Existe um grande número de técnicas analíticas que podem ser utilizadas na caracterização de superfícies. Para alta resolução, duas técnicas são comumente utilizadas, são elas a microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Estas técnicas resolvem as estruturas das superfícies com precisão até para dimensões menores que um de nanômetro. O primeiro SEM foi construído em 1938 por Von Ardenne rastreando o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de transmissão. A técnica de AFM foi precedida do desenvolvimento do microscópio de varredura por tunelamento (STM) em 1981 pela IBM. Ainda que o STM forneça resolução de subangstron em três dimensões, é limitado a amostras condutoras e semicondutoras. Em 1986 foi desenvolvido o microscópio de força atômica, que permite a análise de amostras condutoras e não condutoras⁵⁵.

A técnica de AFM fornece uma imagem topográfica tridimensional da superfície com resolução de nanômetros para dimensões laterais e subangstron para dimensões verticais. O desenho esquemático do equipamento é apresentado na Figura 4-5. O mecanismo consiste de varrer a amostra com um cantilever flexível cuja ponta aguda é constituída de silício ou nitrito de silício. Essa ponta de silício possui dimensões típicas entre 2 nm e 20 nm. O movimento de varredura da ponta é conduzido sobre a amostra e a interação entre elas é monitorada pela reflexão de um feixe laser. Pela medida das

diferenças de voltagem registradas por um fotodetector, variações nas deflexões e amplitudes de oscilação do cantilever são determinadas.

No nosso trabalho utilizamos o microscópio AFM para determinar o relevo superficial formado no filmes poliméricos. O microscópio utilizado foi o NANOSCOPE IIIA da DIGITAL INSTRUMENTS.

Figura 4-5: Desenho esquemático do microscópio de força atômica.

4.6 Medida de espessura de filmes (perfilometria)

Para a medida das espessuras dos filmes poliméricos utilizou-se a técnica chamada perfilometria. Além da medida de espessuras essa técnica permite também que a topografia do material seja analisada. A essência do método consiste em uma ponta que desliza levemente sobre a superfície do material de forma análoga ao microscópio

AFM. O movimento vertical dessa ponta, que geralmente é muito pequeno, é convertido em sinal elétrico que é amplificado por circuitos eletrônicos. Desse modo, utilizando o valor da espessura é possível realizar a calibração do equipamento para medidas de espessuras⁵⁶.

Em geral a amostra se encontra sobre um substrato. Para medir a espessura do filme deve-se realizar um pequeno corte na amostra e fazer com que o sensor do equipamento passe com velocidade constante através desse corte. A Figura 4-6 representa a amostra sendo movimentada para a esquerda enquanto o sensor capta informações sobre o relevo.

Figura 4-6: Esquema do método perfilométrico para medidas de espessuras.

4.7 Método de gravação de imagens de birrefringência no filme polimérico

A título de ilustração e com a finalidade de testar o material para armazenamento óptico, foram realizadas gravações de imagens nos filmes poliméricos. O procedimento consiste em converter, através de um programa de computador a imagem em pontos coordenados. Um esquema do aparato está mostrado na Figura 4-7. O software é capaz de controlar motores acoplados a espelhos que se movimentam simultaneamente de modo a focalizar o feixe laser na superfície do filme e reproduzir a figura desejada. O programa permite também controlar a velocidade de varredura do feixe sobre filme. O programa de computador e o aparato foram desenvolvidos por pesquisadores do Grupo de Óptica.

Figura 4-7: Esquema do processo de gravação de uma imagem no filme polimérico. 1: laser de escrita (532 nm), 2: feixe laser, 3 e 4: espelhos móveis controlados pelo computador e 5: filme polimérico

A imagem gravada dessa forma é invisível quando vista sob luz normal pois não é possível diferenciar as regiões onde a birrefringência foi induzida. A visualização da

imagem somente é possível através do auxílio de dois polarizadores, convenientemente orientados, que são colocados dos dois lados do filme. A Figura 4-8 ilustra uma imagem sendo observada através dos polarizadores.

Figura 4-8: Observação de uma imagem de birrefringência utilizando-se de dois polarizadores ópticos.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e discussões sobre as atividades experimentais realizadas. No tema de armazenamento óptico, os experimentos tiveram como objetivo avaliar a estabilidade e o nível de armazenamento óptico em filmes preparados por derramamento de solução do polímero MDI-DR19, visando sua aplicação como meio de armazenamento de informação. Foi dada atenção particular no estudo do efeito da potência do laser de escrita na birrefringência induzida.

No tema de formação de grade de relevo, o trabalho teve como objetivo estudar a sua produção e posteriormente sua caracterização utilizando as técnicas de microscopia de força atômica para avaliação do relevo da superfície e medidas da difração de luz produzida pela grade.

5.1 Espectroscopia de absorção (Ultravioleta-Visível)

Para determinar o comprimento de onda da luz que deve ser usado para a indução da birrefringência na amostra é imprescindível conhecer a região na qual o polímero MDI-DR19 absorve a luz. A Figura 5-1 mostra que o filme ou a solução do MDI-DR19 dissolvido em NMP absorvem em torno do comprimento de onda de 480 nm, que é o comportamento típico dos grupos azobenzênicos. O espectro mostra que o pico de absorção para o MDI-DR19 em solução está ligeiramente deslocado em relação ao obtido com o polímero em forma de filme. Isso é devido aos diferentes tipos de interações que os cromóforos estão submetidos nessas formas de agregação. Convém mencionar que essa banda de absorção é devida as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, que os elétrons dos cromóforos são submetidos ao serem iluminados⁵⁷.

Figura 5-1: Espectro de absorção do filme e do polímero MDI-DR19 em solução (unidade arbitrária).

O espectro mostra também que a luz é fortemente absorvida num comprimento de onda perto de 480 nm. Por esta razão optou-se em utilizar o laser que emite em 532 nm para a indução da birrefringência. Para a monitoração, ao contrário, a luz deve ser pouco absorvida para não interferir no processo de escrita. Nesse caso usa-se geralmente um laser de hélio-neônio, que produz luz num comprimento de onda de 632,8 nm.

5.2 Resultados experimentais de birrefringência.

5.2.1 Medidas experimentais.

Para a aplicação almejada, isto é, para a produção de um dispositivo de armazenamento óptico, é muito importante determinar qual deve ser a potência da luz de excitação mais conveniente para gravar as informações, razão pela qual realizaram-se esses tipos de medidas. Ilustramos na Figura 5-2 curvas de crescimento e decaimento do sinais de birrefringência para diferentes potenciais da luz.

Figura 5-2: Crescimento e queda do sinal de birrefringência para diferentes valores da potência da luz.

Essas medidas mostram que a velocidade de subida e decaimento e a amplitude da birrefringência induzida na amostra dependem da potência da luz de escrita. Nota-se também que a dependência com a potência do laser não é linear e tende a uma saturação. A birrefringência induzida na amostra não pode ser aumentada continuamente com a intensidade da luz de escrita. Além disto, pode-se ver das curvas que após o laser de excitação ter sido desligado o sinal tende a um valor residual, isto é, uma parte da birrefringência é mantida. O valor residual determina, portanto, a intensidade com a qual uma informação pode ser gravada e posteriormente mantida no filme.

5.2.2 Estudo da birrefringência máxima em função da potência

O objetivo dessa seção é mostrar mais profundamente a dependência da amplitude da birrefringência em função da potência do laser de escrita. Como se observa

na equação 5.1, para o cálculo da birrefringência é necessário o valor da transmitância, $T = P / P_0$, e o comprimento de onda do laser de leitura e a espessura d da amostra

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \sqrt{T} \quad (5.1)$$

Nas nossas medidas as espessuras das amostras foram obtidas por Perfilometria e para as amostras que utilizamos as espessuras foram muito próximas de $3 \mu\text{m}$.

Na Figura 5-3 são mostradas as curvas de birrefringência determinadas a partir dos sinais da Figura 5-2 para diferentes potências do laser de escrita.

Figura 5-3: Curvas de subida e queda da birrefringência em função da potência da luz de escrita (obtidas da Figura 5.2).

A Figura 5-4 mostra a dependência da amplitude da birrefringência, medida no instante de 500 segundos, para diferentes potências do laser de escrita. Nota-se, pelo

gráfico, que o valor da birrefringência para valores pequenos cresce rapidamente com a potência da luz e tende a atingir um valor de saturação.

Figura 5-4: Birrefringência no instante de 500 segundos em função da potência do laser de escrita.

Com o objetivo de se obter um valor numérico para determinar a saturação da birrefringência em função da potência, na figura a curva traçada é o ajuste dos resultados usando uma equação típica que descreve uma curva que tende a saturação. No nosso caso usamos uma equação que tem a seguinte forma:

$$\Delta n_{500s} = A \left[\frac{1}{1 + \frac{B}{P}} \right] \quad 5.2$$

Nessa equação A é o valor da birrefringência na saturação, B é uma constante que tem unidade de potência e P é a potência. É importante notar que quando a magnitude da potência for igual a B o valor da birrefringência para essa potência é a

metade do valor de saturação. O ajuste dos resultados experimentais fornece na equação os valores de A e B, ou seja, a equação 5.2 é reescrita como:

$$\Delta n_{500s} = 0,031 \left[\frac{1}{1 + \frac{0,64}{P}} \right] \quad 5.3$$

Nota-se então que para a potência de 0,64 mW pode-se atingir metade do valor de saturação da birrefringência no filme de MDI-DR19.

5.2.3 Estudo da taxa de crescimento da birrefringência

Freqüentemente se ajustam as curvas experimentais do sinal da birrefringência ou a própria birrefringência induzida com funções exponenciais, podendo-se assim determinar e se associar tempos característicos para as dinâmicas dos processos de formação e queda do sinal.

Como foi descrito no segundo capítulo, em geral se associa o crescimento e queda da birrefringência com dois processos básicos. Um processo rápido, que é atribuído ao fenômeno da foto-isomerização, e um processo lento que é atribuído ao movimento das cadeias poliméricas^{58,59} A equação que se ajusta aos dados experimentais é a soma de duas funções exponenciais, escritas das seguintes formas:

$$\Delta n = A_1 [1 - \exp(-t / \tau_1)] + A_2 [1 - \exp(-t / \tau_2)] \quad 5.4$$

para o crescimento da birrefringência e

$$\Delta n = A_1 \exp[-(t - t_0) / \tau_1] + A_2 \exp[-(t - t_0) / \tau_2] + A_0 \quad 5.5$$

e para o decaimento da birrefringência. Nessas equações A_1 e A_2 são as amplitudes de cada função exponencial, A_0 é o valor residual da birrefringência, t_0 é o instante onde o

laser de excitação é desligado, τ_1 e τ_2 são os correspondentes tempos característicos (por simplicidade usamos a mesma notação mas eles tem valores diferentes para a subida e para o decaimento).

Na Figura 5-5 são mostrados os ajustes obtidos para a dinâmica de crescimento da birrefringência para as diferentes potências da luz de excitação.

Figura 5-5: Ajuste dos resultados de crescimento da birrefringência com a equação biexponencial.

Na Figura 5-6 é mostrada a dependência do tempo característico rápido para o crescimento, τ_1 , determinado pelos ajustes das curvas experimentais. Observa-se que a constante de tempo diminui com a potência da luz, que é esperado já que esse parâmetro é ligado com o processo rápido associado a taxa de foto-isomerização.

Figura 5-6: Constante de tempo rápida de escrita, τ_1 , em função da potência, durante a formação da birrefringência.

Segundo a Figura 5-6 temos que quanto maior a potência do laser, menor é o tempo para que a birrefringência seja induzida. A partir da potência do laser de aproximadamente 8 mW o tempo característico diminui muito pouco quando a potência é aumentada. Esse fato experimental é muito importante para a gravação de uma informação na forma de birrefringência, pois permite estimar o tempo que o laser de escrita deve permanecer no local onde se quer gravar a informação. Se o feixe laser grava a informação varrendo o filme, pode-se então estimar a velocidade de varredura de tal forma a irradiar por tempo insuficiente cada região da amostra.

Na

Figura 5-7 é apresentado o comportamento do tempo característico do crescimento lento, τ_2 , em função da potência da luz de escrita. Nota-se que os valores

dos tempos são uma ordem de grandeza maior que os tempos característicos obtidos para o processo rápido e que a variação porcentual é muito menor que ao obtido para τ_1 . Esses resultados são coerentes com o processo lento de crescimento da birrefringência e estão relacionados a rigidez das cadeias do material polimérico.

Figura 5-7: Constante de tempo lenta, τ_2 , para o crescimento da birrefringência.

A Figura 5-8 e a Figura 5-9 apresentam as amplitudes dos parâmetros A_1 e A_2 obtidos nos ajustes dos dados experimentais na formação da birrefringência usando-se a equação bi-exponencial.

Figura 5-8: Amplitude correspondente a exponencial associada ao processo rápido no crescimento da birrefringência.

Figura 5-9 Amplitude correspondente a exponencial associada ao processo lento no crescimento da birrefringência.

Observa-se que a amplitude A_1 atribuída ao processo rápido, cresce com a potência e atinge um valor de saturação enquanto que a amplitude atribuída ao processo lento, A_2 , mantém-se aproximadamente constante com a potência apresentando metade da magnitude da amplitude A_1 . Resultados análogos foram obtidos por D. Hore, A. Natansohn e P. Rochon⁶⁰ em outro polímero azo-benzênico. Esses resultados estão de acordo com a hipótese que associa o processo rápido a fotoisomerização e o processo lento à rigidez do material polimérico.

Os resultados apresentados são importantes para avaliar a potência e o tempo que devem ser usados para otimizar o processo de gravação da birrefringência nos filmes de MDI-DR19. Se o objetivo for gravar a informação no menor tempo possível teremos de nos basear na parte rápida do processo de crescimento uma vez que o processo lento tem constantes de tempo com uma ordem de grandeza maior que as correspondentes ao processo rápido. A Figura 5-6 mostra que para a potência acima de 8 mW a constante de tempo rápida é da ordem de 20 segundos (a lenta é da ordem de 200 segundos) enquanto que a Figura 5-8 mostra que acima dessa potência a amplitude correspondente ao processo rápido já praticamente atingiu também a amplitude máxima. Por exemplo, se o tempo de escrita da ordem de 40 segundos teremos uma amplitude de birrefringência induzida da ordem de 85% do valor máximo que é associado com a parte rápida (amplitude obtida calculando-se o valor da amplitude para o tempo de duas vezes a constante de tempo). Da Figura 5-8, para a potência usada de 8 mW, teria-se induzido uma birrefringência no valor de 1.7×10^{-2} . Este valor seria aproximadamente metade do valor máximo que se poderia obter em 500 segundos de excitação, da ordem de 3×10^{-2} .

5.2.4 Estudo da taxa de decaimento da birrefringência devido a relaxação

A queda da birrefringência, que ocorre após o laser de excitação ser desligado, como já explicado, deve-se às reorientações dos cromóforos. Com a finalidade de estudar essa etapa do processo, realizou-se o ajuste dos dados experimentais da birrefringência usando a equação 5.5, para obter os parâmetros, τ_1 , τ_2 , A_0 , A_1 e A_2 . Os ajustes obtidos são mostrados na Figura 5-10.

Figura 5-10 Ajuste das curvas experimentais da queda da birrefringência usando-se a função com duas exponenciais.

Dos ajustes realizados determinaram-se as constantes de tempo característicos dos processos, como é mostrado na Figura 5-11 e Figura 5-12.

Figura 5-11: Tempo característico rápido, τ_1 , para o decaimento da birrefringência.

Figura 5-12: Tempo característico lento, τ_2 , para o decaimento da birrefringência.

Observa-se nessas figuras que o tempo característico lento para o decaimento é também aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o tempo característico

rápido. Os resultados da Figura 5-11 mostram que o tempo característico rápido de queda da birrefringência cresce com a potência enquanto que o tempo característico de queda lento, Figura 5-12, não depende muito da potência da luz. Lembramos que na subida os tempos característicos decresciam com a potência. A independência dos tempos com a potência da luz, mostrada na Figura 5-12, era de se esperar pois a luz de excitação está desligada durante o processo de decaimento. Esses resultados sugerem que a rigidez das cadeias, que se opõe ao processo de relaxação é o fator principal para que a birrefringência induzida no material não seja rapidamente perdida e, portanto, se mantenha por longos períodos⁶¹.

Os gráficos da Figura 5-13 e da Figura 5-14 apresentam as amplitudes para as duas exponenciais usadas para o ajuste das curvas de queda da birrefringência, equação 5.5.

Figura 5-13: Amplitude da exponencial correspondente ao decaimento rápido da birrefringência.

Figura 5-14: Amplitude da exponencial correspondente ao decaimento lento da birrefringência.

Observa-se dos gráficos que a amplitude da exponencial rápida é praticamente independente da potência enquanto que a amplitude da exponencial lenta cresce um pouco com a potência. Nota-se também das duas figuras que as amplitudes das exponenciais possuem mesma ordem de grandeza.

Uma outra grandeza importante é a birrefringência remanescente após um longo período de tempo. Na equação 5.5 as exponenciais tendem a zero e a birrefringência tende para o valor do parâmetro A_0 . A tabela abaixo mostra os valores iniciais da birrefringência na queda e os valores de A_0 obtidos no ajuste. A terceira coluna apresenta o valor em termos percentuais da birrefringência residual.

Potência (mW)	Birrefringência inicial	A_0	Birrefringência Remanescente (%)
0,7	0,015	0,013	87
2,0	0,022	0,019	86
4,5	0,026	0,023	89
7,0	0,027	0,021	81
11,0	0,027	0,022	81
14,5	0,027	0,023	85

Os valores de A_0 , em torno de 85%, indicam que o material tem grande capacidade de armazenamento óptico de birrefringência. Esses resultados serão mais bem discutidos na próxima secção.

5.3 Estudo da fração residual

A fração residual da birrefringência é uma medida da magnitude da birrefringência que permanece após um longo intervalo de tempo. Essa análise é muito importante, pois permite a estimativa do nível de informação que pode ser armazenado no material. A fração residual para um dado instante é calculada dividindo-se o valor da remanescente da birrefringência nesse instante pelo valor máximo da birrefringência induzida no material. Os valores medidos da fração residual para um tempo de 200 segundos após o desligamento do laser de escrita estão mostrados na Figura 5-15. Esses valores mostram não depender da potência da luz de excitação do laser utilizado para a produção da birrefringência. Nessa mesma figura são mostrados também os valores de

A_0 obtidos dos ajustes com as funções exponenciais. Observa-se uma razoável concordância entre esses valores.

Figura 5-15: Fração residual da birrefringência em função da potência: a) quadrados representam os resultados determinados após 200 segundos do desligamento do laser de escrita; b) círculos representam os valores de A_0 determinados na seção anterior.

Uma informação muito importante é saber experimentalmente qual a fração residual da birrefringência que pode ser observada após um longo período de tempo, isto é, para muitas horas de decaimento. Essa informação permite avaliar se a birrefringência permanece em níveis necessários para uma aplicação. Com essa finalidade, realizou-se a monitoração do sinal de birrefringência de uma amostra durante muitas horas. O resultado desse experimento está apresentado na Figura 5-16.

Figura 5-16: Decaimento da birrefringência residual em função do tempo.

Os resultados indicam que o sinal de birrefringência do filme diminui significativamente nas primeiras horas e depois tende a um valor constante. Outro fator importante é o nível do sinal residual que nos nossos filmes permanece em torno de 65% do valor de saturação da birrefringência induzida na amostra de MDI-DR19. Vê-se que o valor obtido é menor que os obtidos em 200 segundos e os previstos pelo valor de A_0 obtidos dos ajustes experimentais. Lembramos que o valor de A_0 foi determinado pelo ajuste dos dados experimentais obtidos no intervalo de tempo de 200 segundos, o que pode explicar a discrepância do valor de A_0 e o valor residual medido experimentalmente de 65% (Figura 5-16).

Os resultados obtidos aqui para o MDI-DR19 são coerentes com experimentos realizados por outros grupos de pesquisa onde já se conseguiu 88% de fração residual para a birrefringência de polímeros derivados de poliéster e azobenzenos⁶².

Uma observação importante que foi notada nesse trabalho é sobre o laser de leitura, que deve incidir sobre a amostra apenas nos instantes da realização das medidas. Essa precaução deve ser tomada para evitar que o mesmo provoque a queda do sinal ao ser absorvido pela amostra. Apesar de seu comprimento de onda estar distante da região de máxima absorção do material.

5.4 Análise de Fadiga

Outro teste importante para avaliar o desempenho do MDI-DR19 como meio de armazenamento óptico de informação é o de submeter o material a diversos ciclos de escrita e apagamento de birrefringência. Esses processos repetitivos podem fazer crescer a população dos grupos orientados perpendicularmente a superfície do filme. Os grupos que se orientam nessa direção apresentam baixa probabilidade de serem novamente foto-isomerizados e permanecem, assim, nessa posição. No processo de escrita foi utilizada uma potência de luz próxima do valor de saturação e o apagamento é realizado utilizando-se luz laser circularmente polarizada de mesma potência. A luz circularmente polarizada induz orientação aleatória aos grupos azobenzênicos do material. A Figura 5-17 apresenta o resultado do teste para um conjunto de alguns ciclos de escrita e apagamento.

Figura 5-17: Ciclos de escrita e apagamento de birrefringência.

Esses resultados mostram que a luz circularmente polarizada produz a completa destruição da birrefringência no material pois os níveis de sinal, após um certo tempo de incidência da luz circularmente polarizada, são aproximadamente nulos. Observa-se também que os níveis máximos da birrefringência são constantes após cada ciclo. Esses resultados mostram que a capacidade de armazenar as informações não é perdida nos processos de escrita e apagamento para poucos ciclos. Para se obter um resultado mais conclusivo seria necessário realizar um número maior de ciclos de escrita e apagamento, o que não foi feito neste trabalho.

Natansohn e outros realizaram essa análise para diversos azo-polímeros e obtiveram resultados semelhantes aos nossos^{63,64}. Nesses trabalhos são apresentados alguns ciclos de escrita e apagamento (sete ciclos) realizados num intervalo de tempo de aproximadamente dois minutos. No mesmo trabalho é mostrado que filmes expostos a

luz laser por 72 horas perdem a propriedade de formar birrefringência fotoinduzida. A análise das amostras revelou que sua estrutura azo-benzênica foi destruída.

5.5 Gravação de imagem no filme polimérico

Com já enfatizamos, a birrefringência foto induzida pode ser utilizada para gravar informações. Os filmes de MDI-DR19 possuem características adequadas para este fim, isto é, valor da birrefringência residual foi da ordem de 65% do valor inicial que foi induzido e a constante de tempo para gravação não muito elevado. Neste trabalho procurou-se verificar a viabilidade de se gravar uma imagem de birrefringência no filme. Como já foi mencionado, uma das possíveis aplicações seria usar essas imagens para gravar de forma segura informações de segurança, por exemplo, em cartões de crédito.

A título de ilustração foi realizada a gravação de uma imagem de birrefringência em um dos nossos filmes do polímero MDI-DR19, conforme procedimento descrito na seção 4.7.

A Figura 5-18 mostra, à esquerda, o filme quando observado pela olho descoberto e, à direita, quando observado utilizando-se dois polarizadores convenientemente orientados. Verificamos nesse experimento que uma boa nitidez pode ser alcançada.

Figura 5-18: O filme da esquerda é observado com o olho descoberto e o da direita está sendo observado através de dois polarizadores.

5.6 Resultados sobre as grades de relevo

5.6.1 Sobre a topografia das grades

Neste trabalho foram produzidas grades de relevo conforme o procedimento na seção IV.3 do capítulo anterior. As grades foram produzidas utilizando-se duas polarizações em relação ao espelho de Lloyd. A Figura 5-19 e a Figura 5-21 apresentam as imagens de grades obtidas por microscopia de força atômica. Uma grade (grade P) foi construída utilizando luz polarizada no plano de incidência (polarização P), e outra grade (grade S) foi construída pela utilização de luz polarizada perpendicularmente ao plano de incidência (polarização S). A intensidade da luz

incidente utilizada na confecção das grades foi de aproximadamente 150 mW/cm^2 . Observa-se nas figuras (que estão apresentadas na mesma escala) que as grades apresentam alta uniformidade e regularidade e que o relevo da grade P é muito mais acentuado que o relevo da grade S. Essa observação é muito mais evidente na Figura 5-20 e na Figura 5-22, onde são apresentados os perfis das grades. Observa-se claramente a uniformidade espacial das grades que possuem períodos da ordem de $1,2 \mu\text{m}$. Para a grade P, observa-se uma amplitude de 255 nm , ao passo que para a grade S, a amplitude observada é de 28 nm . Esses resultados estão de acordo com a literatura, onde se pode verificar que grades de relevo escritas em filmes do tipo “casting” possuem amplitudes de até $1 \mu\text{m}$.

Verificou-se também que os valores de amplitudes para as grades produzidas, com diferentes polarizações do laser estão de acordo com modelos teóricos propostos na literatura^{65 66}. De maneira geral, estes modelos prevêem que grades de relevo são eficientemente escritas usando-se polarização P e que praticamente nenhum relevo ocorre quando são utilizados feixes laser com polarização S.

Figura 5-19 Imagem AFM da grade P

Figura 5-20: Perfil da grade P.

Figura 5-21: Imagem AFM da grade S.

Figura 5-22: Perfil da grade S.

5.6.2 Sobre as taxas de formação das grades

Algumas informações sobre o processo de formação das grades podem ser obtidas através da monitoração da luz que é difratada pelas grades durante seu processo de formação. A Figura 5-23 apresenta a eficiência de difração (do espalhamento de primeira ordem) durante a formação de uma grade produzida com luz com polarização P. Essa eficiência de difração dá a porcentagem de luz que é difratada em relação à luz que atinge a grade.

Observa-se na figura que em 1000 segundos, cerca de 70% do valor final já foi atingido.

Figura 5-23: Eficiência de difração durante a formação da grade P.

A Figura 5-24 mostra o resultado do mesmo tipo de experimento executado utilizando-se luz com polarização S. A característica mais importante dessa medida é a baixa eficiência de difração que essa grade apresenta em relação à grade P. Isso

comprova experimentalmente a forte relação entre a altura dos relevos impressos nas grades e a sua eficiência de difração. Outra conclusão que se pode obter das figuras é que a grade S forma-se muito mais rapidamente que a grade P. A análise do início de formação das grades mostra que após 60 segundos 60% da grade S já se formou enquanto que no mesmo intervalo de tempo apenas 20% do valor final da grade P foi alcançado. Esses resultados podem ser interpretados admitindo que o efeito de difração na grade S é fortemente influenciado pela foto orientação dos grupos azo no volume do filme. Essa foto orientação ocorre apenas nas regiões iluminadas produzindo um padrão de birrefringência (grade de birrefringência) que contribui para a difração. Isso explicaria a rapidez da eficiência de difração obtida com a grade S já que o processo de foto-orientação, como estudado em 5.2.3, é rápido e está em boa concordância com esses resultados. Na grade P, a difração origina-se principalmente das grades de relevo, cujo tempo de formação é bem maior.

Figura 5-24: Potência da luz difratada durante a formação da grade S.

Além da birrefringência outros fatores podem estar envolvidos nos processo de formação das grades. Por exemplo, efeitos térmicos e degradativos. Suspeitamos que esses efeitos devem ser pequenos devido à baixa potência da luz utilizada (150 mW/cm^2). Esses efeitos não foram avaliados no presente trabalho.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Conclui-se desse trabalho de mestrado que o polímero derivado do metileno-isocianato e de azocorante (DR19-MDI) se pode produzir filmes adequados para aplicações de armazenamento óptico e formação de grades de relevo. Os filmes permitem um elevado nível de armazenamento óptico residual e também grades de relevo de boa qualidade.

Para descrever a dinâmica de formação e queda da birrefringência foi usada a equação bi-exponencial que mostrou se ajustar aos resultados experimentais fortalecendo assim hipótese da existência de dois processos básicos. O processo rápido é devido a taxa de foto-isomerização e o processo lento devido ao movimento das cadeias poliméricas⁶⁷, fortemente relacionada com a temperatura de transição vítrea do material. O MDI-DR19 apresenta uma temperatura vítrea da ordem de 145 °C, o que permite que

a birrefringência induzida se mantenha por longos períodos de tempo. Esse fator é fundamental para a utilização do mesmo em um dispositivo de armazenamento óptico.

Os resultados de ciclos de escrita e apagamento dos sinais nas amostras de MDI-DR19 sugerem que a capacidade de armazenamento do material não é perdida ao apagar a birrefringência com luz circular, pelo menos para poucos ciclos de escrita e apagamento, como foi testado nesse trabalho. Testes com um número maior de ciclos deverão ser realizados para revelar quantos ciclos de escrita e apagamento o material suporta. Entretanto, experiências realizadas por outros grupos de pesquisa mostram que o polímero se degrada quando exposto muito tempo a luz^{68,69}.

Ilustramos no trabalho que o MDI-DR19 pode ser usado com sucesso na impressão de uma imagem de birrefringência no filme. Essa imagem é invisível ao olho descoberto mas aparece com grande nitidez quando observada com o auxílio de dois polarizadores convenientemente orientados.

Experimentos futuros devem ser realizados no intuito de estudar o comportamento da birrefringência que pode ser induzida no material em função do comprimento de onda da luz. Esse tipo de experimento pode indicar o comprimento de onda ideal para otimizar o processo de gravação e armazenamento óptico. Estudos posteriores também devem avaliar a influencia da espessura do filme e das concentrações dos cromóforos na qualidade das imagens gravadas.

Constatou-se que o polímero MDI-DR19 é também adequado à produção de grades de relevo de boa qualidade e uniformidade. Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados na literatura para filmes preparados por derramamento e também

concordam com os modelos teóricos que descrevem o mecanismo de formação dos relevos em azo-polímeros.

Referências.

-
- 1 Delaire, J., Natani, K., Chemical Reviews v.100, p.1817-1845, 2000
 - 2 Natanshon A.L.; Rochon, L.; Xie, S. US patent 5,173,381, 1992.
 - 3 Herman, F. M., et al., “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”; v.2, pg.158-175, John Wiley&Sons, New York, 1985.
 - 4 Rau, H., “*Photocromism, Molecules and Systems*”, Chapter 4, Elsevier, Amsterdã, 1990.
 - 5 Dos Santos Jr, D. S.; Mendonça, C. R.; Dhanabalan, A.; Balogh, D. T.; Zilio, S. C.; Oliveira Jr, O. N.; Giacometti, J. A. Synthetic Metals, v. 121, n. 1-3, p. 1479-1480, 2001.
 - 6 Dhanabalan, A.; Mendonça, C.R.; Balogh, D.T; Misoguti, L., Constantino, C.J.L.; Giacometti, J. A.; Zilio, S.C, Oliveira Jr., O.N., Macromolecules, v.32, p.5277-5284, 1999.
 - 7 Mendonça C.R.; Costa, M.M.; Giacometti J.A.; Nunes F.D.; Zilio, S.C. Electronics Letters v.34, n.1, p. 116-117, 1998.

-
- 8 Zucolotto, V.; Mendonça, C. R.; Dos Santos Jr., D. S.; Balogh, D. T.; Zilio, S. C.; Oliveira Jr, O. N. *Polymer*, v. 43, n. 7, p. 4645-4650, 2002.
- 9 Zollinger, H., “Color Chemistry” VCH, New York, 1991
- 10 H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, J.F. Rabek, CRC Press: Boca Raton, 1990, vol. II.
- 11 N. Bohm, A. Materny, W. Kiefer, H. Steins, M. M. Muller, G. Schottner, *Macromolecules*, **29**, 2599-2604, (1996).
- 12 Z. Sekkat, J. Wood, W. Koll, *J. Phys. Chem.*, **99** (47), 17226, (1995).
- 13 M. Dumont, A. El Osman, *Chemical Physics*, **245**, 437-462, (1999)
- 14 T.G. Pedersen, P. M. Johansen, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15**(3), 1120 (1998).
- 15 ALDRICH, “Catalog handbook of fine chemical”, p.706, 1998-1999.
- 16 ACROS ORGANICS, “Catalog of fine chemicals”, Fisher Scientific, p. 703, 1995-1996.
- 17 B. Hilczer and J. Malecki, “Electrets, Studies in Electrical and Electronic Engineering”, Elsevier Science Publishing, cap. 2, 1986
- 18 N.G. McCrum, B.E. Read and G. Williams, “*Anelastic and Dielectric Relaxation in polymeric Solids*”, Wiley, London, 1967
- 19 R.D. Dureiko, D.E. Schuele and K.D. Singer, *J. Opt. Soc. Am. B* **15**(1), 338-350 (1998)
- 20 Natansohn, A.; Rochon, P. ; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules*, 1992, 25, 2268.
- 21 M. S. Ho, A. Natansohn, and P. Rochon, *Can. J. Chem.*, 73, 1773 (1995).

- 22 Ho, M. S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* 1995, 28, 6124. See also:
Barret, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Mater.*, 1995, 7, 899.
- 23 H.L. Hampsch, G.K. J. Wong and J.M. Torkelson, *Macromolecules* **23**, 2646, (1990)
- 24 Kumar, J., Li, L., Jiang, X. L., Kim, D. Y., Lee, T. S., and Tripathy, S. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, pp. 2096–2098.
- 25 Fukuda, T., Sumaru, K., Yamanaka, T., and Matsuda, H. Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: Analysis based on the fluid mechanics. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 2000, 345, pp. 263–268.
- 26 Artigo do Chu
- 27 ZOLLINGER, H., “*Color Chemistry*”, VCH, New York, 1991.
- 28 VOGEL, A. I., “*Química Orgânica*”, EDUSP, 1971.
- 29 Oertel, G., Abele, L., “*Polyurethane Handbook*”, Verlag, 1985.
- 30 Saunders, J.H., “*Polyurethanes Chemistry and technology*”, Interscience, 1967.
- 31 Solomons, T.W.G., “*Organic Chemistry*”, John Wiley, Toronto, 1992.
- 32 Dos Santos, D.S. Jr., “título”, São Carlos, Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, USP, Ano.
- 33 Oliveira Jr., O.N., Taylor, D.M., *Ciência Hoje*, 12, 19, 1990.
- 34 Chechel, O.V; Nikolaev, E.N., *Russian Chemical Review* 59, 11, 1888-1903, 1990.
- 35 Dos Santos, D.S. Jr., Mendonça, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Cavalli, A., Misoguti, L., Giacometti, J.A. , Zílio, S.C., Oliveira Jr.,

O.N., Chemical Physics Letters, 317, 1-5, 2000.

36 Mendonça, C.R.; Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; Misoguti, L.; Dos

Santos JR., D.S.; Pereira da Silva, M.A.; Giacometti, J.A.; Zílio, S.C.;

Oliveira JR., O.N.; Optically induced birefringence and surface relief

gratings in composite Langmuir-Blodgett (LB) films of

poly(4'-[[2-methacryloyloxy)-ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene]

(HPDR13) and cadmium stearate, Macromolecules, 32, 1493-1499 (1999).

37 Netzer, L and Sagiv, J., **J. Am. Chem. Soc.**, 105, p. 674, 1983.

38 Netzer, L., Iscovici, R. and Sagiv, J., **Thin Solid Films**, 99, p. 235, 1983.

39 Decher G., J. D. Hong and J. Schmitt, **Thin Solid Films**, 210/211, p. 831, 1992.

40 Lvov, Y., Haas H., Decher, G. and Möhwald, H., **J. Phys. Chem.** 97, p. 12835, 1993.

41 Lvov, Y., Decher, G. and Möhwald, H., **Langmuir** 9, p. 481, 1993.

42 Ferreira M., and Rubner, M.F., **Macromolecules** 28, p. 7107, 1995.

43 Fou, M.C. and Rubner, M. F., **Macromolecules** 28, p. 7115, 1995.

44 Fou, A. C., Onitsuka, O., Ferreira, M., Rubner, M. F. and Hsieh, B. R., **J. Appl. Phys.** 79 (10), p. 7501, 1996.

45 Onitsuka, O., Fou, A. C., Ferreira, M., Hsieh, B.R. and Rubner, M. F. **J. Appl. Phys.** 80 (7), p. 4067, 1996.

46 Cheung, J. H., Fou, A. F., Rubner, M.F., **Thin Solid Films** 244, p. 985, 1994.

47 Ariga, K., Lvov, Y. and Kunitake, T., **J. Am. Chem. Soc.** 119, p. 2224, 1997.

48 He, J.A., Samuelson, L., Li, L., Kumar, J. and Tripathy, S.K., **Langmuir** 14, p. 1674, 1998.

-
- 49 Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I. and Kunitake, T., *Thin Solid Films*, 284, p. 797, 1996.
- 50 Onda, M., Lvov, Y., Ariga, K., and Kunitake, T., **Jpn J. Appl. Phys** 2, 36, L1608, 1997.
- 51 Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I. and Kunitake, T., **Langmuir** 12, p. 3038, 1996.
- 52 Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I. and Kunitake, T., **Langmuir** 13: (23), p. 6195, 1997.
- 53 Dos Santos, D.S. Jr., "título", São Carlos, Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, USP, Ano.
- 54 P.W. Atkins, "Physical Chemistry", fourth edition, 1990, Oxford.
- 55 MultiMode Scanning Probe Microscope Instruction Manual Digital Instruments.
- 56 Talystep, operating instructions, Rank Taylor Hobson Limited. England.
- 57 Rau, H. In **Photochromism**; Dürr, H., Ed.; *Elsevier Science Publishers B.V.*: Amsterdam, The Netherlands, 1990; Chapter 4.
- 58 Ho, M. S.; Barret, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Can. J. Chem.* 1995, 73, xxxx
- 59 Ho, M. S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* 1995, 28, 6124.
- 60 D. Hore, Natansohn A., P. Rochon. *Can. J. Chem.* 76: 1648-1653 (1998).
- 61 Procurar...
- 62 X. Meng, A. Natansohn, P. Rochon, *Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics*, Vol.34, 1461-1466 (1996).
- 63 Natansohn, A., Rochon, P., Gosselin, J. and Zie, S., *Macromolecules*, 1992, 25, 2268.
- 64 Meng, X., Natansohn, A., Rochon, P., Elsevier, 1996, 3, 207.

-
- 65 . Kumar, J., Li, L., Jiang, X. L., Kim, D. Y., Lee, T. S., and Tripathy, S. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, pp. 2096–2098
- 66 Fukuda, T., Sumaru, K., Yamanaka, T., and Matsuda, H. Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: Analysis based on the fluid mechanics. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 2000, 345, pp. 263–268.
- 67 Natansohn, A.; Rochon, P. ; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules*, 1992, 25, 2268.
- 68 Natansohn, A ., Rochon, P., Gosselin, J. and Zie, S., *Macromolecules*, 1992, 25, 2268.
- 69 Meng,X., Natansohn, A., Rochon, P., Elsevier, 1996, 3, 207.