UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB) DE AZOPOLÍMEROS COM CONTROLE DO TAMANHO DA CADEIA E POSIÇÃO DOS CROMÓFOROS

Felippe José Pavinatto

Dissertação apresentada ao curso de Ciências e Engenharia de Materiais interunidades da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

USP/IFSC/SBI
8-2-001730

São Carlos
2006

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Pavinatto, Felippe José
FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB) DE AZOPOLÍMEROS COM CONTROLE DO TAMANHO DA CADEIA E POSIÇÃO DOS CROMÓFOROS / Felippe José Pavinatto – São Carlos. 2006

Dissertação (mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 2006.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

1. Azopolímeros. 2. Copolímeros em Bloco. 3. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

I. Título

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Universidade de São Paulo
Ciência e Engenharia de Materiais

Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FELIPPE JOSÉ PAVINATTO**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08/03/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Elisabete Frollini – IQSC / USP

Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli – FFCLRP / USP

USP - Educação para o Brasil

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS ..... **I**

RESUMO ..... **II**

ABSTRACT ..... **III**

APRESENTAÇÃO ..... **IV**

1 - INTRODUÇÃO AOS PRINCIPAIS TÓPICOS DA DISSERTAÇÃO **1**

1.1 - AZOPOLÍMEROS 1
1.2 - COPOLÍMEROS EM BLOCO 5
1.3 - FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB) 8

2 - SÍNTESE DE AZOCORANTE E AZOMONÔMEROS **14**

2.1 - SÍNTESE DO AZOMONÔMERO [4-(N-ETIL-N-2-(METACRILOXIETIL)) AMINO-2'-CLORO-4'-NITROAZOBENZENO] (DR13MA) 14
2.1.1 - Procedimentos experimentais e resultados *14*
2.2 - SÍNTESE DO AZOCORANTE 4-[(2-HIDROXIETIL)ETILAMINO]AZOBENZENO (MAEA) 16
2.2.1 - Procedimentos experimentais e resultados *16*
2.3 - SÍNTESE DO AZOMONÔMERO [4-(N-ETIL-N-2-(METACRILOXIETIL)) AMINOAZOBENZENO] (MAEAMA) 20
2.3.1 - Procedimentos experimentais e resultados *20*
2.4 - CONCLUSÕES 24

3 - SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA POR RADICAIS NITRÓXIDOS (NMRP) **25**

3.1 - INTRODUÇÃO AO MÉTODO NMRP 25
3.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS 29
3.2.1 - Síntese do macroiniciador PS-T *30*
3.2.2 - Síntese do copolímero em bloco PS-b-PMMA *34*
3.2.3 - Síntese do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] *37*
3.2.4 - Síntese do copolímero em bloco PS-b-DR13 em solução *42*
3.3 - CONCLUSÕES 44

4 - SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS VIA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP) **46**

4.1 - INTRODUÇÃO AO MÉTODO ATRP 46
4.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS 49
4.2.1 - Síntese do homopolímero HPDR13 ..... *50*
4.2.2 - Síntese do homopolímero HPMAEA *53*
4.2.3 - Síntese dos macroiniciadores PMMA-Cl *57*
4.2.4 - Síntese do copolímero em bloco PMMA-b-PS *60*
4.2.5 - Síntese do copolímero em bloco PMMA-b-DR13 ..... *62*
4.2.6 - Síntese do copolímero em bloco P[MAEA-b-DR13] *66*
4.3 - CONCLUSÕES 69

5 - FORMAÇÃO DE FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB) **71**

5.1 - INTRODUÇÃO 71
5.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS 72
5.3 - MATERIAIS PRODUZIDOS VIA NMRP 73
5.3.1 - Macroiniciador PS-T *73*
5.3.2 - Copolímero em bloco PS-b-PMMA *75*
5.3.3 - Terpolímero PS-b-[MMA-co-DR13] *77*
5.4 - MATERIAIS PRODUZIDOS VIA ATRP 79
5.4.1 - Homopolímero HPDR13 ..... *79*
5.4.2 - Homopolímero HPMAEA *82*
5.4.3 - Macroiniciador PMMA-Cl *84*
5.4.4 - Copolímero PMMA-b-PS *86*

5.4.5 - Copolímeros PMMA-b-DR13 ..... *86*
5.5 - CONCLUSÕES 88

6 - ARMAZENAMENTO ÓPTICO EM FILMES FINOS 90

6.1 - INTRODUÇÃO 90
6.2 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS 93
6.2.1 - Homopolímero HPMAEA *94*
6.2.2 - Homopolímero HPDR13 ..... *97*
6.2.3 - Terpolímero PS-b-[MMA-co-DR13] *100*
6.2.4 - Copolímeros em bloco PMMA-b-DR13 ..... *101*
6.3 - CONCLUSÕES 104

7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 105

REFERÊNCIAS: 108

APÊNDICE A VI

APÊNDICE B VII

APÊNDICE C IX

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Agradeço primeiramente ao Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr. pela orientação e a Débora T. Balogh pela co-orientação, e também por confiarem a realização do projeto a mim. Juntamente com os dois, ao David Sotero dos Santos Jr. pela enorme amizade e por me formarem um pesquisador.

Aos mais próximos, Cléber R. Mendonça, Alessandro Gandini, Edivaldo Cardoso, Marcos R. Cardoso e Juliana Y. Barletta, pela amizade e também pelo grande auxílio na realização dos experimentos e discussão dos resultados. Ao Thiago, David (novamente) e Luciano por dividir a sala durante a maior parte do mestrado. Ao Corinthians pelas alegrias. Ao toni (Antonio J. Carvalho) meu parceiro, e a todos os outros amigos como Júnior, Ângelo, Higor, Chicão, Silmar, Vicente, Cláudio e Cypriano. Ao pessoal indispensável do apoio: Níbio, Berto, Rosângela, Ademir, Márcia Zambon e Maria. E a todos os outros amigos do grupo de Polímeros Bernhard Gross, Embrapa, UFRN, UNESP de Rio Claro e Presidente Prudente, UEPG, USP Ribeirão Preto e São Paulo, UFPR, UFU, UFPI e UFMT.

Agradeço ao CNPQ e a Fapesp pelo financiamento da pesquisa através das bolsas de mestrado concedidas.

Agradeço em especial a minha irmã Adriana Pavinatto pelo trabalho e amizade, ao meu avô José Silveira e a minhas duas avós Marias (Cibim e Campeão) por serem pessoas tão especiais. A minha namorada Andréa P. Ferrari pelo amor e a Maria Helena pela amizade. Aos meus pais Antonio Tadeu Pavinatto e Maria Benedita Silveira Pavinatto, por terem me educado como um homem e por me mostrarem o caminho de Deus.

Jesus Cristo filho de Deus Pai todo poderoso eu te agradeço, pois o senhor é o meu pastor e minha vida lhe pertence. Dedico esta dissertação e minha vida ao senhor.

Azopolímeros apresentam propriedades de fotoisomerização, úteis para confecção de memórias ópticas, que dependem da arquitetura molecular do azopolímero e do filme formado a partir dele. Neste trabalho foram sintetizados polímeros com arquitetura molecular controlada, usando os azomonômeros [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno] (DR13MA) e [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) aminoazobenzeno] (MAEAMA). Para a síntese de homopolímeros e copolímeros em bloco foram utilizados dois métodos: NMRP – polimerização radicalar mediada por nitróxidos e ATRP – polimerização radicalar por transferência de átomo. Foram produzidos copolímeros dibloco, com um dos blocos contendo azocorantes, pela reação do monômero DR13MA com macroiniciadores poliestireno (PS) no método NMRP, e poli(metacrilato de metila) (PMMA) via ATRP. Homopolímeros de ambos os azomonômeros foram sintetizados por ATRP, e assim como os copolímeros em bloco mostraram cadeias com baixa polidispersividade. Complementando o trabalho de síntese, foram estudadas as propriedades dos materiais na interface ar-água, utilizando filmes de Langmuir, e procedeu-se a transferência dos mesmos para substratos sólidos formando filmes Langmuir-Blodgett (LB). Nos filmes de Langmuir foi observada a conformação e as interações (agregação) das moléculas dos materiais, destacadamente, no caso do homopolímero HPMAEA, foi observado um patamar próximo a 8 mN/m na isoterma de pressão de superfície, indicando haver reorganização do material no filme. Os filmes LB serviram como objeto de estudo das propriedades ópticas dos compostos, e no caso do homopolímero HPDR13 sintetizado via ATRP, pela primeira vez foi possível a realização de medidas em filmes puros do material. Medidas de armazenamento óptico foram realizadas para comprovar a aplicabilidade dos materiais em memórias ópticas. No caso do terpolímero PS-b-[MMA-co-DR13] sintetizado por NMRP, os resultados de armazenamento foram semelhantes aos obtidos com blendas. Para o homopolímero HPMAEA, uma grande influência do tipo de filme empregado (*cast* ou LB) foi observada no tempo de escrita das memórias, com o tempo para o filme LB sendo 26 vezes menor. Copolímeros em bloco PMMA-b-DR13 podem ser vantajosos por aliarem as propriedades ópticas do homopolímero HPDR13 à maior estabilidade térmica e mecânica do PMMA.

Abstract

Azopolymers display photoisomerization properties, which can be exploited in optical memories, and depend strongly on the molecular architecture of the polymer chain and kind of film employed. In this work, azopolymers with controlled molecular architecture were synthesized using the azomonomers [4-(N-ethyl-N-2-(methacryloxyethyl))amino-2'-chloro-4'-nitroazobenzene] (DR13MA) and [4-(N-ethyl-N-2-(methacryloxyethyl))aminoazobenzene] (MAEAMA). Two methods were used to synthesize homopolymers and block-copolymers: NMRP – Nitroxide-mediated radical polymerization and ATRP – Atom transfer radical polymerization. Diblock-copolymers were produced, with one block composed by azodyes units, by reacting the monomer DR13MA with a polystyrene (PS) macroinitiator via NMRP, or with poly(methyl methacrylate) (PMMA) macroinitiator via ATRP. Homopolymers of both azomonomers were synthesized by ATRP, and - analogously to the block-copolymers - exhibited controlled structure with a small polydispersity. The synthesized polymers were then used in the formation of Langmuir films at the air-water interface, which could be transferred onto solid substrates forming Langmuir-Blodgett (LB) films. In Langmuir films, an investigation was made of the conformation and interactions (aggregation) of the film-forming molecules. Interestingly, a plateau was observed at 8 mN/m in the surface pressure isotherm for the HPMAEA homopolymer, pointing to a reorganization of the polymer during compression. For HPDR13 produced by ATRP, it was possible to deposit LB films with no need to use surfactants, unlike the case of HPDR13 synthesized by conventional methods. Optical storage measurements were performed to demonstrate the applicability of the azo-containing materials in optical memories. For the terpolymer PS-b-[MMA-co-DR13] made by NMRP, the storage results were similar to those obtained with blends. In the case of the homopolymer HPMAEA, a large influence of the kind of film used (cast or LB) was observed in the writing time of the memories, with the writing time for the LB film being 26 times faster. PMMA-b-DR13 block-copolymers may be advantageous in combining the optical properties of the homopolymer HPDR13 with the thermal and mechanical stability of PMMA.

O objetivo deste trabalho de mestrado foi estudar a influência da microestrutura e da disposição dos cromóforos azobenzênicos na cadeia polimérica, nas propriedades de formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, e nas propriedades ópticas de geração de birrefringência e armazenamento de dados. O primeiro capítulo da dissertação, intitulado *Introdução aos principais tópicos*, visa familiarizar o leitor com os conceitos relacionados aos principais objetos do estudo: azopolímeros, copolímeros em bloco e filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Na primeira parte do trabalho experimental, foi realizada a síntese de dois azomonômeros metacrílicos a partir dos azocorantes *disperse red* 13, comercial, e 4-[(2-hidroxietil)etilamino]azobenzeno, sintetizado previamente (Capítulo 2 – *Síntese de azocorante e azomonômeros*). Para a confecção de copolímeros em bloco optou-se pela utilização de métodos de polimerização radicalar controlada, pela maior aplicação a diversos monômeros, e pelas condições reacionais mais brandas em relação aos métodos de polimerização iônica. Dois métodos, o de polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP), e o de polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP), foram aplicados a monômeros comerciais, como estireno (S) e metacrilato de metila (MMA), e aos azomonômeros sintetizados. Os resultados obtidos com o método NMRP são mostrados no capítulo 3, enquanto no capítulo 4 estão os resultados de síntese dos copolímeros pelo método ATRP.

Complementando os trabalhos, foram avaliadas as propriedades de geração de birrefringência e armazenamento óptico dos materiais produzidos (capítulo 6). O estudo foi realizado nos materiais na forma de filmes obtidos por *casting* e Langmuir-Blodgett (LB). Para tanto, a formação e caracterização de filmes de Langmuir, e a deposição dos filmes LB foi investigada; os resultados são descritos no capítulo 5. As conclusões obtidas em cada etapa do trabalho são colocadas no final de cada

capítulo, e as conclusões gerais da dissertação, juntamente com as perspectivas de trabalhos futuros, no capítulo 7. Uma vez que o capítulo 1 fornece uma visão geral dos princípios de formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, e das propriedades ópticas de azopolímeros, apenas os capítulos 3 e 4 trazem uma introdução aos respectivos métodos de polimerização radicalar controlada utilizados em cada um deles, e o capítulo 6 traz breve descrição do aparato experimental utilizado nas medidas de armazenamento óptico. Para maior clareza do texto da dissertação, especialmente aquele ligado a procedimentos experimentais, e maior facilidade de acesso aos leitores, os equipamentos e as condições experimentais das medidas de caracterização química são colocados no apêndice 1, exceto quando especificado. Outros apêndices trazem resultados de medidas citadas mas não mostradas no texto da dissertação.

1 - Introdução aos principais tópicos da dissertação

1.1 - Azopolímeros

Compostos com o grupo azo (N=N) em sua estrutura química foram sintetizados pela primeira vez em 1858 por Griess, e produzidos industrialmente a partir de 1861 para explorar suas propriedades de coloração, sendo por isso denominados azocorantes. Atualmente, os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes comercializados no mundo e têm emprego principalmente na indústria têxtil e fotográfica [1]. No início da década de 1930 observou-se que a exposição à luz produzia efeitos nos azocorantes como cristalização e mudança no momento de dipolo, os quais eram estáveis se o composto era mantido no escuro. Mais tarde descobriu-se que tais alterações eram devidas à existência de duas formas isômeras, a forma *trans (E)*, mais estável a condições ambientes de temperatura e iluminação, e a forma *cis (Z)*, menos estável [2]. Os azocorantes mais empregados em indústrias e centros de pesquisa são os derivados de azobenzeno, nos quais o grupo azo está ligado entre anéis benzênicos, que podem ou não conter substituintes. A conversão da forma *trans* na forma *cis* (isomerização) do azobenzeno ocorre como ilustrado na figura 1. Os isômeros *trans* e *cis* também possuem diferentes momentos de dipolo (0,5 D e 3,1 D respectivamente) e tamanho de molécula (1,00 nm e 0,56 nm respectivamente), além de uma diferença de energia de 56 KJ/mol [3, 4].

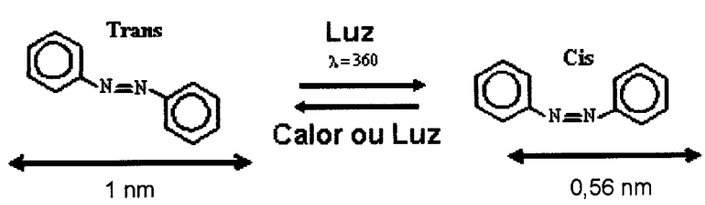


Figura 1 - Isomerização *trans-cis* do azobenzeno

A molécula de azobenzeno possui duas transições eletrônicas principais promovidas por luz de comprimento de onda na região do ultravioleta e do visível que são: 1) a transição dos elétrons não-ligantes do nitrogênio para orbitais π antiligantes (transição $n \rightarrow \pi^*$, em 450 nm para a forma *trans*) e; 2) a dos elétrons π conjugados da molécula para orbitais π antiligantes (transição $\pi \rightarrow \pi^*$, em 330 nm para a forma *trans*). Modificações químicas na estrutura do azobenzeno, como inserções de grupos doadores ou aceitadores de elétrons, fazem com que as bandas de absorção do composto original sejam alteradas e até mesmo invertam suas posições relativas. Compostos com substituintes amino nas posições *orto* ou *para* em relação ao grupo azo constituem a família dos aminoazobenzenos, enquanto compostos com grupos aceitadores (nitrila e nitro, entre outros) e doadores de elétrons (alquilas e aminas, por exemplo) nas mesmas posições são denominados pseudoestilbenos. Nas duas famílias onde se têm anéis substituídos ocorre a inversão da posição relativa das bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ [5].

A isomerização induzida por luz (fotoisomerização) ocorre nos azocorantes preferencialmente quando o comprimento de onda da luz é ressonante com a banda de absorção da molécula. O mecanismo da fotoisomerização vem sendo estudado há aproximadamente 50 anos, e duas vias são descritas para o processo: rotação e inversão [1, 5]. Na isomerização via rotação, é promovida a transição dos elétrons π conjugados da molécula para o orbital antiligante π^*, fazendo com que a ligação entre os nitrogênios passe a ter caráter de ligação simples, e assim os anéis benzênicos possam trocar sua posição relativa. Na inversão, a troca das posições dos anéis se dá pela mudança da configuração eletrônica de um dos nitrogênios do grupo azo. A excitação dos elétrons n para o orbital π^* permite a re-hibridização do orbital ligante sp^2 do nitrogênio e conseqüentemente ocorre uma variação do ângulo

entre as ligações azo e N-C, responsável pela isomerização. Embora essas sejam as rotas mais aceitas, ainda encontram-se pesquisas para esclarecer os mecanismos de fotoisomerização [5].

Polímeros que contêm azocorantes ligados covalentemente são denominados azopolímeros. Estes podem ser classificados em azopolímeros de cadeia principal (main-chain) ou de cadeia lateral (side-chain), de acordo com a posição em que o grupo azo está ligado à cadeia. Podem ser polímeros conjugados, nos quais existe uma deslocalização de elétrons por toda a estrutura, ou podem conter o grupo azo ligado à cadeia de polímeros convencionais de diversas classes como polimetacrilatos, poliuretanos, poliuréias e poliésteres, entre outros. Exemplos de unidades repetitivas de azopolímeros são dados na figura 2.

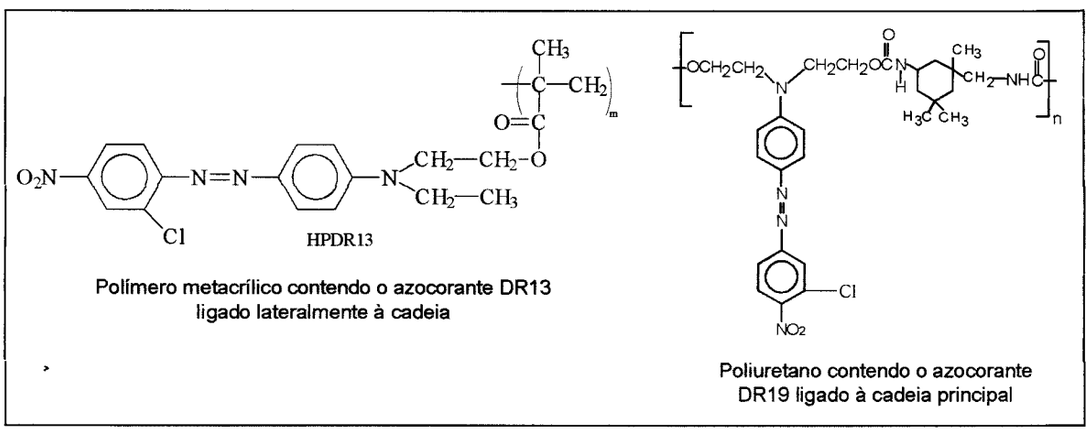


Figura 2 - Algumas estruturas químicas de azopolímeros

As rotas de síntese de azopolímeros são inúmeras, incluindo praticamente todas as técnicas de síntese de macromoléculas [6]. Várias estratégias são utilizadas como: 1) confecção de monômeros contendo azocorantes ligados a grupos vinílicos para polimerização pela via radicalar (polimerização em cadeia); 2) confecção de monômeros bifuncionais contendo azocorantes ligados a, por

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

exemplo, dois grupos hidroxila (-OH) ou dois grupos amina ($-NH_2$), para polimerização via policondensação (polimerização em etapas) e; 3) síntese de pré-polímeros com grupos funcionais na cadeia, nos quais os azocorantes podem ser sintetizados em uma etapa posterior.

O fato de azocorantes estarem ligados a cadeias poliméricas permite o estudo de diversos efeitos ópticos criados a partir do processo de isomerização fotoinduzida. A anisotropia gerada em amostras sólidas contendo azopolímeros é responsável pelo aparecimento de fenômenos como birrefringência, geração de segundo harmônico e efeito eletro-óptico, que podem ser utilizados para armazenamento óptico [7-9], duplicadores de freqüência [10, 11] e hologramas [12, 13].

A birrefringência fotoinduzida é talvez o fenômeno de maior interesse por permitir a formação das chamadas memórias ópticas. Utilizando o sistema adequado de lasers e polarizadores (descrito no capítulo 6), é possível obter ciclos de escrita e apagamento das memórias e, não havendo degradação do azopolímero, esses ciclos podem ser repetidos diversas vezes. Com o cromóforo azo ligado a uma cadeia polimérica, a anisotropia gerada é estável por longos períodos de tempo, chegando a anos [14, 15]. A total orientação dos cromóforos não é possível por efeitos estéricos. Em misturas físicas de polímeros com cromóforos, são encontradas birrefringências residuais (birrefringência mantida após o desligamento do laser de indução) muito baixas, ou até nulas, ao passo que quando o azocromóforo é ligado covalentemente à cadeia polimérica são encontradas birrefringências residuais de até 80% [16].

O grupo de pesquisa liderado por Natansohn (Canadá) conduziu desde os anos 1990 um detalhado estudo dos efeitos de modificações químicas na estrutura

de azocorantes nas propriedades ópticas de filmes *cast* [15, 17]. O grupo de Polímeros do Instituto de Física da USP São Carlos tem estudado outros parâmetros que influenciam os fenômenos ópticos de birrefringência e formação de grades de relevo. Nos últimos anos tem-se dado ênfase ao controle molecular na síntese de polímeros com novas arquiteturas, e à confecção de filmes nanoestruturados como os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), com o intuito de otimizar o desempenho de dispositivos ópticos [7-9, 14, 18, 19].

1.2 - Copolímeros em Bloco

Polímeros podem ser classificados de diversas formas, com base em algumas de suas propriedades estruturais e químicas. Por exemplo, com base na morfologia da cadeia, podem ser classificados em polímeros lineares, ramificados ou entrecruzados. Com relação ao tipo de reação pela qual são formados, podem ser divididos em duas classes principais, os polímeros de adição e os polímeros de condensação. Os polímeros de adição podem ser subclassificados levando-se em consideração a quantidade de tipos de monômeros que se adicionam para a formação da macromolécula. Se apenas um monômero é utilizado na síntese forma-se um homopolímero, e quando dois ou mais monômeros são utilizados, tem-se a formação de copolímeros [20].

Embora muitos polímeros encontrados na natureza, como celulose e quitina, e sintetizados em laboratórios e indústrias (ex. poli[estireno] e poli[metacrilato de metila]) sejam homopolímeros, muitos outros com propriedades até superiores são copolímeros (ex. quitosana, borracha SBS – estireno-butadieno-estireno e ABS – acrilonitrila-butadieno-estireno) [21]. Uma classificação dos copolímeros pode ser feita pela forma como dois ou mais monômeros se distribuem ao longo de uma

cadeia polimérica. Existem os copolímeros aleatórios, onde os monômeros se distribuem de forma aleatória pela cadeia; os copolímeros alternados, onde os diferentes monômeros aparecem ligados alternadamente; os copolímeros enxertados, em que a cadeia principal é composta de um monômero e as ramificações de outro monômero; e por fim os copolímeros em bloco, que são moléculas que contêm duas ou mais cadeias poliméricas ligadas quimicamente entre si por suas extremidades. Uma ilustração das possíveis estruturas dos copolímeros aparece na figura 3.

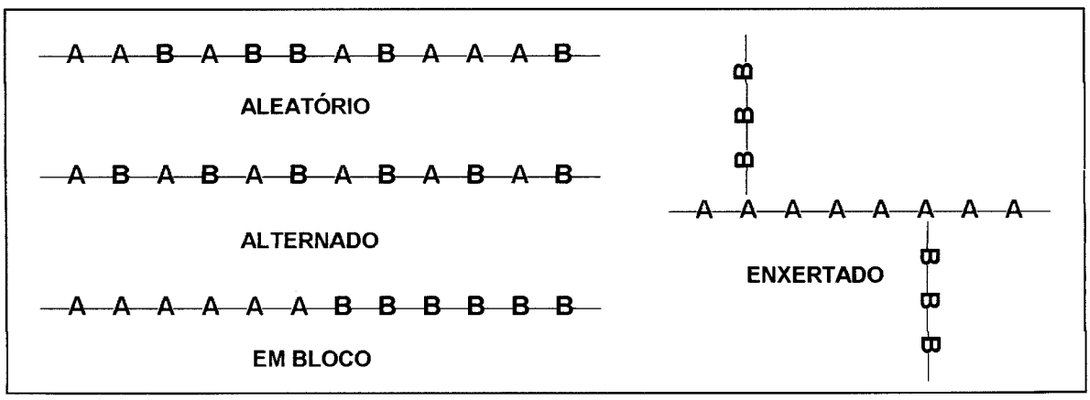


Figura 3 - Ilustração dos possíveis tipos de copolímeros formados por dois monômeros: "A" representa um monômero e "B" outro monômero.

Copolímeros em bloco podem ser lineares (copolímeros AB dibloco, ABA tribloco, ABC tribloco ou $(AB)_n$ multibloco), podem ter estruturas do tipo estrela, onde vários blocos podem estar ligados a um mesmo ponto (copolímero $(AB)_n$ estrela), podem ser moléculas cíclicas (AB dibloco - cíclico), ou mesmo podem ser constituídos por três ou mais cadeias poliméricas diferentes ligadas a um mesmo ponto, formando os chamados blocos estrela braços mistos. As várias estruturas possíveis são mostradas na figura 4.

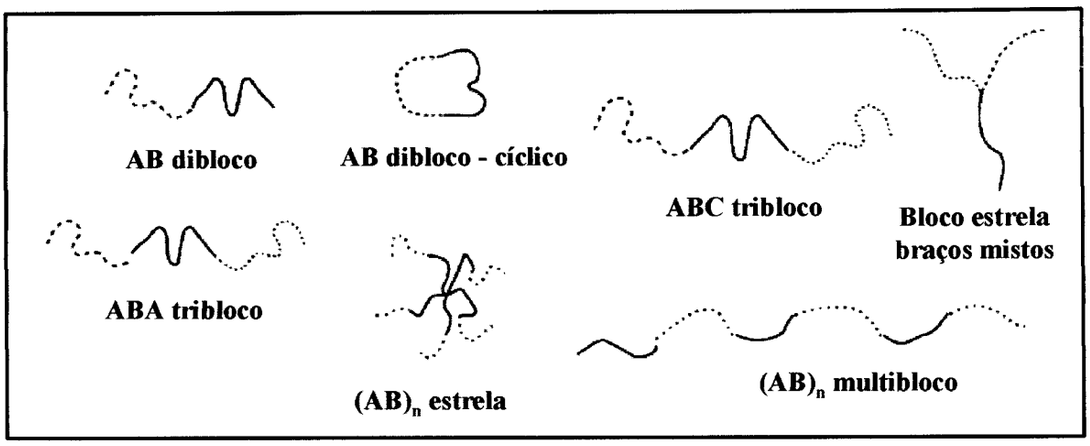


Figura 4 - Possíveis estruturas de copolímeros em bloco [retirado da referência 22]

Uma vez que podem ser formados por blocos com características diferentes, os copolímeros vêm sendo utilizados na obtenção de materiais com propriedades híbridas e superiores em diversas aplicações, como nas propriedades mecânicas e térmicas dos plásticos, em compatibilizantes no caso de blendas e em surfactantes não-iônicos específicos [22]. Outra característica importante dos copolímeros em bloco lineares, em que os blocos são quimicamente distintos e imiscíveis, é o fenômeno de segregação em microfases e formação de estruturas periódicas e ordenadas, tanto no material que passa do estado fundido para o sólido, quanto em filmes ou em soluções [22, 23]. As principais aplicações dos processos de auto-estruturação ocorrem na obtenção de nanoestruturas como nanofios, nanofitas e estruturas regulares 2D [24], obtenção de membranas porosas com poros de dimensões nanométricas rigorosamente controladas [25, 26], nanolitografia e sensores [27]. Mais recentemente, um trabalho pioneiro na área de dispositivos poliméricos eletroluminescentes utiliza as nanoestruturas de copolímeros em bloco em dispositivos com dimensões nanométricas [28].

Os métodos mais empregados para a síntese de copolímeros em bloco se concentram em duas classes de polimerização, a saber: poliadição via aniônica e

poliadição radicalar controlada [22]. A técnica de polimerização aniônica, utilizada pela primeira vez na síntese de copolímeros em bloco em 1956 por Szwarc et al. [29], é extensivamente utilizada até hoje nas indústrias. Entretanto, exige condições experimentais muito específicas como reagentes muito puros e utilização de alto vácuo, além de possuir uma grande restrição estrutural dos monômeros que podem ser polimerizados [21]. Métodos de polimerização radicalar controlada foram desenvolvidos nos últimos anos para superar os problemas da polimerização aniônica na síntese de copolímeros em bloco. Os métodos se baseiam no uso de mediadores, e os mais desenvolvidos, e por isso utilizados durante a execução do projeto, são os de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxidos (NMRP) [30], e de polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP) [31].

A confecção de copolímeros em bloco contendo grupos fotossensíveis de azocorantes foi desenvolvida em nossa pesquisa por permitir a obtenção de moléculas com as qualidades, principalmente mecânicas e térmicas (superiores a dos azopolímeros), de termoplásticos comerciais como poli(estireno) e poli(metacrilato de metila) aliadas às propriedades ópticas dos azocromóforos. Destacadamente, a arquitetura molecular de copolímeros em bloco permite o controle da posição dos azocromóforos ao longo da cadeia polimérica, e conseqüentemente um fino ajuste das propriedades ópticas de tais materiais.

1.3 - Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

Os primeiros relatos da confecção de filmes finos surgiram em meados da década de 1770 com o interesse de Benjamin Franklin em filmes de óleo espalhados sobre a superfície da água, os quais tinham uma espessura calculada em aproximadamente 100 moléculas. Mais de um século depois, Lord Rayleigh e

colaboradores publicavam na revista *Nature* o primeiro trabalho, baseado em experimentos de Agnes Pockels, de contenção de filmes finos entre barreiras móveis. Tais filmes pouco tempo depois teriam sua estrutura monomolecular comprovada. Entretanto, foi na década de 1910 que Irving Langmuir (1881-1957) desenvolveu as bases para a elucidação dos fenômenos superficiais relacionados à formação de filmes finos em superfícies aquosas, sendo posteriormente, em 1932, coroado com o prêmio Nobel de Química pelos avanços na área [32].

De maneira geral, um filme de Langmuir é descrito como uma camada de um material anfifílico (molécula com uma parte polar e outra parte apolar – ex., tensoativos, surfactantes) disposta na interface entre um líquido (subfase - normalmente água) e o ar. Para a formação de um filme de Langmuir, uma pequena quantidade de uma solução do composto em solvente volátil e imiscível com a água é espalhada sobre a superfície da subfase contida em um recipiente (cuba de Langmuir) confeccionado de material inerte, geralmente teflon (figura 5) [32, 33].

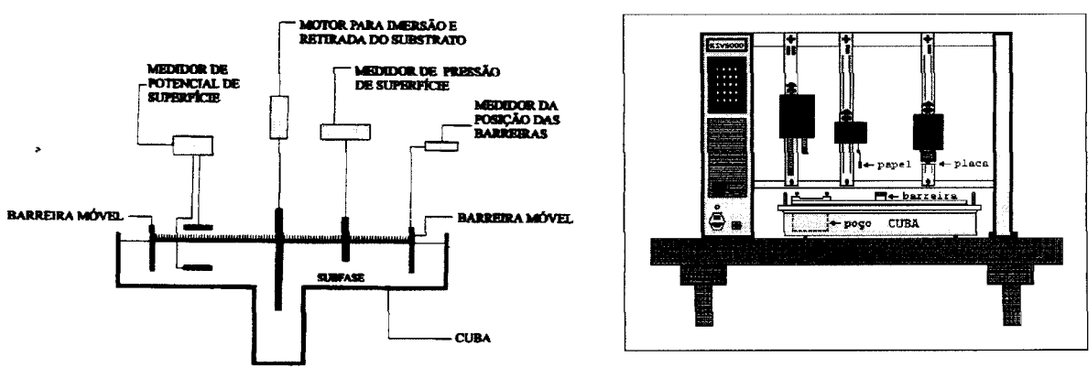


Figura 5 - Esquema geral da cuba de Langmuir

Em geral, Cubas de Langmuir possuem barreiras móveis com controle da posição e da velocidade de compressão, além de medidores de pressão e potencial de superfície. A pressão de superfície (π) é definida como a diferença da tensão

superficial entre uma subfase com água pura (γ_0) e uma subfase com água e o filme (γ), ou seja, $\pi = \gamma_0 - \gamma$. Esta pressão pode ser obtida através da força por unidade de comprimento sobre uma barreira fixa, através de uma eletrobalança, ou medindo-se as tensões superficiais pelo método de Wilhelmy, como é mais comum nas cubas comerciais. A pressão mínima medida é zero, e a máxima pode se aproximar da tensão superficial da água, em torno de 73 mN/m (água pura a 25°C) [32].

Um filme sem compressão assemelha-se a um gás bidimensional, pois as moléculas estão dispersas e não interagem entre si. Esse estágio inicial denomina-se fase gasosa, e com uma posterior compressão (diminuição da área ocupada pelo filme) atinge-se a fase líquido-expandida, na qual as moléculas estão mais próximas e começam a interagir. Compressões adicionais forçam as moléculas a formar um arranjo regular, num filme condensado (fase líquido-condensada), e posteriormente se o filme é comprimido atinge-se a desestruturação da monocamada, conhecida por colapso. Para uma molécula modelo como a de ácido esteárico, as fases do filme podem ser relacionadas a regiões da isoterma de pressão de superfície, que é a curva de pressão (π) *versus* área ocupada pelo filme (medida em $Å^2$/molécula). Essa relação entre a isoterma de pressão e as fases do filme é ilustrada na figura 6 para o ácido esteárico [33].

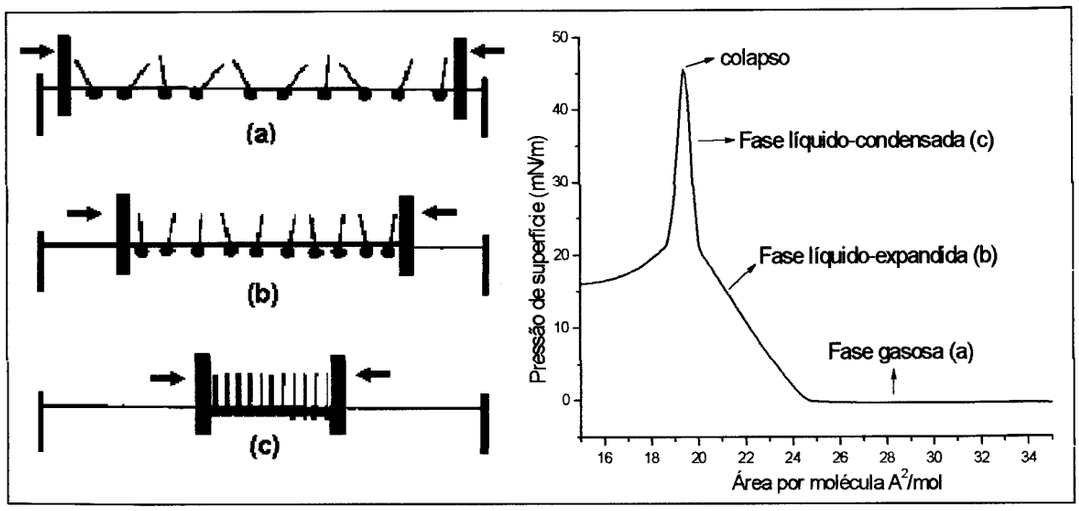


Figura 6 - Isoterma de πxA para o ácido esteárico, e ilustração da estruturação das moléculas no filme durante os diferentes estágios de compressão. (•) = cabeça hidrofílica e (|) cauda hidrofóbica.

O potencial de superfície (ΔV) é definido como a diferença de potencial entre uma superfície aquosa com filme e uma superfície sem monocamada. O potencial pode ser medido por uma prova de Kelvin (método do capacitor vibrante), na qual uma das placas do capacitor vibra acima da superfície da água e a outra é a própria superfície da água. A diferença de potencial (ΔV) surge devido à presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme, ou da dupla camada formada na interface filme/água. Os potenciais medidos podem ser relacionados com os momentos de dipolo das moléculas do filme por modelos teóricos como o de Demchak e Fort (DF), no qual o filme é tratado como um capacitor de três camadas, cada qual com um momento de dipolo efetivo e uma constante dielétrica local [34]. No caso de moléculas simples como ácidos graxos, os resultados das isotermas de potencial de superfície *versus* área por molécula podem ser analisados quantitativamente.

A constituição da subfase, como diferentes pHs ou forças iônicas, pode alterar o empacotamento das moléculas, modificando as isotermas. Outro fator importante é a velocidade com que as moléculas são comprimidas, já que estas necessitam de tempo para se reorganizar na superfície da água e formar o melhor empacotamento. Procedendo-se ciclos de compressão e descompressão das moléculas, sem atingir o colapso do filme, obtêm-se as chamadas curvas de histerese. A estabilidade dos filmes pode ser estudada observando-se a área por molécula de um filme comprimido a uma dada pressão, geralmente na fase líquido-expandida, em função do tempo. Filmes estáveis mostram apenas pequenas variações na área ao longo do tempo.

Na década de 1930 Katherine Blodgett (1898-1979), em colaboração com Irving Langmuir, realizou os primeiros trabalhos de transferência dos filmes monomoleculares da superfície da água, para a superfície de lâminas sólidas, como o vidro. Tais filmes são conhecidos por filmes Langmuir-Blodgett (LB) [32]. Podem ser depositados a partir de filmes de Langmuir estáveis, sendo formados pela imersão e emersão do substrato sólido no filme de Langmuir, perpendicularmente à superfície da água. São caracterizados por ter espessura extremamente fina e controlada (no caso de moléculas ideais chegando a uma molécula de espessura por camada), e por ter uma orientação e empacotamento das moléculas do material no filme muito característica (nanoestruturação).

Além das isotermas de pressão e potencial de superfície, várias outras técnicas de caracterização são empregadas para os filmes de Langmuir e LB. No grupo de polímeros do Instituto de Física da USP de São Carlos contamos com espectroscopia UV-Vis. "*in situ*" para o filme de Langmuir. Nesta técnica, a luz branca emitida por um LED (diodo emissor de luz) é incidida sobre a superfície da água

onde o filme de Langmuir está adsorvido. Tal luz atravessa o filme e é refletida por um espelho, sendo conduzida por uma fibra óptica acoplada a um espectrofotômetro USB 2000 (Ocean Optics), que opera na faixa de 200-1100 nm. Os dados de luz transmitida são coletados e tratados num computador de modo a se obter a luz absorvida pelo filme. Os filmes de Langmuir também podem ser caracterizados por microscopia no ângulo de Brewster (BAM) [35], difração de raios X em ângulo rasante (GIXD), Espectroscopia de Absorção-Reflexão de Infravermelho (FT-IRRAS) e Microscopia de Fluorescência [33]. Os filmes LB podem ser caracterizados também pelas mesmas técnicas de GIXD, FT-IRRAS e Microscopia de Fluorescência, além de espalhamento Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), entre outras [32].

O estudo de filmes de Langmuir poliméricos também é possível, apesar de os polímeros não serem moléculas idealmente anfifílicas [18, 33, 36-38]. A formação de filmes de Langmuir e LB de azopolímeros permite o estudo, dentre outros fatores, do estado de agregação das moléculas, e do efeito desta agregação nas propriedades ópticas dos materiais. A nanoestruturação dos filmes LB é importante por permitir controle dos sinais de birrefringência na confecção de memórias ópticas de azopolímeros.

2 - Síntese de azocorante e azomonômeros

2.1 -Síntese do azomonômero [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno] (DR13MA)

2.1.1 - Procedimentos experimentais e resultados

O azocorante vermelho disperso 13 (DR13) com grau de pureza 95% foi obtido comercialmente da Aldrich, e o azomonômero [4-(N-etil-N-(2-metacriloxietil))amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno] (DR13MA) foi preparado pela reação entre o cloreto de metacriloíla e o corante. O procedimento já foi empregado anteriormente no Grupo de Polímeros Bernhard Gross [39], sendo apenas reproduzido no início dos trabalhos de mestrado. O monômero DR13MA, após a síntese, foi purificado em coluna cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de diclorometano:hexano (7:3 em volume) como eluente, obtendo-se rendimento de aproximadamente 15% em massa do material puro. Na figura 7 é mostrada a rota de síntese do monômero a partir do corante DR13.

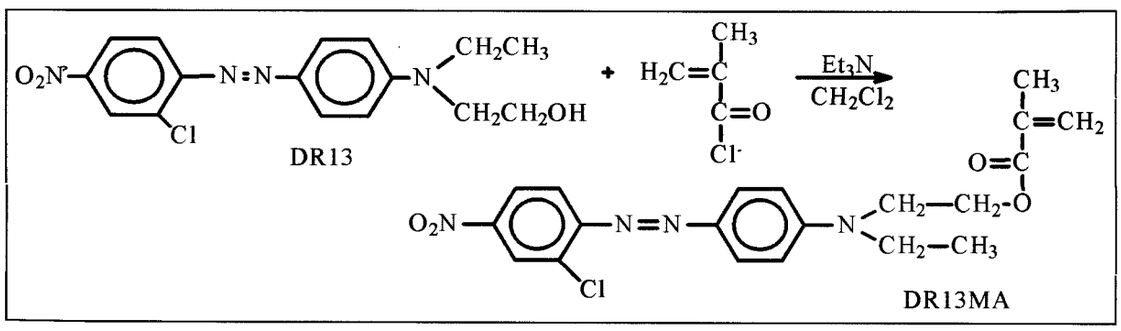


Figura 7 - Rota de síntese do azomonômero DR13MA

O produto foi caracterizado por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis.), ressonância magnética nuclear de hidrogênio[1] (H^1-RMN), e

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), sendo os resultados semelhantes aos obtidos em trabalhos anteriores [39]. A banda de UV-Vis do monômero em solução de clorofórmio, referente à transição $\pi - \pi^*$, está centrada em 475 nm. Os picos do espectro de H^1-RMN (não mostrado) e suas respectivas integrações são: posição [integração] - 1,22 ppm [3H], 1,87 ppm [3H], 3,50 ppm [2H], 3,68 ppm [2H], 4,35 ppm [2H], 5,50 e 6,05 ppm [1+1H], 6,76 ppm [2H], 7,70 ppm [1H], 7,88 ppm [2H], 8,07 ppm [1H] e 8,31 ppm [1H]. As principais bandas do espectro de FTIR (figura 8), que atestam o sucesso da síntese, são as bandas em 1136 cm^{-1} (estiramento assimétrico da ligação C–O de éster), 1707 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O do grupo carbonila de éster), 1599 cm^{-1} (estiramento de C=C do anel aromático), 1632 cm^{-1} (estiramento do grupo C=C vinílico) e 1340 cm^{-1} (estiramento simétrico da ligação N–O do grupo NO_2). As outras bandas mostradas na figura 8 reproduzem a chamada impressão digital do azocorante DR13.

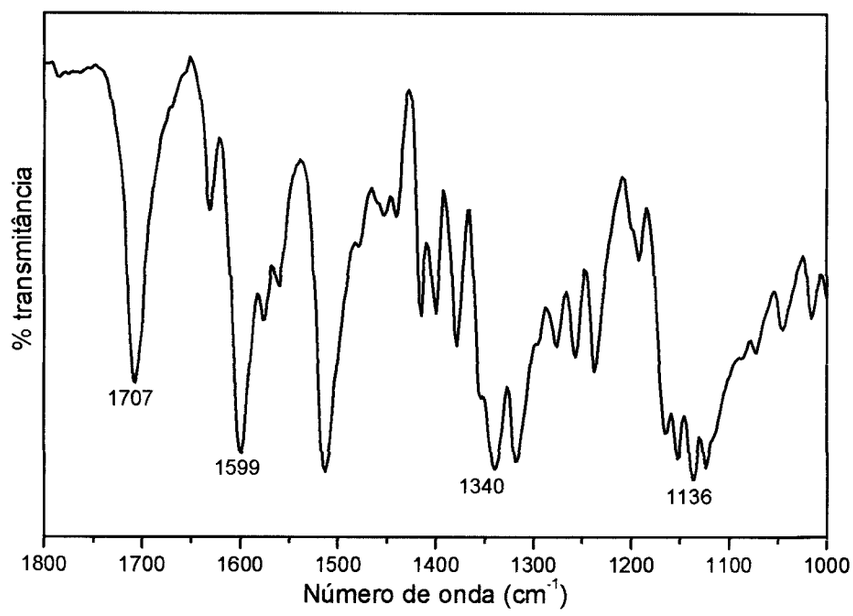


Figura 8 - Região entre 1800 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} do espectro de FTIR do azomonômero DR13MA

O azomonômero DR13MA foi utilizado preferencialmente nos trabalhos de polimerização pelos métodos de síntese radicalar controlada, para a confecção de homopolímeros e copolímeros dibloco com monômeros comerciais como estireno e metacrilato de metila. Para a confecção de um copolímero dibloco com cada bloco contendo unidades de azocorantes com bandas de absorção em diferentes regiões do espectro de ultravioleta-visível, foi necessária a síntese de um segundo azocromóforo. O azocorante escolhido foi o 4-[(2-hidroxietil)etilamino]azobenzeno (MAEA), que possui a mesma estrutura base 2-hidroxietil-etilamino-azobenzeno do DR13, porém sem os grupos aceitadores de densidade eletrônica nitro e cloro ligados a um dos anéis. A pequena modificação estrutural propicia uma grande diferença nas propriedades ópticas, inclusive do monômero. A síntese do corante MAEA e de seu respectivo monômero são descritas nas seções seguintes.

2.2 - Síntese do azocorante 4-[(2-hidroxietil)etilamino]azobenzeno (MAEA)

2.2.1 - Procedimentos experimentais e resultados

O azocorante 4-[(2-hidroxietil)etilamino]azobenzeno (MAEA) foi sintetizado pela primeira vez no Grupo de Polímeros Bernhard Gross no presente trabalho, seguindo o procedimento original de Natansohn et al. [40]. Para tanto, foi utilizada a reação de acoplamento de sal de diazônio [1], sendo a síntese realizada em dois ensaios em um béquer imerso em gelo. O sal de diazônio formado a partir da anilina mostrou-se solúvel sob agitação em meio ácido (H_2SO_4) a 5°C. O [[2-hidroxietil]etilamino]-benzeno, em solução de dimetilformamida (DMF) em meio básico, foi adicionado gota a gota à solução do sal de diazônio, também a 5°C, para a formação do azocorante. Ao final do tempo de gotejamento (aproximadamente 1

hora) o pH do meio foi ajustado em 5 com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) 5% em água.

A rota de síntese e a estrutura química do azocorante MAEA são mostradas na figura 9, e as quantidades dos reagentes utilizadas em cada uma das reações estão indicadas na tabela 1. O azocorante recristalizado em cicloexano é um pó laranja brilhante, e os rendimentos obtidos nas reações 1 e 2 foram de 19,5% e 31,2% do produto puro, respectivamente.

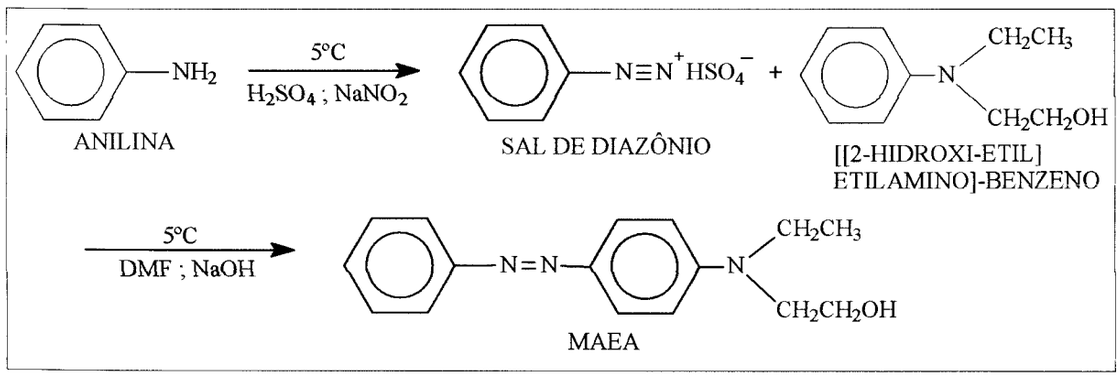


Figura 9 - Rota de síntese do azocorante MAEA

Tabela 1 - Quantidade dos reagentes na síntese do azocorante MAEA

	Sal de diazônio			Solução adicionada à de sal de diazônio		
	Anilina	**H_2SO_4**	**$NaNO_2$**	**[[2-hidroxietil] etilamino]-benzeno**	**NaOH**	**DMF**
MAEA reação 1	**2,00 mL** (0,0219 moles)	**4,00 mL** (+20mL de H_2O)	**1,0060 g** (+40mL de H_2O)	**3,6403 g** (0,0220 moles)	**1,0000 g** (+10mL de H_2O)	**3,00 mL**
MAEA reação 2	**4,00 mL** (0,0439 moles)	**8,00 mL** (+20mL de H_2O)	**2,1958 g** (+80mL de H_2O)	**7,2640 g** (0,0440 moles)	**2,0000 g** (+20mL de H_2O)	**8,00 mL**

O azocorante MAEA foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e sua banda de absorção em solução de clorofórmio está centrada em 408 nm (transição $\pi - \pi^*$). Como esperado, existe um deslocamento para menores comprimentos de onda de

aproximadamente 70 nm em relação à banda $\pi - \pi^*$ do cromóforo DR13, centrada em 475 nm. No espectro de FTIR do composto, mostrado na figura 10, estão presentes as vibrações características do azocorante em 1140 cm^{-1} (estiramento assimétrico C–C–O de álcool), 1598 cm^{-1} (estiramento simétrico de C=C de aromáticos), 2871cm^{-1} (estiramento simétrico de CH_2 alifático), 2970 cm^{-1} (estiramento assimétrico de CH_3), 3062 cm^{-1} (estiramento axial de C–H aromático), e 3365 cm^{-1} (estiramento de OH alifático). O grupo azo não possui vibração característica no espectro de FTIR devido a sua simetria.

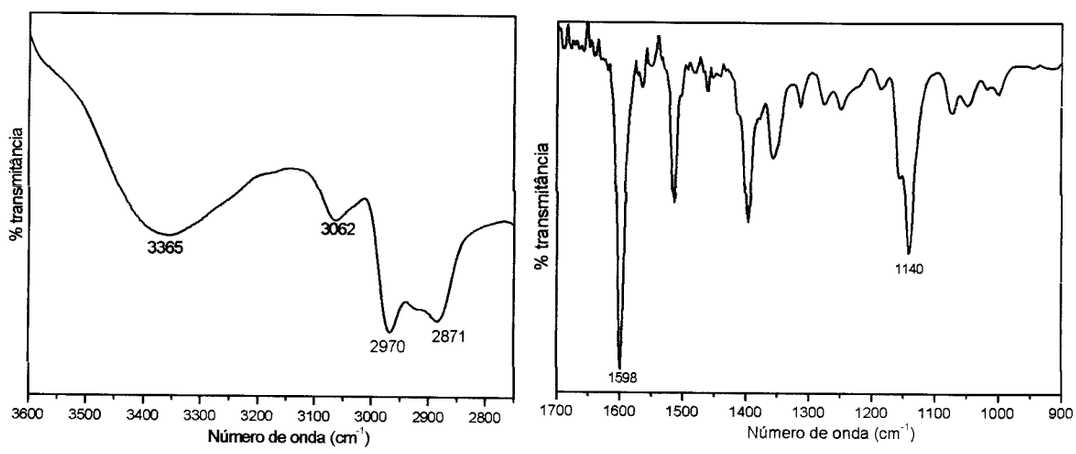


Figura 10 - Espectro de FTIR do azocorante MAEA: esquerda - faixa de 3600-2750 cm^{-1}; e direita - faixa de 1700-900 cm^{-1}

A confirmação mais importante do sucesso da síntese está no espectro de H^1-RMN (figura 11), com a razão de 4:2 entre a integração do pico referente aos quatro hidrogênios mais próximos ao grupo azo (H_g - 7,88 ppm), e a integração do pico referente aos dois hidrogênios ligados aos carbonos vizinhos ao nitrogênio do grupo amina terciária (H_e - 6,80 ppm). As posições relativas e as áreas integradas dos outros picos do espectro de H^1RMN são consistentes com a literatura [40], como

segue: posição [integração-hidrogênio] = 1,24 ppm [3-H_a]; 3,50 e 3,60 ppm [2+2-H_c]; 3,85 ppm [2-H_d]; 6,80 ppm [2-H_e]; 7,48 ppm [3-H_f]; e 7,88 ppm [4-H_g]. Na concentração da amostra utilizada para a medida de H^1-RMN (10% em massa), o hidrogênio ligado à hidroxila (H_b) deveria produzir um pico em 1,70 - 1,80 ppm. Entretanto, a ocorrência da larga banda (X) em 1,60 ppm, referente a traços de água como impureza, mascara o sinal. O pico estreito que aparece em 7,26 ppm é referente a traços de clorofórmio ($CHCl_3$) no solvente utilizado ($CDCl_3$ - clorofórmio deuterado).

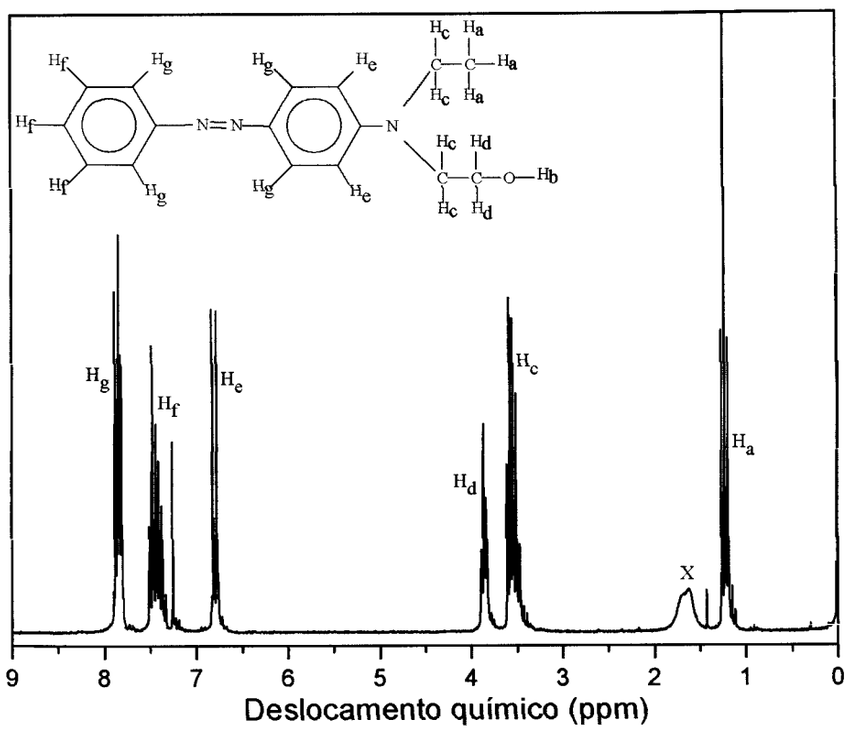


Figura 11 - Espectro de H^1-RMN do azocorante MAEA

A partir do azocorante MAEA foi sintetizado o azomonômero [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) aminoazobenzeno] (MAEAMA).

2.3 - Síntese do azomonômero [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) aminoazobenzeno] (MAEAMA)

2.3.1 - Procedimentos experimentais e resultados

O monômero metacrílico 4'-[[(2-metacriloiloxi)etil]etilamino]azobenzeno (MAEAMA) foi preparado a partir da reação de esterificação entre a hidroxila do azocorante MAEA e o grupo carboxílico da molécula de ácido metacrílico (MA). O procedimento usado na esterificação é mais simples e proporciona maiores rendimentos que a esterificação com cloreto de tionila, usada anteriormente na confecção do monômero DR13MA, e também pelos autores da referência [40]. O método já foi aplicado a azocorantes, e utiliza N,N diciclohexilcarbodiimida (DCC) como mediador e dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador [41]. A síntese foi realizada duas vezes em solução de diclorometano (CH_2Cl_2), ambas com a razão molar MA:MAEA:DCC:DMAP de 10:10:10:1. Todos os reagentes (sem purificação prévia) foram adicionados a um balão de 50 mL e a reação ocorreu por 17 h sob agitação e a temperatura ambiente. Na figura 12 são mostrados o esquema da reação e a estrutura do monômero MAEAMA, e na tabela 2 são dadas as quantidades dos reagentes em cada ensaio.

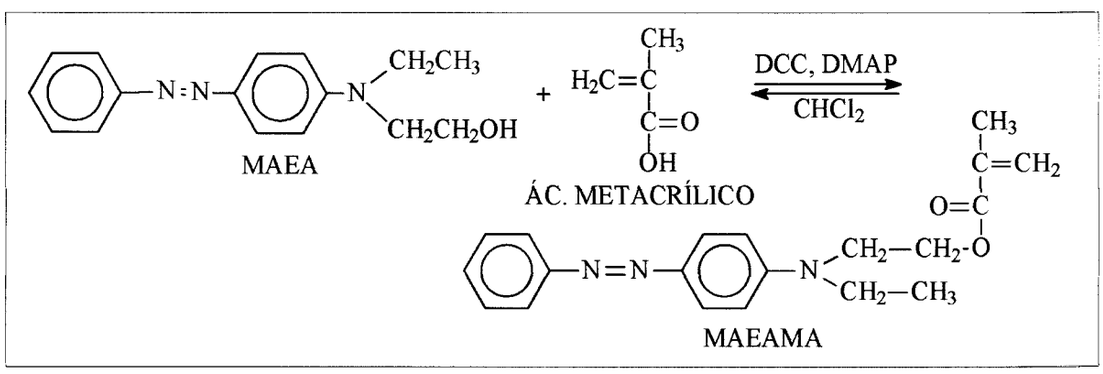


Figura 12 - Rota de síntese do azomonômero MAEAMA

Tabela 2 - Quantidade dos reagentes na síntese do azomonômero MAEAMA

	MAEA	MA	DMAP	DCC	$CHCl_2$
MAEAMA reação 1	**0,5088 g** ($1,89x10^{-3}$ moles)	**0,16 mL** ($1,85x10^{-3}$ moles)	**22,6 mg** ($1,85x10^{-4}$ moles)	**0,3924 g** ($1,90x10^{-3}$ moles)	**10,00 mL**
MAEAMA reação 2	**1,9942 g** ($7,41x10^{-3}$ moles)	**0,65 mL** ($7,47x10^{-3}$ moles)	**84,4 mg** ($6,91x10^{-4}$ moles)	**1,5425 g** ($7,47x10^{-3}$ moles)	**40,00 mL**

Observou-se mudança na coloração (com escurecimento da cor laranja) logo nos primeiros 15 min de reação. Após o término do período reacional, o produto foi filtrado para separar a cicloexiluréia formada pela decomposição do mediador, e foi lavado com 3x50mL de água + 3x50mL de ácido acético 5% + 3x50mL de água. A reação foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (TLC), através da qual foi determinado o tempo reacional ótimo de 17 h. O produto foi purificado em coluna cromatográfica utilizando a mesma fase estacionária (sílica gel) e o mesmo eluente (diclorometano:hexano = 7:3) da purificação do monômero DR13MA. A reação apresentou um excelente rendimento médio do éster puro, em torno de 65% nos dois ensaios, com o aspecto de um cristal fino laranja claro. O monômero foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis em solução de clorofórmio, mostrando a banda de absorção relativa à transição $\pi - \pi^*$ centrada no mesmo comprimento de onda do azocorante precursor (408 nm).

A figura 13 mostra o espectro de FTIR do produto purificado, comparado ao espectro do azocorante MAEA, onde se notam diferenças que atestam a formação do composto desejado, como: 1) o desaparecimento da banda referente ao estiramento do grupo hidroxila a 3365 cm^{-1}, o qual foi reagido formando o éster; 2) o aparecimento de uma banda intensa em 1716 cm^{-1} característica do estiramento da ligação C=O do grupo carbonila inserido na molécula; 3) o aparecimento da banda em 1637 cm^{-1}, referente ao estiramento da ligação C=C vinílica; 4) o aparecimento

da banda em 1242 cm^{-1}, característica do estiramento assimétrico da ligação O–C de éster e; 5) a substituição da banda de C–C–O de álcool em 1140 cm^{-1} por duas bandas em 1136 e 1155 cm^{-1}, também características de grupo éster. As bandas referentes ao estiramento do grupo C=C do anel aromático em 1598 cm^{-1}, dos grupos CH_2 alifáticos em 2872 e 2927 cm^{-1}, do grupo CH_3 alifático em 2972 cm^{-1}, e da ligação C–H do anel aromático em 3064 cm^{-1} continuam presentes no espectro. Pode-se observar também novas bandas em 2897 cm^{-1} e 3035 cm^{-1} referentes ao estiramento do grupo α-CH_3 metacrílico.

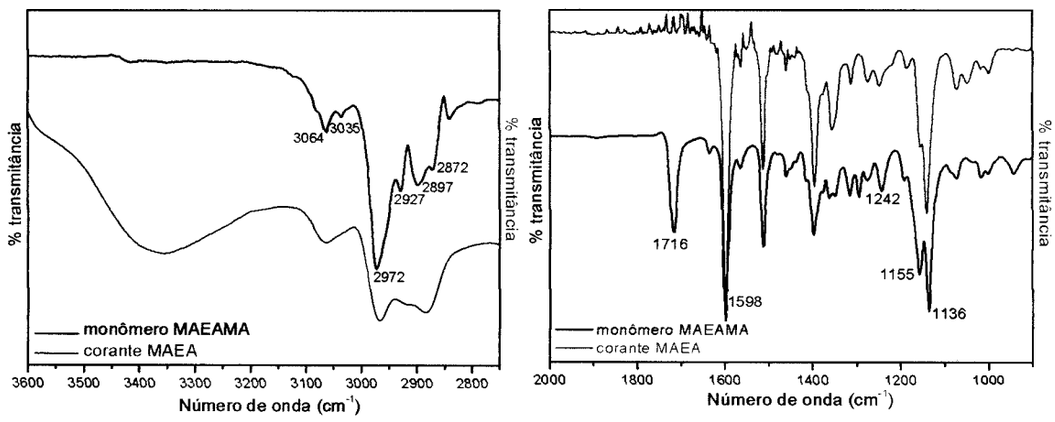


Figura 13 - Espectro de FTIR do azocorante MAEA (em vermelho) e do azomonômero MAEAMA (em preto): esquerda – região entre 3600 e 2750 cm^{-1} e; direita – região entre 2000 e 900 cm^{-1}

O espectro de H^1-RMN do monômero na figura 14, comparado ao do corante, mostra o acréscimo dos picos em 1,94 ppm, 2,16 ppm, 5,60 ppm e 6,10 ppm. O primeiro, com integração igual a 3 (1,94 ppm), é referente aos três hidrogênios (H_b) da metila ligada ao carbono α do grupo metacrílico. O pico em 2,16 ppm mostra a presença de acetona, uma impureza proveniente do processo de limpeza do tubo no qual foi realizado o experimento. Os outros dois picos que têm integração igual a 1 (5,60 ppm e 6,10 ppm) são devidos aos hidrogênios (H_e) ligados ao carbono β do

grupo metacrílico. Os átomos têm sinais separados devido às distâncias diferentes de ambos ao grupo carbonila, promovida pela rigidez rotacional da ligação dupla [42]. Também é observado um grande deslocamento no pico referente aos hidrogênios (H_d) ligados ao carbono vizinho ao oxigênio, que antes aparecia em 3,85 ppm e agora aparece em 4,38 ppm. Este deslocamento ocorre pelo efeito de desblindagem exercido pela carbonila do grupo éster, inserida vizinha ao oxigênio.

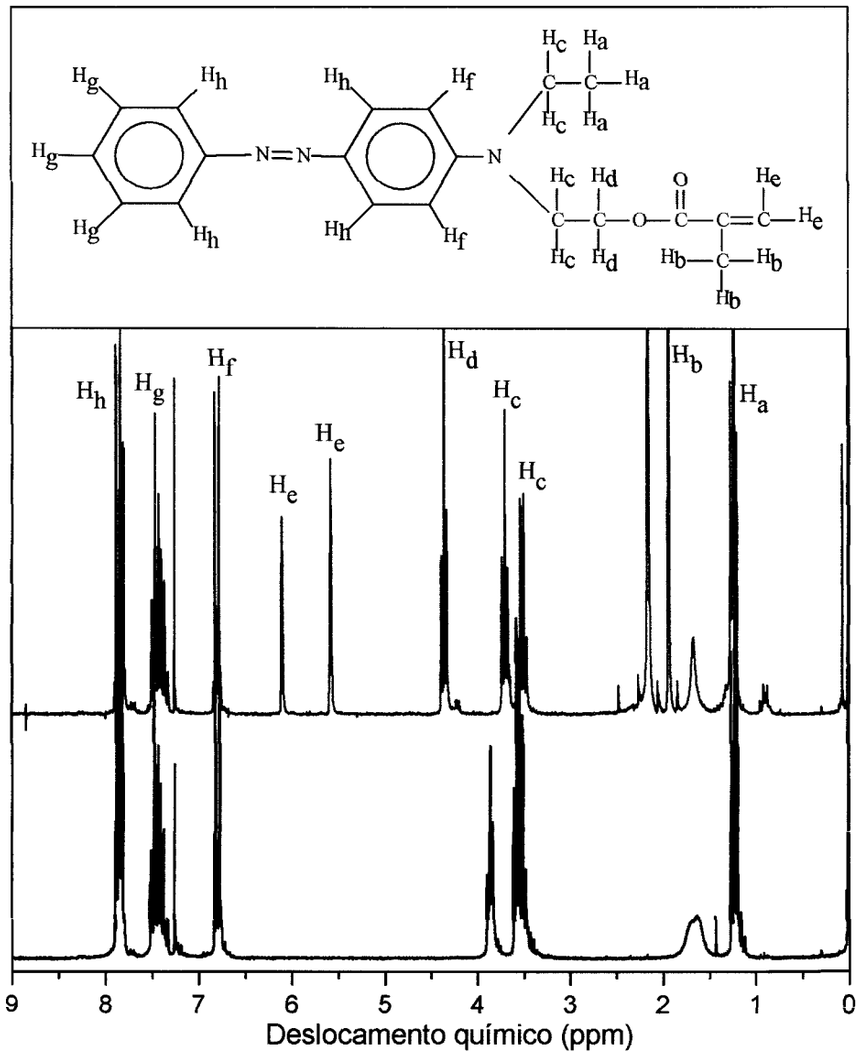


Figura 14 - Espectro de H^1-RMN do azocorante MAEA em preto, e do azomonômero MAEAMA em vermelho

O restante do espectro está em perfeito acordo com os resultados de Natansohn e colaboradores [40]. Os principais picos, suas respectivas integrações e atribuições são: posição [integração-hidrogênio] – 1,24 ppm [4,6-H_a]; 1,94 ppm [3-H_b]; 3,55 e 3,70 ppm [2+2-H_c]; 4,38 ppm [2-H_d]; 5,60 e 6,10 ppm [1+1-H_e]; 6,80 ppm [2-H_f]; 7,45 ppm [3-H_g] e; 7,84 ppm [4-H_h]. A discrepância entre a integração do pico em 1,24 ppm (4,6) e a quantidade dos respectivos hidrogênios na molécula (3) é provocada por uma conhecida imprecisão do equipamento de RMN a altos campos. Mais uma vez o pico referente a impureza água está presente em 1,67 ppm.

2.4 - Conclusões

A síntese do monômero [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno] (DR13MA) foi realizada seguindo procedimentos utilizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa. O azocorante 4-[(2-hidroxietil)etilamino]azobenzeno (MAEA) foi sintetizado pela primeira vez no Grupo de Polímeros de Bernhard Gross com sucesso, e sua principal peculiaridade foi a de possuir uma banda de absorção na região do ultravioleta-visível deslocada de aproximadamente 70 nm em relação à banda do corante DR13. O monômero metacrílico [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) aminoazobenzeno] (MAEAMA), derivado do azocorante, foi sintetizado e pôde ser submetido aos trabalhos de homopolimerização e copolimerização em bloco, especialmente através do método ATRP.

3 - Síntese dos copolímeros via polimerização radicalar controlada por radicais nitróxidos (NMRP)

3.1 - Introdução ao método NMRP

A poliadição radicalar de monômeros vinílicos vem sendo usada na síntese de polímeros há muitos anos, tanto na academia quanto em indústrias. O método é aplicável a monômeros com insaturações e consiste em três etapas distintas, iniciação, propagação e término, como ilustrado no esquema da figura 15. Normalmente são utilizados peróxidos ou azocompostos como iniciadores, os quais geram radicais no meio reacional (I•). Através da adição dos radicais do iniciador às insaturações dos monômeros, tem-se a geração de radicais dos monômeros (M•), e pela repetição do processo ocorre a propagação da reação e o crescimento da cadeia. O término da reação pode ocorrer de duas formas, por combinação dos radicais que se propagam (combinação), ou por uma reação entre duas pontas de cadeias propagantes, onde a transferência de um átomo (normalmente hidrogênio) leva ao término das duas cadeias (desproporcionamento). Reações com agentes de transferência de cadeia (AT), nas quais uma cadeia é terminada e outra é iniciada, também são possíveis para os radicais propagantes [21].

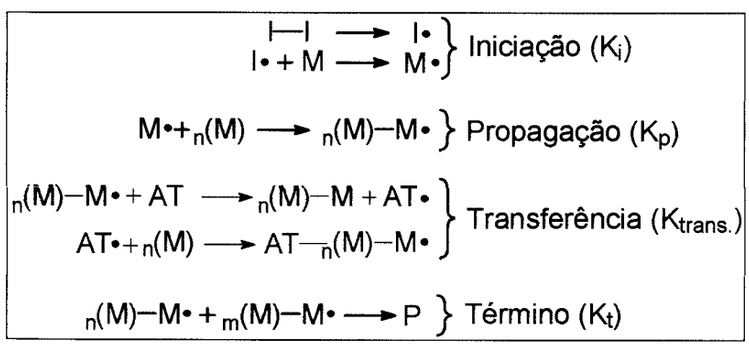


Figura 15 - Etapas de uma reação de poliadição radicalar

A poliadição radicalar pode ser usada para diversos monômeros e requer condições experimentais pouco sofisticadas, em geral de baixo custo. As reações em geral são rápidas e com altos rendimentos. Contudo, a polimerização radicalar convencional possui características que são pouco controladas, por exemplo: 1) as cadeias não são exclusivamente lineares, eventualmente podem se formar cadeias ramificadas por reações de desproporcionamento com átomos do meio da cadeia; 2) normalmente obtêm-se polímeros com grande polidispersividade e; 3) o polímero geralmente não tem funcionalidade para futuras reações radicalares.

Para obter maior controle sobre a estrutura dos polímeros, e principalmente formar cadeias com terminações susceptíveis a futuras reações, têm sido desenvolvidas desde o início da década de 1980 novas técnicas de polimerização radicalar controlada, como os métodos de polimerização por transferência de grupo (GTP) [43], transferência degenerativa (DT) [44], transferência por adição-fragmentação reversível (RAFT) [45], polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP) [46] e polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) [47]. Dentre os métodos citados se destacam o de NMRP e ATRP, por possuírem aplicação a diversos monômeros, permitirem o uso de condições reacionais brandas, como solventes e baixas temperatura, e possibilitarem excelentes resultados quanto ao controle sobre a estrutura da cadeia. Ambos foram utilizados na realização deste trabalho. Uma introdução à técnica de NMRP aparece a seguir, enquanto que outra ao método ATRP será feita no capítulo 4.

A polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP) foi criada em 1993 no Canadá pelo grupo de pesquisa da XEROX, liderado por Georges [46]. Na aplicação do método são utilizados iniciadores similares aos da polimerização radicalar convencional (peróxidos e azocompostos), mas também emprega no meio

reacional radicais nitróxidos extremamente estáveis. O controle da polimerização é conferido pela reação reversível do nitróxido com o radical livre da ponta da cadeia propagante, o que mantém uma quantidade pequena e constante de radicais ativos no meio reacional, fenômeno conhecido como *efeito do radical persistente* [48]. É necessário que o radical mediador (nitróxido) seja suficientemente estável para que não atue como iniciador. A manutenção de poucos radicais propagantes no meio evita reações indesejadas como as de término e transferência de cadeia, possíveis na via radicalar convencional. O simples equilíbrio ilustrado na figura 16 representa a reação reversível entre o mediador e uma cadeia propagante. Quando o mediador nitróxido (N) está ligado à ponta da cadeia (P) diz-se que a mesma está no estado dormente (P–N), e quando o mediador está dissociado da ponta propagante a cadeia está no estado ativo (P•). As constantes k_c e k_d são as constantes de combinação e dissociação, respectivamente, e a constante para o equilíbrio (K) é dada por k_d/k_c.

$$P\bullet + N\bullet \underset{k_d}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} P-N$$

Figura 16 - Equilíbrio de uma polimerização mediada por nitróxidos

O mecanismo e a cinética de uma polimerização radicalar via NMRP podem ser analisados de maneira similar a uma polimerização radicalar convencional, apenas levando-se em consideração as constantes k_c e k_d. Em reações nas quais o controle é efetivo, a etapa de iniciação tem uma constante de velocidade (k_I) bem maior que a da etapa de propagação (k_p), fazendo com que todas as cadeias sejam iniciadas quase ao mesmo tempo, e que a taxa de polimerização seja lenta, com a massa molar aumentando linearmente com a conversão [48, 49]. Formam-se

polímeros lineares, com baixa polidispersividade, e com cadeias terminadas por nitróxido, que podem ser estendidas em reações radicalares posteriores, por exemplo para a síntese de copolímeros em bloco.

Os mediadores mais utilizados em NMRP são o nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi (TEMPO) e seus derivados [30]. Porém, também têm sido usadas alcoxiaminas, moléculas contendo tanto o iniciador quanto o mediador nitróxido na sua estrutura [50]. O uso de alcoxiaminas é interessante porque o processo unimolecular de geração dos radicais, iniciador e mediador, leva a estequiometria exata de um mediador para cada cadeia gerada. As estruturas do radical TEMPO e de uma alcoxiamina são mostradas na figura 17.

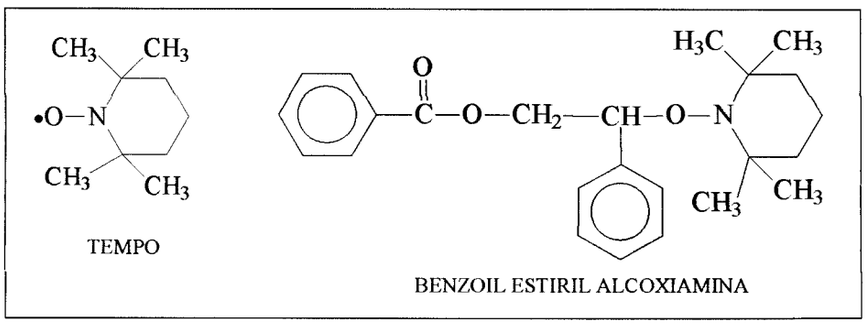


Figura 17 - Estrutura do radical nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi (TEMPO) e de uma alcoxiamina.

O método NMRP é hoje aplicado tanto em sistemas homogêneos de soluções de solventes orgânicos ou líquidos iônicos, quanto em sistemas heterogêneos como emulsões ou miniemulsões em água [30, 51, 52]. A adição de agentes de aceleração como ácidos orgânicos às reações é uma prática comum [53]. O uso das terminações nitróxido das cadeias na síntese de copolímeros em bloco é bem descrita na literatura [30]. Cadeias com baixa polidispersividade são produzidas, contudo, com o nitróxido TEMPO, apenas uma pequena quantidade de monômeros

pode ser polimerizada de forma controlada, restringindo-se praticamente a estireno e derivados. A aplicação a outras famílias de monômeros, como acrilatos, acrilamidas e acrilonitrilas é possível através da síntese de novas alcoxiaminas, especialmente aquelas com hidrogênios ligados ao carbono α [50]. Apenas a polimerização de monômeros metacrílicos ainda é restrita pelo fato de ocorrerem reações laterais como a transferência de um hidrogênio do carbono β do monômero para o radical nitróxido durante a propagação das cadeias, o que causa degradação da terminação reversível.

Apenas um trabalho descrevendo o emprego do método a monômeros contendo azocorantes foi publicado recentemente em uma revista internacional indexada ao ISI (Institute of Scientific Information). Neste trabalho é feita a síntese e o estudo de formação de micelas de um copolímero em bloco com um dos blocos formado por poli(vinilfenol), e o outro bloco formado por um copolímero aleatório de estireno e de um derivado azobenzênico de estireno [54]. Foi realizado, também, um trabalho de doutoramento da Universidade Federal do Rio de Janeiro, que aponta para a síntese de copolímeros em bloco contendo o azomonômero 4-[4-(4-nitrofenilazo)feniloxi]butila)] (MPNFAFB) [55], o que motivou a aplicação da técnica no presente trabalho. A seguir são descritos os experimentos para sintetizar copolímeros em bloco contendo o azomonômero DR13MA incorporado a um dos blocos pelo método NMRP.

3.2 - Procedimentos experimentais e resultados

Todas as reações realizadas pelo método NMRP durante o trabalho foram feitas em ampolas de vidro com volume de 10 mL, preenchidas com gás nitrogênio, evacuadas, e submetidas a um processo de congelamento e descongelamento por

no mínimo três vezes antes de serem seladas a vácuo. A temperatura reacional foi obtida em estufa com controle de temperatura, e o nitróxido utilizado foi o 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi (TEMPO - Aldrich) sem purificação prévia. As condições experimentais gerais referentes a caracterização dos materiais são descritas no apêndice A, e detalhes mais específicos são dados ao longo do texto. Todos os resultados de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) mostrados ao longo de da dissertação foram obtidos utilizando padrões de poliestireno como especificado no apêndice. Desse modo, os valores de massa molar numérica média (M_n) e massa molar média de massa (M_w) dados para os materiais ao longo do texto não são absolutos, mas apenas relativos ao volume hidrodinâmico de poliestireno.

3.2.1 - Síntese do macroiniciador PS-T

Como ponto de partida dos trabalhos com o método NMRP, decidiu-se sintetizar o polímero poliestireno a partir de dois procedimentos da literatura [55, 56], para posteriormente utilizá-lo como macroiniciador na formação de copolímeros em bloco. Como o mediador utilizado foi o nitróxido 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi (TEMPO), o mesmo constitui uma das terminações da cadeia do polímero, que foi denominado PS-T. A polimerização foi iniciada por peróxido de benzoíla (BPO) e realizada em massa (sem solvente) em uma ampola de vidro selada a vácuo, em estufa a 130°C. Em um primeiro ensaio, o iniciador BPO foi diluído em 1,00 mL de monômero e colocado na ampola após a completa dissolução do mediador TEMPO pelo monômero restante, enquanto em um segundo ensaio todos os reagentes foram adicionados e diluídos ao mesmo tempo. Ao final da reação o produto foi dissolvido em tetraidrofurano (THF) e precipitado em metanol, sendo purificado por sucessivas repetições do processo, antes de ser caracterizado por cromatografia de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

exclusão de tamanho (SEC), FTIR e H^1-RMN. O esquema reacional e a estrutura do PS-T são mostrados na figura 18.

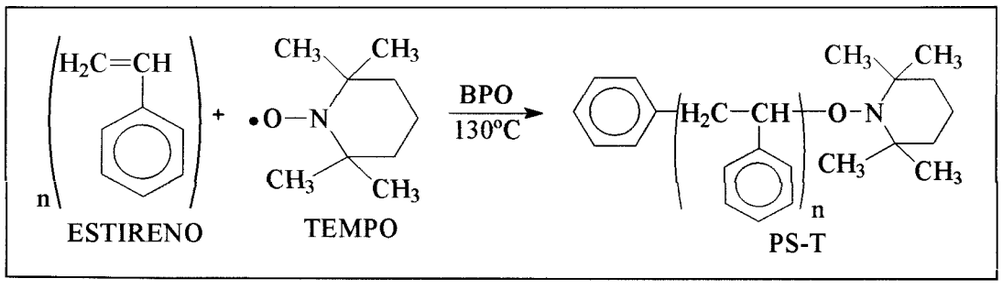


Figura 18 - Esquema reacional da síntese do macroiniciador PS-T

A quantidade de reagentes empregada em cada ensaio é mostrada na tabela 3, juntamente com os valores de massa molar numérica média (M_n) e polidispersividade (PDI), obtidos por SEC. O tempo reacional foi de 48 h para o produto denominado PS-T_1 e 27 h para o produto PS-T_2.

Tabela 3 - Quantidade dos reagentes utilizada na síntese do macroiniciador PS-T

PRODUTO	ESTIRENO	TEMPO	BPO	M_n (g/mol)	PDI
PS-T_1	**2,00 mL** ($1,71 \times 10^{-2}$moles)	**72,7 mg** ($4,60 \times 10^{-4}$moles)	**92,2 mg** ($3,80 \times 10^{-4}$moles)	**16,100**	**1,08**
PS-T_2	**8,70 mL** ($7,44 \times 10^{-2}$moles)	**269,0 mg** ($1,72 \times 10^{-3}$moles)	**374,0 mg** ($1,54 \times 10^{-3}$moles)	**7,600**	**1,24**

Os rendimentos de PS-T_1 e PS-T_2, calculados a partir da massa inicial de monômero e de polímero puro, foram de 50% e 99% respectivamente. Embora a mesma proporção monômero:iniciador (45:1 em mols) tenha sido usada em ambas as reações, foram formados polímeros com grau de polimerização (DP) em torno de 76 e 160, (calculados a partir das massas molares da tabela 3). A eficiência do mediador TEMPO no controle da reação é evidenciada pelos baixos valores de polidispersividade, muito abaixo do valor teórico mínimo possível para uma reação

radicalar convencional, que é de 1,5 [21]. Acredita-se que as variações de rendimento e massa molar decorrem principalmente da diferença no procedimento de adição de iniciador, o que deve ter alterado a solubilidade e a eficiência do mesmo. O maior valor de PDI do polímero PS-T_2 (1,24) se deve ao aumento de reações de transferência de cadeia no método NMRP quando a valores elevados de conversão [30].

O espectro de FTIR dos polímeros (apêndice B) apresenta todas as bandas características de poliestireno em plena concordância com espectros encontrados na literatura [57]. O espectro de H^1-RMN do produto PS-T_2, mostrado na figura 19, também é característico de poliestireno, contendo os picos em 6,87 ppm (área integrada igual a 3), e 6,42 ppm (área integrada igual a 2), referentes aos 5 hidrogênios do anel aromático (3 H_d + 2 H_c). Também aparecem os picos em 1,85 ppm (integração igual a 1) e 1,45 ppm (integração igual a 2), o primeiro referente ao hidrogênio ligado ao mesmo carbono que o anel aromático (1 H_b), e o segundo referente aos dois hidrogênios do grupo CH_2 da cadeia principal (2 H_a). Os pequenos picos denotados por (x) que aparecem entre 7,20 e 7,80 ppm são característicos dos hidrogênios ligados ao grúpo benzoíla da ponta da cadeia proveniente do iniciador peróxido. Além disso, é conhecido na literatura que o pico com integração desprezível próximo a 1,00 ppm, marcado como (y), corresponde aos hidrogênios metílicos do radical TEMPO, o que indica a incorporação do nitróxido a uma das pontas da cadeia [58]. Outros pequenos picos entre 3,00 e 6,00 ppm são devidos a impurezas advindas da preparação da amostra, enquanto que o pico a 7,25 ppm corresponde ao hidrogênio da impureza $CHCl_3$ do solvente. (OBS: O espectro de H^1-RMN do polímero PS-T_1 é idêntico ao do PS-T_2).

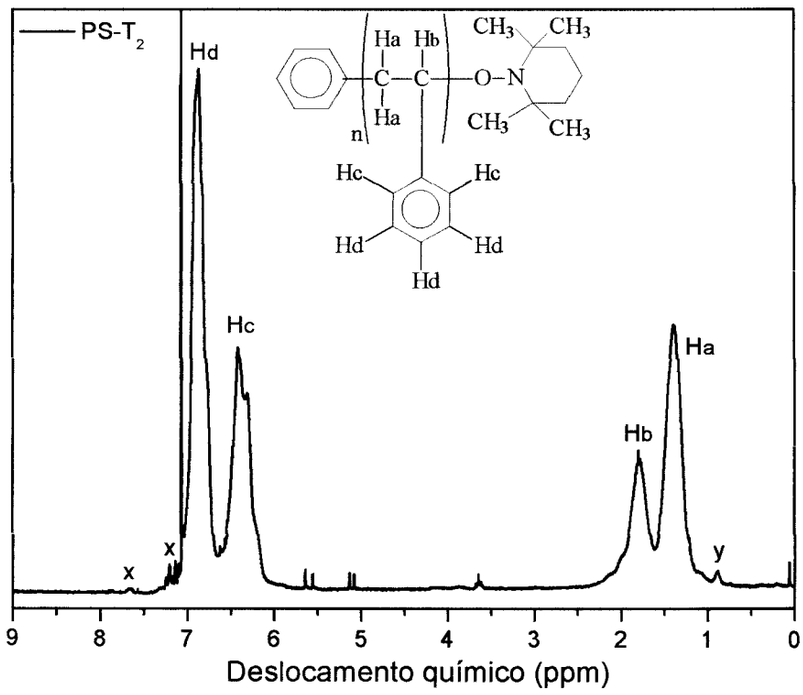


Figura 19 - Espectro de H^1-RMN do polímero PS-T_2

Os polímeros PS-T sintetizados foram utilizados como macroiniciadores na formação de copolímeros em bloco via reações de extensão de cadeia, inicialmente com metacrilato de metila (MMA) para comprovar a eficiência como macroiniciador, e posteriormente com o azomonômero DR13MA. Apesar da ineficiência do mediador TEMPO frente a monômeros metacrílicos como MMA, em algumas condições reacionais (como altas temperaturas) e a baixas massas molares são formados materiais com estrutura controlada [30]. Os resultados são descritos a seguir.

3.2.2 - Síntese do copolímero em bloco PS-b-PMMA

A reação entre o polímero PS-T e o monômero metacrilato de metila (MMA – Aldrich, destilado sob vácuo) foi realizada em dois ensaios no mesmo aparato experimental da reação de síntese do PS-T, também sem solvente, sendo o poliestireno solubilizado no MMA. Na reação 1 (produto PS-b-$PMMA_1$), reproduzida da referência [55], foi utilizado o polímero $PS\text{-}T_1$ como macroiniciador, e na reação 2 (produto PS-b-$PMMA_2$), procedimento da referência [56], o polímero $PS\text{-}T_2$. As quantidades dos reagentes e as condições de temperatura e tempo reacional usadas em cada uma das reações são dadas na tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade dos reagentes e condições reacionais da síntese do copolímero PS-b-PMMA

PRODUTO	PS-T	MMA	TEMPO REACIONAL (h)	TEMPERATURA (°C)
PS-b-$PMMA_1$	**0,1600 g** ($1x10^{-5}$ moles)	**1,00 mL** ($9,36x10^{-3}$ moles)	**10**	**130**
PS-b-$PMMA_2$	**0,1000 g** ($6,25x10^{-6}$ moles)	**1,00 mL** ($9,36x10^{-3}$ moles)	**16**	**130**

Ao final da reação, o mesmo procedimento de solubilização em THF e precipitação em metanol utilizado para os macroiniciadores foi aplicado na purificação dos produtos. O rendimento calculado pela massa de reagentes e de produtos foi de 50% para o PS-b-$PMMA_1$ e 42% para o produto PS-b-$PMMA_2$. Ambas as amostras foram caracterizadas por FTIR, SEC e H^1-RMN. No caso da PS-b-$PMMA_1$, embora os espectros de FTIR e H^1-RMN representassem a superposição perfeita dos espectros individuais de PS e PMMA, a distribuição de massas molares do produto (obtida via SEC) conduziu à conclusão de que o copolímero não foi formado. A curva obtida por detector de índice de refração (figura 20[A]) indica a formação de um polímero de maior massa molar. Entretanto, na curva de SEC

obtida com detector de ultravioleta da figura 20[B] aparece apenas o pico referente ao macroiniciador PS-T_1.

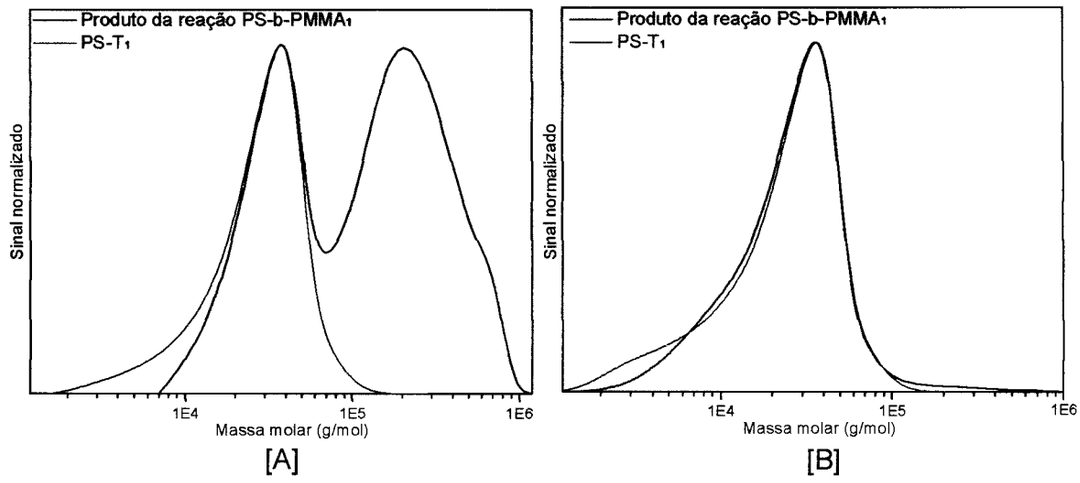


Figura 20 - Distribuição de massas molares do produto PS-b-MMA_1: [A] obtida com detector de índice de refração e [B] obtida com detector de ultravioleta em 254 nm

Como o detector de ultravioleta opera em 254 nm e detecta apenas as cadeias que contêm unidades de poliestireno (pois o PMMA não absorve luz nesse comprimento de onda), concluiu-se que a amostra é uma mistura (blenda) de polímeros, com o pico a maiores massas molares correspondendo a uma fração de homopolímero PMMA, formada provavelmente por autopolimerização via iniciação térmica. A comprovação da existência da blenda foi feita através da caracterização do material após extração seletiva em soxhlet utilizando cicloexano, que é solvente apenas do PS e não do PMMA. Comparando o espectro de H^1RMN do produto PS-b-$PMMA_1$ antes e depois da extração em soxhlet por 8 h (apêndice B), observou-se o desaparecimento dos picos característicos de PS, destacadamente, dos picos em ≈6,50 ppm e ≈7,00 ppm referentes aos hidrogênios aromáticos.

De modo contrário ao ocorrido com o produto PS-b-PMMA$_1$, as caracterizações via SEC, FTIR e H^1-RMN atestaram que no caso do produto PS-b-PMMA$_2$ houve formação do copolímero em bloco poliestireno-b-poli(metacrilato de metila) (PS-b-PMMA). A distribuição de massas molares obtida via SEC com detector de índice de refração (figura 21), mostra, assim como a curva obtida com detector de ultravioleta, a formação de um material com maior massa molar.

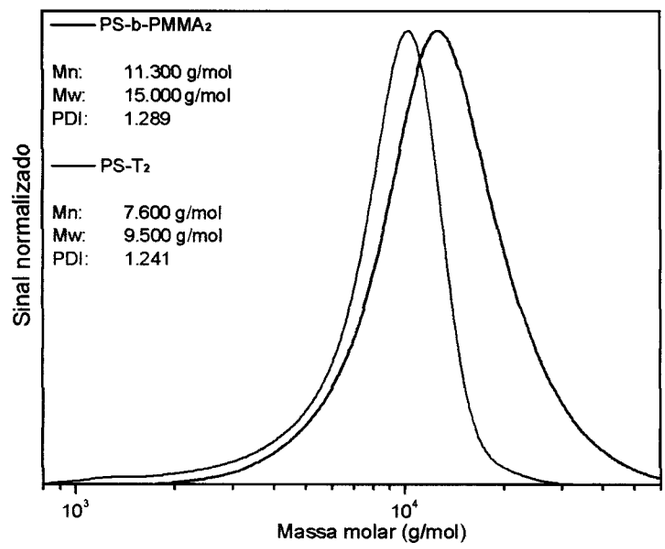


Figura 21 - Distribuição de massas molares do copolímero PS-b-PMMA$_2$ e do macroiniciador PS-T$_2$, obtidas via SEC com detector de índice de refração

O valor de massa molar numérica passou de 7.600 g/mol no caso do macroiniciador PS-T$_2$, para 11.300 g/mol para o copolímero, indicando uma proporção de 2:1 dos blocos de PS e PMMA no copolímero, ou seja, um material com 67% de unidades de estireno em massa. O valor de polidispersividade sofreu apenas um ligeiro aumento com a extensão da cadeia, passando de 1,24 no caso do macroiniciador para 1,29 no caso do copolímero. Os espectros de FTIR e H^1-RMN do composto trazem evidências da obtenção do copolímero desejado. O espectro na

região do infravermelho contém como principais bandas aquelas em 1600 cm^{-1}, referente ao estiramento axial da ligação C=C do anel aromático de estireno, do bloco poliestireno, e em 1735 cm^{-1}, referente ao estiramento axial do grupo carbonila de éster do grupo metacrílico, oriunda do bloco PMMA. O espectro de H^1-RMN do composto é idêntico à superposição dos espectros de PS e PMMA e, juntamente com as outras caracterizações, atesta o sucesso da formação do copolímero dibloco.

O polímero PS-T_2 foi utilizado como macroiniciador na polimerização do monômero metacrílico DR13MA e os resultados são descritos na próxima seção.

3.2.3 - Síntese do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]

Inspirado pelo trabalho de doutorado da Dra. Maria Rita G. Coelho, envolvendo a síntese de um copolímero entre PS-T, MMA e o azomonômero 4-[4-(4-nitrofenilazo)fenilóxi]butila)] (MPNFAFB) [55], adotou-se inicialmente a mesma estratégia da síntese de um terpolímero, na qual o macroiniciador PS-T foi reagido com uma mistura de MMA e [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) amino-2'-cloro-4'-nitroazobenzeno] (DR13MA) como comonômeros. Utilizou-se MMA para que este dissolvesse o macroiniciador e o azomonômero que são sólidos a temperatura ambiente, e assim as reações pudessem ser feitas em massa, nas mesmas condições anteriores. O copolímero, denominado PS-b-[PMMA-co-DR13], contém um bloco formado por poliestireno e outro por um copolímero aleatório de DR13MA e MMA. Sua estrutura e rota de síntese são ilustradas na figura 22. A reação foi realizada em dois ensaios a 130°C, variando-se apenas o tempo reacional e utilizando a mesma quantidade dos reagentes em cada uma delas (descrita na tabela 5). Os produtos foram denominados de PS-b-$[PMMA\text{-}co\text{-}DR13]_1$ e PS-b-$[PMMA\text{-}co\text{-}DR13]_2$.

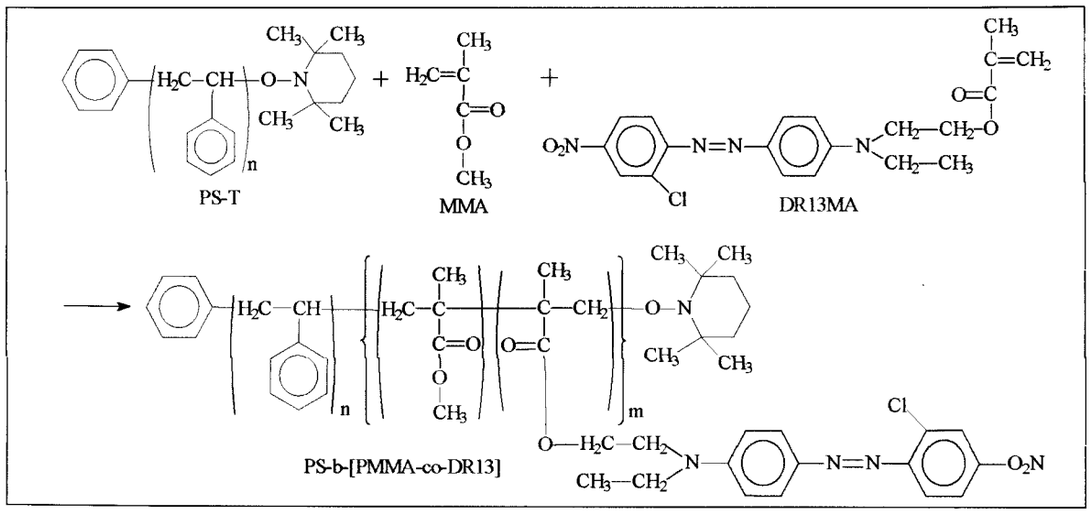


Figura 22 - Rota de síntese do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]

Tabela 5 - Quantidade dos reagentes utilizada na síntese do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]

PRODUTO	PS-T_2	MMA	DR13MA	TEMPO REACIONAL (h)
PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$	**25,0 mg** ($3,27x10^{-6}$ moles)	**300 uL** ($2,8x10^{-3}$ moles)	**20,0 mg** ($4,8x10^{-5}$ moles)	**30**
PS-b-[PMMA-co-DR13]$_2$	**25,0 mg** ($3,27x10^{-6}$ moles)	**300 uL** ($2,8x10^{-3}$ moles)	**20,0 mg** ($4,8x10^{-5}$ moles)	**90**

O produto sólido obtido foi dissolvido em THF para ser purificado, também por precipitação em metanol e posterior re-dissolução e re-precipitação. Apenas o produto PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$ dissolveu bem em THF e pôde ser precipitado em metanol gelado. O produto PS-b-[PMMA-co-DR13]$_2$ não dissolveu em nenhum dos solventes testados que foram THF, hexano, tolueno, dimetilformamida (DMF) e N-metilpirrolidona (NMP). Provavelmente, devido ao longo tempo reacional, houve o entrecruzamento das cadeias.

A distribuição de massas molares (obtida via SEC) do produto PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$ aponta para a formação de um polímero de massa molar mais alta, juntamente com uma fração de macroiniciador PS-T que permaneceu sem reagir. A

completa purificação do terpolímero foi difícil porque os blocos possuem solubilidade parecida em diversos solventes (THF, tolueno, DMF, NMP, etanol, acetona e cicloexano). Apenas uma separação parcial pôde ser feita por lavagem seletiva do poliestireno com cicloexano em aparelho de soxhlet. Entretanto, uma parte do macroiniciador permaneceu na amostra, como mostra a curva de SEC da figura 23. Os resultados de SEC foram os mesmos com os detectores de ultravioleta e de índice de refração, como esperado. A massa molar numérica média passou dos 7.600 g/mol do macroiniciador PS-T_2 para 134.700 g/mol para o terpolímero. Assim, o aumento de 127.100 g/mol corresponde a um bloco de monômeros acrílicos 16 vezes maior que o bloco de poliestireno, ou ainda, uma razão dos blocos poliestireno:metacrílicos de 1:16.

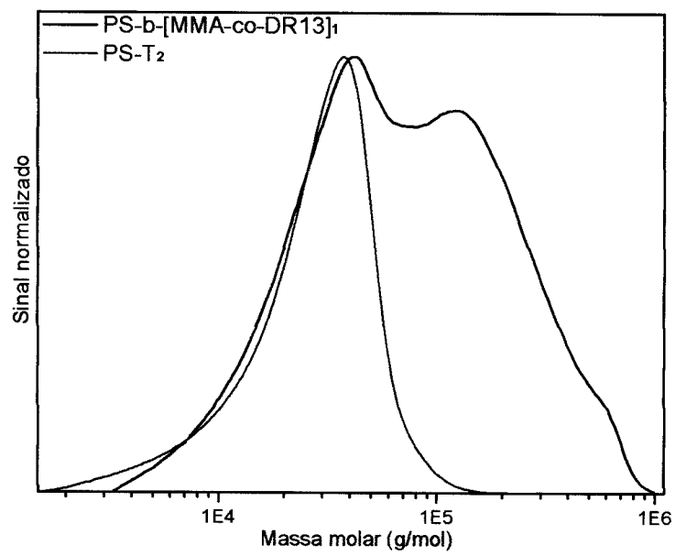


Figura 23 - Distribuição de massas molares do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$ e do macroiniciador PS-T_2, obtidas via SEC com detector de índice de refração

Os espectros de FTIR e H^1-RMN do copolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$ são mostrados nas figuras 24 e 25, respectivamente.

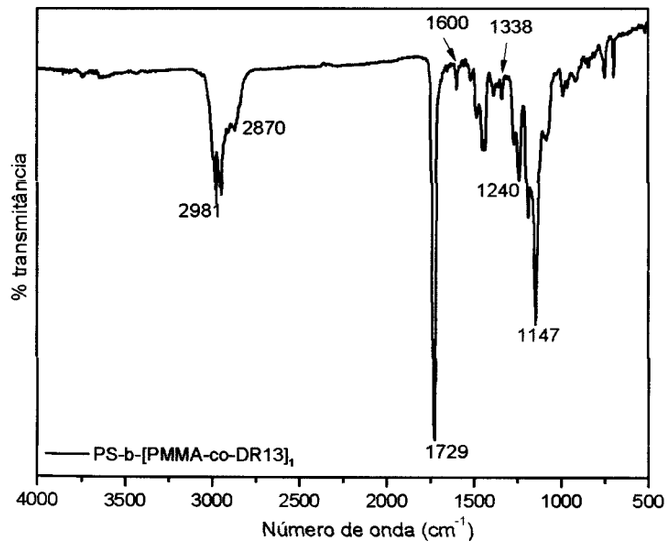


Figura 24 - Espectros de FTIR do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$

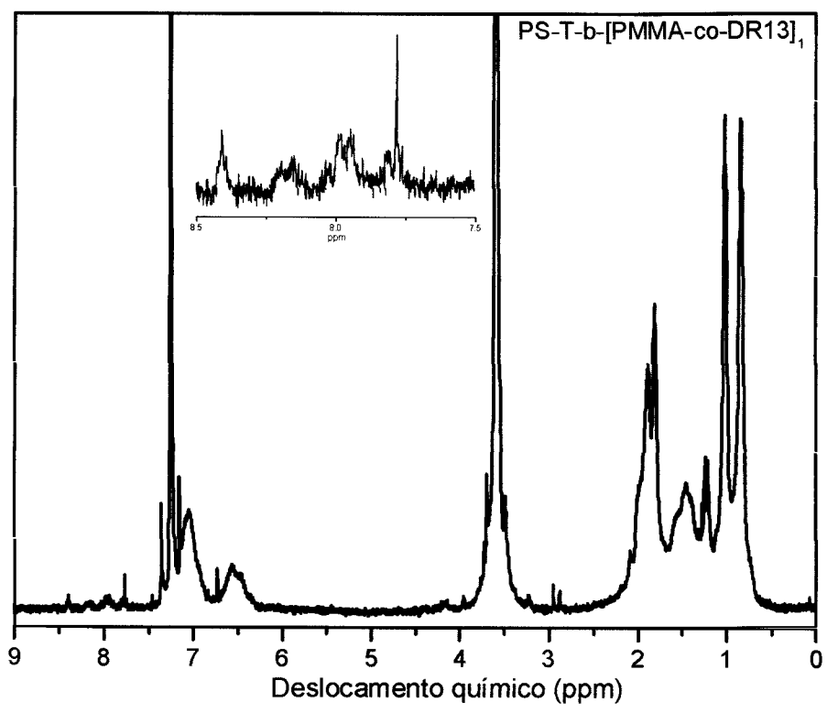


Figura 25 - Espectro de H^1-RMN do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]$_1$

No espectro de FTIR destacam-se as bandas em 1729 cm^{-1}, referente ao estiramento da ligação C=O da carbonila de éster do grupo metacrílico, e em 1240 cm^{-1} e 1147 cm^{-1}, características de vibrações assimétricas do grupo éster, presentes tanto no monômero MMA como no azomonômero DR13. Como os monômeros estão em maior quantidade no copolímero, essas bandas aparecem com maior intensidade. Estão presentes no espectro, com menor intensidade, as bandas em 1600 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da ligação C=C do anel aromático de estireno e do grupo azobenzeno, e a banda em 1338 cm^{-1}, referente ao estiramento simétrico da ligação N–O do grupo NO_2, que é a maior evidência da incorporação do monômero DR13MA ao copolímero. Também são observadas as bandas em 2870 cm^{-1} (estiramento simétrico de CH_2 alifático) e em 2981 cm^{-1}, a qual é bastante larga e provavelmente compreende as bandas relativas às vibrações dos grupos α-CH_3 metacrílicos, CH_3 alifático do azocorante e do grupo éster de MMA, estiramento assimétrico do grupo CH_2 da cadeia principal e estiramento simétrico da ligação C–H do anel aromático.

Devido à superposição de picos, à proporção indefinida dos monômeros metacrílicos no bloco com distribuição aleatória, e à existência de macroiniciador misturado ao terpolímero, o espectro de H^1-RMN não permite interpretação quantitativa, ou seja, a correlação da integração dos picos com a quantidade de grupos na molécula não é possível. Entretanto, o espectro é útil por mostrar todos os picos esperados para a soma dos espectros dos compostos em separado. Observam-se os picos largos dos hidrogênios aromáticos de PS em torno de 6,50 ppm e 7,00 ppm, e os picos dos hidrogênios do grupo O–CH_3 e α–CH_3 metacrílicos, em torno de 3,60 ppm e 1,10 - 0,90 ppm (duplete – PMMA sindiotático), respectivamente. Também são observados os picos referentes aos hidrogênios

ligados aos carbonos da cadeia principal, tanto de metacrilato quanto de estireno, que aparecem em 1,46 ppm, 1,82 ppm e 1,90 ppm. Além disso, na região entre 7,50 ppm e 8,50 ppm, mostrada no detalhe da figura 25, aparecem quatro picos de baixa intensidade, característicos dos hidrogênios altamente desblindados ligados aos quatro carbonos mais próximos dos grupos NO_2 e amina terciária do azocorante DR13.

Considera-se pelas caracterizações que o macroiniciador PS-T foi estendido com sucesso pelos monômeros MMA e DR13MA, formando o terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]. Numa próxima etapa buscou-se uma estratégia para a síntese de um copolímero no qual um dos blocos fosse constituído exclusivamente por unidades de azomonômero. A solução encontrada foi a realização da síntese em solução, cujos resultados são mostrados a seguir.

3.2.4 - Síntese do copolímero em bloco PS-b-DR13 em solução

Para a produção de um copolímero em bloco com um dos blocos contendo somente a unidade azo, procedeu-se a extensão do macroiniciador PS-T_2 apenas com o monômero DR13MA. Uma vez que os dois monômeros são sólidos, a reação teve que ser realizada em solução, ao contrário de todas as sínteses anteriores, que foram realizadas em massa. O solvente escolhido foi a isobutil-metil-cetona, por solubilizar bem os dois materiais, e por ter alto ponto de ebulição (118°C), suficiente para a realização da reação sob refluxo, em banho de óleo a 130°C. O experimento foi realizado sob fluxo de N_2, com 5,0 mg ($6,55 \times 10^{-7}$ moles) de PS-T_2 e 20,0 mg ($4,8 \times 10^{-5}$ moles) do monômero DR13MA reagindo por 38 h. Para a precipitação do produto foi escolhido n-hexano, uma vez que o homopolímero do monômero DR13MA é insolúvel no mesmo.

De maneira inesperada, obteve-se na precipitação uma massa inferior à de macroiniciador utilizada, aproximadamente 2,0 mg de um sólido vermelho. Acredita-se que este resultado se deve à grande solubilidade do macroiniciador PS-T na isobutil-metil-cetona, o que fez com que o macroiniciador não reagido continuasse dissolvido. A pequena quantidade de material permitiu que apenas a caracterização via SEC fosse realizada. O cromatograma obtido para o produto da reação (figura 26) indica que houve a formação de quatro frações de polímero com menor massa molar, com os picos centrados em 700 g/mol, 1050 g/mol, 1600 g/mol e 3500 g/mol ($PS\text{-}T_2$ macroiniciador – M_n = 7600 g/mol).

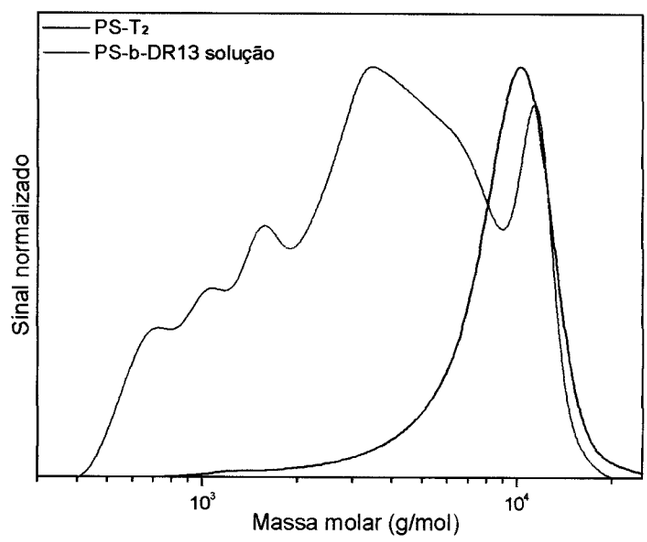


Figura 26 - Distribuição de massas molares do produto da reação entre PS-T e DR13MA em solução de isobutil-metil-cetona, e do macroiniciador $PS\text{-}T_2$

Acredita-se que os oligômeros e polímeros das frações de menor massa molar sejam homopolímeros do monômero DR13MA, provavelmente formados por iniciação térmica. A repetição do experimento também produziu resultados ruins, pois nem mesmo uma pequena fração pôde ser obtida pela precipitação em hexano.

A baixa eficiência da síntese pode ser atribuída a três fatores: 1) a baixa razão de reatividade para a polimerização cruzada dos monômeros, estireno e DR13MA; 2) a ineficiência do mediador TEMPO e conseqüentemente do macroiniciador PS-T para monômeros azo-metacrílicos, e; 3) A incompatibilidade do solvente utilizado.

Devido a esses resultados negativos, passamos a empregar outro método, de polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP), para tentar produzir copolímeros dibloco contendo blocos estritamente compostos por unidades azo. Este é o tópico do Capítulo 4.

3.3 - Conclusões

Inicialmente nos trabalhos com o método NMRP foi sintetizado em dois ensaios o polímero poliestireno utilizando o radical TEMPO como mediador. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de FTIR, mostrando resultados de acordo com os da literatura. Através de medidas de cromatografia por exclusão de tamanho observou-se que os materiais, denominados PS-T_1 e PS-T_2, possuem índice de polidispersividade menor que 1,25, evidenciando uma reação controlada, como esperado. Nas medidas de H^1-RMN os picos dos grupos metílicos próximos a 1,00 ppm constituem a principal confirmação da incorporação do nitróxido a uma das pontas da cadeia. Tanto o PS-T_1 quanto o PS-T_2 foram testados como macroiniciadores na síntese de copolímeros em bloco, e na reação de cada um deles com o monômero MMA foram obtidos resultados distintos. O polímero PS-T_1 mostrou-se ineficiente como macroiniciador, pois a cadeia não foi estendida, havendo apenas a formação de um homopolímero adicional de MMA, segundo resultados de SEC. Resultado contrário foi observado para o polímero PS-T_2, com o

qual foi possível a síntese de um copolímero em bloco PS-b-PMMA com razão de aproximadamente 2:1 entre os blocos de poliestireno e PMMA.

Na aplicação do polímero PS-T_2 como macroiniciador na polimerização do monômero DR13MA foram observadas duas situações distintas. Primeiramente, utilizando MMA como comonômero e realizando a reação em volume, foi produzido com sucesso o terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]. Em duas tentativas obteve-se como resultado: 1) o entrecruzamento do material, na reação realizada por 90 h, e; 2) a confecção do copolímero em bloco na reação por 30 h, com um dos blocos contendo um copolímero aleatório dos monômeros MMA e DR13MA (terpolímero). Mesmo na reação em que foi sintetizado o terpolímero com sucesso, restou uma parte do macroiniciador PS-T_2 sem reagir, como comprovado pelo resultado de SEC. Na segunda situação, com o uso de solução de isobutil-metil-cetona, foi impossível sintetizar o copolímero em bloco PS-b-DR13. Em dois ensaios realizados, apenas a homopolimerização iniciada termicamente do monômero DR13MA foi observada. Os resultados comprovam a incompatibilidade do método NMRP com monômeros metacrílicos contendo corantes azobenzênicos, ao menos para o sistema de solvente e mediador utilizado.

4 - Síntese dos copolímeros via polimerização radicalar controlada por transferência de átomo (ATRP)

4.1 - Introdução ao método ATRP

O método de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) foi desenvolvido em 1995 na Universidade de Carnegie Mellon (Estados Unidos) por Krzysztof Matyjaszewski e colaboradores [47], e tem seus principais fundamentos na reação de adição radicalar por transferência de átomo (ATRA), usada na formação de ligações C–C através da adição de compostos halogenados a compostos insaturados [59]. Assim como em outras técnicas, na ATRP o controle sobre a polimerização se dá pela ação de um mediador, que mantém uma pequena quantidade de radicais livres ativos na etapa de propagação, e evita reações colaterais como geração de ramificações, reações de término e de transferência de cadeia. O método possui vantagens, como a de poder ser aplicado a uma grande quantidade de monômeros, ser conduzido sob condições reacionais mais brandas como baixas temperaturas, e da maior disponibilidade de reagentes para as sínteses.

Os iniciadores normalmente usados em ATRP são haletos orgânicos, brometos ou cloretos alquílicos com as funções butirato e cetona, ou mesmo haletos aromáticos como brometos e cloretos benzílicos. O mediador de polimerização é composto por um metal de transição em um estado intermediário de oxidação, complexado com um ligante. O metal de transição pode ser cobre, níquel, cromo e ferro, e os ligantes podem ser bipiridina e derivados, aminas lineares e compostos fosforados [31].

O mecanismo da iniciação consiste em uma reação de oxi-redução, em que o átomo de halogênio do iniciador é transferido para o catalisador metálico, gerando um radical do iniciador. O radical formado se adiciona a uma molécula de monômero e gera um novo radical (propagante), que é prontamente desativado pela reação reversa da iniciação. A transferência do átomo de halogênio, gerando e desativando o radical propagante, se repete diversas vezes e daí origina-se o nome ATRP. O processo possui uma constante de ativação K_{at} para a geração do radical e uma constante K_{desat} para a volta do halogênio, desativando o radical propagante. Num sistema ATRP efetivo, a constante K_{desat} deve ser bem maior que K_{at} para que o processo ocorra de maneira controlada. Reações de término e transferência acontecem pelo acoplamento de cadeias propagantes, mas são minimizadas pelo maior número de cadeias na forma dormente. O esquema na figura 27 ilustra o mecanismo de uma reação de ATRP.

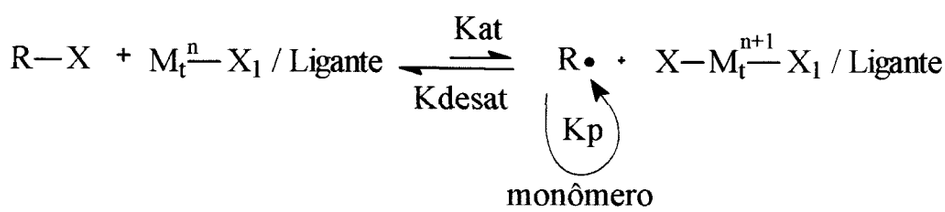


Figura 27 - Esquema reacional de uma polimerização via ATRP onde R = cadeia carbônica; Mt = metal de transição; X e X_1 = Br ou Cl; R· = radical propagante e n = estado de oxidação do metal.

Assim como no método NMRP, a velocidade de iniciação é bem maior que a de propagação, e por isso todas as cadeias são iniciadas praticamente ao mesmo tempo, com a massa molar aumentando linearmente com a conversão. O método ATRP pode ser realizado de modo reverso (*reverse*-ATRP) com iniciadores convencionais (AIBN, BPO e etc.) e um metal de transição no estado de oxidação mais alto (Cu^{2+} por exemplo) [60]. Dentre os sistemas para ATRP relatados na

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

literatura, o mais bem descrito e com melhores resultados é o sistema com catalisadores a base de Cu(I) (Cu-ATRP), usando bipiridina ou aminas lineares como ligante [61]. Praticamente todos os tipos de monômeros vinílicos têm sido polimerizados por Cu-ATRP. Para otimizar a síntese, alguns artifícios têm sido usados, como a troca de haleto do iniciador em relação ao oxidante do cobre [62], e o emprego de solventes mais polares, como acetonitrila [63].

Todas as cadeias poliméricas produzidas por ATRP, sem exceção, possuem uma das pontas terminadas por um átomo de halogênio proveniente do iniciador ou do catalisador. Essa funcionalidade é normalmente explorada na síntese de copolímeros em bloco através de novas reações de ATRP iniciadas pela ponta halogenada, conduzindo a polimerização de outro monômero (técnica do macroiniciador). O método é muito usado na síntese de copolímeros diblocos de monômeros como estireno, acrilatos, metacrilatos e derivados destes [31, 64]. É descrita a síntese de copolímeros em bloco em condições reacionais extremamente brandas, até mesmo a temperatura ambiente [63], e de copolímeros em bloco em um único processo pela adição seqüencial dos monômeros [65]. Tem sido relatada a síntese de copolímeros em bloco solúveis em água [66-68], de copolímeros com propriedades líquido-cristalinas [69, 70], copolímeros triblocos [71, 72], quirais [73], e na forma de estrela [74], todos contendo corantes azobenzênicos. Também são produzidas pelo método as conhecidas *"brushes"*, que são macromoléculas extremamente ramificadas e com excelentes propriedades de auto-organização em superfícies e em solução [75]. A modificação química da terminação de cadeias produzidas por ATRP também é utilizada na síntese de dendrímeros [76].

A produção industrial de copolímeros em bloco e homopolímeros de estrutura controlada pelo método ATRP ainda tem alguns desafios a serem superados, em

geral relacionados à aplicabilidade dos catalisadores metálicos. São necessários sistemas catalíticos que resistam a uma atmosfera não-inerte, ou seja, que não sejam oxidados e inutilizados frente ao oxigênio do ar, ou mesmo que sejam regenerados durante a reação. Também são deficientes a recuperação do catalisador e sua separação do polímero final, ao qual inclusive pode estar complexado. Esses problemas têm sido contornados em trabalhos recentes [77, 78]. Durante o desenvolvimento dessa dissertação, o método foi aplicado pela primeira vez aos monômeros DR13MA e MAEAMA para a formação de homopolímeros e copolímeros em bloco.

4.2 -Procedimentos experimentais e resultados

Todas as reações pelo método ATRP foram feitas em ampolas de vidro com volume de 20 mL, preenchidas com gás nitrogênio, e seladas sob vácuo. A reação ocorreu em estufa com controlador de temperatura, e o metal foi o sal de cobre CuCl (J.T.Baker), com o cobre em estado de oxidação +1, purificado pelo procedimento da referência [79]. Os reagentes etil-2-bromobutirato (EBB) e 1,1,4,7,10,10 – hexametiltrietilenotetramina (HMTETA), fornecidos pela Aldrich, foram empregados sem purificação prévia. Os monômeros metacrilato de metila e estireno (também da Aldrich) foram purificados por destilação a vácuo, e a 2,2'-bipiridina (BPY - Aldrich) por recristalização em etanol. A separação do catalisador do produto das reações foi feita por filtragem em coluna de alumina básica. A troca do halogênio do iniciador (Br) em relação ao do metal de transição (Cl) foi realizada em todos os experimentos, para melhor controlar a reação [62].

4.2.1 - Síntese do homopolímero HPDR13

O monômero DR13MA foi polimerizado utilizando etil-2-bromobutirato (EBB) como iniciador e CuCl / 1,1,4,7,10,10 - hexametiltrietilenotetramina (HMTETA) como sistema catalítico. A reação foi realizada em dois ensaios a 65°C por 24 h, com tetraidrofurano (THF) como solvente. Em ambos os experimentos usou-se a razão molar CuCl:HMTETA de 1:1, apontada na literatura como a melhor razão para a formação do complexo catalítico [80]. O esquema da reação é mostrado na figura 28, e a quantidade dos reagentes em cada síntese é dada na tabela 6.

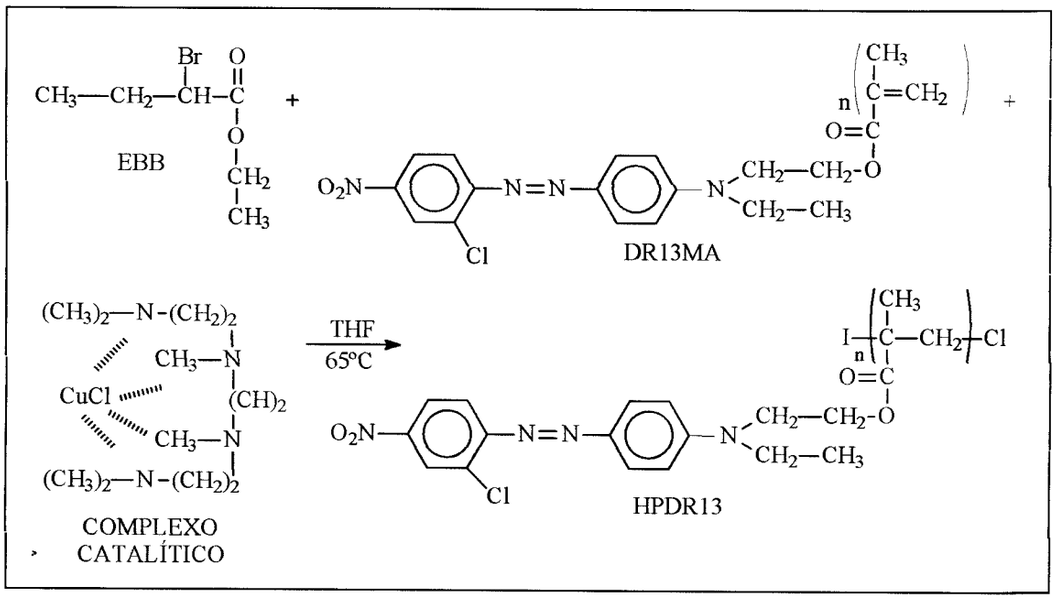


Figura 28 - Esquema da síntese do homopolímero HPDR13 via ATRP

Tabela 6 - Quantidade dos reagentes na síntese do homopolímero HPDR13

PRODUTO	EBB	DR13MA	CuCl	HMTETA
$HPDR13_1$	**9 uL** ($6,05x10^{-5}$moles)	**42,0 mg** ($1,00x10^{-4}$moles)	**16,3 mg** ($1,65x10^{-4}$moles)	**33 uL** ($1,21x10^{-4}$moles)
$HPDR13_2$	**18 uL** ($1,22x10^{-4}$moles)	**101,0 mg** ($2,42x10^{-4}$moles)	**26,0 mg** ($2,63x10^{-4}$moles)	**66 uL** ($2,43x10^{-4}$moles)

Na reação 1 (produto $HPDR13_1$), devido à pequena quantidade de monômero e à perda substancial durante o processo de purificação, não foi obtido polímero em quantidade significativa, nem mesmo para determinação do rendimento da reação. Entretanto, na síntese do homopolímero $HPDR13_2$ foi obtido rendimento de 41% do produto purificado, duas vezes maior que os obtidos em sínteses pelo método convencional.

A confirmação da estrutura química do homopolímero foi realizada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis.), do infravermelho (FTIR) e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio[1] (H^1-RMN), sendo os resultados idênticos aos descritos na literatura para o mesmo material sintetizado pela via convencional [39]. A banda de absorção de UV-Vis do homopolímero em solução de clorofórmio, relativa à transição π-π^*, está centrada em 475 nm, mesmo comprimento de onda da banda do azomonômero DR13MA. Parte importante do espectro de FTIR é apresentada na figura 29, destacando-se as bandas em 1138 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo C–O de éster), 1336 cm^{-1} (estiramento simétrico da ligação N–O do grupo NO_2), 1598 cm^{-1} (estiramento de C=C do anel aromático) e 1726 cm^{-1} (estiramento da ligação C=O do grupo carbonila de éster). As outras bandas mostradas reproduzem a chamada impressão digital do azocorante DR13.

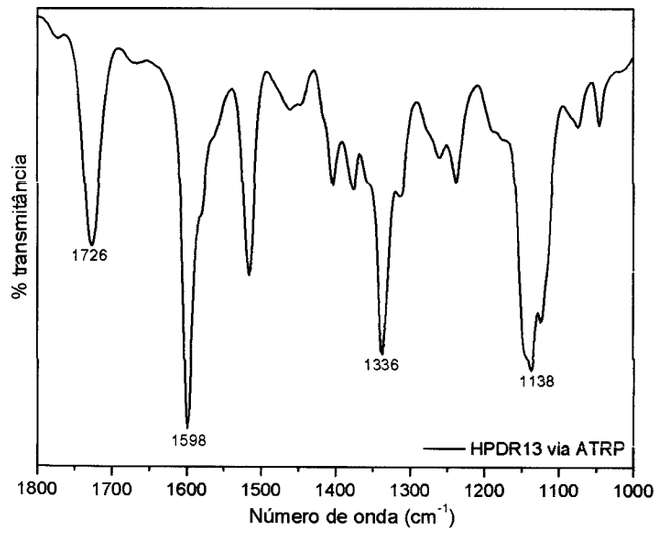


Figura 29 - Região entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} do espectro de FTIR do homopolímero $HPDR13_2$

A localização e a atribuição dos picos no espectro de H^1-RMN (apêndice B) são essencialmente as mesmas dos picos do azomonômero DR13MA, descritas na seção 2.1.1 do capítulo 2. Como esperado, os picos de cada um dos prótons vinílicos foram deslocados para campos maiores, de 6,04 ppm (1H) e 5,53 ppm (1H) para 1,35 ppm e 0,90 ppm. Também é observado um alargamento de todos os outros picos do espectro, os quais são: posição [integração] - 1,25 ppm [3H], 1,85 ppm [3H], 2,28 ppm [1H], 2,50 ppm [1H] 3,46 ppm [2H], 3,64 ppm [2H], 4,08 ppm [2H], 6,74 ppm [2H], 7,64 ppm [1H], 7,84 ppm [2H], 8,05 ppm [1H] e 8,32 ppm [1H].

O polímero também foi caracterizado por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), cuja curva é mostrada na figura 30. O índice de polidispersividade, 1,65, embora maior que o esperado para um processo ATRP, é cerca de metade dos índices obtidos em polimerizações radicalares do monômero pela via convencional, geralmente em torno de 3. A baixa massa molar (M_n de aproximadamente 4.000 g/mol) é resultado da pequena razão monômero:iniciador,

em torno de 1,7. O aumento dessa razão é difícil pela dificuldade em medir quantidades menores do iniciador. Futuramente espera-se ajustar condições de concentração para obter massas molares mais elevadas, pois o maior rendimento, juntamente com a baixa polidispersividade, transforma o método ATRP em excelente ferramenta para síntese do homopolímero.

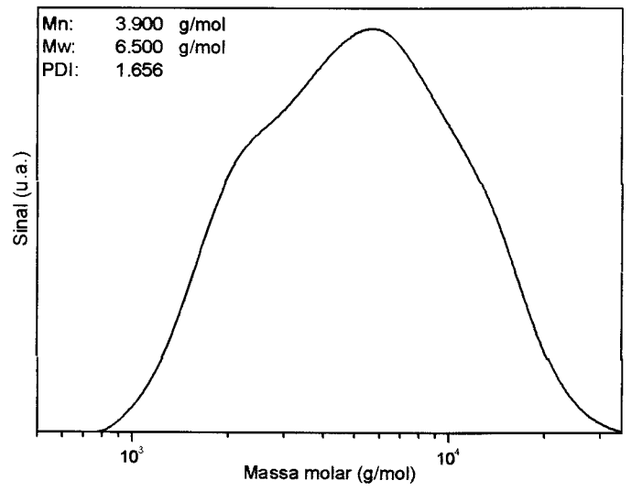


Figura 30 - Distribuição de massas molares do homopolímero $HPDR13_2$ obtida por SEC

4.2.2 - Síntese do homopolímero HPMAEA

Procedeu-se a polimerização do monômero [4-(N-etil-N-2-(metacriloxietil)) aminoazobenzeno] (MAEAMA) pelo método ATRP, que já havia sido polimerizado pela via radicalar convencional por Natansohn e colaboradores [40]. A reação também foi realizada em dois ensaios a 65°C e com THF como solvente, EBB como iniciador, e HMTETA como ligante do CuCl. O esquema da reação é mostrado na figura 31, e as quantidades dos reagentes são dadas na tabela 7. O tempo reacional foi de 78 h ($HPMAEA_1$) e 74 h ($HPMAEA_2$), pois com tempos mais curtos (24 h) não houve reação. A mesma proporção de CuCl:HMTETA de 1:1 foi utilizada.

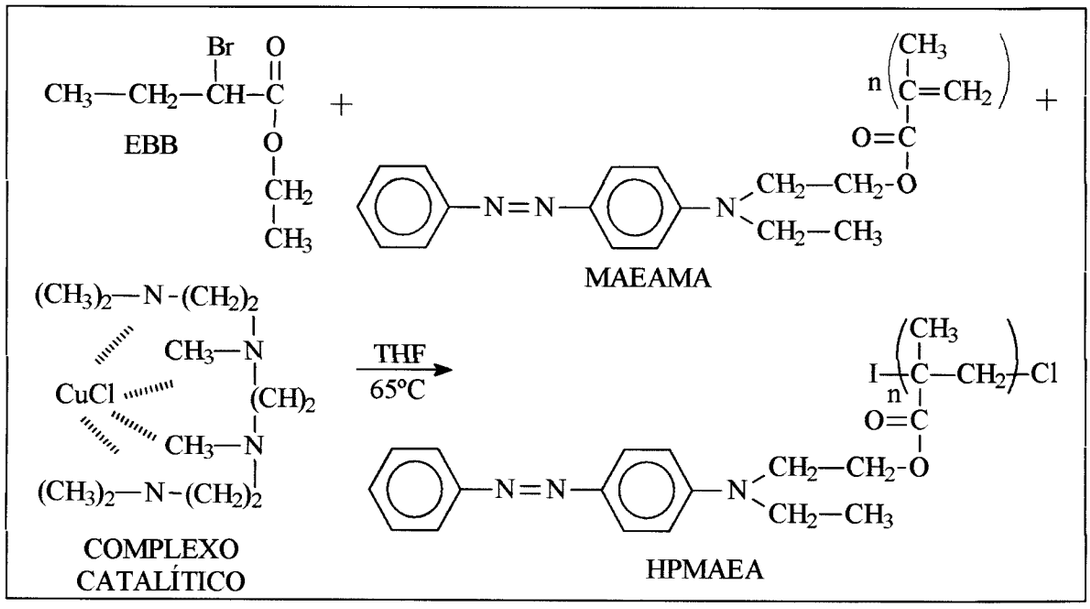


Figura 31 - Esquema da reação de síntese do homopolímero HPMAEA via ATRP

Tabela 7 - Quantidade dos reagentes na síntese do homopolímero HPMAEA via ATRP

PRODUTO	EBB	MAEAMA	CuCl	HMTETA
$HPMAEA_1$	**3 uL** ($2{,}04 \times 10^{-5}$ moles)	**0,1100 g** ($3{,}13 \times 10^{-4}$ moles)	**6,0 mg** ($6{,}06 \times 10^{-5}$ moles)	**11 uL** ($4{,}04 \times 10^{-5}$ moles)
$HPMAEA_2$	**12 uL** ($8{,}17 \times 10^{-5}$ moles)	**0,4400 g** ($1{,}254 \times 10^{-3}$ moles)	**24,5 mg** ($2{,}47 \times 10^{-4}$ moles)	**44 uL** ($1{,}62 \times 10^{-4}$ moles)

Os produtos foram precipitados em hexano e o rendimento de cada reação foi de 46,5% ($HPMAEA_1$) e 67,0% ($HPMAEA_2$) em massa dos polímeros puros. Os resultados das caracterizações foram essencialmente os mesmos para as duas amostras. O espectro de UV (não mostrado) possui banda de absorção relativa à transição π- π^* em 410 nm, mesmo comprimento de onda do monômero precursor. O espectro de FTIR da figura 32 confirma a reação através do desaparecimento do pico relativo ao estiramento axial da ligação C=C do grupo vinílico em 1637 cm^{-1}, clivada na adição radicalar dos monômeros. As outras bandas continuam

praticamente inalteradas e suas atribuições são as mesmas descritas para o monômero MAEAMA na seção 2.3.1.

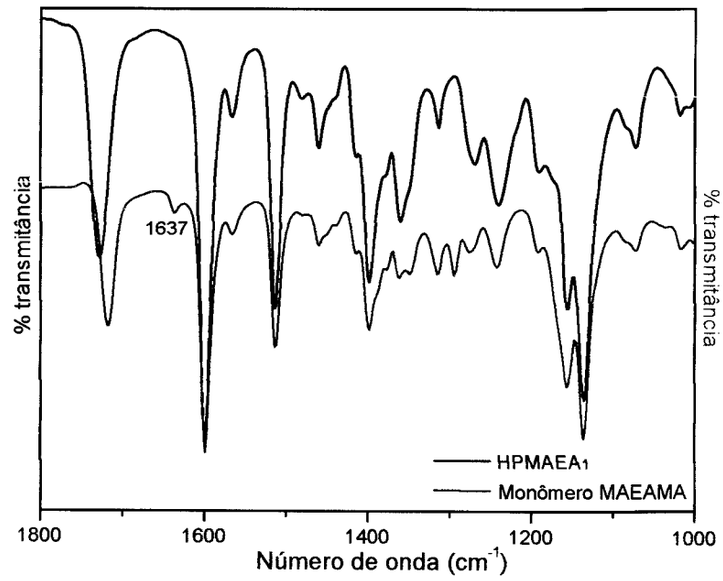


Figura 32 - Espectro de FTIR do homopolímero $HPMAEA_2$ comparado ao do monômero precursor

A figura 33 mostra o espectro de H^1-RMN do homopolímero $HPMAEA_2$, essencialmente com os mesmos picos do monômero MAEAMA. Em geral os picos do polímero são mais largos, e os picos estreitos de impurezas em 7,25 ppm ($CHCl_3$), 2,16 ppm (acetona) e 1,67 ppm (água) também estão presentes. A quebra da insaturação da ligação C=C causa uma forte perturbação nos picos dos hidrogênios ligados ao carbono β (H_e). No monômero os picos apareciam em 5,60 ppm e 6,10 ppm, e no polímero aparecem entre 0,60 ppm e 1,40 ppm, junto com o pico referente aos hidrogênios do grupo metílico alifático ($3H_a$). A integração total dos picos nessa região é 3,48. Essa integração, igualmente à de 2,24 do pico em 1,94 ppm referente aos hidrogênios do grupo α-CH_3 metacrílico, não é correta devido a imperfeições do equipamento já citadas. Os outros picos, referentes aos

hidrogênios do azocorante, possuem integração correspondente à esperada: posição [integração-hidrogênio] - 3,40 ppm [1,80 - $4H_c$]; 4,00 ppm [1,00 – $2H_d$]; 6,72 ppm [1,00 – $2H_f$]; 7,40 ppm [1,37 – $3H_g$] e; 7,80 ppm [1,79 – $4H_h$].

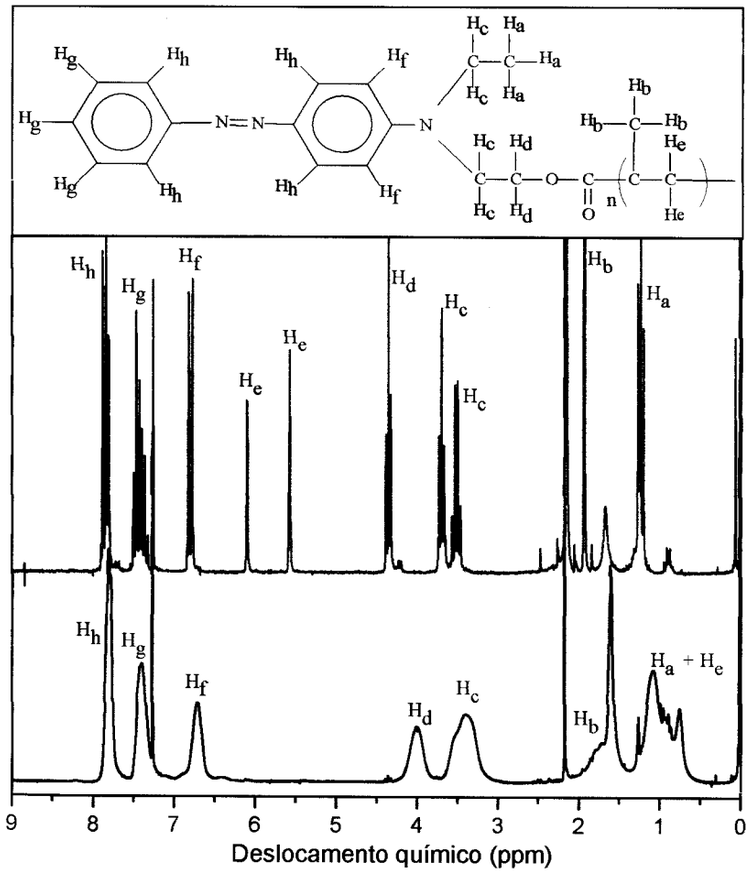


Figura 33 - Espectro de H^1-RMN do homopolímero $HPMAEA_2$ em preto, e do monômero MAEAMA em vermelho

Os resultados de H^1-RMN e FTIR comprovam a formação do homopolímero com a estrutura desejada, entretanto, não fornecem informações sobre a obtenção de controle da reação. As análises de SEC dos materiais mostram valores de M_n de 5.400 g/mol e 3.100 g/mol, e índices de polidispersão de 1,14 e 1,31, respectivamente para os produtos $HPMAEA_1$ e $HPMAEA_2$. Portanto, é possível

concluir que, além de formar a cadeia polimérica desejada, a polimerização ocorreu de forma controlada como esperado. Além disso, o grau de controle foi maior para o monômero MAEAMA que para o monômero DR13MA, como refletido nos índices de polidispersão extremamente baixos.

Nas próximas seções são descritos os trabalhos de confecção de macroiniciadores poli(metacrilato de metila) (PMMA) e a síntese de copolímeros em bloco a partir dos mesmos, e a partir do homopolímero HPMAEA.

4.2.3 - Síntese dos macroiniciadores PMMA-Cl

O monômero metacrilato de metila (MMA) foi polimerizado a 45°C utilizando EBB como iniciador, 2,2'-bipiridina (BPY) como ligante e acetonitrila como solvente, seguindo um procedimento experimental baseado na referência [63]. Os polímeros foram precipitados em metanol, e denominados block A, C, D e E. A quantidade dos reagentes e os valores de M_n e PDI obtidos por SEC são dados na tabela 8. O tempo de reação foi de 24 h para todos os ensaios, exceto para o block E - 91 h. A razão molar EBB:CuCl:BPY de 1:1:3 foi utilizada por ser a mais favorável à formação do complexo catalítico [47, 62].

Tabela 8 - Quantidade dos reagentes nas sínteses, e valores de M_n obtidos por SEC dos macroiniciadores PMMA-Cl

PMMA-Cl	EBB	MMA	CuCl	BPY	M_n em g/mol (PDI)
Block A	**100 uL** ($6,80x10^{-4}$ moles)	**8,4 mL** (0,0786 moles)	**66,7 mg** ($6,74x10^{-4}$ moles)	**211,7 mg** ($1,35x10^{-3}$ moles)	**20.200** (1,11)
Block C	**500 uL** ($3,40x10^{-3}$ moles)	**8,4 mL** (0,0786 moles)	**333,5 mg** ($3,37x10^{-3}$ moles)	**1058,5 mg** ($6,77x10^{-3}$ moles)	**10.700** (1,12)
Block D	**200 uL** ($1,36x10^{-3}$ moles)	**4,2 mL** (0,0393 moles)	**33,3 mg** ($3,38x10^{-4}$ moles)	**105,6 mg** ($6,76x10^{-4}$ moles)	**11.000** (1,15)
Block E	**200 uL** ($1,36x10^{-3}$ moles)	**4,2 mL** (0,0393 moles)	**34,9 mg** ($3,52x10^{-4}$ moles)	**105,0 mg** ($6,72x10^{-4}$ moles)	**12.800** (1,16)

Para o primeiro PMMA produzido (block A) foi observado um índice de polidispersividade de 1,11, massa molar numérica média (M_n) de 20.200 g/mol e rendimento de 19% em massa. Apesar da baixa polidispersividade e rendimento razoável, a massa molar do polímero foi considerada alta para a utilização do mesmo como macroiniciador, pois seria necessário utilizar muito pouco complexo catalítico para manter a proporção 1:1:3 em moles na síntese de copolímeros em bloco. Nas sínteses dos macroiniciadores block C e D, foi aumentada a quantidade de iniciador em relação à de monômero, a fim de obter menores massas molares. No caso do block C a quantidade de sistema catalítico (CuCl/BPY) foi aumentada proporcionalmente à de iniciador, e para o block D apenas a quantidade de EBB foi maior, passando para 2 vezes a quantidade em mols de ligante. Em ambos os casos produziram-se polímeros com menor M_n e baixo índice de polidispersividade (tabela 8). Entretanto, o rendimento da síntese do block C foi muito pequeno (8% em massa) devido à formação de cristais no meio reacional, provavelmente nucleados pelo CuCl em grande quantidade. No caso do polímero block D o rendimento foi de 17,61 % do polímero puro.

A reação de síntese do block E foi uma repetição daquela do block D, apenas com um tempo reacional maior (91 h). Isso proporcionou um aumento do rendimento para 49,50% e de M_n para 12.800 g/mol, sendo a polidispersividade mantida em torno de 1,15. O produto de cada uma das reações foi caracterizado por FTIR e H^1-RMN, e todos mostraram essencialmente os mesmos espectros, idênticos aos espectros de PMMA encontrados na literatura [57]. O espectro de H^1-RMN do polímero block A é mostrado na figura 34.

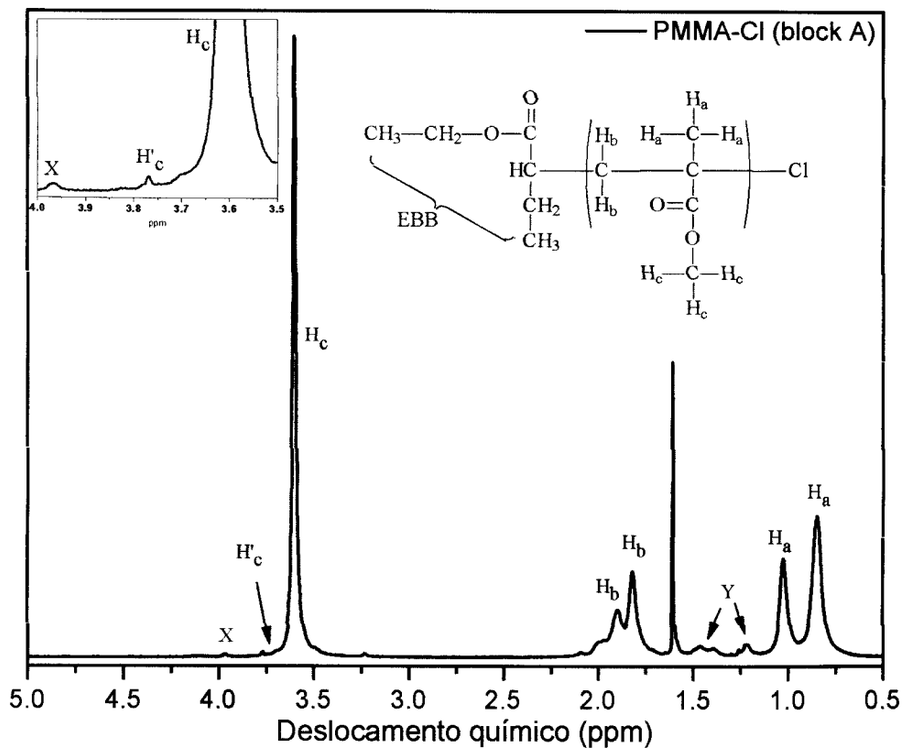


Figura 34 - Espectro de H^1-RMN do macroiniciador block A

Podem ser vistos todos os picos esperados para PMMA, que são: 1) referentes aos hidrogênios (H_a) do grupo α-CH_3 em 0,85 ppm e 1,03 ppm (sindiotático) com integração de 1,73 e 1,00 respectivamente; 2) os picos dos dois

hidrogênios (H_b) ligados ao carbono β em 1,81 ppm e 1,89 ppm (sindiotático) com integração de 0,90 e 0,77 respectivamente e; 3) o pico dos 3 hidrogênios (H_c) do grupo metílico ligado ao oxigênio com integração de 2,95.

Além dos picos esperados, aparecem outros de menor intensidade associados aos grupos terminais da cadeia polimérica. Os picos denotados por "Y" na figura são atribuídos aos grupos $-CH_2CH_3$ e $-CH_3$, que constituem a extremidade das moléculas do iniciador EBB, presente em uma das pontas da cadeia. O pico denotado por "X" é referente provavelmente aos hidrogênios do grupo CH_2 ligado ao oxigênio da molécula de EBB. A maior confirmação de que o polímero possui uma das pontas halogenada é o pico denotado por H'_c, mostrado em detalhe na ampliação da região entre 3,50 ppm e 4,00 ppm. Sabe-se que esse pico é devido aos hidrogênios H_c ligados apenas ao grupo CH_3 da última unidade repetitiva do polímero, a qual contém o átomo de cloro terminal [81]. A confirmação de que as moléculas de PMMA sintetizadas possuem funcionalidade para atuar como iniciador em novas reações pelo método ATRP foi obtida pelos trabalhos de copolimerização descritos a seguir.

4.2.4 - Síntese do copolímero em bloco PMMA-b-PS

O primeiro teste de copolimerização com o macroiniciador PMMA-Cl – block E foi uma reação de extensão de cadeia com o monômero estireno. Foram reagidos 388,3 mg de block E ($3,34 \times 10^{-5}$ moles), 3,5 mg de CuCl ($3,53 \times 10^{-5}$ moles), 9,8 mg de BPY ($6,27 \times 10^{-5}$ moles) e 1,1 mL de estireno ($9,61 \times 10^{-3}$ moles) a 110°C por 50 h. O produto da reação (denominado block 4) foi precipitado em metanol, e pela massa de material recuperada (417,2 mg) conclui-se que 28,9 mg de estireno foram incorporados à cadeia. É importante ressaltar que essa massa ainda contém

macroiniciador não reagido como comprovado pela análise de SEC (figura 35 - curva azul), na qual é possível constatar uma mistura de macroiniciador e de um material de massa molar mais alta, que se acreditava ser o copolímero PMMA-b-PS. Após a extração seletiva do macroiniciador PMMA-Cl em aparelho soxhlet utilizando acetona, que é solvente de PMMA e não solvente de poliestireno, obteve-se uma distribuição de massas molares contendo apenas o pico de maior massa (curva preta). Também são mostrados na figura 35 os valores de M_n e polidispersividade (PDI) para o produto antes e depois da purificação.

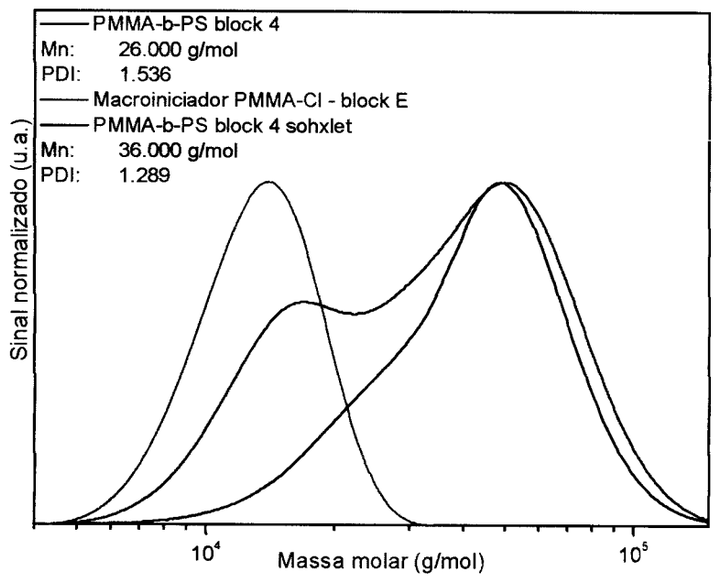


Figura 35 - Distribuição de massas molares, obtida por SEC, do macroiniciador PMMA-Cl – block E (curva vermelha) e do copolímero PMMA-b-PS antes (curva azul) e depois (curva preta) de purificação em aparelho soxhlet.

A comprovação de que o composto purificado era realmente o copolímero em bloco PMMA-b-PS veio com a caracterização do produto via FTIR e H^1-RMN. Os

resultados são basicamente os mesmos da seção 3.2.2 para o copolímero em bloco PS-b-PMMA sintetizado pelo método NMRP, e por isso não são aqui reproduzidos.

4.2.5 - Síntese do copolímero em bloco PMMA-b-DR13

O copolímero em bloco PMMA-b-DR13 foi sintetizado através da extensão da cadeia dos macroiniciadores PMMA-Cl com o monômero DR13MA. As reações foram realizadas no mesmo aparato das anteriores, a 70°C e utilizando HMTETA como ligante. Foram produzidos três copolímeros com tamanhos de bloco de azocorante, e razão dos blocos diferentes, denominados de block 1, 5 e 7. Na síntese do block 1 foi utilizado o macroiniciador "block A". Porém, na síntese dos block 5 e 7 o macroiniciador "block C" foi empregado, por ter menor massa molar e facilitar a manutenção da razão iniciador:catalisador adequada. O esquema da reação e a estrutura proposta para o copolímero são mostrados na figura 36. As quantidades dos reagentes utilizadas em cada reação são dadas na tabela 9.

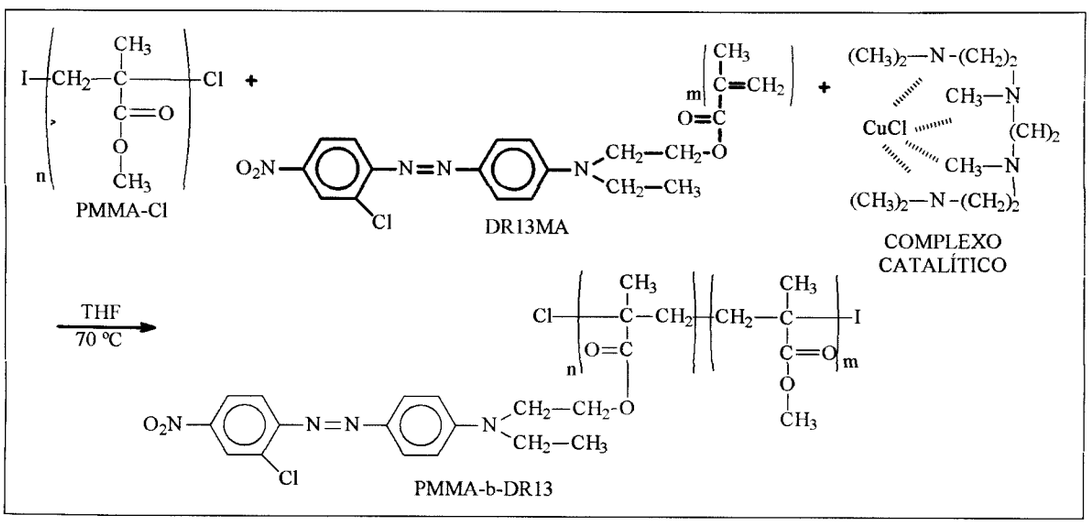


Figura 36 - Esquema reacional da síntese do copolímero em bloco PMMA-b-DR13

Tabela 9 - Quantidade dos reagentes utilizada nas reações de síntese do copolímero PMMA-b-DR13

PRODUTO	PMMA-CL	DR13MA	CuCl	HMTETA
Block 1	**Block A = 0,6150 g** ($3,05X10^{-5}$ moles)	**0,1000 g** ($2,40x10^{-4}$ moles)	**3,0 mg** ($3,03x10^{-5}$ moles)	**9 uL** ($3,30x10^{-5}$ moles)
Block 5	**Block C = 0,0509 g** ($4,75x10^{-6}$ moles)	**0,1047 g** ($2,50x10^{-4}$ moles)	**5,6 mg** ($5,66x10^{-5}$ moles)	**14 uL** ($5,15x10^{-5}$ moles)
Block 7	**Block C = 0,1000 g** ($9,35x10^{-6}$ moles)	**0,1000 g** ($2,40x10^{-4}$ moles)	**6,0 mg** ($6,06x10^{-5}$ moles)	**14 uL** ($5,15x10^{-5}$ moles)

Após testar sem sucesso vários solventes (NMP, tolueno, metanol, isopropanol e heptano), os polímeros foram precipitados em n-hexano, mesmo apresentando uma solubilidade parcial. A separação de azomonômero residual por re-dissolução em THF e re-precipitação em hexano foi feita, e os rendimentos obtidos após purificação em coluna de alumina foram de 61% para o block 1, 98% para o block 5 e 11% para o block 7. Os produtos foram caracterizados por SEC para análise direta do resultado da extensão da cadeia dos macroiniciadores, com os resultados mostrados na figura 37. No caso do block 1 (figura 37 – [A]), houve deslocamento em relação à curva do macroiniciador correspondente a um aumento em M_n de aproximadamente 4.600 g/mol. Além disso, há um "ombro" a maiores massas molares. Especula-se que esse ombro seja devido a possíveis terminações por combinação, já que seu centro está localizado em massas que são exatamente o dobro da massa do pico principal. O deslocamento da curva de SEC em relação à curva do macroiniciador block C, no caso dos copolímeros block 5 e block 7, corresponde a um aumento em M_n de 114.300 g/mol e 3400 g/mol, respectivamente (figura 37 – [B]).

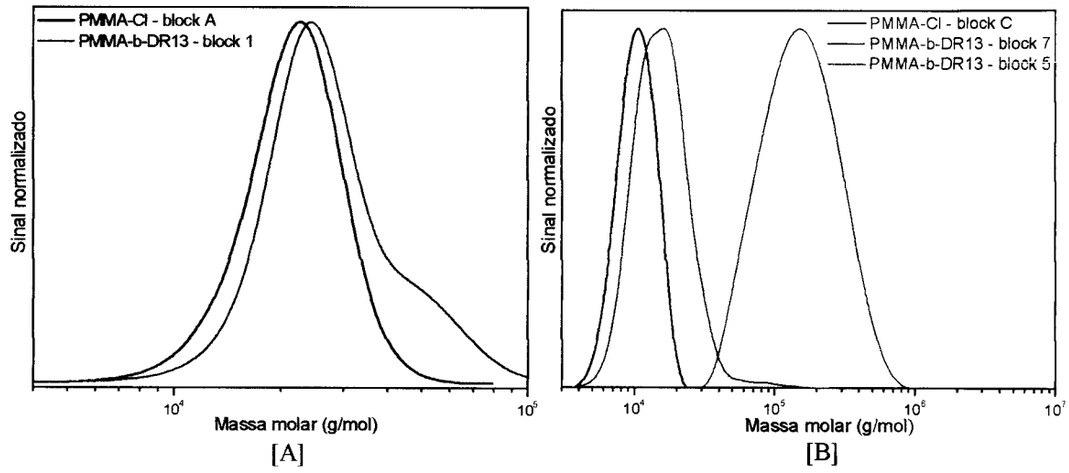


Figura 37 - Distribuição de massas molares dos copolímeros PMMA-b-DR13: [A] - curva preta = macroiniciador block A, e curva vermelha = block 1; [B] - curva preta = macroiniciador block C, curva vermelha = block 7, e curva verde = block 5.

O índice de polidispersividade (PDI) permaneceu baixo para os copolímeros mostrando que a extensão dos blocos ocorreu de maneira controlada. Mesmo para o block 5, onde a conversão do segundo bloco foi maior, o valor de PDI ficou em 1,43, permanecendo abaixo do mínimo teórico previsto para polimerizações radicalares convencionais. Através do aumento em M_n foram estimados os tamanhos do bloco contendo azocorante e conseqüentemente a porcentagem de azocorante no copolímero e a proporção dos blocos, mostradas na tabela 10 de maneira resumida. É importante mencionar que essa estimativa é apenas aproximada, pois se ela fosse feita com base em M_w os resultados seriam ligeiramente diferentes.

Tabela 10 - Resumo das medidas de SEC e do tamanho do bloco de azopolímero

MATERIAL	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	AZO % EM MASSA	PROPORÇÃO MMA:DR13
PMMA-Cl - block A	20.190	22.550	1,12	-	
PMMA-Cl - block C	10.680	11.970	1,12	-	
PMMA-b-DR13 - block 1 (extensão do block A)	24.790	30.030	1,21	19%	4:1
PMMA-b-DR13 - block 5 (extensão do block C)	125.000	180.100	1,43	91%	1:9
PMMA-b-DR13 - block 7 (extensão do block C)	14.070	17.280	1,22	24%	3:1

O sucesso da síntese dos copolímeros em blocos foi confirmado por resultados de FTIR e H^1-RMN. Os espectros de FTIR são praticamente idênticos para os três copolímeros sintetizados, e aquele obtido para o copolímero block 1 é mostrado na figura 38. São vistas todas as bandas do PMMA [57], além das bandas a 1600 cm^{-1}, referente à vibração C=C do anel aromático do azobenzeno, 1519 cm^{-1}, referente a vibração do tipo "*breath*" de anel aromático dissubstituído, e 1340 cm^{-1}, referente a vibração do grupo NO_2 do azocorante DR13. O espectro de H^1-RMN dos copolímeros (apêndice B) contém todas as bandas do espectro de H^1-RMN do homopolímero HPDR13 e de PMMA, já descritos respectivamente nas seções 3.2.1 e 3.2.3. Nos copolímeros block 1 e 7, em que os blocos de azopolímero são bem menores que o bloco de PMMA, é difícil observar os picos dos hidrogênios do azocorante. Além da pequena quantidade do material incorporada à cadeia, os picos dos hidrogênios metacrílicos são aumentados porque o azopolímero também é metacrílico. Em nenhum dos três casos foi possível relacionar a integração dos picos do espectro de H^1-RMN com as quantidades dos respectivos hidrogênios na molécula, e assim calcular a fração dos blocos através da técnica.

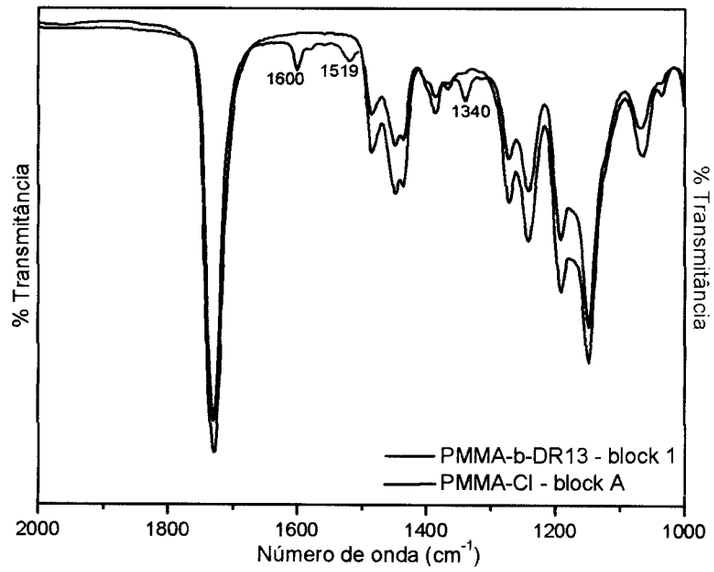


Figura 38 - Região de 2000 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} do espectro de FTIR do copolímero PMMA-b-DR13 (block 1)

4.2.6 - Síntese do copolímero em bloco P[MAEA-b-DR13]

Um dos objetivos iniciais do trabalho era a síntese de um copolímero dibloco sendo cada um dos blocos constituído por unidades de azocorante distintas. Para cumprir esse objetivo, o homopolímero HPMAEA sintetizado previamente foi utilizado como macroiniciador na polimerização do monômero DR13MA. A síntese foi realizada no mesmo sistema experimental das outras reações de ATRP com 0,1000 g de HPMAEA ($3,23x10^{-5}$ moles), 3,2 mg de CuCl ($3,23x10^{-5}$ moles), 9 uL de HMTETA ($3,23x10^{-5}$ moles) e 0,1000 g de DR13MA ($2,40x10^{-4}$ moles) em solução de THF. A temperatura foi de 70°C e o tempo reacional de 42 h, sendo o produto da reação precipitado em hexano após o término do período, e denominado de block 10. Assim como nas outras sínteses, o produto foi re-dissolvido em THF e re-

precipitado em hexano para retirada do monômero residual, e passado por coluna de alumina básica para retirada do catalisador. Na figura 39 é mostrado o esquema da reação.

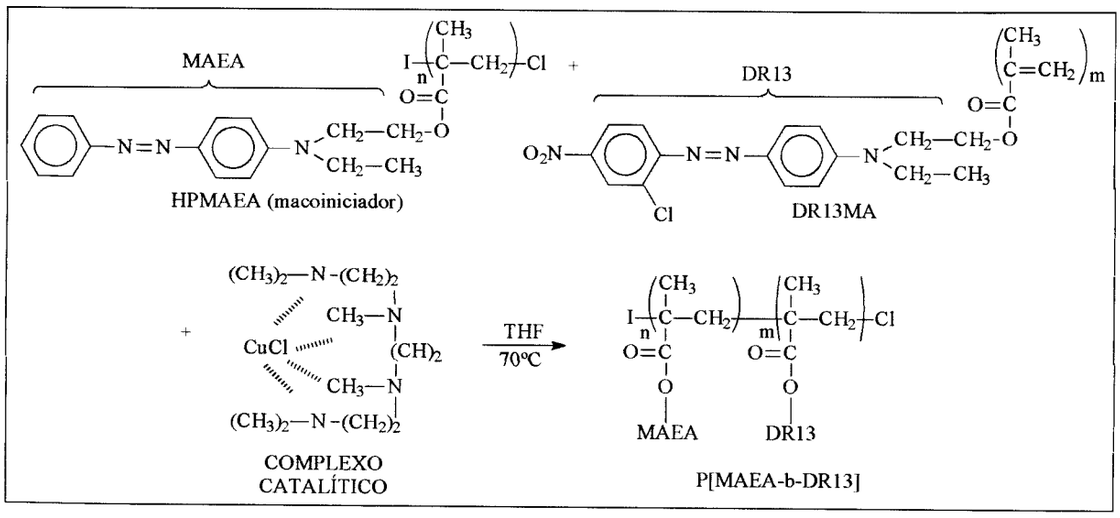


Figura 39 - Esquema da reação de síntese do copolímero P[MAEA-b-DR13] – block 10

O rendimento da reação foi de 41,8% em massa. A distribuição de massas molares do produto da reação, obtidas por SEC (figura 40), mostra um pequeno deslocamento em relação à curva do homopolímero HPMAEA utilizado como macroiniciador. O valor de M_n passou de 3.200 g/mol para 3.900 g/mol, o que corresponderia à entrada de aproximadamente duas unidades de DR13MA por cadeia de macroiniciador, pois o monômero possui uma massa molar de 418 g/mol. Contudo, esse valor é muito baixo e está dentro da capacidade de separação das colunas de SEC utilizadas e de seus limites de exclusão.

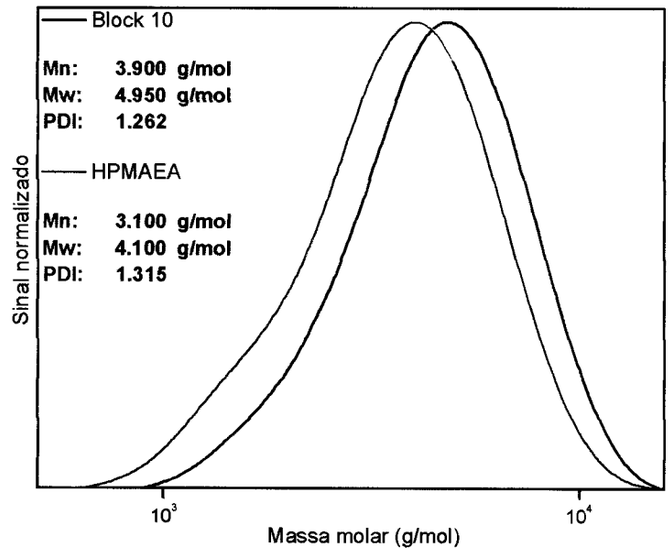


Figura 40 - Distribuição de massas molares do produto block 10 e do macroiniciador HPMAEA

Buscou-se confirmar a incorporação do monômero DR13 às cadeias de HPMAEA através de espectroscopia UV-Vis. Porém, observou-se que o espectro do produto block 10 em clorofórmio, mostrado na figura 41, é idêntico ao do homopolímero HPMAEA (também em solução do mesmo solvente). Como a incorporação do monômero DR13MA às cadeias de macroiniciador, mesmo em pouca quantidade, ocasionaria uma banda próxima a 475 nm, conclui-se que não houve reação de extensão de cadeia. As análises de H^1-RMN e FTIR do produto corroboram esta conclusão, pois os gráficos de ambas também são idênticos aos do homopolímero HPMAEA. Espera-se que com condições experimentais diferentes seja possível sintetizar o copolímero em bloco, o que seria de grande importância nos estudos de formação de memórias ópticas em andamento no Grupo de Polímeros Bernhard Gross.

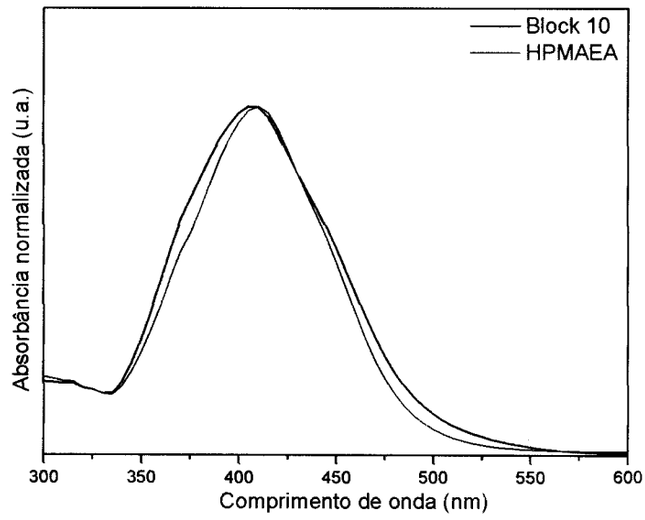


Figura 41 - Espectro UV-Vis. do produto block 10 e do macroiniciador HPMAEA

4.3 - Conclusões

O método de polimerização radicalar controlada ATRP foi empregado com sucesso na síntese de homopolímeros e copolímeros em bloco de monômeros comerciais e de monômero contendo azocorantes. Os resultados foram superiores aos obtidos com o método NMRP, pois foi possível produzir amostras com baixa polidispersividade e com funcionalidade para novas reações radicalares. Além disso, foi possível sintetizar copolímeros em bloco contendo blocos exclusivamente formados por unidades azo. Os azomonômeros DR13MA e MAEAMA já haviam sido polimerizados pela técnica radicalar convencional em trabalhos anteriores, e foram polimerizados pela primeira vez de maneira controlada neste trabalho. Destaca-se para o homopolímero HPDR13 o índice de polidispersividade de 1,65, e o rendimento de 41% obtidos via ATRP, que são respectivamente a metade e o dobro dos valores obtidos anteriormente pelo método convencional.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

O monômero comercial metacrilato de metila foi polimerizado em cinco reações via ATRP, e um dos PMMA-Cl resultantes foi empregado como macroiniciador na síntese de um copolímero em bloco com o monômero estireno (produto PMMA-b-PS). O macroiniciador PMMA-Cl também foi estendido com sucesso pelo azomonômero DR13MA, havendo a formação do copolímero PMMA-b-DR13 com três tamanhos do bloco de azocorante e de proporções PMMA:AZO diferentes. A síntese de tais materiais foi importante, pois permitiu a avaliação das atividades ópticas do azocromóforo em um copolímero em bloco, e a comparação das mesmas com as propriedades de homopolímeros e copolímeros aleatórios do mesmo material. O homopolímero HPMAEA também foi aplicado como macroiniciador na polimerização do azomonômero DR13MA. Apesar de um pequeno crescimento da cadeia apontado por SEC, as análises estruturais (UV-Vis., FTIR e H^1-RMN) mostraram que não foi possível a síntese do copolímero em bloco com as condições experimentais empregadas.

5 - Formação de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

5.1 - Introdução

Os processos de fotoisomerização, geração de birrefringência e armazenamento óptico, podem ser estudados em azopolímeros na forma de filmes finos depositados em substratos sólidos e transparentes, como o vidro. O tipo de filme empregado é relevante, pois a natureza de sua formação, e a estruturação do material no mesmo, influem nos fenômenos ópticos, alterando fatores como o volume livre e a agregação dos azocromóforos. Em nosso grupo de pesquisa, são confeccionados filmes finos de azopolímeros por diversas técnicas, dentre as quais destacam-se as de *casting, spin coating,* automontagem (*layer-by-layer* ou *self-assembled*) e Langmuir-Blodgett (LB) [6].

Nesta dissertação foram empregados homopolímeros e copolímeros em bloco sintetizados pelos métodos de polimerização controlada, descritos nos Capítulos 3 e 4, para produzir filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). A técnica de LB foi escolhida porque os materiais são insolúveis em água. Além disso, a técnica tem como principais características a formação de filmes extremamente finos, nanoestruturados em multicamadas de espessura e número controlados. Os filmes LB podem, também, ter uma alta organização. Pretendeu-se utilizar a caracterização dos filmes de Langmuir como ferramenta para estudar interações do polímero ao nível molecular. Filmes de Langmuir foram obtidos de todos os materiais, mas apenas os homopolímeros e copolímeros contendo unidades azo foram usados na fabricação de filmes LB, uma vez que esses foram aplicados nas medidas ópticas.

5.2 -Procedimentos experimentais e resultados

Os filmes de Langmuir dos polímeros sintetizados foram estudados através de curvas de pressão de superfície *versus* área por molécula (curvas π x A) e, em apenas um caso, por medidas de absorção de luz na região do ultravioleta-visível realizadas "in situ" durante a compressão. Os filmes foram confeccionados em uma cuba KSV 5000 alocada em sala limpa classe 10.000 com temperatura interna constante de 22°C. A concentração das soluções não teve efeito sobre o formato e a posição das curvas de π x A dos polímeros considerados. Foram espalhadas soluções de concentração entre 0,2 e 1,0 mg/mL dos compostos em clorofórmio (grau HPLC), e a subfase foi sempre água pH 6 purificada por sistema Milli-RO acoplado a sistema Milli-Q (Millipore®). Sabe-se que velocidades da barreira muito baixas (≈ 0,5 mm/min) ou muito altas (≈ 100,0 mm/min.) durante a compressão afetam o comportamento de isotermas de polímeros [39]. Por isso, adotou-se em todos experimentos a velocidade de 20,0 mm/min.

A área mínima das isotermas de pressão foi calculada pela extrapolação da reta tangente à parte de maior inclinação da curva. Os valores de área são relativos às massas molares dos respectivos meros, e no caso dos copolímeros essa massa foi calculada ponderando-se a massa molar de cada monômero pela quantidade estimada do mesmo no copolímero (calculada por SEC). Ao contrário de um filme formado por moléculas típicas como ácidos graxos, para filmes de Langmuir poliméricos a disposição do material na interface ar-água não é sempre na forma de monocamadas. As cadeias poliméricas sofrem enovelamentos mesmo antes do colapso do filme, e os componentes hidrofílicos das mesmas (azocorantes no caso) podem não estar em contato com a subfase aquosa. Assim, as áreas mínimas

obtidas correspondem apenas a uma aproximação da medida da área da secção transversal das unidades hidrofílicas.

As medidas de absorção de luz na região do ultravioleta-visível foram realizadas durante a compressão dos filmes de Langmuir utilizando um LED (diodo emissor de luz) de luz branca. A absorção por parte da monocamada foi calculada pela luz transmitida através do filme, como descrito na seção 1.3 do capítulo de introdução. O LED possui uma larga faixa de emissão de aproximadamente 300 nm a 700 nm, porém com intensidade variável. A intensidade próxima à banda de absorção do azocromóforo MAEA (410 nm) não é tão grande quanto aquela em 475 nm (absorção máxima do cromóforo DR13), o que contribuiu para a não viabilidade da realização das medidas para a maioria dos materiais, inclusive para o homopolímero HPMAEA.

Após estudar a formação dos filmes de Langmuir, procedeu-se a transferência dos materiais da interface ar-água para substratos sólidos, formando os filmes de Langmuir-Blodgett (LB). Serão apresentadas as melhores condições encontradas para a confecção de filmes LB homogêneos e com grande número de camadas. Os resultados serão colocados em separado para os materiais produzidos pelo método de polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP), e de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP).

5.3 - Materiais produzidos via NMRP

5.3.1 - Macroiniciador PS-T

A isoterma de pressão de superfície (π x A) do macroiniciador PS-T_2, obtida pelo espalhamento de 400 µL de uma solução 0,85 mg/mL, é mostrada no gráfico a

esquerda na figura 42. O colapso do filme, determinado pela mudança de inflexão da curva, ocorre próximo a 55 mN/m, consistente com resultados publicados na literatura. A área mínima (1,75 $Å^2$) é diferente da apontada para a molécula (3,6 x 10^5 $Å^2$) devido ao cálculo das áreas ter sido feito pela massa do mero em nosso trabalho, e pela massa molar do polímero no trabalho da literatura [82]. De qualquer forma, uma área tão pequena por mero indica que estruturas não monomoleculares estão sendo formadas na interface ar/água, ou seja, o filme de Langmuir não é uma monocamada verdadeira. A curva de compressão e descompressão do filme (curva de histerese – direita da figura 42) mostra que a compactação durante a compressão é irreversível, pois a área mínima desloca-se para menores valores a cada ciclo. Além disso, a obtenção da mesma pressão máxima em todos os ciclos indica ausência de perda de material por dissolução na água, como esperado pela alta hidrofobicidade do poliestireno. Os resultados obtidos para o macroiniciador PS-T_1 são os mesmos que para o PS-T_2.

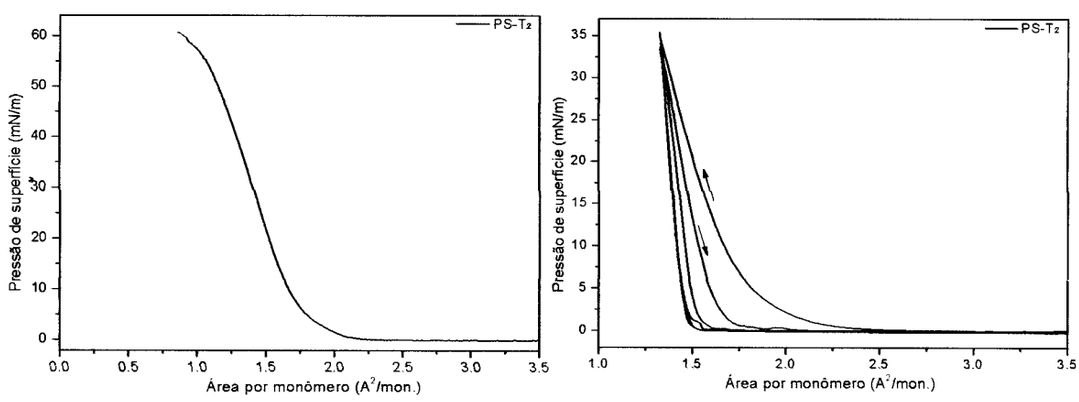


Figura 42 - Isoterma π x A (esquerda) e curva de histerese (direita) do macroiniciador PS-T_2

A caracterização do macroiniciador PS-T_2 foi importante para futuras comparações com os resultados para os copolímeros em bloco sintetizados a partir da extensão do mesmo.

5.3.2 - Copolímero em bloco PS-b-PMMA

Era esperado que o filme de Langmuir do copolímero em bloco PS-b-PMMA possuísse uma isoterma de π x A intermediária à do poliestireno macroiniciador e à do homopolímero PMMA devido a sua constituição química. Entretanto, foi observado algum desvio nesse comportamento. No gráfico a esquerda na figura 43, são mostradas isotermas para o copolímero PS-b-$PMMA_2$ (curva vermelha - 200 µL de uma solução 0,8 mg/mL), para o polímero PMMA comercial da Aldrich (curva verde - 200 µL de uma solução 0,33 mg/mL), e para o macroiniciador PS-T_2 (curva preta). O copolímero PS-b-$PMMA_2$ apresenta isoterma com inclinação bem íngreme, característica de filmes condensados, exatamente como a do macroiniciador PS-T precursor. A área mínima para o copolímero, 6,4 $Å^2$, é intermediária à dos homopolímeros puros e está localizada mais próxima da área mínima do macroiniciador PS-T (1,75 $Å^2$) que da área mínima do homopolímero PMMA (18,0 $Å^2$). Os dois fatores são coerentes com a composição química do material, e a maior similaridade com a curva de poliestireno explica-se pela proporção de 2:1 dos tamanhos dos blocos de PS e PMMA.

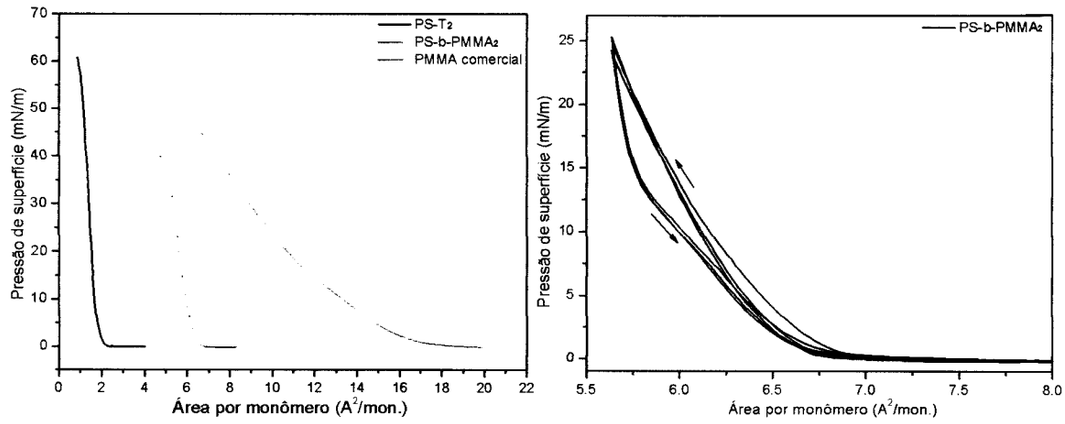


Figura 43 - Esquerda: Isoterma π x A do macroiniciador PS-T_2 (em preto), do copolímero em bloco PS-b-$PMMA_2$ (em vermelho), e do homopolímero PMMA comercial (em verde); Direita: curva de histerese do copolímero PS-b-$PMMA_2$

O principal desvio do comportamento esperado foi a obtenção de uma pressão de colapso para o filme próxima a 38 mN/m, 17 mN/m menor que a do macroiniciador poliestireno e em torno de 7 mN/m menor que a do PMMA comercial. Uma possível explicação é a segregação de fase de copolímeros em blocos dispostos em filmes finos. Tais materiais tendem a se auto-organizar com as cadeias de cada um dos blocos agrupando entre si e formando estruturas regulares [83]. Com a auto-estruturação os filmes podem possuir menor afinidade à subfase aquosa que aquela mostrada pelos componentes dos blocos em separado, o que reflete na menor pressão de colapso. Para confirmar a hipótese, futuros experimentos de microscopia de ângulo de Brewster nos filmes de Langmuir, e microscopia de força atômica em filmes depositados (LB), precisam ser realizados.

A curva de histerese de três ciclos (figura 43 - direita) mostra que não há perda de material para a subfase e nem agregação irreversível durante a compressão do filme, pois as curvas são idênticas para todos os ciclos. Apenas se

observa que alguma coesão conferida às moléculas durante a compressão é liberada em um estágio final da descompressão.

5.3.3 - Terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13]

Para analisar a isoterma de π x A do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] é importante lembrar do tamanho dos blocos de PS e de copolímero metacrílico, determinada por SEC em 1:16 na seção 3.2.3 do capítulo 3. Como o bloco composto por monômeros metacrílicos é 16 vezes maior que o bloco de poliestireno, a isoterma do material tem características semelhantes à isoterma de PMMA puro (figura 43). A curva do terpolímero (500 µL de uma solução 0,5 mg/mL), mostrada à esquerda na figura 44, é característica de um filme expandido, com uma transição suave da fase gasosa para a fase líquido-expandida, semelhante à de PMMA comercial. A pressão de colapso não é clara, mas pode ser vista na mudança de inclinação que ocorre acima de 50 mN/m. Este valor é próximo da pressão de colapso de poliestireno e também daquela do filme de PMMA. Na curva de histerese (figura 43 – direita) observa-se um comportamento semelhante ao de polímeros metacrílicos, assim como o do copolímero PS-b-$PMMA_2$. As curvas para os vários ciclos, e as máximas pressões atingidas, são idênticas. Também nesse caso um filme monomolecular é formado, pois os valores de área por monômero são muito baixos.

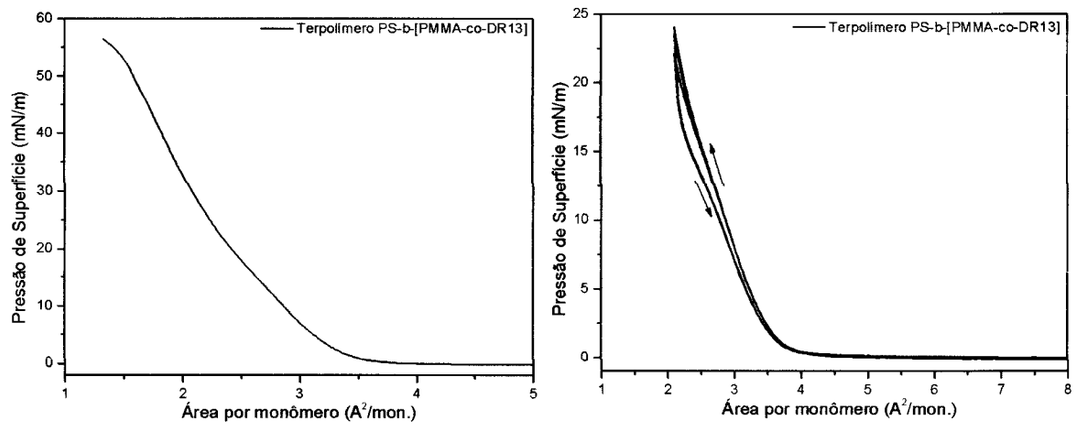


Figura 44 - Esquerda: Isoterma de π x A do terpolímero PS-b-[MMA-co-DR13]; Direita: curva de histerese com três ciclos para o terpolímero

O terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] foi o único material produzido por NMRP utilizado na confecção de filmes LB, por possuir um azocromóforo (DR13). O filme de Langmuir foi testado em compressão a 18 mN/m e se mostrou estável por longos períodos de tempo (acima de 2 h). Foram depositados filmes LB com 7 e 41 camadas em substrato de vidro BK7 hidrofílico. Para o filme de 7 camadas as taxas de transferência obtidas foram próximas a 1,0 na subida e na descida do substrato com velocidade de 1,5 mm/min (filme tipo Y). Porém, para o filme com 41 camadas a taxa de transferência se mostrou no valor ideal (igual a 1) apenas para as 10 primeiras camadas, caindo para valores muito baixos (em torno de 0,1) depois disso, indicando não haver deposição. O filme com 7 camadas é visualmente homogêneo e foi empregado nas medidas de armazenamento óptico.

5.4 - Materiais produzidos via ATRP

5.4.1 - Homopolímero HPDR13

O homopolímero HPDR13 produzido pela via radicalar convencional foi o primeiro azopolímero produzido em nosso grupo na forma de filmes LB, sem auxílio de artifícios como a introdução de grupos anfifílicos à cadeia ou a mistura de materiais formadores de filme, como estearato de cádmio. Um extensivo estudo do efeito de variações na temperatura, na velocidade de compressão e no pH da subfase foi realizado [39].

Os resultados neste trabalho de mestrado para o mesmo homopolímero sintetizado pelo método ATRP foram bem parecidos com aqueles da referência [39]. Na figura 45 é mostrada a isoterma de pressão de superfície obtida com espalhamento de 600 µL de uma solução 0,65 mg/mL do homopolímero $HPDR13_2$ (à esquerda), além da curva de três ciclos de compressão e descompressão do filme sob as mesmas condições (à direita).

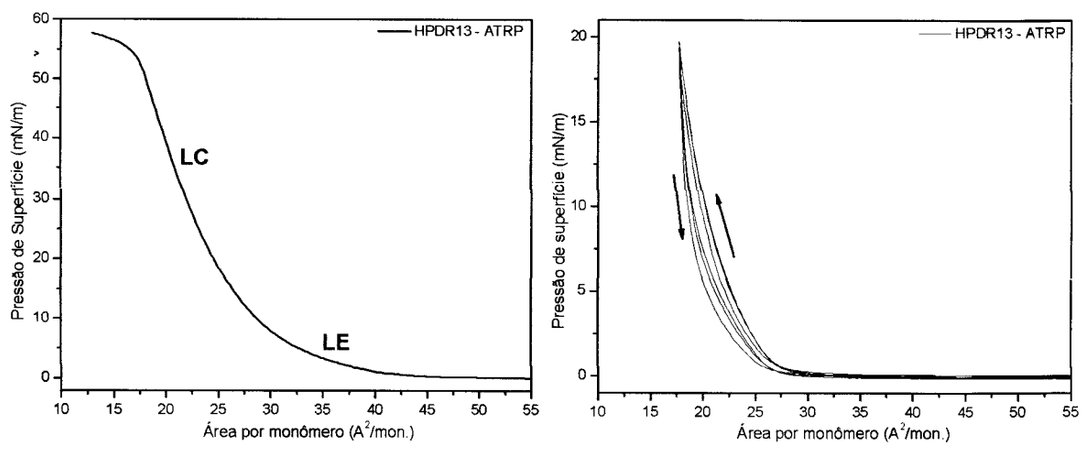


Figura 45 - Esquerda: Isoterma de π x A do homopolímero $HPDR13_2$; Direita: curva de histerese para três ciclos de compressão.

A isoterma possui duas fases distintas, denominadas de fase líquido-expandida (LE), e fase líquido-condensada (LC). A fase líquido-expandida (LE) ocorre para maiores áreas por molécula. A inclinação na fase LC é mais íngreme, e por essa porção da curva foi determinada a área mínima de 28 $Å^2$, semelhante à obtida na referência [39].

O colapso do filme pode ser observado visualmente pela formação de cristalitos na superfície da água, decorrentes da enorme agregação do material no filme comprimido. O valor de 55 mN/m é 13 mN/m maior que o valor para o polímero sintetizado pelo método radicalar convencional. Especula-se que essa maior compactação no polímero sintetizado via ATRP deve-se ao fato de o método produzir amostras com cadeias exclusivamente lineares. Assim, podem sofrer maior compactação no filme de Langmuir antes que este colapse. O comportamento de compressão e descompressão do filme é o mesmo observado para o material sintetizado pela via convencional. Apenas uma pequena histerese da curva e nenhuma perda de material são observadas. Será interessante em trabalhos futuros comprovar uma possível organização maior para filmes LB do material, o que pode ser feito por medidas de FTIR nos modos transmissão e reflexão.

O homopolímero $HPDR13_2$ foi o único material produzido durante o mestrado cujo filme de Langmuir pôde ser caracterizado por medidas de absorção de luz ultravioleta "in situ", pois é o único a possuir coeficiente de extinção suficientemente alto para tanto. A compressão, e conseqüente compactação do filme, pôde ser caracterizada pela variação na absorção de luz. A isoterma com o valor da absorbância no pico versus área por monômero obtida para o filme espalhado nas mesmas condições anteriores (600 µL de uma solução 0,65 mg/mL) é mostrada na figura 46 juntamente com a isoterma de pressão de superfície. A absorção aumenta

com a diminuição da área, pois a concentração de cromóforos por unidade de área também aumenta. A medida óptica é mais sensível que a de pressão de superfície, pois existe um aumento inicial de absorção mesmo em áreas entre 40 $Å^2$ e 50 $Å^2$, onde o sinal de π ainda é nulo. Isso indica a existência de algum fenômeno, que não reflete em aumento de pressão, como a reorganização e alinhamento dos grupos azocromóforos que substituem a cadeia lateralmente. O comportamento é o mesmo observado para o material sintetizado pela via convencional [18].

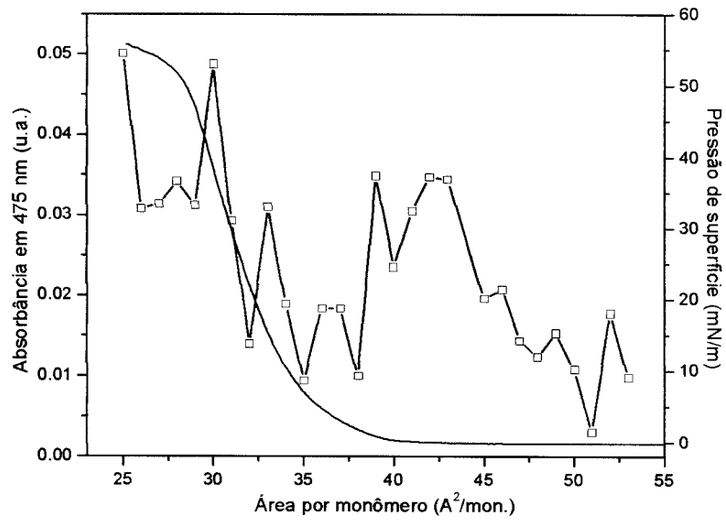


Figura 46 - Isotermas de pressão de superfície e de absorção óptica do homopolímero $HPDR13_2$

Filmes Langmuir-Blodgett (LB) com excelente homogeneidade foram depositados sem dificuldade em lâminas de vidro BK7 hidrofílico a pressão constante de 20 mN/m e com velocidade de 1,0 mm/min na subida e na descida da lâmina. As taxas de transferência até 10 camadas foram 1,0 ± 0,2, indicando a formação de filmes LB do tipo Y, com deposição na subida e na descida da lâmina. Acima de 10 camadas o filme produzido é do tipo Z, havendo deposição apenas na

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

subida do substrato. Filmes com 7 camadas foram aplicados nas medidas de armazenamento óptico.

5.4.2 - Homopolímero HPMAEA

Pela primeira vez a formação de filmes de Langmuir e LB do homopolímero do azomonômero MAEAMA foi estudada, e da mesma forma que para os outros polímeros, a concentração e o volume de solução espalhado não influíram no formato da isoterma de pressão de superfície. A curva mostrada à esquerda na figura 47, e a curva de histerese em três ciclos (direita), foram obtidas pelo espalhamento de 250 µL de uma solução 0,42 mg/mL do polímero $HPMAEA_2$ em clorofórmio.

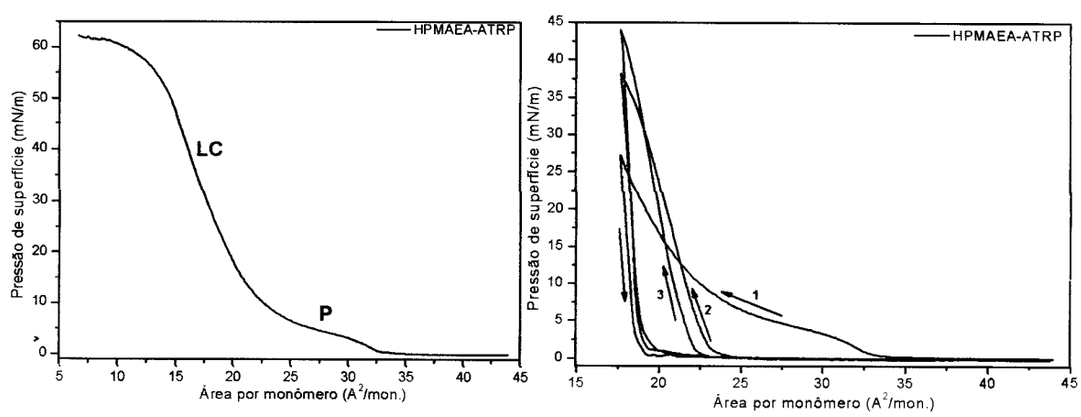


Figura 47 - Isoterma de π x A (esquerda) e curva de histerese (direita) do homopolímero $HPMAEA_2$

A isoterma π x A do polímero possui duas regiões distintas: um patamar (P) em aproximadamente 8 mN/m, e uma fase líquido-condensada (LC) característica de filmes condensados, com baixa compressibilidade. O patamar é atribuído a fenômenos de reorganização das moléculas no filme decorrentes da compressão,

como a cristalização ou alinhamento das mesmas. A idéia é comprovada pela curva de histerese do polímero, pois o patamar só é observado para a primeira compressão. Conclui-se que a organização imposta ao filme durante o primeiro ciclo não é perdida durante a descompressão, assim as compressões posteriores ocorrem com o filme pré-organizado e somente a fase LC é observada. Além disso, pressões maiores são obtidas no segundo e terceiro ciclo com o filme pré-empacotado.

A área mínima do homopolímero $HPMAEA_2$ é de 23 $Å^2$, e a pressão de colapso do filme é observada pela mudança de inclinação da curva em torno de 60 mN/m. Ambos os valores são próximos aos obtidos para o homopolímero $HPDR13_2$ devido à similaridade das cadeias metacrílicas e dos azocromóforos DR13 e MAEA. Em trabalhos anteriores no grupo de polímeros Bernhard Gross, a área mínima para um filme de Langmuir do azocorante DR13 foi determinada também em 23 $Å^2$ [39]. O valor idêntico para o filme do homopolímero HPMAEA sugere a formação de uma monocamada.

Os resultados de absorção de luz UV-Vis. "in situ" mostram um sinal extremamente fraco e dentro do erro do equipamento de medida. Filmes LB homogêneos foram depositados em lâminas de vidro hidrofílico a pressão constante de 15 mN/m, com velocidade de 1,5 mm/min na subida e na descida da lâmina. Apenas na subida do substrato houve deposição do material (filme tipo Z) com taxas de transferência entre 0,8 e 0,9. Foram depositados filmes com 7 e 28 camadas, mas apenas aqueles com 7 camadas foram utilizados nas medidas de armazenamento óptico.

A agregação presente nos filmes de Langmuir também é observada em espectroscopia UV-Vis. para filmes depositados em substratos sólidos. A banda de

absorção da transição π-π* do homopolímero no filme LB – 7 camadas (curva preta – figura 48) é mais larga, ligeiramente deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à banda do polímero em solução de THF (curva azul). Este deslocamento pode ser atribuído à agregação dos azocromóforos no estado sólido, muito maior que em solução. Adicionalmente, para um filme do tipo *cast*, produzido pela evaporação de uma solução do polímero em THF, a curva é ainda mais larga e com grande deslocamento (curva vermelha). A forte agregação neste último caso deve-se principalmente à maior espessura do filme.

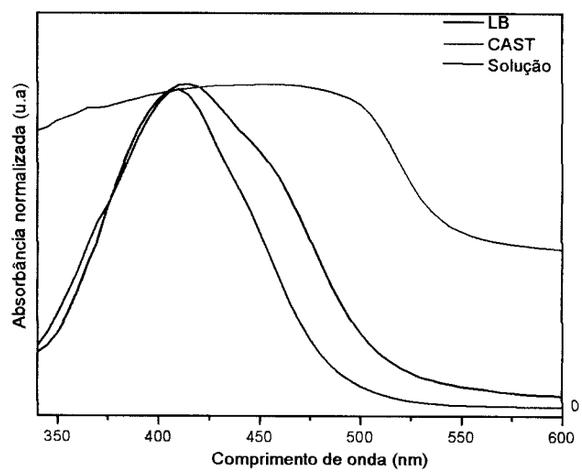


Figura 48 - Banda de absorção de UV-Vis. Devida à transição π-π* do homopolímero HPMAEA: curva preta – filme LB; curva vermelha – filme cast; e curva azul – solução em THF

5.4.3 - Macroiniciador PMMA-Cl

Na figura 49 são mostradas as isotermas para filmes de Langmuir do macroiniciador PMMA-Cl (block A). Os resultados para os outros macroiniciadores não são mostrados porque são idênticos. O gráfico a esquerda contém a curva de π x A obtida pelo espalhamento de 150 μL de uma solução de concentração 0,54

mg/mL do polímero em clorofórmio, e o gráfico da direita contém a curva de histerese do polímero obtida nas mesmas condições. A curva de uma amostra de PMMA comercial (já mostrada na figura 43) também é colocada para efeito de comparação.

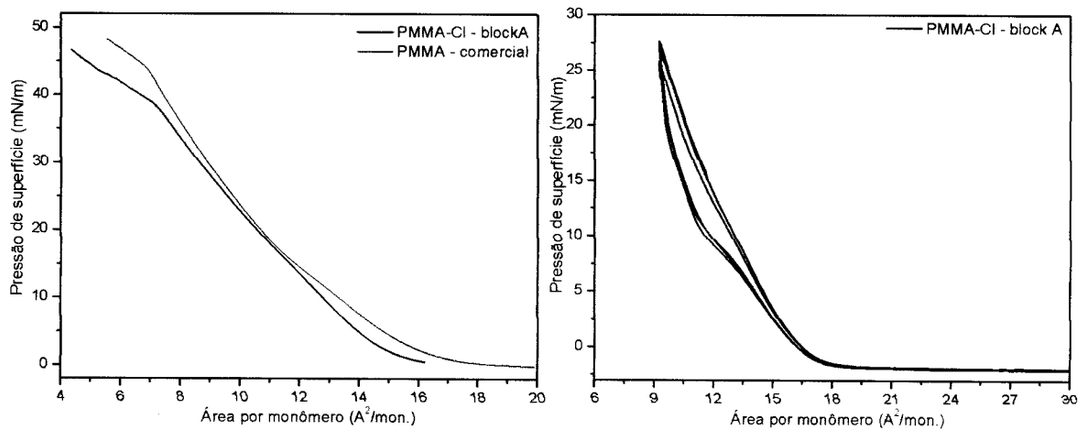


Figura 49 - Esquerda: Isoterma de π x A do macroiniciador block A e de uma amostra de PMMA comercial; Direita: curva de histerese do macroiniciador block A

A pressão de colapso do filme do block A é aproximadamente 39 mN/m, um pouco menor que a do filme de PMMA comercial, em torno de 43 mN/m. As curvas possuem quase o mesmo formato e praticamente a mesma área mínima. Pequenas diferenças são atribuídas à massa molar de 60.000 g/mol do polímero comercial, três vezes maior que do block A. A curva de histerese do macroiniciador também tem comportamento clássico de polímeros metacrílicos, assim como para os copolímeros PS-b-$PMMA_2$ e PS-b-[PMMA-co-DR13]. As curvas para os vários ciclos e as máximas pressões atingidas são idênticas, havendo apenas agregação das cadeias causada pela compressão do filme, que foi perdida em estágios finais de descompressão.

5.4.4 - Copolímero PMMA-b-PS

Os resultados da caracterização dos filmes de Langmuir do copolímero PMMA-b-PS (block 4) sintetizado via ATRP foram idênticos aos apresentados na seção 5.1.2 para o copolímero PS-b-$PMMA_2$ sintetizado via NMRP. Os materiais possuem a mesma razão de tamanho dos blocos PMMA:PS de 1:2, e por isso os resultados já eram esperados.

5.4.5 - Copolímeros PMMA-b-DR13

As isotermas de pressão de superfície dos copolímeros em bloco PMMA-b-DR13 - block 1 e block 5 foram obtidas pelo espalhamento de 140 µL e 250 µL, respectivamente, de solução 0,4 mg/mL de cada copolímero em clorofórmio. As medidas para copolímero PMMA-b-DR13 - block 7 não puderam ser realizadas, pois o rendimento da síntese foi baixo e todo o produto foi empregado nas caracterizações químicas. Na figura 50 são mostradas as isotermas dos copolímeros juntamente com as curvas dos homopolímeros, PMMA-Cl (block A) e $HPDR13_2$.

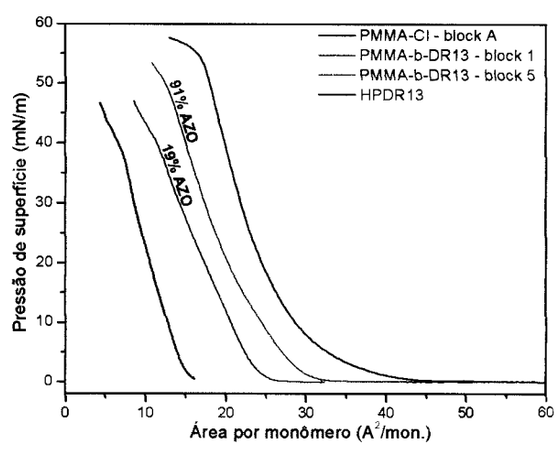


Figura 50 - Isotermas de π x A dos copolímeros em bloco PMMA-b-DR13 – block 1 e block 5, do macroiniciador PMMA-Cl – block A, e do homopolímero $HPDR13_2$

As isotermas dos copolímeros em bloco estão compreendidas entre as isotermas dos homopolímeros constituintes de cada bloco. A isoterma do copolímero block 5, que contém um bloco maior de azopolímero, está mais próxima da isoterma do homopolímero $HPDR13_2$. As áreas mínimas são de 15 $Å^2$ para o macroiniciador block A, 24 $Å^2$ para o block 1, 25,5 $Å^2$ para o block 5, e 28 $Å^2$ para o homopolímero HPDR13. A relação entre essas áreas e a quantidade de azopolímero em cada material (0%, 19%, 91% e 100%) não é linear, o que é explicado pelo fato de as curvas do copolímero block 5 e do homopolímero HPDR13 possuírem uma fase inicial expandida, e os valores de área mínima serem calculados usando a fase líquido-condensada. A pressão de colapso do filme do block 1 é idêntica à do PMMA – block A (39 mN/m). A pressão de colapso do filme do block 5 é 49,5 mN/m, bem próxima da pressão de colapso do filme de $HPDR13_2$ (55 mN/m).

Os filmes de Langmuir dos copolímeros em bloco não puderam ser caracterizados por medidas de absorção de luz na região do ultravioleta "in situ", pois a diluição dos blocos de azocromóforos nos blocos de PMMA diminui a absorção molar dos filmes, e torna o sinal das medidas muito baixo. As curvas de histerese dos copolímeros (apêndice C) são semelhantes às dos homopolímeros e mostram que os filmes são relativamente estáveis. Filmes LB dos copolímeros block 1 e 5 foram depositados nas mesmas condições dos filmes de $HPDR13_2$ e os resultados obtidos também foram idênticos. Foi possível transferir filmes com deposição do tipo Y apenas até 10 camadas, e filmes com 7 camadas foram empregados nas medidas de armazenamento óptico.

5.5 - Conclusões

Foram obtidos filmes de Langmuir dos materiais sintetizados durante o presente trabalho de mestrado, exceto do copolímero em bloco PMMA-b-DR13 – block 7, devido à pouca massa de material resultante da síntese. Em geral os filmes mostraram pressão de colapso alta (acima de 30 mN/m) e boa estabilidade, não sendo solubilizados na subfase aquosa durante a compressão.

Os homopolímeros poliestireno (PS-T) e poli[metacrilato de metila] (PMMA-Cl), utilizados como macroiniciadores de polimerização, possuem isotermas de pressão idênticas àquelas encontradas na literatura e também para amostras comerciais. Os copolímeros em bloco PS-b-PMMA sintetizados por dois métodos diferentes (NMRP e ATRP) possuem isotermas de pressão de superfície idênticas, o que serviu como comprovação da caracterização estrutural, que apontou a mesma composição e razão de tamanho dos blocos nos dois materiais. A pressão de colapso mais baixa para o copolímero em relação aos respectivos homopolímeros sugere uma possível segregação de fase do material.

No estudo dos filmes do homopolímero HPDR13 sintetizado pelo método ATRP, foram observadas características semelhantes às dos filmes do mesmo material sintetizado por polimerização radicalar convencional. Além da síntese via ATRP do polímero ser vantajosa (maior rendimento), a morfologia estritamente linear das cadeias produzidas pelo método refletiu em uma maior pressão de colapso do filme. Os filmes do homopolímero HPMAEA apresentam uma transição de fase intermediária em aproximadamente 8 mN/m quando comprimidos. Conclui-se que, ao contrário do homopolímero HPDR13, ocorre uma reorganização das moléculas no filme, o que é corroborado pelas curvas de histerese que indicam agregações irreversíveis durante a compressão. A agregação no caso do homopolímero

HPMAEA também ocorre em filmes sólidos do tipo *cast* e Langmuir-Blodgett, como comprovado por medidas de UV-Vis.

Os filmes de Langmuir dos copolímeros em bloco PMMA-b-DR13, contendo 19% e 91% do azocromóforo, possuem isotermas de pressão de superfície intermediárias às curvas dos homopolímeros PMMA e HPDR13, como esperado. A composição do copolímero é coerente com o formato das curvas, pois a isoterma do material com 19% de azo se assemelha mais à de PMMA, e a do copolímero com 91% é mais parecida com a do homopolímero HPDR13.

Finalmente, a confecção de filmes LB cumpriu com o objetivo de produzir filmes nanoestruturados e com controle de espessura para aplicação nas medidas de birrefringência e armazenamento óptico. Todos os materiais contendo azocromóforos foram depositados com sucesso em lâminas de vidro hidrofílico, produzindo filmes multicamadas homogêneos e extremamente finos. Esses filmes foram empregados em medidas de armazenamento óptico, descritas no próximo capítulo.

6 - Armazenamento óptico em filmes finos

6.1 - Introdução

A absorção de luz laser (linearmente polarizada) pelas moléculas de um azopolímero está condicionada, além da ressonância dos comprimentos de onda de absorção do azocromóforo e da luz, ao fato de a molécula de azocorante ter uma componente do seu momento de dipolo paralela ao campo elétrico da luz. A velocidade da transformação fotoquímica *trans-cis* (R) obedece à equação (1):

$$R = A \cos^2\Phi \qquad (1)$$

A é proporcional à luz absorvida pela molécula e **Φ** é o ângulo entre o campo elétrico da luz e o momento de dipolo da molécula. Quando $\Phi = 0°$ (paralelo) $\rightarrow$ R = A, ou seja, a absorção e a mobilidade são máximas. Se $\Phi = 90°$ (perpendicular) $\rightarrow$ R = 0 e a isomerização não é induzida. Como a forma *trans* é a mais estável termodinamicamente, uma molécula excitada para a forma *cis* tende a voltar rapidamente para a forma *trans* fotoquímica ou termicamente. Ao voltar para a configuração *trans* a molécula pode assumir qualquer posição, inclusive perpendicular à polarização do laser. Após vários ciclos de isomerização *trans-cis-trans* é gerada uma anisotropia na amostra, pois as moléculas que assumem orientação perpendicular ao campo elétrico da luz não isomerizam mais.

A indução de memórias ópticas geralmente é feita utilizando lasers contínuos que emitem luz com comprimento de onda na faixa do visível, como o laser de íon de argônio (Ar^+) operando em 514 nm. O laser de indução é denominado laser de escrita e incide na amostra com uma polarização vertical. A birrefringência é medida

por um segundo laser (laser de leitura) que opera fora de ressonância com a banda de absorção da amostra, por exemplo, um laser de HeNe operando em 632,8 nm. Uma ilustração do sistema experimental usado em medidas de armazenamento óptico é dada na figura 51.

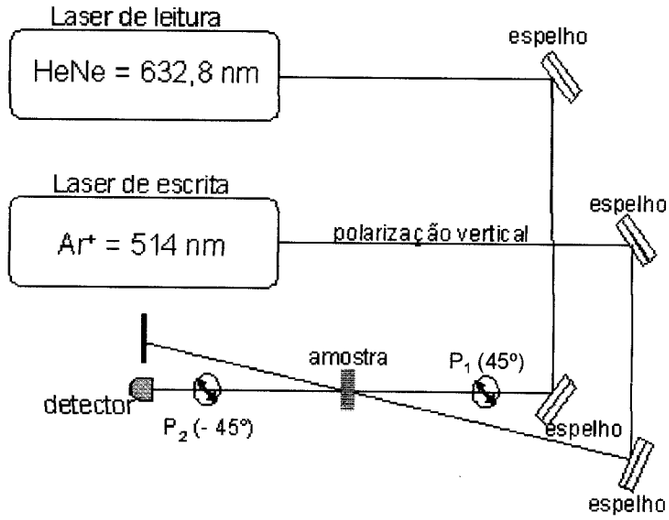


Figura 51 - Aparato experimental utilizado para a formação de memórias ópticas (retirado da referência 85)

O sinal da birrefringência é medido pela luz do laser de leitura coletada por um fotodiodo (detector). A luz passa por um polarizador (P_1) que faz um ângulo de 45° com relação à polarização do laser de escrita. Em seguida passa pela amostra e, antes de chegar ao detector, por um segundo polarizador (analisador – P_2) com ângulo de – 45° em relação à polarização do laser de escrita. Para uma amostra isotrópica nenhum sinal é detectado, pois a luz do laser de leitura que passa pela mesma não sofre desvio e é barrada pelo analisador. Entretanto, com a indução de orientação e conseqüente aparecimento de birrefringência, o laser de leitura sofre uma diferença de fase entre as componentes do campo elétrico tornando-se

elipticamente polarizado. Assim, uma fração dessa luz passa pelo analisador e é detectada.

De um modo geral, as curvas de armazenamento óptico podem ser mostradas em função da luz do feixe de leitura transmitida, pois essa medida é diretamente proporcional à birrefringência. Já a birrefringência opticamente induzida pode ser calculada pela quantidade de luz do feixe de prova ($T = I / I_0$) que chega ao detector através da equação 2:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \operatorname{sen}^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \qquad \textbf{(2)}$$

Alguns fatores afetam diretamente o formato das curvas de armazenamento óptico e alteram características como o tempo de escrita, a amplitude da birrefringência máxima induzida, e a porcentagem de birrefringência residual para filmes do mesmo material. Foram estudados em trabalhos anteriores do nosso grupo efeitos da potência do laser de escrita, da temperatura, do tipo de filme utilizado, e da composição da cadeia nas propriedades de armazenamento óptico de homopolímero e copolímeros de monômeros azobenzênicos [7-9, 14, 84].

Neste trabalho foi estudada a geração de birrefringência nos filmes de Langmuir-Blodgett (LB) mencionados no Capítulo 5, e também em filmes *cast* dos materiais. Os filmes LB dos copolímeros em bloco PMMA-b-DR13 (block 1 e 5) e do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] não produziram sinal suficiente para a medida, por serem muito finos e com concentração muito baixa de cromóforos. Apenas os filmes LB dos homopolímeros $HPDR13_2$ e HPMAEA foram utilizados, juntamente com filmes *cast* dos mesmos materiais e dos copolímeros block 1 e 5, e PS-b-[PMMA-co-DR13].

Os principais objetivos das medidas foram: 1) Observar a possibilidade de indução de birrefringência nos filmes finos dos materiais, e estudar o efeito da nanoestruturação dos filmes LB no perfil da indução. 2) Comparar os resultados dos homopolímeros sintetizados via ATRP, com os resultados dos mesmos polímeros sintetizados por polimerização radicalar convencional. 3) Comparar o comportamento do azocromóforo DR13 em um copolímero em bloco com o comportamento do mesmo azocorante em um copolímero aleatório e no homopolímero. Para alcançar tais objetivos, apenas uma análise qualitativa do sinal de luz transmitida do feixe de leitura foi suficiente. Ficará para trabalhos futuros uma análise quantitativa da birrefringência, que requer medida da espessura de cada filme, além da otimização das condições experimentais para obter birrefringências altas e estáveis.

6.2 - Procedimentos experimentais e resultados

Os filmes Langmuir-Blodgett (LB) dos homopolímeros HPMAEA e HPDR13 utilizados nas medidas possuíam 7 camadas, e os filmes *cast* foram produzidos pela evaporação de soluções de concentração em torno de 1 mg/mL dos materiais em tetraidrofurano (THF). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente de aproximadamente 23°C em mesa óptica.

Foram utilizados dois lasers linearmente polarizados diferentes como laser de escrita, de acordo com a banda de absorção do material estudado. Para os filmes *cast* e LB do homopolímero HPMAEA foi utilizado um laser contínuo de Kriptônio (Kr^+) operando em 413,1 nm, pois a banda de absorção no ultravioleta (π-π^*) do material está centrada em 410 nm. Para os filmes do homopolímero HPDR13, dos copolímeros PMMA-b-DR13 e do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13], foi utilizado

um laser de Argônio (Ar^+) emitindo luz em 514 nm, já que a banda π-π^* do azocromóforo DR13 está centrada em 475 nm. Como laser de leitura foi utilizado um laser de hélio-neônio (HeNe) operando em 632,8 nm. Todos os feixes tinham o diâmetro de 1,9 mm e a potência foi sintonizada por filtros no valor desejado. Empregou-se um amplificador *lock-in*, pois os sinais coletados eram muito baixos devido à pequena espessura dos filmes. Outros detalhes experimentais são fornecidos na referência [85].

Para facilitar a análise das curvas de armazenamento óptico dos diferentes materiais e em diferentes condições, foram observados os valores de tempo de escrita e birrefringência residual dos sinais obtidos. O tempo de escrita médio, denominado $T_{0,5}$, foi calculado pelo tempo decorrido entre o momento em que o feixe de escrita é ligado até o tempo necessário para obtenção de metade do sinal de birrefringência máximo. Esse valor de $T_{0,5}$ foi o padrão assumido para a comparação dos tempos de escrita. A birrefringência residual foi calculada após o desligamento do laser de escrita, num ponto em que a transmitância se torna estável após a perda inicial acentuada de sinal. O valor de birrefringência residual é dado em porcentagem do sinal máximo e é apenas proporcional ao valor correto, pois é calculado pela transmitância do feixe de leitura.

6.2.1 - Homopolímero HPMAEA

O armazenamento óptico em filmes *spin coating* do homopolímero HPMAEA já foi apresentado em 1995 por Natansohn et al. [40]. Os resultados a seguir não são comparáveis pelo fato de o nosso material ter sido sintetizado pelo método ATRP (cadeias lineares e monodispersas), dos filmes empregados serem do tipo *cast* e LB, e do laser de escrita utilizado possuir comprimento de onda de 413,1 nm (514 nm na

IFSC-USP SERVIÇO DE INFORMAÇÃO

literatura). Os dados servem como uma primeira caracterização óptica do composto, e futuramente os trabalhos podem ser realizados com as mesmas condições experimentais descritas na literatura, para avaliação do efeito da estrutura controlada do polímero.

As curvas de armazenamento para filmes *cast* e LB do homopolímero HPMAEA são muito diferentes entre si, como pode ser visto no gráfico da esquerda da figura 52. Os pontos A e B indicam o momento em que o laser de escrita é ligado e desligado. A mesma potência do laser de escrita de 1,4 mW foi utilizada, e o sinal da variação de transmitância foi normalizado para eliminar o efeito da diferença de espessura dos dois filmes. O tempo de escrita $T_{0,5}$ para o filme *cast* é de 2,92s e para o filme LB é de 0,11s. As taxas de birrefringência residual também seguem a mesma tendência e são de 58,8% e 31,0% respectivamente para os filmes *cast* e LB.

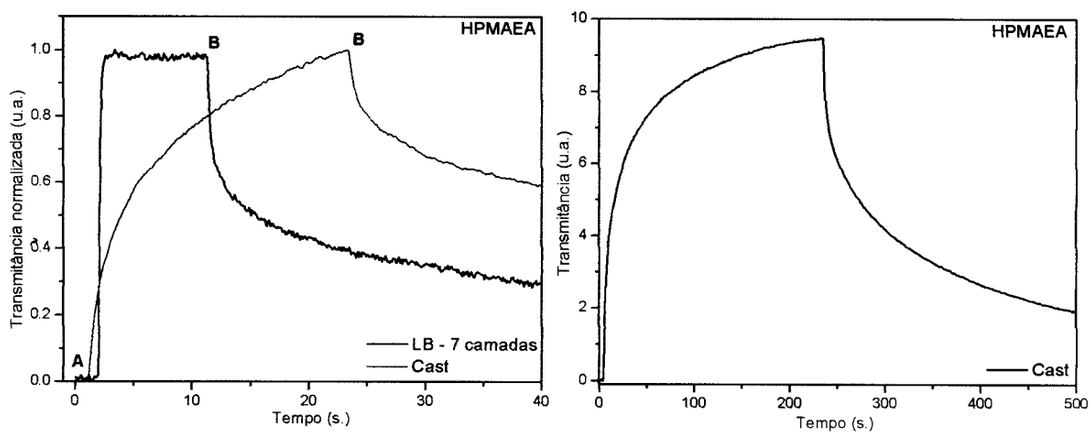


Figura 52 - Curvas de armazenamento óptico para o homopolímero HPMAEA em filmes cast (curva preta a direita, e vermelha a esquerda) e em filme LB - 7 camadas (curva preta a esquerda).

Do ponto de vista do rápido tempo de escrita, o resultado obtido para o filme LB é próximo àquele obtido por Natansohn et al. para filmes *spin coating* do mesmo

material. No artigo da referência [40] o grupo canadense atribui a rapidez de escrita ao fato do material possuir um grande momento de dipolo. Inclusive é mostrado que para outros cromóforos como o *disperse red* 1 (DR1), cuja polaridade é maior ainda, os tempos de escrita são menores. O comportamento do material no filme *cast* parece indicar que os azocromóforos estão mais agregados nesse caso, o que possivelmente deve-se à espessura muito maior do filme.

A orientação induzida é máxima para o filme LB em 3s e se mantém estável com a iluminação do filme por mais 10s. Entretanto no filme *cast*, devido à quantidade de cromóforos muito maior e a um processo mais lento de escrita, nem mesmo após 220s é obtida orientação completa (figura 52 – direita). Para o tempo maior de exposição ao laser de escrita o tempo $T_{0,5}$ é conseqüentemente maior (10s), sendo uma boa aproximação do tempo verdadeiro de saturação da orientação dos cromóforos. A birrefringência residual é menor (20,0%), possivelmente pelo aquecimento da amostra gerado pela longa exposição ao laser. Através de consecutivas irradiações no mesmo ponto do filme constatou-se que o fenômeno de orientação não é acompanhado por degradação do material, pois o mesmo sinal máximo de transmitância foi obtido em cada irradiação. O resultado para o filme LB é mostrado na figura 53 e é o mesmo para o filme *cast*.

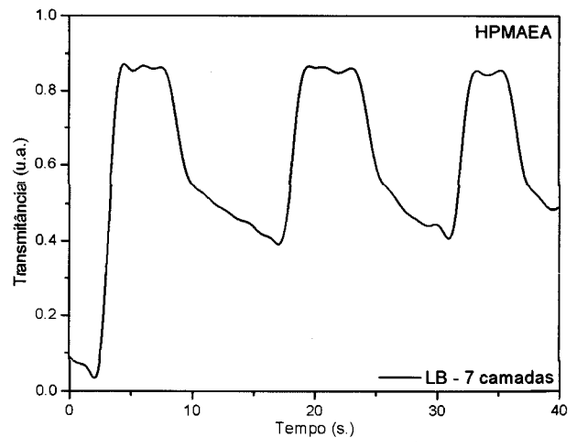


Figura 53 - Orientações consecutivas do mesmo ponto de um filme LB do homopolímero HPMAEA

É interessante notar que o tempo de escrita para o filme LB de HPMAEA foi muito menor do que os outros filmes LB e cast que estudamos no Grupo. Como já comentado, uma possível razão é o grande momento de dipolo do cromóforo, mas isso não explica por que os tempos de escrita dos filmes LB e cast são tão diferentes. Por exemplo, para o HPDR13 apresentado a seguir, o tempo de escrita não depende fortemente do tipo de filme. Especula-se que uma possível orientação prévia do homopolímero HPMAEA no filme Langmuir-Blodgett pode ser responsável pelo tempo de escrita tão baixo. Serão necessários estudos adicionais, inclusive com caracterização estrutural, para elucidar esta questão.

6.2.2 - Homopolímero HPDR13

Os filmes Langmuir-Blodgett do homopolímero HPDR13 sintetizado por ATRP foram usados nas medidas de armazenamento óptico. Enquanto para o material sintetizado pela via radicalar convencional, apenas filmes LB mistos com estearato de cádmio possibilitaram resultados de armazenamento óptico satisfatórios [9], para

o polímero ATRP filmes puros do material produziram bons resultados. As curvas de armazenamento para os filmes *cast* e LB – 7 camadas possuem praticamente o mesmo formato e são mostradas na figura 54. O tempo de escrita $T_{0,5}$ para o filme LB é de 20s e a birrefringência residual é de 22,2%. Para o filme *cast* os valores são $T_{0,5}$ = 31,8s e birrefringência residual = 36,9%.

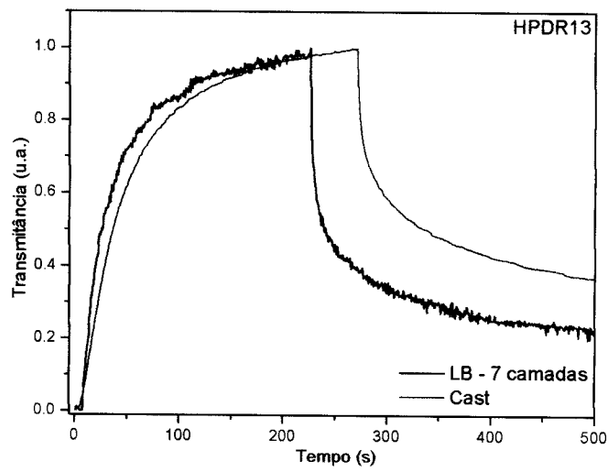


Figura 54 - Curvas de armazenamento óptico para o homopolímero HPDR13 em filme cast (curva vermelha) e em filme LB - 7 camadas (curva preta).

Da mesma forma que para o homopolímero HPMAEA, os resultados podem ser comparados com os resultados na literatura apenas de uma forma qualitativa. Para filmes LB de 100 camadas do homopolímero misturado com estearato de cádmio na proporção de 1:1, o tempo de escrita $T_{0,5}$ foi de 11s [9], aproximadamente duas vezes mais rápido que o tempo obtido para o filme LB de 7 camadas do material puro. O sinal de birrefringência residual obtido no filme misto (≈ 40,0%) é aproximadamente o dobro daquele obtido para o filme puro (22,2%). Além da presença do material formador de filme (estearato de cádmio), existe um efeito do

número de camadas do filme de Langmuir-Blodgett que pode ser a causa das diferenças observadas entre as duas amostras.

Uma potência maior do laser de escrita (2.0 mW) foi empregada no filme *cast* e o resultado observado foi um tempo de escrita ($T_{0,5}$ = 14,4s) menor, como esperado. A curva de armazenamento óptico (figura 55 – esquerda) possui o mesmo formato e aproximadamente o mesmo valor de birrefringência residual obtido com a potência mais baixa (36,0%). Enquanto o valor de $T_{0,5}$ é dependente da potência do laser de escrita, a birrefringência residual está condicionada à rigidez da cadeia (T_g), e à temperatura da amostra. A constatação de que não ocorreu degradação no material durante a orientação dos cromóforos também foi feita pela repetição do processo em um mesmo ponto do filme. O resultado obtido no filme LB – 7 camadas com a potência de 2.0 mW do laser de escrita é mostrado à direita na figura 55. Observa-se que o tempo de saturação do efeito para o segundo evento de escrita é menor que o do primeiro evento, o que ocorre pelo fato de parte do material já estar orientado quando o laser é ligado.

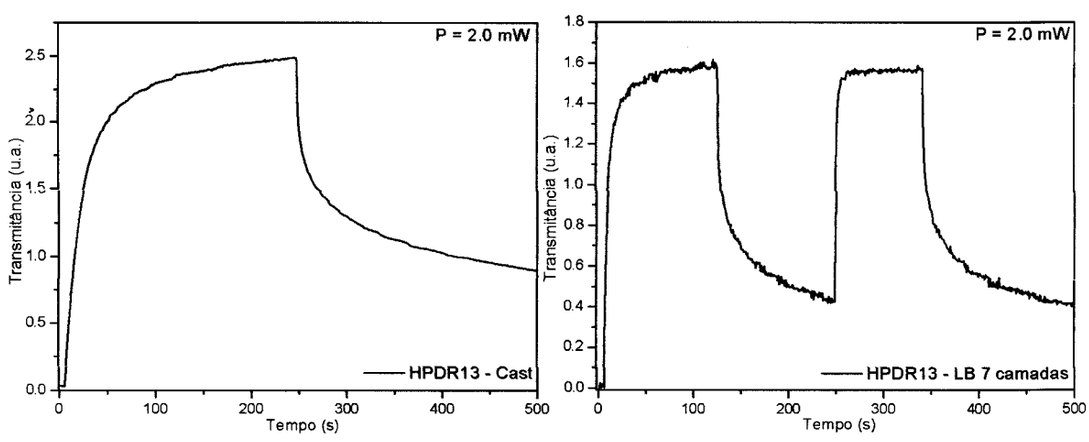


Figura 55 - Curvas de armazenamento óptico do homopolímero HPDR13 em filme cast com a potência de 2.0 mW do laser de escrita.

Assim como no caso do homopolímero HPMAEA, seria necessário um estudo aprofundado com parâmetros experimentais fixos para inferir conclusões sobre o efeito da arquitetura da cadeia polimérica nas propriedades ópticas do homopolímero HPDR13, trabalho este que deve ser realizado em breve em colaboração com o grupo de fotônica do Instituto de Física de São Carlos.

6.2.3 - Terpolímero PS-b-[MMA-co-DR13]

Filmes *cast* do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13], sintetizado pelo método de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxidos (NMRP), foram empregados nas medidas de armazenamento óptico utilizando o laser de Ar^+ (514 nm) com potência de 1,4 mW como laser de escrita. A curva obtida é mostrada na figura 56 (esquerda), e os valores de tempo de escrita e birrefringência residual calculados a partir da mesma são respectivamente $T_{0,5}$ = 30,2s e 22,2%. Também é mostrado na figura 56 (direita) o resultado obtido para a blenda dos materiais constituintes de cada bloco, ou seja, a blenda entre o copolímero aleatório PMMA-co-DR13 e o macroiniciador PS-T_2.

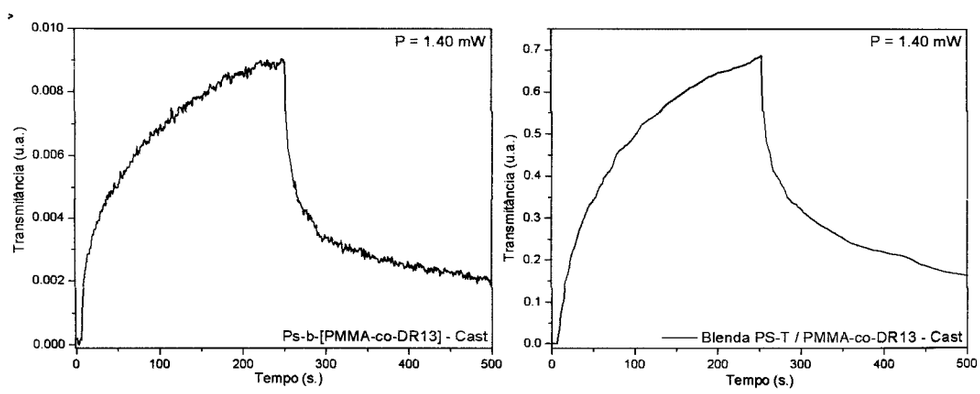


Figura 56 - Curvas de armazenamento óptico do terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] (esquerda) e de uma blenda entre o macroiniciador PS-T_2 e o copolímero aleatório MMA-co-DR13.

Os resultados para os dois filmes são exatamente os mesmos, com o filme da blenda possuindo os mesmos valores de tempo de escrita ($T_{0,5}$ = 30,2s) e birrefringência residual (22,2%). Conclui-se que o terpolímero na forma de filme *cast* é um material com aplicabilidade para medidas e dispositivos de armazenamento óptico. Contudo, a viabilidade de seu emprego é discutível, pois a blenda, que propicia os mesmos resultados, é mais barata e fácil de ser produzida. Assim como para os outros sistemas, caracterizações adicionais serão necessárias para decidir sobre a viabilidade do uso do terpolímero.

6.2.4 - Copolímeros em bloco PMMA-b-DR13

Filmes Langmuir-Blodgett dos copolímeros em bloco PMMA-b-DR13 não produziram sinal de armazenamento óptico mensurável devido à pequena quantidade de cromóforos azo. Os filmes *cast* do copolímero PMMA-b-DR13 - block 7 não puderam ser confeccionados pelo pequeno rendimento de material na síntese, assim como ocorreu com os filmes LB (seção 5.4.5). O copolímero PMMA-b-DR13 - block 5, o qual possui 91% em massa do azocromóforo DR13 em sua constituição, apresentou o mesmo comportamento dos filmes *cast* do homopolímero HPDR13 mostrado na seção 6.2.2.

Os resultados obtidos com várias potências do laser de escrita para o copolímero PMMA-b-DR13 - block 1, que possui 19% de azopolímero em massa, são mostrados na figura 57. O formato irregular das curvas deve-se a não homogeneidade dos filmes *cast* obtidos a partir de solução do copolímero no solvente THF.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

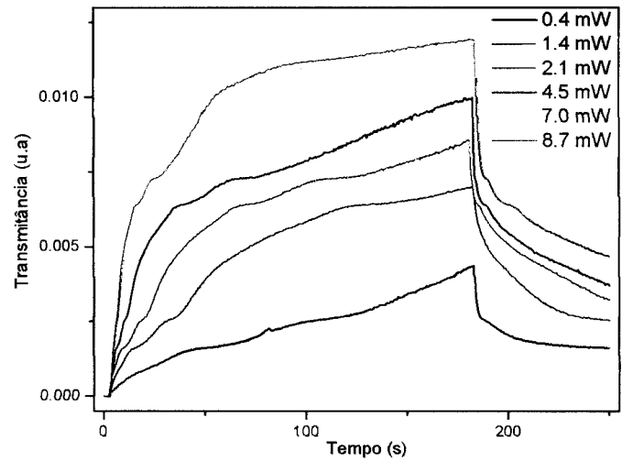


Figura 57 - Curvas de armazenamento óptico, obtidas a várias potências do laser de escrita para o copolímero em bloco PMMA-b-DR13 – block 1.

Com o aumento da potência do laser de escrita ocorre um aumento da birrefringência (transmitância) máxima atingida, que neste caso não está normalizada. Adicionalmente, uma saturação do efeito ocorre a 7,0 mW, pois com potências superiores o mesmo resultado é obtido. Os valores de tempo de escrita ($T_{0.5}$) e de birrefringência residual para as várias potências são dados na tabela 11.

Tabela 11 - Tempos de escrita e birrefringência residual para as várias potências aplicadas no armazenamento óptico em filme cast do copolímero em bloco PMMA-b-DR13 – block 1.

Potência do laser de escrita	$T_{0.5}$	Birrefringência residual
0,4 mW	81,6s	36,8%
1,4 mW	42,7s	36,6%
2,1 mW	29,4s	37,8%
4,5 mW	18,1s	37,1%
7,0 mW	12,3s	39,8%
8,7 mW	12,8s	39,3%

Nota-se que a mesma birrefringência residual foi obtida para todas as potências, pois como já foi discutido, esse fator é predominantemente influenciado

pela rigidez da cadeia e pela temperatura da amostras, que são as mesmas em todos os casos. Além disso, o tempo de escrita possui uma dependência exponencial com a potência do laser como mostrado na figura 58, o que também foi visto para o homopolímero HPDR13 em filmes LB mistos em trabalho anterior [9].

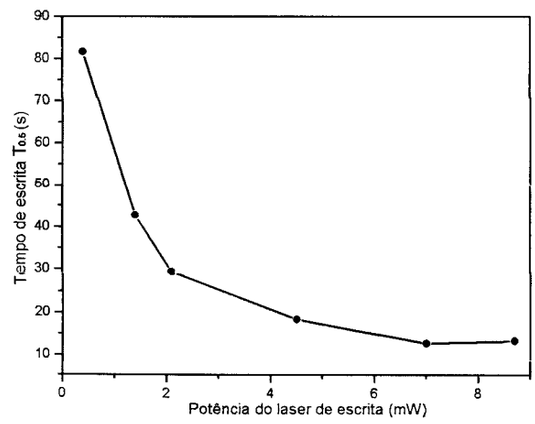


Figura 58 - Dependência do tempo de escrita com a potência do laser para o filme cast do copolímero em bloco PMMA-b-DR13 – block 1.

Comparando os parâmetros obtidos para o filme *cast* do copolímero em bloco PMMA-b-DR13 – block 1 com a potência de 1,4 mW ($T_{0.5}$ = 42,7s e birrefringência residual de 36,6%), com aqueles obtidos para o filme *cast* do homopolímero HPDR13 na mesma potência ($T_{0.5}$ = 31,8s e birrefringência residual de 36,9%) é possível concluir que, apesar de o tempo de escrita ser ligeiramente maior para o copolímero em bloco, a birrefringência residual é praticamente a mesma para os dois materiais. Assim, a ligação de um material inerte (PMMA) ao polímero HPDR13 na microestrutura de um copolímero em bloco não provoca quase nenhuma alteração nas propriedades ópticas do azopolímero. A arquitetura molecular é interessante por possibilitar ganhos significativos nas propriedades mecânicas e térmicas do polímero azo, o que deve ser avaliado futuramente por medidas de análise térmicas, como

termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA).

6.3 - Conclusões

Os homopolímeros HPMAEA e HPDR13, o terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13], e os copolímeros em blocos PMMA-b-DR13 com 19% e 91% de azopolímero em massa foram aplicados em estudos de armazenamento óptico com sucesso. O homopolímero HPMAEA em filme Langmuir-Blodgett (LB) mostrou um tempo de escrita muito rápido (da ordem de décimos de segundo), e no filme *cast* tempos mais lentos (da ordem de dezenas de segundos) provavelmente devido à forte agregação. O homopolímero HPDR13 produzido pelo método ATRP mostrou como principal vantagem, em relação ao mesmo material produzido pela via radicalar convencional, o fato de poder ser aplicado na formação de memórias ópticas em filmes LB puros, sem a necessidade da mistura de materiais formadores de filmes como estearato de cádmio. Neste caso, o tipo de filme empregado (*cast* ou LB) mostrou não afetar tanto o tempo de escrita e a birrefringência residual.

O terpolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] mostrou resultados similares ao de uma blenda dos materiais constituintes de cada bloco, o que levou à conclusão de que o composto pode ser empregado em dispositivos de memórias ópticas, porém isso pode não ser interessante do ponto de vista prático. Ao contrário, o copolímero em bloco PMMA-b-DR13 com 19% de azopolímero em sua constituição mantém as mesmas características de fotoisomerização do homopolímero HPDR13 (mesmos tempos de escrita e birrefringência residual), mas tem a vantagem de possuir as propriedades térmicas e mecânicas do bloco de polímero comercial (PMMA), o que é provavelmente vantajoso e será avaliado futuramente.

7 - Conclusões e perspectivas

A pesquisa desenvolvida na presente dissertação contribuiu com a síntese de homopolímeros e copolímeros em bloco contendo azobenzenos em uma estrutura de arquitetura molecular controlada, com cadeias de baixa polidispersividade, funcionais para futuras reações radicalares, e com posição determinada do azocromóforo. Duas técnicas de polimerização radicalar controlada foram aplicadas, a de polimerização radicalar mediada por nitróxidos (NMRP) e a de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), sendo a segunda a que apresentou melhores resultados. Os monômeros azobenzênicos usados nas polimerizações também foram sintetizados previamente. Devido à variedade de materiais produzidos, grande parte dos esforços foi despendida para a síntese e caracterização dos polímeros e copolímeros. A estrutura química dos materiais foi confirmada na maioria dos casos por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio[1]. As análises de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) mostraram que as reações ocorreram de maneira controlada, e especificamente no caso dos copolímeros dibloco, constatou-se por SEC a extensão das macromoléculas empregadas como macroiniciadores, formando assim o segundo bloco.

Uma vez sintetizados os homopolímeros e copolímeros, passamos ao segundo objetivo do projeto de mestrado, que era obter filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), a serem empregados em medidas ópticas. A caracterização foi limitada, apenas para mostrar a viabilidade de confeccionar filmes LB, o que foi feito com sucesso, e comparar os resultados com polímeros sintetizados por outras vias. De fato, comprovou-se que os homopolímeros e copolímeros em bloco sintetizados aqui apresentam propriedades muito semelhantes às de homopolímero

sintetizados pela via radicalar convencional (sem controle estrutural), e de copolímeros aleatórios de mesma composição. Houve vantagem, por exemplo, no caso do homopolímero HPDR13 produzido pelo método ATRP, que permitiu a fabricação de filmes LB puros, sem necessidade de adicionar surfactantes, ao contrário do que era observado para o material produzido pela via convencional.

No que concerne ao armazenamento óptico, os sistemas contendo os homopolímeros (HPDR13 e HPMAEA) e o copolímero em bloco PMMA-b-DR13 na forma de filmes finos se mostraram promissores para a confecção de memórias. Por outro lado, para o copolímero PS-b-[PMMA-co-DR13] o comportamento foi essencialmente o mesmo que de uma blenda de PS-T com um copolímero aleatório PMMA-co-DR13. Assim, o emprego do copolímero não traria vantagem devido ao custo de sua síntese comparado ao custo da confecção da blenda.

Na maioria dos casos o comportamento dos filmes LB e *cast* foi parecido, como já havia sido observado em trabalhos anteriores. Entretanto, para o homopolímero HPMAEA mediu-se um tempo de escrita de apenas 0,11s, muito menor do que para outros sistemas já estudados no Grupo, inclusive para o filme *cast* do mesmo material (tempo de escrita = 2,92s). É possível que o tempo curto se deva ao grande momento de dipolo do azocromóforo, mas este fator não explica por que o tempo de escrita foi maior no filme *cast*. Talvez a arquitetura do filme, bastante organizada no LB, tenha conferido uma orientação prévia ao material e seja responsável pelo baixo tempo. Estas hipóteses só poderão ser comprovadas com estudos adicionais.

Na confecção de filmes Langmuir-Blodgett, muita variáveis influenciam as propriedades de armazenamento óptico, como o número de camadas, a temperatura e a pressão de formação dos filmes. A otimização das condições exige um trabalho

longo, que não podia ser contemplado neste projeto de mestrado, que também previa muito trabalho de síntese química. Isto constitui, todavia, perspectiva de estudos futuros. Além da formação de filmes de Langmuir, outros pontos da pesquisa exigem maior investigação e apontam para uma série de experimentos que podem ser realizados. Alguns exemplos são dados a seguir:

1) Síntese do homopolímero HPMAEA pelo método de polimerização radicalar convencional para estudar em detalhe suas propriedades de formação de filmes de Langmuir e LB, comparando com as propriedades do mesmo material sintetizado via ATRP.

2) Copolimerização dos monômeros MAEAMA e MMA pelo método ATRP para avaliação do efeito da estrutura controlada e da arquitetura de copolímeros em bloco nas propriedades do material.

3) Estudar a segregação de fase dos copolímeros em bloco nos filmes de Langmuir, o que pode ser feito através de medidas de potencial de superfície e microscopia no ângulo de Brewster (BAM). Adicionalmente, estudar a formação de nanoestruturação dos materiais em filmes depositados em substratos sólidos, e o efeito da fotoisomerização dos azocorantes nas estruturas formadas.

4) Avaliar de maneira sistemática as propriedades de armazenamento óptico de filmes LB do materiais produzidos, estudando efeitos como a potência do laser de escrita, a temperatura e o comprimento de onda de excitação. Buscar elucidar a influência da estrutura controlada dos polímeros sobre as propriedades ópticas, e correlacionar a microestrutura dos materiais com suas propriedades de fotoisomerização.

Referências:

[1] Zollinger, H., *Color Chemistry*, VCH, New York, 1991.

[2] Tabak, D., *The cis-trans isomerization in solutions of polyamides containing azobenzene residues in chain backbone*, Polytechnic Institute of Brooklyn - University of Bufallo, Buffalo, 1975.

[3] Rau, H., *Photochromism: molecules and systems*, in *Photochromism: molecules and systems*, H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Editors, Elsevier, Asterdam. 1990

[4] Xie, S., Natansohn, A., and Rochon, P. - Chemistry of Materials, 5, 403-411, 1993.

[5] Dissertação de mestrado - Boni, L.D., *Não linearidades ópticas em azocompostos*, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[6] Oliveira Jr., O.N., Dos Santos Jr., D.S., Balogh, D.T., Zucolotto, V., and Mendonça, C.R. - Advances in colloid and interface science, 116, 179-192, 2005.

[7] Dhanabalan, A., Mendonça, C.R., Balogh, D.T., Misoguti, L., Constantino, C.J.L., et al. - Macromolecules, 32, 5277-5284, 1999.

[8] Dhanabalan, A., Dos Santos, D.S., Mendonça, C.R., Misoguti, L., Balogh, D.T., et al. - Langmuir, 15, 4560-4564, 1999.

[9] Mendonça, C.R., Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Misoguti, L., dos Santos, D.S., et al. - Macromolecules, 32, 1493-1499, 1999.

[10] Okada, S., Matsuda, H., Masaki, A., Nakanishi, H., Abe, T., et al. - Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 31, 365-368, 1992.

[11] Cresswell, J.P., Petty, M.C., Ferguson, I., Hutchings, M., Allen, S., et al. - Advanced Materials for Optics and Electronics, 6, 33-38, 1996.

[12] Tripathy, S., Kim, D.Y., Li, L., and Kumar, J. - Chemtech, 28, 34-39, 1998.

[13] Itoh, M., Harada, K., Matsuda, H., Ohnishi, S., Parfenov, A., et al. - Journal of Physics D-Applied Physics, 31, 463-471, 1998.

[14] mendonça, C.R., dos Santos, D.S., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J.A., et al. - Polymer, 42, 6539-6544, 2001.

[15] Natansohn, A. and Rochon, P. - Chemical Reviews, 102, 4139-4175, 2002.

[16] Todorov, T., Nikolova, L., and Tomova, N. - Applied Optics, 23, 4309-4312, 1984.

[17] Natansohn, A. and Rochon, P. - Advanced Materials, 11, 1387-1391, 1999.

[18] Dos Santos Jr., D.S., Pavinatto, F.J., Balogh, D.T., Misoguti, L., Oliveira, O.N., et al. - Journal of Colloid and Interface Science, 276, 138-142, 2004.

[19] Mendonça, C.R., Dos Santos Jr., D.S., De Boni, L., Balogh, D.T., Zílio, S.C., et al. - Advanced Materials, 12, 1126-1129, 2000.

[20] Guitián, R. - Plástico moderno, 246, 28-32, 1994.

[21] Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[22] Hamley, I.W., *Introduction to Block Copolymers*, in *Developments and Block Copolymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, West Sussex. 2004

[23] Krausch, G. and Magerle, R. - Advanced Materials, 14, 1579-1583, 2002.

[24] Niu, H., Zhang, L., Gao, M., and Chen, Y. - Langmuir, 21, 4205-4210, 2005.

[25] Xu, T., Kim, H.C., DeRouchey, J., Seney, C., Levesque, C., et al. - Polymer, 42, 9091-9095, 2001.
[26] Fustin, C.A., Lohmeijer, B.G.G., Duwez, A.S., Jonas, A.M., Schuhert, U.S., et al. - Advanced Materials, 17, 1162-1165, 2005.
[27] Segalman, R.A. - Materials Science & Engineering R-Reports, 48, 191-226, 2005.
[28] Asakawa, K. and Fujimoto, A. - Applied Optics, 44, 7475-7482, 2005.
[29] Szwarc, M., Levy, M., and Milkovich, R. - Journal of the American Chemical Society, 78, 2656-2657, 1956.
[30] Hawker, C.J., Bosman, A.W., and Harth, E. - Chemical Reviews, 101, 3661-3688, 2001.
[31] Matyjaszewski, K. and Xia, J.H. - Chemical Reviews, 101, 2921-2990, 2001.
[32] Roberts, G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
[33] Ferreira, M., Caetano, W., Itri, R., Tabak, M., and Oliveira Jr., O.N. - Química Nova, 28, 502-510, 2005.
[34] Oliveira Jr., O.N., Taylor, D.M., and Morgan, H. - Thin Solid Films, 76, 210, 1992.
[35] Honig, D. and Mobius, D. - Journal of Physical Chemistry, 95, 4590-4592, 1991.
[36] Ferreira, M., Constantino, C.J.L., Olivati, C.A., Balogh, D.T., Aroca, R.F., et al. - Polymer, 46, 5140-5148, 2005.
[37] Yamaki, S.B., Andrade, A.A., Mendonça, C.R., Oliveira, O.N., and Atvars, T.D.Z. - Journal of Colloid and Interface Science, 283, 464-471, 2005.
[38] Wohnrath, K., Dinelli, L.R., Mello, S.V., Constantino, C.J.L., Leblanc, R.M., et al. - Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5, 909-916, 2005.
[39] Dhanabalan, A., Balogh, D.T., Riul, A., Giacometti, J.A., and Oliveira, O.N. - Thin Solid Films, 323, 257-264, 1998.
[40] Ho, M.-S., Natansohn, A., Barrett, C., and Rochon, P. - Canadian Journal of Chemistry, 73, 1773-1778, 1995.
[41] Aubertin, F. and Zhao, Y. - Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 42, 3445-3455, 2004.
[42] Silverstein, R.M., Bassler, G.C., and Morril, T.C., *Spectrometric identification of organic compounds 5ªed.*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
[43] Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B., and Rajanbabu, T.V. - Journal of the American Chemical Society, 105, 5706-5708, 1983.
[44] Matyjaszewski, K., Gaynor, S., and Wang, J.S. - Macromolecules, 28, 2093-2095, 1995.
[45] Chiefari, J., Chong, Y.K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., et al. - Macromolecules, 31, 5559-5562, 1998.
[46] Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., and Hamer, G.K. - Macromolecules, 26, 2987-2988, 1993.
[47] Wang, J.S. and Matyjaszewski, K. - Journal of the American Chemical Society, 117, 5614-5615, 1995.
[48] Fischer, H. - Chemical Reviews, 101, 3581-3610, 2001.
[49] Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., et al. - Macromolecules, 29, 6393-6398, 1996.
[50] Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R., and Hawker, C.J. - J. Am. Chem. Soc., 121, 3904-3920, 1999.
[51] Cunningham, M.F., Xie, M., McAuley, K.B., Keoshkerian, B., and Georges, M.K. - Macromolecules, 35, 59-66, 2002.

[52] Szkurhan, A.R. and Georges, M.K. - Macromolecules, 37, 4776-4782, 2004.
[53] Veregin, R.P.N., Odell, P.G., Michalak, L.M., and Georges, M.K. - Macromolecules, 29, 4161-4163, 1996.
[54] Yoshida, E. and Ohta, M. - Colloid & Polymer Science, 283, 521-531, 2005.
[55] Dissertação de mestrado - Coelho, M.R.G., *Síntese de copolímeros em bloco à base de estireno e metacrilatos contendo cromóforos do tipo azobenzênico para aplicação em armazenamento óptico de dados*, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
[56] Yousi, Z., Jian, L., Rongchuan, Z., Jianliang, Y., Lizong, D., et al. - Macromolecules, 33, 4745-4749, 2000.
[57] Brandrup, J. and Immergut, E.H., *Polymer Handbook 2º ed.*, Wiley, New York, 1975.
[58] Kazmaier, P.M., Daimon, K., Georges, M.K., Hamer, G.K., and Veregin, R.P.N. - Macromolecules, 30, 2228-2231, 1997.
[59] Curran, D.P. - Synthesis-Stuttgart, 489-513, 1988.
[60] Wang, J.-S. and Matyjaszewski, K. - Macromolecules, 28, 7572-7573, 1995.
[61] Patten, T.E. and Matyjaszewski, K. - Accounts Chemical Research, 32, 895-903, 1999.
[62] Matyjaszewski, K., Shipp, D.A., Wang, J.L., Grimaud, T., and Patten, T.E. - Macromolecules, 31, 6836-6840, 1998.
[63] Wang, X.S., Luo, N., and Ying, S.K. - Polymer, 40, 4157-4161, 1999.
[64] Timothy E. Patten, K.M. - Advanced Materials, 10, 901-915, 1998.
[65] Keary, C., Zhang, A., Hogen-Esch, T.E., and Wang, J.S. - Polymer International, 51, 647-652, 2002.
[66] Ravi, P., Sin, S.L., Gan, L.H., Gan, Y.Y., Tam, K.C., et al. - Polymer, 46, 137-146, 2005.
[67] Wang, G., Tong, X., and Zhao, Y. - Macromolecules, 37, 8911-8917, 2004.
[68] Sin, S.L., Gan, L.H., Hu, X., Tam, K.C., and Gan, Y.Y. - Macromolecules, 38, 3943-3948, 2005.
[69] Han, Y.K., Dufour, B., Wu, W., Kowalewski, T., and Matyjaszewski, K. - Macromolecules, 37, 9355-9365, 2004.
[70] He, X. and Yan, D. - Macromolecular Rapid Communications, 25, 949-953, 2004.
[71] Cui, L., Tong, X., Yan, X., Liu, G., and Zhao, Y. - Macromolecules, 37, 7097-7104, 2004.
[72] Ming Jin, Q.X.Y., Ran Lu, Ting Hua Xu, Ying Ying Zhao, - Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42, 4237-4247, 2004.
[73] Angiolini, L., Benelli, T., Giorgini, L., and Salatelli, E. - Polymer, 46, 2424-2432, 2005.
[74] Chen, J., Zhang, H., Wang, X., and Wang, X. - Polymer Bulletin, 53, 223, 2005.
[75] Pyun, J., Kowalewski, T., and Matyjaszewski, K. - Macromolecular Rapid Communications, 24, 1043-1059, 2003.
[76] Lepoittevin, N., Matmour, R., Francis, R., Taton, D., and Gnanou, Y. - Macromolecules, 38, 3120-3128, 2005.
[77] Faucher, S., Okrutny, P., and Zhu, S. - Macromolecules, 39, 3-5, 2006.
[78] Jakubowski, W., Min, K., and Matyjaszewski, K. - Macromolecules, 39, 39-45, 2006.
[79] Keller, R.N. and Wycoff, H.D. - Inorganic Synthesis, 2, 1-4, 1947.

[80] Xia, J. and Matyjaszewski, K. - Macromolecules, 30, 7697-7700, 1997.
[81] Qin, D.Q., Qin, S.H., and Qiu, K.Y. - Journal of Applied Polymer Science, 81, 2237-2245, 2001.
[82] Mingotaud, A.-F., Mingotaud, C., and Patterson, L.K., *Handbook of Monolayers*, Academic Press, San Diego, 1993.
[83] Matmour, R., Francis, R., Duran, R.S., and Gnanou, Y. - Macromolecules, 38, 7754-7767, 2005.
[84] Silva, J.R., Dall'Agnol, F.F., Oliveira, O.N., and Giacometti, J.A. - Polymer, 43, 3753-3757, 2002.
[85] Dissertação de mestrado - Cardoso, M.R., *Estudo da birrefringência fotoinduzida por um e dois fótons em compostos azoaromáticos da família Salen*, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

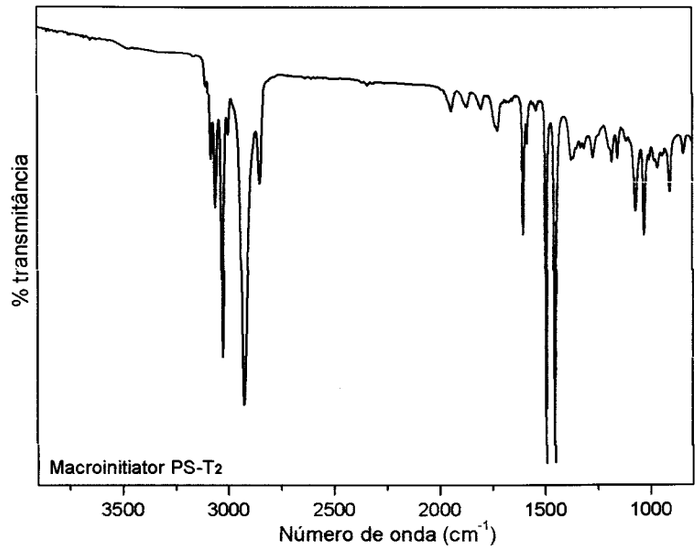
Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis.): espectrofotômetro Hitachi U2001 operando no modo transmissão, cubeta de vidro óptico com 1 cm de espessura, temperatura ambiente de aproximadamente 25°C e soluções de ≈ 1 mg/mL;

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR): espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 470 operando no modo transmissão com sinal processado por transformada de fourrier. Filmes obtidos por evaporação de solvente (THF ou clorofórmio) sobre janela de monocristal de cloreto de sódio (NaCl), e medida realizada sob fluxo de gás Nitrogênio;

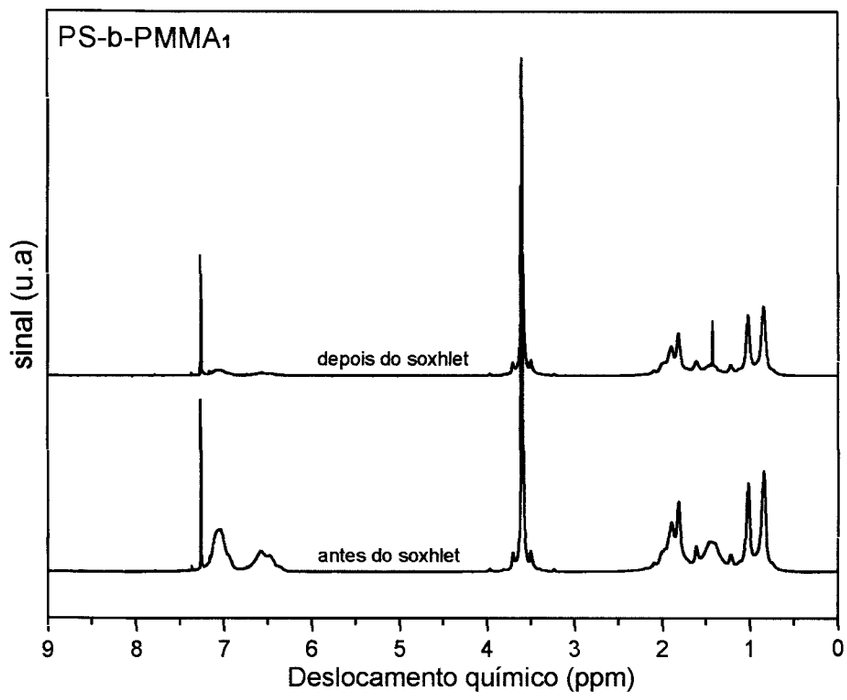
Ressonância magnética nuclear de hidrogênio[1] (H^1-RMN): equipamento Bruker operando em 200 MHz, solução dos compostos 10% em massa em clorofórmio deuterado, e tetrametilsilano (TMS) como referência;

Cromatografia por exclusão de tamanho de alta performance (HPSEC): Cromatógrafo Agilent 1100 com duas colunas PLgel mixed-B e mixed-C, tetrajdrofurano (THF) como solvente, fluxo de 1mL/min a 35 °C, padrões de poliestireno (12 padrões com M_w entre 162 g/mol e 6.035.000 g/mol) e detector de índice de refração. No caso em que são apresentados resultados com detector de ultravioleta operando em 254 nm, as medidas foram feitas em cromatógrafo Shimadzu com pré-coluna Plgel + três colunas Plgel 500 A, Plgel 1000 A e Plgel 10000 A. Os parâmetros de solvente, temperatura, fluxo e padrões são os mesmos.

Capítulo 3 – Síntese via NMRP

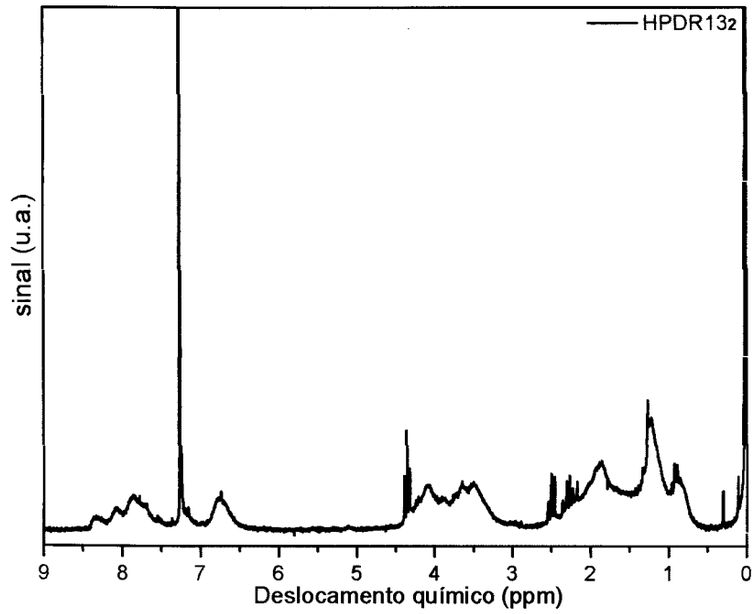


Espectro de FTIR do macroiniciador PS-T_2

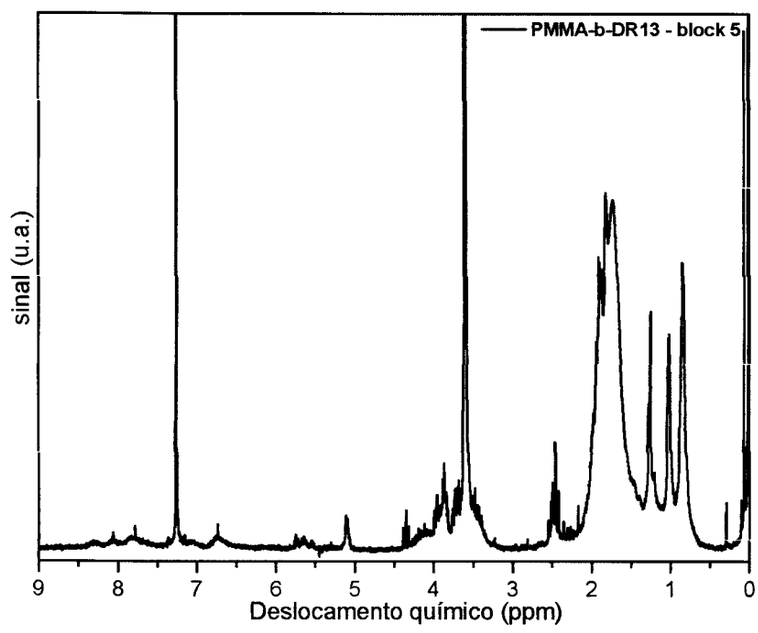


Espectro de H^1RMN do produto PS-b-$PMMA_1$ antes e depois de extração em soxhlet por 8 h

Capítulo 4 – Síntese via ATRP



Espectro de H^1RMN do homopolímero $HPDR13_2$



Espectro de H^1RMN do copolímero em bloco PMMA-b-DR13 – block 5