UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Lucinéia Ferreira Ceridório

**Síntese de azopolímero e preparação de misturas para
aplicações em optoeletrônicos**

**São Carlos
2011**

Lucinéia Ferreira Ceridório

**Síntese de azopolímero e preparação de misturas para
aplicações em optoeletrônicos**

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos, para obtenção do título de doutor
em Ciência e Engenharia de Materiais**

**Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.**

**Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de
Oliveira Jr.**

**São Carlos
2011**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

C415s Ceridório, Lucinéia Ferreira
Síntese de azopolímeros e preparação de misturas para aplicação em optoeletrônicos / Lucinéia Ferreira
Ceridório ; orientador Osvaldo Novais de Oliveira Jr. -- São Carlos, 2011.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação
Interunidades : Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) -- Instituto de Química de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Azopolímeros. 2. Misturas. 3. Langmuir e Langmuir-Blodgett filmes. 4. Armazenamento óptico. I. Título.

Dedicatória

Dedico esta tese aos meus pais e irmãos que sempre estiveram do meu lado regando minha vida com muito amor, ao meu orientador e amigo Osvaldo, por ser uma pessoa maravilhosa e em especial ao Jonas.

Agradecimentos

- ✓ *A Deus, pela vida e por mais um objetivo alcançado.*
- ✓ *Ao Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pela oportunidade e orientação sempre segura e, especialmente, pela amizade e palavras de conforto e incentivo ao longo desses anos. Sou grata pelo seu apoio, sem ele este trabalho não teria sido concluído.*
- ✓ *A Dr Débora Balogh por acreditar em mim proporcionando a oportunidade de trabalhar no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, pela ajuda no desenvolvimento deste projeto e na minha formação de pesquisadora. Meus sinceros agradecimentos!*
- ✓ *Aos meus amigos de sala pelas conversas proveitosas e descontraídas. Em especial ao Prof. Dr. Luciano Caseli e ao Prof. Heurison Sousa, meus amigos, por todo o tempo despendido em me transmitir seus ensinamentos e pelo exemplo de disciplina e dedicação a ciência.*
- ✓ *Aos membros da banca de defesa de qualificação; Miguel G. Neumann e Ernesto C. Pereira de Souza pelas contribuições e sugestões. Suas colaborações aprimoraram o nível deste trabalho.*
- ✓ *A todos que contribuíram nos experimentos, principalmente ao Dr. Marcos R. Cardoso pelas medidas de birrefringência fotoinduzida.*
- ✓ *Aos funcionários do IFSC, e em especial as secretarias Rosângela e Simone e aos técnicos: Ademir, Bertho, Felipe e Níbio por terem sido sempre tão atenciosos e colaborarem sempre que necessário.*
- ✓ *Aos funcionários da USP - São Carlos, em particular ao serviço da Pós-Graduação e da Biblioteca do IFSC e EESC pela competência e prontidão.*
- ✓ *As amizades plantadas e regadas nesta jornada. Amigos do IFSC: Marli Moraes, Ju Cancino, Thaty Morimoto, Cris Nordi, André Brisolari, Val Barioto, Adriana e Felipe Pavinatto, Thais Schmidt, Bruno Bassi, Marcão, Ed Sanches, Ju Coatrini, Vana, Thiers, Washington, Rafaela, Ângelo, Junior, Clarissa e Jaqueline obrigada pelo excelente convívio, pelos cafezinhos e alegrias que compartilhamos.*

- ✓ *A todos meus parentes e amigos que sempre me apoiaram mesmo sem nunca compreender o que faço.*
- ✓ *Ao Jonas pelo convívio nos últimos anos e por ter me acompanhado com toda dedicação durante este projeto. Muito obrigada!*
- ✓ *Faço um agradecimento especial aos meus pais e irmãs, Elisabete e Lisandra, não somente por todas as formas de amor e carinho demonstradas, mas por sempre estarem me apoiando.*
- ✓ *Por fim agradeço a CAPES pelas bolsas de doutorado concedidas e a outros institutos de apoio a pesquisa (FAPESP-CNPQ-IMMP-INEO) que indiretamente também financiaram o desenvolvimento deste projeto. Este agradecimento inclui todo cidadão brasileiro que teve parte de seus impostos convertida nesta ajuda.*

“Quem lida com ciência não pode separar totalmente o trabalho do lazer. Isso não é obsessão pelo trabalho, mas amor à Arte, a espera da criatividade. A mente inconsciente, que gera idéias e é fonte de inspiração, não escolhe hora para liberar seu refinado produto. Basta manter uma discreta atitude de alerta para as idéias que surgem em rápidos devaneios e que devem ser captadas para, às vezes, não se perderem para sempre.”

Prof. Dr. Eduardo Neves

Resumo

CERIDORIO, L.F. (2011). **Síntese de azopolímero e preparação de misturas para aplicações em optoeletrônicos**. 154 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Materiais poliméricos com propriedades de fotoisomerização, como os azopolímeros, apresentam grande potencial para aplicações em óptica não linear e dispositivos opto-eletrônicos. Entretanto há limitações para a aplicação dos azopolímeros devido à tendência à agregação dos cromóforos e dificuldade de formação de filmes. A mistura do azopolímero com polímeros metacrílicos e poli(3-alquiltiofenos) pode melhorar estas características sem acarretar prejuízos para a propriedade de isomerização fotoinduzida. Neste estudo o azopolímero foi sintetizado por ATRP usando o monômero DR1-MA, 4-[N-etil-N-(2-metacriloietil)]-4'-nitroazobenzeno, obtido a partir do corante *Disperse Red 1* (DR1), os polímeros poli(metacrilato de hexila) (HPHex-MA) e poli(metacrilato de dodecila) (HPDod-MA) foram sintetizados por polimerização radicalar convencional a partir dos monômeros obtidos comercialmente e o poli(3-dodeciltiofeno) (HP3-DodT) obtido por polimerização oxidativa. As polimerizações foram bem sucedidas apresentando massas molares acima de 10.000 g/mol com polidispersividade relativamente baixa. As estruturas químicas foram confirmadas por espectroscopias UV-Vis, FTIR e RMN- H^1 . Misturas do azopolímero com os polímeros metacrílicos e o poli(3-alquiltiofeno) foram preparadas em diversas proporções e usadas na formação de filmes de Langmuir. Nestes filmes, isotermas de pressão de superfície apontaram interações para as três misturas em algumas proporções, entre elas a de 50%. Imagens de microscopia no ângulo de Brewster revelaram a contribuição do polímero metacrílico no espalhamento do filme do azopolímero sem a separação de fase. Os resultados de Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (PM-IRRAS) comprovaram que o comprimento da cadeia lateral do polímero afeta a organização molecular na interface. Filmes de Langmuir das misturas na proporção de 50% foram transferidos em substratos sólidos, obtendo os filmes Langmuir-Blodgett (LB). Comparações entre os filmes *spin-coated* e Langmuir-Blodgett mostraram que a organização molecular nos filmes nanoestruturados causa a redução na agregação de cromóforos e na hidrofobicidade da superfície. Filmes LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA com 101 camadas foram caracterizados quanto à capacidade de armazenamento óptico. Estes filmes apresentaram valores de birrefringência residual que permitem ser aplicados em armazenamento óptico com a vantagem de curtos tempos de escrita em comparação a outros filmes poliméricos.

Palavras-chave: Azopolímero, Misturas, Langmuir e Langmuir-Blodgett filmes, Armazenamento óptico

Abstract

CERIDORIO, L.F. (2011). **Síntese de azopolímero e preparação de misturas para aplicações em optoeletrônicos**. 154p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Polymeric materials with photoisomerization properties, such as the azopolymers, offer great potential for applications in non-linear optics and optoelectronic devices. However, there are important limitations for the application of azopolymers, since azopolymers with high content of azobenzene moieties tend to aggregate and show poor film-formation properties. The combination of azopolymers with methacrylic polymers and poly(3-alkylthiophenes) can improve their properties without reducing the optical storage capability. In this study, the azopolymer poly[4'-[[2-(methacryloyloxy)-ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene], HPDR1-MA, was synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), the poly(hexylmethacrylate) (HPHex-MA) and poly(dodecylmethacrylate)(HPDod-MA) were synthesized by conventional radical polymerization, the poly(3-dodecylthiophene) (HP3-DodT) via oxidative polymerization. The polymerizations were successful with molecular weights above 10.000 g/mol and relatively low polydispersities. The chemical structures were confirmed with UV-Vis, infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies. Mixtures of azopolymer with the methacrylic polymer and poly(3-alkylthiophenes) were prepared in various proportions and used in the formation of Langmuir films. In the latter, surface pressure isotherms indicated interactions between the film components, mainly for a proportion of 50% in weight of HPDR1-MA. Phase segregation was not apparent in the BAM images, which revealed that the methacrylic polymer improves the formation of the film Langmuir. Through PM-IRRAS, we noted that the length of the side chain of the polymer affects the molecular organization at the interface. Langmuir films of the mixtures in the proportion of 50% were transferred onto solid supports as Langmuir-Blodgett (LB) films. Comparison of LB and spin-coated films demonstrated that the molecular organization of nanostructured films prevents the aggregation of chromophores and reduces the surface hydrophobicity. Optical Storage measurements were performed in 101-layer LB films of the mixture 50% HPDR1-MA/HPDod-MA. The photoinduced birefringence shows features that make these films useful for optical storage, with the advantage of short writing times in comparison to other azopolymer films.

Keywords: Azopolymer, Mixtures, Langmuir and Langmuir-Blodgett films, Optical storage.

Lista de Figuras

Figura 01 - Abordagem das propriedades e aplicações dos azopolímeros	36
Figura 02 - Fotoisomerização de azobenzenos	37
Figura 03 - Formação do complexo ativado do ácido carboxílico, procedendo com a formação da dicicloexiluréia e do éster	38
Figura 04 - Formação de N-Aciluréias	39
Figura 05 - Mecanismo do DMAP	40
Figura 06 - Mecanismo da reação do ácido carboxílico ativado com DMAP	40
Figura 07: Estrutura química do polímero acrílico e metacrílico.	41
Figura 08: Oxidação eletroquímica do politiofeno. a) cadeia polimérica neutra é oxidada pela remoção de um elétron. b) o íon radical formado na etapa (a) cria um defeito estrutural e c) ocorre uma segunda oxidação formando um bipolaron dicatiônico	43
Figura 09: Estrutura química dos poli(3-alkiltiofeno)s com possíveis regioregularidades de acoplamento entre dois monômeros.	44
Figura 10 – Principais equilíbrios envolvidos na ATRP. R-X: iniciador, Mt: metal de transição; M: monômero; Ka: constante de ativação das cadeias dormentes; Kd: Constante de desativação das cadeias dormentes; Kp: constante de polimerização. R-M-X polímero.	47
Figura 11 - Síntese do monômero DR1-MA.....	50
Figura 12 - Espectro de RMN H1 e respectivas atribuições para o monômero DR1-MA	51
Figura 13 - Esquema da síntese do homopolímero HPDR1-MA via ATRP	52
Figura 14 - Gráfico com valores de massa molar do azopolímero relacionando o tempo e a temperatura de síntese	54
Figura 15 - Distribuição de massa molar do polímero HPDR1-MA em duas sínteses com condições reacionais semelhantes	56
Figura 16 - Absorção na região do UV-Vis do monômero DR1-MA e do polímero HPDR1-MA em solução de clorofórmio	56
Figura 17 - Espectro de FTIR do monômero DR1-MA e do polímero HPDR1-MA ...	57

Figura 18 - Espectro de H- RMN do HPDR1-MA	58
Figura 19 - Gráfico da Análise Termogravimétrica do HPDR1-MA	59
Figura 20 - Esquema reacional da síntese do monômero do HPDec-MA	60
Figura 21 - Espectro de RMN-H do monômero do poli(metacrilato de decila)	61
Figura 22 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de decila) antes e após processo de purificação	61
Figura 23 - Reação de síntese dos poli(metacrilatos de alquila)	63
Figura 24 - Distribuição de massa molar dos polímeros HPHex-MA, HPDec-MA e HPDod-MA	65
Figura 25 - Espectro de RMN-H dos polímeros metacrílicos.....	66
Figura 26 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de hexila) e do respectivo polímero	66
Figura 27 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de decila) e do respectivo polímero	67
Figura 28 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de dodecila) e do respectivo polímero	67
Figura 29 – Curva termogravimétrica e DTG do HPHex-MA.....	68
Figura 30 - Curva termogravimétrica e DTG do HPDec-MA.....	69
Figura 31 - Curva termogravimétrica e DTG do HPDod-MA	69
Figura 32 - Espectro de FTIR do HP3-DodT e HP3-HexT.....	71
Figura 33 - Espectro de RMN-H do poli(3-dodeciltiofeno) e do poli(3-hexiltiofeno) ..	72
Figura 34 - Distribuição de massa molar do HP3-DodT e HP3-HexT	72
Figura 35 - Esquema geral e foto da cuba de Langmuir.....	77
Figura 36 - Ilustração da estruturação das moléculas no processo de formação de um filme de Langmuir durante os diferentes estágios de compressão	79
Figura 37 - Ilustração esquemática da radiação p- e s- polarizada	82
Figura 38 - Diagrama do ângulo de Brewster a-) na interface ar/ água e com o filme adsorvido b-) Polarização da luz com material isotrópico	83

Figura 39 - Diagrama do ângulo de contato de uma gota em uma superfície sólida, com interação das três fases, sólido, líquido e vapor	85
Figura 40 - Forças atrativas e repulsivas do líquido em contato com a superfície....	85
Figura 41 - Espectro UV-Vis em solução de clorofórmio. a) do azopolímero HPDR1-MA, dos polímeros metacrílicos HPDod-MA e HPHex-MA e das misturas na proporção de 50% em massa. b) do azopolímero HPDR1-MA, do polímero tiofeno HP-3DodT e da mistura na proporção de 50% em massa	87
Figura 42 - Isotermas de pressão de superfície para filmes de Langmuir dos polímeros puros HPDR1-MA, HPDod-MA, HPHex-MA e HP3-DodT	92
Figura 43 - Isotermas de pressão de superfície para filmes de Langmuir a) Mistura HPDR1-MA/HPDod-MA b) Mistura HPDR1-MA/HPHex-MA c) Mistura HPDR1-MA/HP3-DodT.....	93
Figura 44 – Informações sobre o comportamento das isotermas de pressão de superfície das misturas HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPHex-MA e HPDR1-MA/HP3-DodT em diferentes proporções	94
Figura 45 - Área por mero versus concentração relativa do segundo polímero da mistura em pressão de superfície específica a) Mistura HPDR1-MA/HPDod-MA, pressão de superfície 5 mN/m. b) Mistura HPDR1-MA/HPHex-MA, pressão de superfície 6 mN/m. c) Mistura HPDR1-MA/HP3-DodT, pressão de superfície 15 mN/m	96
Figura 46 – Isotermas de potencial de superfície para os polímeros HPDR1-MA e HPDod-MA e para as misturas de 70, 50 e 30% de HPDR1-MA/HPDod-MA	98
Figura 47 – Isotermas de potencial de superfície para os polímeros HPDR1-MA e HPHex-MA e para as misturas de 70, 50 e 30% de HPDR1-MA/HPHex-MA.....	98
Figura 48 - Esquema do equipamento PMI 550 para medidas de PM-IRRAS	99
Figura 49 - Espectros PM-IRRAS, na região de 1000 a 1800 cm^{-1} , do filme de Langmuir do HPDR1-MA, em quatro pressões de superfície	100
Figura 50 - Espectros PM-IRRAS na região de 2820 a 3000 cm^{-1} do filme de Langmuir do HP-3DodT e da mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT, em três diferentes pressões de superfície	100

Figura 51 - Espectro PM-IRRAS na região de 2800 a 2950 cm^{-1} do filme de Langmuir da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA no estado gasoso ($\pi = 0 \text{ mN/m}$) e no estado condensado ($\pi = 10 \text{ mN/m}$)	101
Figura 52 - Espectros PM-IRRAS na região de 1700 a 1775 cm^{-1} do filme de Langmuir do HPDod-MA e da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA no estado gasoso ($\pi = 0 \text{ mN/m}$) e no estado condensado ($\pi = 10 \text{ mN/m}$) ..	102
Figura 53 - Espectros PM-IRRAS na região de 1710 a 1775 cm^{-1} do filme de Langmuir do HPHex-MA e da mistura 50% HPDR1-MA/HPHex-MA no estado gasoso ($\pi = 0 \text{ mN/m}$) e no estado condensado ($\pi = 10 \text{ mN/m}$).....	102
Figura 54 - Espectros PM-IRRAS na região de 1700 a 1775 cm^{-1} dos filmes de Langmuir dos polímeros puros e das misturas a)HPDR1-MA, HPDod-MA e mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA b) HPDR1-MA, HPHex-MA e 50% HPDR1-MA/HPHex-MA c) HPDR1-MA, HP3-DodT e da mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT.....	103
Figura 55 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster do homopolímero HPDR1-MA em $\pi = 0$ a 5 mN/m	105
Figura 56 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster do homopolímero HPDod-MA em $\pi = 0$ a 5 mN/m	105
Figura 57 - Imagens de microscopia de ângulo de Brewster do homopolímero HPHex-MA em.....	105
Figura 58 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster do homopolímero HP3-DodT em.....	106
Figura 59 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster dos homopolímeros HPDR1-MA e HPDod-MA e das misturas em três proporções em $\pi = 5 \text{ mN/m}$	107
Figura 60 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster dos homopolímeros HPDR1-MA e HPHex-MA e das misturas em três proporções em $\pi = 5 \text{ mN/m}$	108
Figura 61 - Imagens de microscopias no ângulo de Brewster dos homopolímeros HPDR1-MA e HPHex-MA e das misturas em três proporções em $\pi = 5 \text{ mN/m}$	109
Figura 62 - Esquema de deposição dos filmes Langmuir-Blodgett	110

Figura 63 - Fotografias dos filmes LB. À esquerda: homopolímero HPDR1-MA sobre substratos hidrofílicos por três métodos. À direita: mistura HPDR1-MA/HPDod-MA sobre substratos hidrofílicos com KOH	111
Figura 64 – Espectros UV-Vis do HPDR1-MA em solução de clorofórmio e em filme <i>spin-coated</i>	112
Figura 65 - Espectros UV-Vis da mistura HPDR1-MA/HPHex-MA em solução de clorofórmio, em filme <i>spin-coated</i> e filme LB	113
Figura 66 - Espectros UV-Vis da mistura HPDR1-MA/HPHex-MA em solução de clorofórmio, em filme <i>spin-coated</i> e filme LB	113
Figura 67 - Espectros UV-Vis a) Polímero HPDR1-MA, HP3-DodT, e da mistura 50% HPDR1-MA/ HP3-DodT em solução de clorofórmio. b) Mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT em solução de clorofórmio, em filme <i>spin-coated</i> e filme LB	114
Figura 68 - a) Espectros de absorção UV-vis para filmes LB com 50% HPDR1-MA/HPDod-MA com vários números de camadas. b) Gráfico da absorbância (467nm) versus número de camadas do filme LB	115
Figura 69 - Espectros FTIR no modo de transmitância da mistura 50%HPDR1-MA/HPHex-MA em filmes Cast sobre janela de NaCl.....	117
Figura 70 - Espectros FTIR no modo de transmitância e refletância em filmes cast e LB. da mistura 50%HPDR1-MA/HPDod-MA	117
Figura 71 - Micrografias ópticas dos filmes <i>spin-coated</i> do azopolímero HPDR1-MA e de suas misturas com HPHex-MA, HPDod-MA, HP3-DodT na proporção de 50%, com aumento de 10x, à esquerda, e aumento de 100x, à direita	120
Figura 72 - Micrografias ópticas dos filmes LB das misturas do HPDR1-MA misturado ao HPHex-MA, HPDod-MA, HP3-DodT na proporção de 50%, com aumento de 10x, à esquerda, e aumento de 100x, à direita .	121
Figura 73 - Fotos em três momentos (de cima para baixo) da gota de água deionizada sobre os filmes <i>spin-coated</i> do HPDR1-MA e da mistura HP3-DodT/HPDR1-MA.	123
Figura 74 – Mecanismo ilustrativo de inversão e rotação da molécula do azobenzeno	127

Figura 75 - Orientação reversível fotoinduzida em grupos azobenzênicos. Mostra-se que a orientação é alcançada com um laser polarizado linearmente, enquanto um laser circularmente polarizado faz com que a amostra se torne isotrópica novamente.....	128
Figura 76 - Montagem para determinação de birrefringência induzida	129
Figura 77 - Curvas de birrefringência fotoinduzida para filmes LB da mistura HPDR1-MA/HPDod-MA com 60 e 50% de HPDR1-MA em diferentes potências de laser	130
Figura 78 - Dependência da taxa de birrefringência residual com a potência do laser para os filmes LB com 101 camadas da mistura com 60 e 50% HPDR1-MA.....	131
Figura 79 - Curvas de birrefringência fotoinduzida para o filme spin-coated da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA em diferentes potências de laser	132
Figura 80 - Sinais de birrefringência máxima induzida em diferentes potências para o filme <i>spin-coated</i> da mistura 50%HPDR1-MA/HPDod-MA.....	132
Figura 81A - Sistema de fluxo de gás ou vapor, acoplado ao espectrofotômetro Uv-Vis.....	147
Figura 82A - Absorbância em comprimento de onda específico em função do tempo, expondo o filme spin-coated do HPDR1-MA ao fluxo de N ₂	148
Figura 83A - Espectroscopias Uv-Vis do filme <i>spin-coated</i> do HPDR1-MA para investigação de vapor de água.....	149
Figura 84A - Espectroscopias Uv-Vis do filme spin-coated do HPDR1-MA para investigação de clorofórmio	149
Figura 85A - Montagem do sistema para obtenção de espectroscopia UV-Vis em diferentes temperaturas.....	152
Figura 86A – Absorção na região do Uv-Vis do filme <i>spin-coated</i> do HPDR1-MA em diferentes temperaturas.....	153
Figura 87A - Absorção na região do Uv-Vis do filme spin-coated da mistura 50% HPDod-MA/ HPDR1-MA em diferentes temperaturas	153
Figura 88A - Absorção na região do UV-Vis do filme LB da mistura de 50% do HPDod-MA/ HPDR1-MA em diferentes temperaturas	154

Lista de tabelas

Tabela 1 - Massa Molar (Mw) e polidispersividade (PD) dos polímeros em cada síntese, variando a temperatura e o tempo.....	54
Tabela 2- Principais picos do espectro de FTIR do HPDR1-MA.....	57
Tabela 3- Quantidades de monômero e iniciador e as condições reacionais das sínteses dos polímeros metacrílicos	64
Tabela 4 - Valores de massa molar ponderal média e polidispersividade dos polímeros metacrílicos	65
Tabela 5 – Frações molares correspondente às % em massa das misturas HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPHexMA e HPDR1-MA/HP3-DodT	94
Tabela 6 – Área por mero em que a pressão e o potencial deixam de ser nulos nas isotermas de pressão e potencial de superfície, respectivamente	97
Tabela 7 - Condições Experimentais para a deposição dos filmes LB	111
Tabela 8- Razão dicróica para os filmes spin-coated e LB do azopolímero HPDR1-MA e suas misturas	115
Tabela 9 - Valores dos ângulos de contato e desvios dos filmes <i>spin-coated</i> e LB do azopolímero e das misturas.....	122
Tabela 10A - Valores de absorbância e deslocamentos de comprimento de onda, e o sentido dos mesmos após exposição dos filmes spin-coated misturados nas proporções de 50%.....	150
Tabela 11A - Valores de absorbância e deslocamentos de comprimento de onda, e o sentido dos mesmos após exposição dos filmes LB misturados nas proporções de 50%	150

Lista de abreviaturas

AIBN	Iniciador Bis-azoiisobutironitrila
ATRA	Adição Radicalar por Transferência de Átomo
ATRP	Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo
BAM	Microscopia no ângulo de Brewster
BR	Birrefringência Residual
DCC	Dicicloexilcarbodiimida
DHU	Dicicloexiluréia
DMAP	Dimetilaminopiridina
DR1	<i>Disperse Red 1</i> : - 4-[N-etil-N-(2 hidrooxietil)]-4'- nitroazobenzeno
DR1-MA	Monômero: 4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'- nitroazobenzeno
DTG	Derivada do termograma
EBB	Etil-2-Bromobutirato (iniciador de reação de polimerização)
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HMTETA	ligante 1,1,4,7,10,10 – hexametiltrietilenotetramina
HP3-DodT	Homopolímero de Poli(3-dodeciltiofeno)
HP3-HexT	Homopolímero de Poli(3-hexiltiofeno)
HPDec-MA	Homopolímero de Poli(Metacrilato de Decila)
HPDod-MA	Homopolímero de Poli(Metacrilato de Dodecila)
HPDR1-MA	Homopolímero de 4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'- nitroazobenzeno
HPHex-MA	Poli(Metacrilato de Hexila)
HPSEC	<i>High Performance Size Exclusion Chromatography</i>
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	Layer-by-layer

Mw	Massa molar média ponderal
PAT(s)	Poli(3-Alquiltiofenos)
PD	Polidispersividade
PM-IRRAS	Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada
(PT)s	Politiofenos
RCA	Radio Corporation of América
THF	Tetraidrofurano
RMN-H ¹	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.

Sumário

Capítulo 1 – Apresentação	32
Capítulo 2 – Objetivos.....	34
Capítulo 3 – Síntese e Caracterização dos Polímeros.....	36
3.1 Introdução.....	36
3.1.1 Azopolímeros.....	36
3.1.2 Polímeros Metacrílicos.....	40
3.1.3 Politiofenos	42
3.1.4 Polimerização Radicalar.	44
3.1.5 Polimerização via ATRP	46
3.1.6 Polimerização Química Oxidativa dos Politiofenos	48
3.1.7 Identificação e Caracterização dos Polímeros.	49
3.2 Procedimentos Experimentais e Discussão de Resultados.	50
3.2.1 Síntese do Azocorante DR1-MA.....	50
3.2.2 Síntese do Polímero HPDR1-MA.....	52
3.2.3 Polímeros Alquilados	59
3.2.4 Síntese do Monômero do Poli(Metacrilato de Decila)	59
3.2.5 Síntese dos Polímeros Metacrílicos.....	61
3.2.6 Politiofenos	70
3.3 Conclusões	73
Capítulo 4 – Estudo da Miscibilidade da Mistura e Formação de Filmes.....	74
4.1 Introdução.....	74
4.1.1 Blendas Poliméricas	74
4.1.2 Filmes Poliméricos.....	76
4.1.3 Filmes de Langmuir	77
4.1.4 Isoterma de Pressão de Superfície.....	78
4.1.5 Isoterma de Potencial de Superfície	80
4.1.6 Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (PM-IRRAS)	81
4.1.7 Microscopia no Ângulo de Brewster.....	82
4.1.8 Microscopia Óptica de Luz Refletida.....	84
4.1.9 Molhabilidade de Superfície e Ângulo de Contato	84

4.2 Procedimentos Experimentais e Discussão de Resultados.....	87
4.2.1 Misturas.....	87
4.2.2 Limpeza dos substratos.....	88
4.2.3 Filmes <i>Cast</i>	89
4.2.4 Filmes <i>Spin-coated</i>	89
4.2.5 Filmes de Langmuir	90
4.2.6 Isotermas de Pressão de superfície e Potencial de Superfície	90
4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (PM-IRRAS).....	98
4.2.8 Microscopia no Ângulo de Brewster	104
4.2.9 Filmes Langmuir-Blodgett.....	110
4.2.10 Espectroscopia UV-Vis dos filmes <i>Spin-coated</i> e Langmuir-Blodgett.....	112
4.2.11 Espectroscopia FTIR.....	116
4.2.12 Microscopia Óptica	117
4.2.13 Ângulo de contato.....	121
4.3 Conclusão	124
Capítulo 5 – Birrefringência fotoinduzida em filmes	126
5.1 Introdução	126
5.1.1 Processo de Fotoisomerização dos Compostos Azoaromáticos.....	126
5.1.2 Birrefringência fotoinduzida	127
5.2 Procedimentos Experimentais e Discussão de Resultados.....	128
5.3 Conclusão	133
Capítulo 6- Conclusões Finais e Perspectivas Futuras	134
Referências	136
Apêndice A	146

Capítulo 1 – Apresentação

Os azopolímeros são interessantes devido aos efeitos ópticos provocados pelo processo de isomerização fotoinduzida, podendo ser aplicados em transmissão e manipulação de informação através de sinais ópticos, como dispositivos para óptica-eletrônica integrada e armazenamento óptico (DHANABALAN et al., 1999a; KIM et al., 1995). A forma mais apropriada para se processar estes polímeros para aplicações tecnológicas é na forma de filmes. Filmes nanoestruturados, que apresentam controle de suas propriedades ao nível molecular, podem aumentar a aplicabilidade desses polímeros. Uma das técnicas para fabricar tais filmes é a de Langmuir Blodgett (LB) que permite a deposição de filme camada por camada, em que cada camada pode ter a espessura de uma única molécula. Neste contexto, melhorar a formação de filmes de azopolímeros é um desafio, pois esses polímeros não são facilmente processáveis na forma de filmes finos.

A obtenção de polímeros com propriedades diferenciadas pode ser alcançada variando as unidades monoméricas a serem sintetizadas ou por reações de copolimerização de diferentes monômeros. Entretanto, a mistura de dois ou mais polímeros possibilita a produção de materiais com as propriedades desejáveis de uma forma eficiente e de baixo custo. Este método simples permite produzir uma gama de novos materiais a partir da alteração em um polímero ou simplesmente da composição da mistura. A mistura pode apresentar as propriedades atraentes de cada um dos polímeros, ou simplesmente apresentar características que nenhum dos componentes possua separadamente. Para entender essas propriedades é crucial estudar o comportamento de fase da mistura.

Este trabalho focalizou a análise de misturas binárias do azopolímero com três polímeros diferentes. Para compor a mistura escolhemos dois polímeros metacrílicos com diferentes tamanhos de cadeia lateral e um derivado do politiofeno, com cadeia lateral de igual tamanho de um dos polímeros metacrílicos. Esta escolha teve o intuito de aprimorar a formação de filme e melhorar a resposta da birrefringência fotoinduzida. Além disso, é possível comparar o efeito da cadeia lateral e grupo funcional nas características da mistura.

A tese foi organizada em 6 capítulos. O objetivo do projeto e suas etapas são apresentados no capítulo 2. O capítulo 3 aborda a obtenção dos materiais; descrevendo os principais conceitos sobre polímeros e reações de polimerização, os procedimentos experimentais para obter os monômeros e polímeros, e a discussão dos resultados provenientes das caracterizações dos mesmos. No capítulo 4 são apresentados aspectos fundamentais de blendas poliméricas e filmes Langmuir-Blodgett, seguidos do método de preparo, caracterização dos filmes das misturas, e discussão dos resultados. O capítulo 5 trata do uso dos filmes em experimentos de birrefringência fotoinduzida, incluindo uma introdução sobre a importância do processo de fotoisomerização, os procedimentos experimentais e análise dos resultados. As conclusões finais e as perspectivas futuras são colocadas no capítulo 6. Inclui-se, também, um Apêndice que descreve a investigação da aplicabilidade dos filmes das misturas como sensores para detectar compostos orgânicos voláteis, água e CO₂.

Capítulo 2 – Objetivo do projeto e suas etapas

Este trabalho de doutoramento teve como objetivo geral investigar misturas poliméricas contendo um azopolímero, quanto às suas propriedades de miscibilidade e formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB), e o uso dos filmes LB em armazenamento óptico explorando a birrefringência fotoinduzida. As etapas específicas para atingir o objetivo geral foram:

- 1) **Obtenção do azopolímero HPDR1-MA:** sintetizar o monômero 4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'-nitroazobenzeno conhecido como DR1-MA, a partir do corante comercial DR1 e obter o homopolímero através da polimerização radicalar controlada (ATRP). Caracterizar o azopolímero quanto a:
 - ✓ estrutura química por espectroscopias de Infravermelho, ultravioleta-visível e ressonância magnética nuclear.
 - ✓ massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho.
 - ✓ estabilidade térmica por análise termogravimétrica.
- 2) **Preparo de misturas em massa do azopolímero:** Sintetizar polímeros metacrílicos e derivados do politiofeno com diferentes tamanhos de cadeia e caracterizá-los quanto a massa molar e estrutura química. Preparar misturas do polímero HPDR1-MA com estes polímeros em diversas proporções.
- 3) **Caracterização das interações entre os componentes das misturas:** analisar as interações em filmes de Langmuir através de medidas de pressão de superfície, microscopia no ângulo de Brewster e espectroscopia de PM-IRRAS, e em filmes sólidos por espectroscopia no infravermelho (modos transmissão e reflexão), espectroscopia ultravioleta-visível e microscopia óptica.
- 4) **Aplicação dos filmes misturados em dispositivos ópticos:** estudar o armazenamento ópticos dos filmes através de experimentos de birrefringência fotoinduzida.

Capítulo 3 – Síntese e Caracterização dos Polímeros

3.1 Introdução

3.1.1 Azopolímeros

Grupos funcionais são introduzidos em cadeias poliméricas, em geral na forma de cadeias laterais, para modificar propriedades de polímeros. Poucos são os grupos na química orgânica capazes de gerar tantas modificações como a dupla ligação azo, $N=N$, sendo algumas das propriedades mencionadas no diagrama da Figura 01.

Figura 01 - Abordagem das propriedades e aplicações dos azopolímeros
Fonte: Kumar (1992)

Os azobenzenos são moléculas que contêm a ligação $N=N$ entre dois anéis aromáticos. O azobenzeno não substituído é um composto de fraca coloração do amarelo para o vermelho, tendo a absorção no visível de baixa intensidade referente à transição $n-\pi^*$ em 413 nm e outra mais forte, $\pi-\pi^*$, em 313 nm. Se grupos doadores de elétrons são ligados ao anel, surge uma intensa banda na região do visível relacionada à transferência de densidade eletrônica no cromóforo, obtendo

compostos bastante coloridos. Os pseudoestilbenos contêm grupos aceitadores e doadores na posição *para* dos anéis benzênicos, apresentando as bandas $n\text{-}\Pi^*$ e $\Pi\text{-}\Pi^*$ sobrepostas (KUMAR,1992). Azobenzenos e seus derivados são caracterizados pela transformação reversível do isômero mais estável *trans* para a forma menos estável *cis* sob irradiação luminosa, como mostra a Figura 02. Os isômeros absorvem em diferentes comprimentos de onda. O máximo de absorção depende dos grupos substituintes; para azobenzenos não substituídos, o isômero *trans* tem máximo de absorbância em 313 nm e o isômero *cis* em 436 nm (NATANSOHN; ROCHON, 2001). A fotoisomerização dos azobenzenos leva à variação no momento do dipolo da molécula e na sua geometria, como indicado na Figura 2 (KUMAR; NECKERS, 1989).

Figura 02 - Fotoisomerização de azobenzenos
Fonte: Geue (1997)

Sabe-se desde a década de 1970 que a fotoisomerização *trans-cis-trans* dos grupos azobenzenos resulta em alterações nas propriedades ópticas dos azopolímeros que têm grupos azoarômáticos incorporados por ligações covalentes à cadeia polimérica (ALAM et al., 2006). Esta incorporação pode ser na cadeia lateral ou ao longo da cadeia principal ou como parte no entrecruzamento das cadeias como ramificação ou do próprio entrecruzamento. A maneira como o cromóforo é incorporado ao polímero influencia suas propriedades (FERNANDEZ et al., 2009a). A fotoisomerização, por exemplo, pode ser afetada pelo volume livre, pela mobilidade molecular, por grupos espaçadores da matriz, entre outros fatores (CONROY et al., 1994; FERNANDEZ et al., 2009b; GIMENO et al., 2009; IFTIME et al., 2000; NATANSOHN et al., 1995). Os efeitos ópticos provocados pela

isomerização fotoinduzida podem ser aplicados em transmissão e manipulação de informação com sinais ópticos, em dispositivos de óptico-eletrônica integrada, moduladores eletro-ópticos e armazenamento óptico. (DHANABALAN et al., 1999b; XIE; NATANSOHN; ROCHON, 1993).

Em nosso estudo foi usado o azocorante *Disperse Red 1* (DR1), por ser uma molécula de alto momento de dipolo elétrico, propriedade fundamental para que a interação da molécula com a luz leve a propriedades como birrefringência induzida ou geração de segundo harmônico. Além disso, tem absorção em uma faixa de comprimento de onda na qual o laser comumente usado nos experimentos de birrefringência fotoinduzida está inserido (Nd/Yag 532nm ou Ar⁺ 514nm) (FIORINI, et al., 2000).

A partir do azocorante DR1, o monômero 4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'-nitroazobenzeno, conhecido como DR1-MA foi obtido por meio da esterificação de Steglich. Um método conveniente de esterificação de ácido carboxílico com álcoois sob condições brandas em que se usa DCC (diciclocarbodiimida), um reagente que converte a hidroxila do ácido em um grupo de saída mais eficiente, a dicicloexiluréia. O ácido com o DCC forma um intermediário estável mais reativo que o ácido, como mostra a Figura 03. O álcool é então adicionado ao ácido carboxílico ativado formando a dicicloexiluréia e o éster. A dicicloexiluréia é facilmente removida por precipitação (BODEN; KECK,1985; KECK; BODEN; MABURY,1985).

Figura 03 - Formação do complexo ativado do ácido carboxílico, procedendo com a formação da dicicloexiluréia e do éster

Fonte: Neises; Steglich (1978)

No entanto, há limitações no uso de DCC, devido à formação de N-aciluréias como subprodutos, ilustrada na Figura 04, quando a reação ocorre lentamente, tornando-se indispensável a adição de um catalisador.

Figura 04 - Formação de N-Aciluréias
Fonte: Neises; Steglich (1978)

Em 1969 Steglich e Höfle usaram a 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) como catalisador de acilação (STEGLICH, 1969), e que agora é usada em grande escala como catalisador para acilação de álcoois, aminas, fenóis e os enolatos, e em particular para acilação de álcoois secundários ou terciários. Além das acilações, o DMAP é usado como catalisador na esterificação dos ácidos carboxílicos, método usado neste trabalho que prossegue por ativação da função do ácido carboxílico por DCC e uso de DMAP. Para entender este catalisador nucleofílico, analisaremos a esterificação com anidrido acético da Figura 05. Primeiramente, DMAP e o anidrido acético formam um íon acetato e o íon do acetilpiridínio, cuja estabilização torna eficiente o catalisador. Em seguida o álcool ataca o grupo acetil, e nesta etapa o acetato retira o próton do álcool, resultando em quebra da ligação entre o acetil e o catalisador, gerando o éster e retornando ao DMAP (BERRY et al., 2001).

Figura 05 - Mecanismo do DMAP
 Fonte: Neises; Steglich (1978)

Na reação da preparação do DR1-MA o DMAP reage com o intermediário ativado, e em mecanismo semelhante ao relatado acima, o éster é obtido, como na Figura 06.

Figura 06 - Mecanismo da reação do ácido carboxílico ativado com DMAP
 Fonte: Neises; Steglich (1978)

3.1.2 Polímeros Metacrílicos

Monômeros acrílicos e metacrílicos quais diferem pela substituição do hidrogênio do carbono da cadeia polimérica por um grupo metil como apresentado na Figura 07, são sintetizados desde 1930, e usados para obter polímeros utilizados em diversas aplicações (KILIAN, 2004).

Figura 07: Estrutura química do polímero acrílico e metacrílico.

A maioria dos polímeros acrílicos e metacrílicos possui caráter anfifílico, sendo usados em filmes Langmuir-Blodgett e micelas (BASKAR; CHANDRASEKAR; REDDY, 2004; DUDA et al., 1988; SHIN et al., 2002). Os poli(alquilmecrilato)s constituídos por uma cadeia principal não polar e ramos laterais flexíveis com grupos polares COO^- e alquilas apolares $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ são amorfos, atáticos e transparentes à luz visível. Por serem inertes e apresentarem boa qualidade óptica são bastante estudados como matriz em misturas poliméricas (TOZONI et al., 2009). Os dois grupos substituintes alternados a cada dois átomos de carbono restringem a mobilidade da cadeia por impedimento estérico, gerando polímeros menos flexíveis do que os polialquilacrilatos (MUMBY et al., 1986), mais resistentes à degradação química ou por luz. Quando aquecidos os polialquilmetacrilatos formam os seus respectivos monômeros, diferentemente dos polialquilacrilatos que são degradados termicamente com a quebra da cadeia de modo aleatório. A solubilidade, a flexibilidade e a T_g desses polímeros diminuem com o tamanho da cadeia alquílica. Grupos maiores aumentam o espaço entre a cadeia, o volume livre, e a cadeia pode se movimentar mais facilmente, diminuindo a T_g , da mesma forma que um plastificante (SEYMOUR; CARRAHER, 1984). As propriedades dos poli(alquilmecrilato)s podem ser modificadas por variação do comprimento da cadeia lateral, massa molecular e taticidade. São pesquisados para óptica não linear, holografia, armazenamento de energia e em biomateriais. Além disto, há estudos sobre a dinâmica de transição vítrea, processo de relaxação (BONAGAMBA et al., 2001; GARWE et al., 1996; ZEEB et al., 1997) morfologia (BEINER, 2001; WIND et al., 2003), comportamento de cristalização, (HEMPEL et al., 2006) na

interface ar/água (CLARKE et al., 2006) e quanto resistência a solventes e viscosidade (HEROLD; WOLF, 1986).

Neste trabalho, três polímeros metacrílicos com diferentes comprimentos de cadeia lateral foram sintetizados e caracterizados. As misturas de dois destes polímeros com o azopolímero foram analisadas quanto à miscibilidade e formação de filme, além da aplicação em armazenamento óptico e em sensores ópticos para compostos orgânicos voláteis, umidade e dióxido de carbono.

3.1.3 Politiofenos

Os politiofenos (PTs) são polímeros conjugados estáveis com inúmeras aplicações, em filmes condutores, eletrocromicos, sensores e transistores de efeito de campo (ZARGOSKA et al., 1999). Podem ser sintetizados por rotas químicas ou eletroquímicas, apresentando estabilidade em ambos os estados, dopado e não dopado.

Os politiofenos apresentam elétrons deslocalizados ao longo da cadeia conjugada através da sobreposição dos orbitais π , permitindo o aumento da condutividade (σ) com o processo comumente chamado de dopagem. A dopagem pode ser feita pelo processo redox, caracterizada como dopagem tipo p, quando envolve a remoção dos elétrons (oxidação), ou dopagem tipo n quando há a adição dos elétrons (redução). A Figura 08 apresenta a estrutura química dos politiofenos e o processo de dopagem tipo p através da remoção de dois elétrons e formação do bipólaron. O estado dopado p é altamente condutor e o não dopado é luminescente. A luminescência dos PTs no estado sólido é relativamente baixa, muito menor do que o poli(p-fenil-vinileno) e poli(fluoreno), possivelmente devido às fortes interações na cadeia.

Figura 08: Oxidação eletroquímica do politiofeno. a) cadeia polimérica neutra é oxidada pela remoção de um elétron. b) o íon radical formado na etapa (a) cria um defeito estrutural e c) ocorre uma segunda oxidação formando um bipolaron dicatiônico

A condutividade não é a única propriedade interessante resultante da deslocalização eletrônica. As propriedades ópticas desses materiais variam com estímulos, por exemplo com alteração de cor em diferentes solventes ou com mudança na temperatura ou potencial elétrico aplicado, provavelmente devido ao movimento de cadeias laterais (LECLERC, 1999). No caso de mudança de temperatura, a cadeia passa de planar a baixas temperaturas para uma conformação helicoidal para temperaturas maiores. Este processo leva ao decréscimo da sobreposição de orbitais e à diminuição da conjugação efetiva, resultando em um “gap” de energia (diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução) maior, com o deslocamento da absorbância do polímero para o azul. Este processo é completamente reversível e com a diminuição de temperatura a cor é restabelecida (SOMANATHAN; RADHAKRISHNAN, 2005). Por isso, esses polímeros podem também ser usados em sensores ópticos.

Há excelentes artigos de revisão sobre PTs, sendo o mais antigo datado de 1981 com a descrição de mecanismo de polímeros condutores (STREET; CLARKE, 1981). Uma ampla revisão da literatura entre 1990 e 1994 foi publicada em 1997 por Schopf e Kossmehl. As sínteses eletroquímicas e propriedades eletrônicas dos politiofenos substituídos foram publicadas por Roncali em 1992 e as sínteses

químicas foram descritas por McCullough em 1998. Outras revisões dignas de nota são mencionadas nas referências (BERLIN; VERCELLI; ZOTTI, 2008; KLINE; MCGEHEE, 2006; REDDINGER; REYNOLDS 1999; SIMONE; SWAGER 2000).

Por muito tempo a aplicação de polímeros condutores era limitada pela insolubilidade causada pela forte conjugação π , especialmente em estado dopado. A substituição de cadeia alquílica na terceira posição do anel resultando em poli(3-alkiltiofenos)s (PATs), Figura 09, superou esta limitação com polímeros condutores de fácil processamento (SINGHAL et al., 2004).

Figura 09: Estrutura química dos poli(3-alkiltiofenos)s com possíveis regioregularidades de acoplamento entre dois monômeros.

Neste estudo, os politiofenos substituídos na terceira posição do anel, por cadeias alquílicas de dois diferentes comprimentos, resultando em poli(3-deciltiofeno) e poli(3-dodeciltiofeno) foram preparados e suas propriedades analisadas em mistura com o azopolímero do corante DR1.

3.1.4 Polimerização Radicalar.

Em 1929, Carothers dividiu as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros. Segundo esta classificação, as polimerizações podem ser por adição ou por condensação. Na poliadição, a cadeia polimérica é formada em reações de adição dos monômeros (geralmente com uma dupla ligação), enquanto na policondensação a reação se dá entre monômeros polifuncionais ou entre monômeros diferentes (CAROTHERS, 1931).

Em 1953, Flory generalizou e aperfeiçoou esta classificação, utilizando como critério o mecanismo de reação da polimerização, dividindo as reações em polimerizações em cadeia e em etapas. Polimerizações por crescimento em cadeia

caracterizam-se por serem processos rápidos com obtenção de polímeros com alta massa molar e conversões próximas de 100%. No decorrer da polimerização há sempre uma mistura de polímero e monômero, ao contrário das polimerizações por crescimento em etapas, nas quais o aumento da massa molar ocorre durante toda a reação.

As polimerizações em cadeia apresentam etapas de iniciação, propagação e terminação distintas e bem definidas. A iniciação de uma polimerização em cadeia pode ser induzida por calor, agentes químicos (iniciadores), radiação (ultravioleta e raios gama) ou catalisadores. A iniciação por calor ou radiação proporciona homólise da ligação dupla do monômero, num mecanismo de reação via radicais livres. A iniciação química pode ser conduzida por iniciadores que provocam uma homólise ou heterólise desta ligação. Logo, a polimerização pode ocorrer através de radicais livres, via catiônica, via aniônica ou por compostos de coordenação. Caso a polimerização seja iniciada por um iniciador radicalar é chamada de polimerização radicalar; caso o iniciador seja um cátion ou um ânion, a polimerização é dita catiônica ou aniônica.

Na polimerização radicalar, os radicais livres formados retiram um elétron do monômero, deixando um elétron desemparelhado e gerando uma nova espécie reativa. A reatividade de ligações duplas de carbono no monômero o faz suscetível para reação com os elétrons desemparelhados do radical. Durante a propagação, a espécie reativa gerada na iniciação incorpora sucessivamente moléculas do monômero, formando a cadeia polimérica. Esta etapa da polimerização em cadeia é importante, pois a velocidade da polimerização é influenciada diretamente pela velocidade da propagação.

Na terminação, a espécie reativa propagante reage de modo espontâneo ou pela adição de algum reagente, interrompendo a propagação do polímero. Geralmente, a terminação da polimerização radicalar ocorre por interação entre espécies ativas combinando-se ou desproporcionando-se, quando duas cadeias de crescimento se unem e formam uma única cadeia, ou quando um radical livre retira um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa. Em alguns sistemas as massas molares são menores que as esperadas teoricamente levando-se em conta apenas as reações de terminação por combinação e desproporcionamento. Isto se deve a reações de transferência de cadeia na qual a atividade da cadeia em crescimento passa a outra espécie do meio, terminando a cadeia prematuramente e formando

outra espécie capaz de iniciar a polimerização. O efeito da transferência de cadeia sobre a velocidade de polimerização depende da velocidade de re-iniciação quando comparada àquela da espécie iniciadora original. As polimerizações em cadeia também podem sofrer reações de inibição ou retardamento. Na inibição, a polimerização sofre interrupção, impedindo a propagação da cadeia, que volta a polimerizar após o total consumo do inibidor. Os inibidores são utilizados industrialmente para evitar a polimerização de alguns monômeros durante seu armazenamento e transporte. Os inibidores mais empregados são o nitrobenzeno, o m-dinitrobenzeno, a hidroquinona, o p-t-butil-catecol, a β -naftilamina, a difenil-picril-hidrazina (DPPH) e o oxigênio. No retardamento, a velocidade da polimerização diminui pela ação de retardadores (MOAD; SOLOMONS, 2006; ODION; WANG, 2004).

As reações de polimerização em cadeia podem ocorrer em meio homogêneo, isto é, uma só fase (polimerização em solução ou em massa) ou em meio heterogêneo, com duas ou mais fases (polimerização em suspensão ou em emulsão).

A maioria dos métodos industriais de polimerização é baseada em processos que se iniciam pela produção térmica de radicais livres. Esforços têm sido dedicados à elucidação destas reações e, em geral, a cinética e os mecanismos são bem conhecidos.

Neste trabalho polímeros metacrílicos foram obtidos a partir da polimerização radicalar convencional tendo o AIBN (azoisobutironitrila) como iniciador. O AIBN é um diaquilazo, uma molécula simétrica em que o grupo terciário assegura a estabilidade do radical formado.

3.1.5 Polimerização via ATRP

A polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) envolve radicais livres. Foi desenvolvida em 1995 por Matyjaszewski e colaboradores a partir da adição radicalar por transferência de átomo ATRA, formação de ligações C–C através da adição de compostos halogenados a compostos insaturados. ATRP é versátil e simples, aplicável a muitos monômeros, incluindo vários estirenos,

acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilas e dienos. Além de ter a vantagem de ser conduzida sob condições reacionais mais brandas e ter cadeia polimérica terminada com um grupo funcional, que aumenta o uso destes polímeros (exemplo em copolimerização), a ATRP é aplicável a processos industriais.

O princípio de qualquer polimerização radicalar controlada é um equilíbrio entre as espécies químicas dormentes e ativas. No caso da ATRP, a chamada espécie dormente é um composto halogenado. Na ATRP há transferência de um átomo de halogênio entre o metal de transição e a cadeia polimérica, como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Principais equilíbrios envolvidos na ATRP. R-X: iniciador, Mt: metal de transição; M: monômero; Ka: constante de ativação das cadeias dormentes; Kd: Constante de desativação das cadeias dormentes; Kp: constante de polimerização. R-M-X polímero. Fonte: Matyjaszewski (2001)

O radical se forma num processo redox reversível do catalisador, um metal de transição complexado com um ligante, que ativa o iniciador orgânico (espécie inativa; R-X) abstraindo o halogênio, X. As cadeias poliméricas crescem pela adição dos radicais intermediários aos monômeros de maneira similar à polimerização radical convencional. 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. Este processo ocorre com taxa constante de ativação (k_{at}), para a geração do radical e de desativação k_{desat} para a volta do halogênio. Reações de terminação ocorrem principalmente com o acoplamento entre radicais; entretanto, em ATRP bem-controlada, poucas cadeias poliméricas estão sujeitas à terminação. Assim, por ATRP é possível obter polímeros com controle de massa molar e baixa polidispersividade (LUTZ; BORNER; WEICHENHAN, 2005; MATYJASZEWSKI; XIA, 2001; PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998; WANG; MATYJASZEWSKI, 1995).

3.1.6 Polimerização Química Oxidativa dos Politiofenos

Derivados de politiofenos são obtidos por polimerização eletroquímica e química. No método eletroquímico, aplica-se um potencial em uma solução contendo o monômero, enquanto que a síntese química pode ser realizada usando oxidantes ou catalisadores especiais. Aqui será abordada apenas a síntese química, usada em nosso procedimento, que tem a vantagem de ser aplicável a uma maior variedade de monômeros e para obter derivados do politiofeno mais regiorregulares.

Dentre os métodos para polimerização oxidativa de tiofenos 3-substituídos o de maior importância é o procedimento descrito por Sugimoto, que consiste na mistura do monômero e um haleto metálico (FeCl_3) em clorofórmio, na proporção de 1:4 em mol respectivamente, podendo ser realizada à temperatura ambiente (NALWA, 2001). Os polímeros resultantes da polimerização oxidativa são solúveis em solventes orgânicos comuns e possuem massas moleculares médias superiores aos polímeros obtidos eletroquimicamente, geralmente variando entre 20.000 a 400.000 g/mol e polidispersividade entre 1.3 e 5.0. No entanto, não apresentam conversão completa dos monômeros, tendo baixo rendimento.

O rendimento da polimerização pode ser melhorado com variações na estrutura química do agente oxidante e até mesmo como este agente é introduzido. Por exemplo, o uso de cloreto férrico hidratado, perclorato de cobre, perclorato de ferro e o íon perclorato gerou maior rendimento do que com o cloreto férrico anidro. A adição lenta e a dispersão do oxidante maximizando a área de contato com a mistura reacional levam à formação de maior fração de polímeros regiorregulares e aumento da taxa da conversão monomérica, respectivamente.

Outros fatores relacionados à reatividade e ao rendimento são o solvente, a umidade, a proporção catalisador/monômero, o substituinte lateral do tiofeno, a temperatura e o tempo reacional. O solvente afeta o rendimento da reação pela influência na dispersão do agente oxidante e na estabilidade de espécies radicalares. A diminuição da razão catalisador/monômero aumentou a regioregularidade de polidodeciltiofeno (QIAO et al., 2000) e maiores razões e maior tempo de reação levam a maior rendimento de poli(octiltiofeno) (JARVINEN et al., 1993; PEI et al., 1992; TAKA et al., 1991a-b). O tipo de substituinte pode alterar a reatividade por efeitos eletrônicos e estéricos devido à característica doadora ou

receptora de elétrons do substituinte e à presença de grupos laterais volumosos, respectivamente.

A partir do mecanismo proposto por Sugimoto, outros mecanismos foram sugeridos para a reação de polimerização. O mecanismo radicalar sugerido por *Niemi et al.* pressupõe que os íons ferro III da superfície do cloreto férrico insolúvel são sítios ativos da reação, uma vez que apresentam caráter de ácido de Lewis devido à presença de um orbital livre. A ausência de orbitais livres do oxidante solúvel em clorofórmio o torna inerte à polimerização (NIEMI et al., 1992). Outro mecanismo foi proposto por Andersson et al. (1994) ao observar a polimerização do(4-octilfenil)tiofeno com alto nível de regiorregularidade com a adição lenta do cloreto férrico à mistura do monômero, em que se concluiu que a seletividade e a condição de forte oxidação foram as razões pelas quais a reação procede via mecanismo catiônico (ANDERSSON et al., 1994).

3.1.7 Identificação e Caracterização dos Polímeros.

Diversas técnicas foram empregadas na análise dos monômeros e polímeros usados nesta tese. As massas molares dos polímeros foram determinadas por cromatografia de exclusão de tamanho (*High Performance Size Exclusion Chromatography* - HPSEC). A comprovação estrutural foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), a espectroscopia no infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*) e espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN-H). A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para determinar a estabilidade térmica dos polímeros. Não será apresentada introdução aos princípios dessas técnicas, por já serem de uso cotidiano na área de materiais.

3.2 Procedimentos Experimentais e Discussão de Resultados.

3.2.1 Síntese do Azocorante DR1-MA

Neste trabalho sintetizou-se o monômero 4-[N-etil-N-(2-metacriloxietil)]-4'-nitroazobenzeno, conhecido como DR1-MA, a partir do azocorante comercial *Disperse Red 1* (DR1). Na síntese do monômero DR1-MA, adicionaram-se 5,0 g (0.016 mol) de DR1, 1,4 mL (0.016 mol) de ácido metacrílico, 0,2 g de catalisador 4'-dimetilaminopiridina (DMAP) em 50 mL de diclorometano seco, permanecendo em agitação sob N₂ por 10 minutos. Em seguida foram acrescentados 10 g de agente desidratante dicicloexilcarbodiimida (DCC) dissolvido em 200 mL de diclorometano seco. A reação esteve sob agitação à temperatura ambiente por 48 horas. Durante este período a reação foi monitorada por cromatografia de camada delgada usando como solvente 7/3 diclorometano/n-hexano. Terminado o tempo de reação a dicicloexiluréia formada foi retirada completamente por filtração a vácuo, e por extração líquido-líquido através da sequência de lavagens com H₂O, solução diluída de ácido acético (10%v/v) e H₂O. A água residual das lavagens foi retirada com MgSO₄ e o solvente evaporado, restando um sólido vermelho, purificado por coluna de sílica gel 60 (eluente: 7/3 diclorometano/n-hexano), obtendo-se cristais vermelhos com rendimento de 52%. O esquema da reação é apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Síntese do monômero DR1-MA

A estrutura do monômero foi comprovada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio¹ (RMN-H¹), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). O espectro da RMN-H¹ foi obtido em um espectrofotômetro Bruker AC (200 MHz) do Centro de Análises do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI), usando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente. O espectro e as atribuições referentes ao deslocamento químico (δ) estão na Figura 12 que confirma a estrutura química do monômero obtido.

Figura 12 - Espectro de RMN H1 e respectivas atribuições para o monômero DR1-MA

Espectros de FTIR foram coletados no espectrofotômetro Nicolet Nexus 470 (Grupo de Polímeros Bernhard Gross - IFSC) na região de 4000–400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ em 32 scans, usando filmes sobre janela de NaCl. No espectro FTIR do DR1-MA observam-se bandas referentes ao azocorante e ao éster metacrílico que comprovam a obtenção do monômero, como as bandas atribuídas ao estiramento da ligação C=O de éster e do estiramento do grupo vinílico em 1715 cm⁻¹ e 1634 cm⁻¹ respectivamente. As principais bandas do DR1 estão em 1337 cm⁻¹ e 530 cm⁻¹ (estiramento da ligação N–O do grupo NO₂), 2975 cm⁻¹ (estiramento simétrico e assimétrico de C–H de CH₃ e CH₂), e 1603 cm⁻¹ e 1512 cm⁻¹ (estiramento

do anel aromático). O espectro será mostrado em conjunto com o espectro do polímero obtido, na página 53 (Figura 17).

O espectro UV-Vis do monômero DR1-MA em clorofórmio foi obtido no espectrofotômetro Hitachi U-2001, na região entre 1100 a 190 nm, usando cubetas de quartzo. A Figura 16 mostra o espectro com banda de absorção da transição $\pi - \pi^*$ em 470 nm. O DR1 é um pseudo-estilbeno, caracterizado pela substituição de grupo elétron-doador (amino) e elétron-aceitador (nitro) na posição *para* dos anéis benzênicos. Este composto tem a sequência $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ invertida na escala de energia, tendo as bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ praticamente sobrepostas (NATANSOHN; ROCHON, 2002). O espectro será mostrado em conjunto com o espectro do polímero obtido, na página 52 (Figura 13).

3.2.2 Síntese do Homopolímero HPDR1-MA

O homopolímero HPDR1-MA foi sintetizado pelo método de polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP). Neste estudo foi usado o complexo catalítico do sal de cobre CuCl (J.T.Baker), com o cobre em estado de oxidação +1, e o ligante 1,1,4,7,10,10 – hexametiltrietilenotetramina (HMTETA). O Etil-2-Bromobutirato (EBB) foi usado como iniciador. Tanto o ligante quanto o iniciador foram fornecidos pela Aldrich. A Figura 13 apresenta o esquema da reação com a estrutura dos compostos usados.

Figura 13 - Esquema da síntese do homopolímero HPDR1-MA via ATRP

Para esta polimerização, adicionaram-se numa ampola de vidro de 20 mL os reagentes obedecendo à ordem e quantidades:

- 8.4 mg ($6,15 \cdot 10^{-5}$ mols) do CuCl
- 16.7 μ L ($6,15 \cdot 10^{-5}$ mols) do ligante HMTETA
- 1 ml de solvente tetraidrofurano (THF)
- 92.5 mg ($2,4 \cdot 10^{-4}$ mol) do monômero DR1-MA purificado
- 1 ml de solvente tetraidrofurano (THF)
- 0.9 μ L ($6,15 \cdot 10^{-5}$ mols) de EBB
- 1 ml de solvente tetraidrofurano (THF)

Imediatamente após a adição dos reagentes a ampola foi preenchida com nitrogênio e selada sob vácuo após repetidos processos de congelamento e descongelamento. O processo de congelamento e descongelamento foi realizado para a retirada completada do oxigênio da solução. Fez-se o controle do tempo e da temperatura da polimerização. A reação foi comprovada por cromatografia de camada delgada usando como solvente 7/3 diclorometano/n-hexano. O produto foi precipitado em n-hexano, filtrado, dissolvido em THF e em seguida passado por pequena coluna de alumina básica para retirar o complexo catalítico (CuCl + HMTETA).

Para obter polímeros de massa molar razoável e baixa polidispersividade (PD), várias ATRPs foram realizadas alterando-se as condições experimentais, como temperatura e tempo de reação, usando-se 24, 48 e 72 horas para as temperaturas de 45, 65 e 85°C. Em cada polimerização foi estimada a massa molar ponderal média (M_w) do polímero com medidas de HPSEC num equipamento Agilent 1100 do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” (IFSC/ USP), com detector por índice de refração, possuindo duas colunas pLgel mixed C e B em série e padrões de poliestireno com massas molares entre 168 e 5.000.000 g/mol. O volume de injeção foi de 50 μ L para amostras na concentração de 1 mg/ mL e THF como eluente, com o fluxo de 1 mL/ min a 35°C. Os valores da massa molar ponderal estão na Tabela 1. Apenas para facilitar a leitura dos dados da Tabela 1 foi construído o gráfico da Figura 14 relacionando as condições reacionais e a massa molar dos polímeros.

Tabela 1 - Massa Molar (Mw) e polidispersividade (PD) dos polímeros em cada síntese, variando a temperatura e o tempo

Ordem	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Mw (g/mol)	PD
1	45	24	3.100	1,45
2	45	24	1.600	1,02
3	45	48	7.000	1,22
4	45	48	4.800	1,34
5	45	72	8.700	1,18
6	45	72	3.800	1,16
7	45	72	11.000	1,26
8	45	72	6.800	1,19
9	45	72	10.800	1,27
10	65	24	1.400	1,03
11	65	24	1.400	1,03
12	65	48	2.600	1,35
13	65	72	1.400	1,02
14	85	24	1.500	1,09

Figura 14 - Gráfico com valores de massa molar do azopolímero relacionando o tempo e a temperatura de síntese

Em todas as sínteses a massa molar dos polímeros foi menor que 11,500 e a polidispersividade obtida foi baixa (< 1.5). Tais dados são típicos de ATRP, pois a iniciação é bastante rápida com crescimento instantâneo de todas as cadeias, o que permite controle sobre a extensão das cadeias. Em polymerizações convencionais a iniciação é lenta e o iniciador normalmente não é consumido totalmente levando a polímeros com massas molares entre 100,000 a 200,000 e polidispersividade em torno de 2.0.

Para as duas temperaturas utilizadas nas polimerizações, 45°C e 65°C observamos que a temperatura maior leva ao menor crescimento do polímero. Este resultado é devido à síntese ser realizada em condição supercrítica, ou seja, a temperatura é próxima da ebulição do solvente (PE do THF= 66°C) e, portanto, as propriedades físico-químicas assumem valores intermediários àsquelas dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade, de um fluido supercrítico aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás. O tempo mais longo, 72 horas, com temperatura relativamente baixa, 45°C, levou a cadeias poliméricas mais extensas, com massa molar ponderal média de 8.200 g/mol. Em temperaturas maiores, 65°C e 85°C, independentemente do tempo da reação as massas molares não ultrapassaram 2.700 g/mol. Os cálculos de grau de polimerização (massa molar da cadeia/massa molar do monômero) mostram que as amostras com massa molar igual ou menor a 2.700 g/mol tem sete ou menos unidades repetitivas não sendo considerados polímeros, apenas oligômeros (do grego; *oligos* = pouco, *meros* =partes) (KUMAR; GUPTA, 1997; UGLEA, 1998).

A síntese 6 realizada a 45°C em tempo de 72h mostra M_w abaixo da média (M_w = 3.800 g/mol), provavelmente devido à entrada de oxigênio durante o fechamento da ampola. A ATRP é sensível ao oxigênio. A polimerização inicia-se com uma reação de oxi-redução, em que o radical do iniciador é gerado transferindo o átomo de halogênio para o catalisador metálico, no caso o cobre. Se houver oxigênio, uma pequena quantidade de Cu(II) no início da reação permite a desativação imediata, além de não formar o radical do iniciador. Por outro lado, em alguns casos, o oxigênio pode produzir peróxidos, que catalisam a reação (MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2002).

A maior massa molar ($M_w=11.000$ g/mol) do HPDR1-MA com polidispersividade de 1.26 foi obtida na polimerização a 45°C em 72 horas. Esta síntese foi repetida (denominadas A e B) e as distribuições de massas molares estão na Figura 15. Como as sínteses A e B apresentaram boa reprodutibilidade das massas molares, estes polímeros foram usados na preparação das misturas. O comportamento bimodal das curvas não está relacionado à massa do polímero, sendo um artefato do software (ChemStation) utilizado no tratamento dos dados.

Figura 15 - Distribuição de massa molar do polímero HPDR1-MA em duas sínteses com condições reacionais semelhantes

A confirmação da estrutura do azopolímero foi obtida por espectroscopia UV-Vis, FTIR, RMN- H^1 em condições semelhantes as utilizadas para o monômero. A banda de absorção de UV-Vis, relativa à transição $\pi-\pi^*$, do homopolímero está centrada em 460 nm, como mostra a Figura 16. Esse comprimento de onda é ligeiramente menor do que para o monômero, porque a polimerização leva ao posicionamento dos cromóforos ligados lateralmente à cadeia polimérica e desordem conformacional.

Figura 16 - Absorção na região do UV-Vis do monômero DR1-MA e do polímero HPDR1-MA em solução de clorofórmio

O espectro de FTIR no modo de transmissão foi obtido na forma de filme sobre janela de NaCl, a partir de uma solução do polímero em clorofórmio. A Figura 17 mostra o espectro do polímero e do monômero, destacando a ausência da banda em 1630 cm^{-1} característica do estiramento do grupo vinil ($\text{C}=\text{C}$). O deslocamento da banda de éster para maiores números de onda e o aumento da intensidade da banda em 1466 cm^{-1} , deformação CH_2 , também são indicativos da ocorrência da reação de polimerização. Na Tabela 2 estão as atribuições das principais bandas referentes à estrutura do DR1-MA.

Figura 17 - Espectro de FTIR do monômero DR1-MA e do polímero HPDR1-MA

Tabela 2- Principais picos do espectro de FTIR do HPDR1-MA

Número de onda (cm^{-1})	ATRIBUIÇÕES
1736	$\text{C}=\text{O}$
1599	Estiramento aromático $\text{C}=\text{C}$
1515	Estiramento assimétrico Ar
1466	Deformação CH_2
1100-1200	$\text{C}-\text{C}-\text{N}$ em aminas
1336	Estiramento Simétrico $\text{Ar}-\text{NO}_2$
885	Deformação $\text{Ar}-\text{H}$ fora do plano do anel.
823	Deformação angular assimétrica do metileno

(SILVERTEIN; BASSLER; MORRILL, 1993)

O espectro do ^1H -RMN do polímero HPDR1-MA e as atribuições referentes aos deslocamentos químicos (δ) estão na Figura 18.

Figura 18 - Espectro de ^1H -RMN do HPDR1-MA

A estabilidade térmica do polímero HPDR1-MA foi avaliada por termogravimetria (TG) com o equipamento TA Instruments 2910 do Grupo de Crescimento de Cristais - IFSC. Este experimento foi realizado com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ partindo da temperatura ambiente em atmosfera de N_2 com fluxo de $10\text{ mL}/\text{min}$ sob pressão atmosférica, utilizando-se um cadinho de platina como suporte de amostra. Essa análise ocorreu num intervalo de temperatura compreendido entre a temperatura ambiente e 980°C . A curva termogravimétrica característica do HPDR1-MA da Figura 19 apresenta perda de 16% de massa referente a solvente e água de superfície na temperatura entre 65°C a 143°C . Há também dois estágios de perda de massa devido à decomposição do polímero. O primeiro evento inicia-se em 239°C , ocorrendo rapidamente até o início da segunda decomposição em 412°C , sendo também um processo rápido até 520°C , em que atinge 30% de sua massa inicial, passando lentamente a perder massa chegando em 980°C com apenas 6% da massa inicial. A primeira derivada da massa da amostra em função da temperatura (dM/dT), curva diferencial termogravimétrica, DTG, é inserida na curva termogravimétrica para facilitar a identificação das regiões de interesse, com a perda máxima de massa aparecendo

como picos. Para o HPDR1-MA, a temperatura em que ocorrem 10% de perda de massa é aproximadamente 206°C, mostrando estabilidade do polímero até 200°C.

Figura 19 - Gráfico da Análise Termogravimétrica do HPDR1-MA

3.2.3 Polímeros Alquilados

Para avaliar o efeito do comprimento da cadeia lateral na mistura do azopolímero com os polimetacrilatos, propôs-se a síntese de três polímeros metacrílicos, o poli(metacrilato de hexila) (HPHex-MA), o poli(metacrilato de decila) (HPDec-MA) e o poli(metacrilato de dodecila) (HPDod-MA). O HPHex-MA e o HPDod-MA foram obtidos por polymerizações a partir do monômero comercial (Aldrich).

3.2.4 Síntese do Monômero do Poli(Metacrilato de Decila)

Os monômeros HPDec-MA foram sintetizados por esterificação do álcool-decílico, com o ácido metacrílico. Para esta síntese adicionou-se em um balão de fundo redondo de três bocas de 1000 mL 0,22 mol do álcool, 0,22 mol de ácido metacrílico, 0,04 mol de 4' dimetilaminopiridina (DMAP) em 100mL de diclorometano

seco. Purgou-se N_2 na reação por 10 minutos e acrescentou-se 0,60 mol de dicicloexilcarbodiimida (DCC) e 400 mL de diclorometano seco. A reação ocorreu por 24 horas à temperatura ambiente com agitação magnética. Esta reação é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Esquema reacional da síntese do monômero do HPDec-MA

Sendo o reagente de partida e o produto incolores, monitorou-se a reação com cromatografia de camada delgada usando plaquinha de sílica gel 60 PF254 sob luz UV-Vis. Após o término, a mistura foi filtrada a vácuo e lavada várias vezes usando a seqüência de H_2O , 10% de CH_3COOH e H_2O . A DHU foi removida por filtração a vácuo, obtendo-se um líquido viscoso levemente amarelado.

Devido ao alto ponto de ebulição do álcool decílico não foi possível retirar o reagente de partida por meio da destilação a vácuo do monômero a 60°C , sendo a purificação obtida após repetidas recristalizações a baixa temperatura usando solvente de baixa polaridade (hexano e éter). A comprovação da obtenção do monômero foi obtida por RMN-H, através da atribuição aos prótons da estrutura com os deslocamentos químicos do espectro na Figura 21, e pelo espectro de FTIR da Figura 22. Neste último, há o desaparecimento da banda 3300 cm^{-1} referente ao grupo OH do álcool decílico e a diferença de intensidade entre os picos 1724 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} e 1528 cm^{-1} devido à retirada completa da dicicloexiluréia.

Os polímeros metacrílicos HPHex-MA, HPDec-MA, e HPDod-MA foram sintetizados a partir dos respectivos monômeros através da polimerização radicalar convencional, conforme mostrado na Figura 23. A reação ocorreu em um balão de fundo redondo de 500 mL, no qual adicionaram-se 100 mL do solvente etil-metil-

cetona, o monômero e o iniciador Bis-azoiisobutironitrila (AIBN). Purgou-se nitrogênio por 15 minutos, deixando a reação ocorrer sob aquecimento e agitação magnética. O término da reação foi feito por precipitação em metanol. Os polímeros foram secos em estufa a vácuo tendo rendimento de 53 a 58%.

Figura 23 - Reação de síntese dos poli(metacrilatos de alquila)

Quatro sínteses foram realizadas para o HPDod-MA variando as condições reacionais para avaliar a massa molar e a polidispersividade do polímero. As polimerizações do HPHex-MA e HPDec-MA foram realizadas sob as condições pré estabelecidas para o HPDod-MA. As quantidades de reagentes e as condições reacionais de todas as polimerizações estão na Tabela 3. Para o HPDod-MA, a numeração arábica foi usada para especificar as diferentes condições reacionais.

Tabela 3- Quantidades de monômero e iniciador e as condições reacionais das sínteses dos polímeros metacrílicos

Polímero	Monômero (mol)	AIBN (mol)	Mol % AIBN	Temperatura (°C)	Tempo (h)
HPHex-MA	0,117	$11,7 \times 10^{-5}$	0,1	100	30
HPDec-MA	0,020	$2,3 \times 10^{-5}$	0,1	100	30
HPDod-MA (1)	0,074	$5,67 \cdot 10^{-3}$	7,6	60	12
HPDod-MA (2)	0,074	$0,74 \cdot 10^{-3}$	1,0	60	24
HPDod-MA (3)	0,074	$0,074 \cdot 10^{-4}$	0.1	100	24
HPDod-MA (4)	0,074	$0,074 \cdot 10^{-4}$	0.1	100	30

As massas molares ponderais e a polidispersividade dos polímeros foram determinadas por HPSEC em condições semelhantes à do HPDR1-MA. As curvas de massa molar estão na Figura 24 e os valores na Tabela 4. Os valores de Mw dos HPDod-MA 1, 2, 3 e 4 aumentam com a diminuição da quantidade de iniciador devido à redução do número de monômeros ativados para iniciar o crescimento da cadeia. A polidispersividade não depende da quantidade de iniciador. Os valores de Mw dos polímeros sintetizados com 0.1% de iniciador variam entre 150.000 e 250.000 g/mol e a polidispersividade entre 1.2 a 1.7 com exceção do HPDec-MA. A alta polidispersividade do HPDec-MA mostra que as cadeias não tiveram crescimento uniforme. Na curva de distribuição de massa molar referente ao HPDec-MA da Figura 24, nota-se grande número de cadeias com baixa massa molar e um pequeno número de cadeias com alta massa molar. Devido à ausência de crescimento uniforme, misturas do azopolímero com o HPDec-MA não foram analisadas.

Tabela 4 - Valores de massa molar ponderal média e polidispersividade dos polímeros metacrílicos

Polímero	Mw	PD
HPHex-MA	241.000	1.61
HPDec-MA	186.800	4.40
HPDod-MA (1)	29.900	1.45
HPDod-MA (2)	42.050	1.02
HPDod-MA (3)	162.300	1.22
HPDod-MA (4)	168.700	1.57

Figura 24 - Distribuição de massa molar dos polímeros HPHex-MA, HPDec-MA e HPDod-MA

O sucesso das sínteses e a formação dos polímeros podem ser comprovados pela atribuição dos prótons da estrutura ao deslocamento químico do espectro de RMN-H da Figura 25 e pela comparação dos espectros FTIR dos monômeros e dos respectivos polímeros. Nos espectros da Figura 26, Figura 27 e Figura 28, observa-se o desaparecimento da banda em 1630 cm^{-1} , por causa da quebra da dupla ligação do grupo vinil, $\text{C}=\text{C}$, no processo de polimerização. As principais bandas dos monômeros estão em 2861 e 2931 cm^{-1} referentes a estiramento CH_2 e CH_3 de compostos alifáticos; em 1730 cm^{-1} atribuído a $\text{C}=\text{O}$ do éster, e em 1150 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ em ésteres.

Figura 25 - Espectro de RMN-H dos polímeros metacrílicos

Figura 26 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de hexila) e do respectivo polímero

Figura 27 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de decila) e do respectivo polímero

Figura 28 - Espectro de FTIR do monômero do poli(metacrilato de dodecila) e do respectivo polímero

No estudo de polímeros, as curvas termogravimétricas fornecem importantes informações sobre a secagem da amostra, evaporação de solventes e estabilidade térmica dos materiais. Para os polímeros alquilados os experimentos de termogravimetria foram realizados em condições semelhantes à do HPDR1-MA. As

curvas são mostradas juntamente com a curva termogravimétrica diferencial, DTG, com a qual se pode averiguar se a mudança de massa ocorre por vários processos em temperaturas próximas.

A curva termogravimétrica do HPHex-MA da Figura 29 mostra a primeira etapa com perda de massa pequena, aproximadamente 8%, em 160°C, seguida por rápida decomposição com início a 239 °C até 400°C, temperatura em que a perda de massa atinge os 100%. NA curva DTG há duas inflexões entre 239 e 400°C, mostrando que a decomposição do HPHex-MA se dá por duas reações consecutivas.

Figura 29 – Curva termogravimétrica e DTG do HPHex-MA

A curva termogravimétrica característica do HPDec-MA na Figura 30 tem três estágios de perda de massa. Próximo de 100°C não há perda de massa, indicando que a amostra não apresenta água de superfície. A curva indica três processos de decomposição: a primeira perda de massa ocorre em 155 °C, com perda de aproximadamente 10%, devida à liberação de solvente, seguida por dois processos de decomposição do polímero, com perda de 15%, acompanhada pela decomposição rápida do polímero que se inicia-se a 313°C e se completa em 450°C, com a perda atingindo os 100% da massa.

Figura 30 - Curva termogravimétrica e DTG do HPDec-MA

Para o HPDod-MA, a curva termogravimétrica da Figura 31 mostra não haver perda de massa abaixo de 160°C, ou seja, não há liberação de água de superfície e solvente. A decomposição acontece num curto intervalo de decomposição, com perda total da massa iniciando-se em 213°C e completando-se abaixo de 400°C.

Figura 31 - Curva termogravimétrica e DTG do HPDod-MA

Das curvas dos polímeros alquilados, observa-se que eles têm estabilidade térmica até 210°C, com processos de decomposição semelhantes. A decomposição do polímero pode ocorrer por diferentes mecanismos, incluindo cisão aleatória de

ligações na cadeia principal, cisão de grupos laterais, reticulação, auto-oxidação, despolimerização e ciclização (PRICE; HOURSTON, 2000). Normalmente a decomposição se dá por eliminação do grupo lateral, levando a produtos insaturados, pois a eliminação predomina sobre a quebra na cadeia principal devido à possibilidade de recombinação dos grupos terminais da cadeia (HOLLAND; HAY, 2001). Os mecanismos de decomposição dos polímeros estudados aqui não foram investigados em detalhe, por não ser o objetivo deste trabalho.

3.2.6 Politiofenos

Os polímeros poli(3-dodeciltiofeno) (HP3-DodT) e poli(3-hexiltiofeno) (HP3-HexT) foram sintetizados por Vanessa C. Gonçalves¹, através da reação de polimerização oxidativa. Nesta preparação adicionaram-se 3 mmol do composto de tiofeno (monômero), dissolvido em 4,6 mL de nitrometano (CH_3NO_2) e com um sistema para a adição de sólidos, foram colocados 12 mmol de cloreto férrico (FeCl_3) como agente oxidante. Após a solubilização completa do FeCl_3 , 30 mL de clorofórmio foram adicionados à solução. A reação precisa ocorrer em atmosfera inerte, por isso o gás N_2 foi adicionado no início da reação, sendo fechado logo em seguida. A reação ocorreu sob agitação magnética à temperatura ambiente por 4 h. Após a reação, a mistura foi colocada em 1L de metanol, precipitando em 24 horas. O precipitado foi filtrado e lavado com metanol para a remoção dos íons Fe (III). O produto foi guardado no dessecador durante uma semana. Por ser de polimerização oxidativa, a umidade e/ou oxigênio podem causar oxidação indesejada do cloreto férrico. São portanto necessários cuidados na pesagem, transferência e adição dos reagentes em atmosfera controlada. Para tanto, o FeCl_3 foi manipulado dentro da “Glove Box” e adicionado à solução através de um funil de adição de sólidos. O HP3-DodT foi obtido em forma de pó marrom escuro, com 38% de rendimento e o HP3-HexT em forma de pó marrom com 78% de rendimento. Polímeros orgânicos com duplas ligações C=C conjugadas tornam-se condutores por agentes redutores

¹ Vanessa C. Gonçalves. A aluna teve o projeto de mestrado e doutorado desenvolvido no grupo de Polímeros Bernhard Gross, sendo estes relacionados a sínteses químicas de politiofenos.

ou oxidantes. Entretanto, muitas vezes a desdopagem se faz necessária para melhorar outras propriedades do polímero. Para melhor formação de filmes Langmuir-Blodgett, a desdopagem dos polialquiltiofenos foi feita por solubilização do composto em 300 mL de clorofórmio e tratamento da solução com hidróxido de amônio por 2 h com agitação magnética. O polímero desdopado é então precipitado em metanol e seco a pressão reduzida.

Nos espectros de FTIR da Figura 32 observa-se a formação dos politiofenos HP3-DodT e HP3-HexT, com banda na região de 822 cm^{-1} referente ao anel trissubstituído.

Figura 32 - Espectro de FTIR do HP3-DodT e HP3-HexT

A comprovação da obtenção dos HP3-DodT e HP3-HexT foi realizada por RMN de próton em solução de clorofórmio deuterado, em condições semelhantes ao descrito para o HPDR1-MA. As atribuições dos deslocamentos químicos são apresentadas na Figura 30.

Figura 33 - Espectro de RMN-H do poli(3-dodeciltiofeno) e do poli(3-hexiltiofeno)

A massa molar desses polímeros foi estimada por HPSEC. O Mw foi de 30.800 g/mol para o HP3-HexT e 22.200 g/mol para o HP3-DodT, com cadeias poliméricas médias com 183 e 88 unidades repetitivas, respectivamente. A polidispersividade foi 1.9 e 1.8 para o HP3-HexT e HP3-DodT, respectivamente.

Figura 34 - Distribuição de massa molar do HP3-DodT e HP3-HexT

3.3 Conclusões

A síntese do monômero DR1MA foi bem-sucedida, com rendimento razoável permitindo a realização de diversas polimerizações do HPDR1MA. Massas molares maiores deste polímero são obtidas com temperaturas relativamente baixas (45°C) com maiores tempos de reação (72 h). O azopolímero foi caracterizado quanto à estrutura química e análise térmica apresentando boa estabilidade térmica até 200°C. Os polímeros metacrilatos HPDod-MA e HPHex-MA foram obtidos a partir dos respectivos monômeros comerciais com massa molar alta e razoável polidispersividade. O HPDec-MA, obtido a partir do monômero sintetizado pela reação entre o decanol e ácido metacrílico, teve alta polidispersividade, apresentando cadeias de tamanhos variáveis. Da análise térmica destes polímeros observa-se que a temperatura de decomposição do polimetacrilato diminui com o tamanho da cadeia lateral. Os politiofenos foram obtidos com rendimento razoável, sendo que o HP3-HexT, de menor cadeia lateral, teve maior rendimento e maior massa molar média do que o HP3-DodT. A formação e pureza de todos compostos sintetizados foram comprovadas por espectroscopias RMN-H e FTIR.

Capítulo 4 – Estudo da Miscibilidade da Mistura e Formação de Filmes

4.1 Introdução

4.1.1 Blendas Poliméricas

A mistura polimérica de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica, tem atraído cada vez mais atenção devido à possibilidade de produzir uma gama de materiais novos com propriedades diferentes e em muitos casos melhores que a dos polímeros puros, de uma forma eficiente e de baixo custo. Para determinadas aplicações é necessário desenvolver materiais com algumas propriedades de um polímero e outras propriedades de outro. Em vez de pesquisar novas rotas de sínteses, pode-se obter o material a partir da mistura de polímeros já disponíveis com as propriedades definidas. Além disso, a simples variação da composição dos constituintes da blenda permite grande versatilidade na preparação das misturas, podendo inclusive produzir materiais com propriedades que nenhum dos componentes possua separadamente.

O interesse em misturas poliméricas estende-se à comunidade acadêmica porque o seu desenvolvimento envolve vários ramos da ciência, e a compreensão do fenômeno da miscibilidade e separação de fases é importante para processos termodinâmicos dos polímeros. A miscibilidade de polímeros é essencial para as propriedades físicas e químicas das misturas. Estas podem ser caracterizadas pelo comportamento de fase como sendo miscíveis ou imiscíveis. Em misturas completamente miscíveis há apenas uma fase amorfa, com homogeneidade devido à afinidade química entre seus componentes. Termodinamicamente estão associadas a um valor negativo de energia livre da mistura. ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$) (ULTRACKI, 1990). A maioria das misturas poliméricas é imiscível, ou seja, formam materiais com múltiplas fases. Cada fase de uma mistura imiscível contém uma componente essencialmente pura enquanto as fases de blendas parcialmente miscíveis podem conter um pouco de cada material. Sistemas miscíveis em uma

condição podem separar fases em outras condições. A dinâmica de separação de fase depende das características termodinâmicas do sistema.

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes usados indiscriminadamente, mas são conceitualmente diferentes. Em tecnologia a compatibilidade é comumente usada quando o resultado da mistura é o desejado. Blendas compatíveis são atraentes comercialmente por apresentarem propriedades físicas melhores que as dos constituintes, podendo possuir mais de uma fase. Para muitos propósitos a miscibilidade em blendas poliméricas não é um requisito, pois a miscibilidade entre polímeros pode fazer com que as propriedades de cada polímero não prevaleçam. No entanto, frequentemente é desejada a boa adesão entre as fases. A determinação da existência de uma única fase e do nível de interação dos componentes depende da resolução do método empregado.

Neste trabalho, para avaliar a miscibilidade empregamos para filmes sólidos a microscopia óptica, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e para os filmes de Langmuir usamos isotermas de pressão de superfície, microscopia de ângulo de Brewster e Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (PM-IRRAS). Entre os métodos microscópicos, a microscopia óptica é a mais conveniente para a visualização direta da(s) fase(s). A espectroscopia FTIR é usada no estudo das interações dipolares, principalmente ligações de hidrogênio, através de deslocamentos em bandas de absorção do agrupamento OH e em estiramentos de grupos carbonílicos. Esta técnica é sensível a domínios na ordem de 1 a 2 nm (GARTON, 1992). Na interface ar-água, possíveis interações entre os componentes das misturas foram identificadas estudando a área por unidade repetitiva a uma dada pressão de superfície para uma larga faixa de composição da mistura. Nesta técnica, isotermas de pressão de superfície identificam interações atrativas ou repulsivas quando a área ocupada pelo filme misturado é menor ou maior, respectivamente, do que a soma das áreas dos filmes dos polímeros puros. A miscibilidade entre os polímeros na monocamada também foi analisada com microscopia no ângulo de Brewster visando verificar alterações na morfologia da monocamada causadas por separação de fase. Com PM-IRRAS, foram obtidas informações sobre a orientação estrutural e interações intermoleculares do filme das misturas.

4.1.2 Filmes Poliméricos

A obtenção de filmes finos viabiliza a aplicação tecnológica dos materiais orgânicos no setor opto-eletrônico. Filmes finos de polímeros podem ser produzidos por diferentes métodos, levando a diversas propriedades. Um dos mais simples é por vazamento, *casting*, que consiste em dissolver o polímero e derramar a solução sobre um substrato, evaporando o solvente. Neste método fatores como concentração de solução, volume, solvente e taxa de evaporação do solvente (temperatura e/ou pressão) influenciam a espessura e a qualidade do filme produzido. *Spin-coating* é outro método de obtenção de filmes finos. Neste caso a solução do polímero é gotejada sobre o substrato, preso por sucção em um equipamento chamado *spinner*, que roda o substrato a velocidade, aceleração e tempo definidos. A concentração e volume da solução, a velocidade, aceleração e o tempo de rotação do *spinner*, são parâmetros testados para obter filmes uniformes. Um método mais trabalhoso, porém com maior controle da arquitetura molecular do filme, é o de automontagem por adsorção física (*layer-by-layer*, LbL). Nesta técnica, são depositadas por interações eletrostáticas camadas com cargas de sinal contrário, podendo adsorver alternadamente polieletrólitos aniônicos e catiônicos sobre substratos sólidos. A fabricação de filmes automontados tem simplicidade de aparatos e controle da espessura, inclusive na escala nanométrica.

Outra técnica que permite o controle da espessura é a técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Nesta técnica a deposição do filme ocorre camada por camada, em que cada camada pode ter a espessura de uma única molécula. Para esta deposição um filme monomolecular é formado sobre uma superfície de uma subfase aquosa, denominado filme de Langmuir, e depois transferida para um substrato sólido, através da imersão e retirada do substrato da subfase. Se a transferência é feita pela imersão/emersão vertical, o filme é denominado filme Langmuir-Blodgett. Se a imersão/emersão é horizontal, é denominado Langmuir-Schaeffer. Os filmes LB têm organização estrutural em escala nanométrica, com propriedades que dependem das condições de sua produção (como velocidade de compressão e de transferência, pH e temperatura da subfase, força iônica e número de monocamadas), do tipo de material e do número de camadas. Limitações deste método são referentes à topologia do substrato e a exigência de um ambiente

extremamente limpo e isolado, sendo útil para diversas aplicações (PATERNO; MATTOSO; OLIVEIRA JR, 2001).

Para processar as misturas poliméricas em aplicações tecnológicas, como dispositivos eletrônicos e sensores, neste trabalho optou-se por estudar a formação de filmes dos polímeros e da mistura por *casting*, *spin-coating* e principalmente pelo método LB que permite obter filmes nanoestruturados, com controle de propriedades ao nível molecular (FERREIRA et al., 2005).

4.1.3 Filmes de Langmuir

Monocamada de Langmuir é o filme de material anfifílico formado na interface líquido/ar que tem a espessura de uma molécula e é comumente chamado de camada monomolecular ou monocamada. A denominação de filme ou monocamada de Langmuir foi dada em homenagem ao cientista Irving Langmuir, que no final da década de 1910, teve atuação fundamental para a consolidação da área (LANGMUIR, 1917). Para formar um filme de Langmuir, uma pequena quantidade de material dissolvido em um solvente, de preferência imiscível com água, apolar (baixa constante dielétrica) e volátil, é espalhada sobre a superfície limpa de um líquido (subfase, geralmente água ultra-pura) contida na cuba de Langmuir. Esta é um recipiente, geralmente retangular confeccionado de material inerte como o poli(tetra fluoroetileno), Teflon, e que tem barreiras móveis com detectores de posição, que comprimem as moléculas, como no esquema da Figura 35.

Figura 35 - Esquema geral e foto da cuba de Langmuir
Fonte: Ferreira, et al. (2005) -Adaptado

Substâncias surfactantes, compostas de moléculas anfifílicas, são ideais para utilizar a técnica, já que a parte hidrofóbica diminui a solubilidade das moléculas na subfase aquosa e a parte hidrofílica é responsável pelo espalhamento do filme na superfície da água (BONARDI, 1995; PETTY, 1996). Assim, as moléculas ficam orientadas de modo que o grupo polar fica imerso na água e a longa cadeia de hidrocarbonetos aponta para o ar. Embora os polímeros não sejam moléculas idealmente anfifílicas, filmes de Langmuir e LB poliméricos são estudados porque possuem propriedades importantes para aplicações. Deve-se considerar que, geralmente, os filmes de Langmuir de polímeros não são monomoleculares.

As técnicas tradicionais de análise dos filmes de Langmuir são as medidas de pressão e potencial de superfície, essenciais para otimizar as condições de transferência da monocamada. Outras técnicas, normalmente bastante sofisticadas devido à pequena quantidade de material, são de caracterização *in situ*, como aquelas para verificar a estrutura e propriedades espectroscópicas e morfológicas.

4.1.4 Isoterma de Pressão de Superfície

A isoterma de pressão de superfície é a mais comum para caracterizar filmes de Langmuir. A pressão de superfície (π) é a diferença de tensão superficial entre a subfase (Y_0) (água pura) e da subfase com o filme (Y), segundo a equação: $\pi = Y_0 - Y$. Esta pressão pode ser obtida através da força por unidade de comprimento sobre uma barreira fixa, através de uma eletrobalaça, ou medindo-se as tensões superficiais pelo método Wilhelmy, que é o mais comum nas cubas comerciais. O valor de pressão de superfície máximo pode-se aproximar à tensão superficial da água, que é cerca de 73 mN/m à temperatura ambiente (BLODGETT, 1935). A partir da curva de pressão (π) versus área ocupada pelo filme ($\text{\AA}^2/\text{molécula}$) podem-se definir fases do filme como na Figura 36. Ao espalhar a solução sobre a interface água/ar as moléculas estão bastante dispersas, não interagindo entre si (fase gasosa). Com a compressão, atinge-se a fase líquido-expandida em que as moléculas estão mais próximas e começam a interagir e então são forçadas a um arranjo regular, formando um filme condensado (fase condensada). Se o filme for comprimido além do ponto de máxima compactação as moléculas começam a se

agrupar desordenadamente, no que é chamado de colapso do filme.

Figura 36 - Ilustração da estruturação das moléculas no processo de formação de um filme de Langmuir durante os diferentes estágios de compressão
Fonte: Ferreira, et al. (2005) -Adaptado

A constituição da subfase, como diferentes pH 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 reorganizarem na superfície da água e formar o melhor empacotamento. Procedendo-se a ciclos de compressão, sem atingir o colapso do filme, e descompressão das moléculas, obtêm-se as chamadas curvas de histerese. As interações entre as moléculas durante compressão do filme podem ser distintas daquelas durante a descompressão, resultando em histerese.

A estabilidade dos filmes pode ser obtida observando-se a área por molécula de um filme comprimido a certa pressão, geralmente na fase líquido-expandida, em função do tempo. Filmes estáveis mostram apenas pequenas variações na área ao longo do tempo. Filmes de Langmuir estáveis são fundamentais para a produção de filmes LB de boa qualidade. Para misturas, a estrutura das moléculas e suas interações têm importante influência na estabilização da monocamada misturada (VISWANATH; SURESH, 2004).

4.1.5 Isoterma de Potencial de Superfície

O potencial de superfície é a diferença de potencial entre a subfase com o filme e a subfase sem o filme. Pode ser medido pelo método do capacitor vibrante em que uma das placas do capacitor vibra acima da superfície da água e a outra é a própria superfície da água. A diferença de potencial surge da presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme, ou da dupla camada formada na interface filme/água. O potencial de superfície pode ser correlacionado aos momentos de dipolo das moléculas, utilizando-se modelos teóricos, como o de Demchak e Fort, segundo o qual o filme de Langmuir é representado por um capacitor de 3 camadas. Estas correspondem à contribuição dos dipolos da água, que se reorientam na presença do filme, dos dipolos da interface água/filme e dos dipolos da interface filme/ar. Neste modelo, presume-se que há diferentes constantes dielétricas para os dipolos de cada camada. Além disso, para filmes carregados existe uma dupla camada elétrica. A partir da componente vertical dos momentos de dipolo das moléculas do filme, é possível prever o potencial de superfície a ser medido. Como a orientação das moléculas precisa ser conhecida, os modelos teóricos só são aplicáveis no momento para moléculas simples, como os ácidos graxos.

Em grandes áreas por moléculas pode-se não detectar diferença do potencial da subfase líquida devido às interações intermoleculares serem relativamente fracas. Ao comprimir o filme, diminui-se a área por molécula, aumentando as interações, e ocorre geralmente um aumento abrupto do potencial. A medida do potencial tem maior sensibilidade à organização do filme do que a pressão de superfície, pois detecta-se um potencial não nulo num estágio de compressão em que a pressão de superfície ainda é nula.

Para moléculas maiores, como polímeros, os resultados de potencial de superfície não podem ser analisados quantitativamente, pois não se sabe a orientação precisa dos grupos que contribuem para a componente vertical do momento de dipolo. No entanto, as curvas de potencial de superfície são importantes na caracterização das monocamadas poliméricas para comparar materiais ou condições de fabricação diferentes, determinando se ocorrem mudanças drásticas no filme durante a compressão.

4.1.6 Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (PM-IRRAS)

Dados estruturais da monocamada podem ser correlacionados com informações moleculares de métodos espectroscópicos como Raman e infravermelho. A espectroscopia de absorção e reflexão no infravermelho (IRRAS) permite a caracterização da conformação da cadeia e da estrutura de grupos, além de fornece informações qualitativa/quantitativa sobre a orientação molecular. Esta técnica apresenta a vantagem de a luz perpendicularmente (p) polarizada ser preferencialmente absorvida na reflexão, enquanto a luz paralelamente (s) polarizada não é absorvida. No entanto, não apresenta boa sensibilidade para estudos em filmes de Langmuir, devido à absorção em meios isotrópicos ser independente da polarização, pois qualquer diferença entre os sinais da luz paralela e da perpendicularmente polarizada pode ser atribuída à absorção específica da superfície. Além disso, o espectro de absorção do vapor de água interfere nos resultados entre 1400 e 1800 cm^{-1} .

A modulação por polarização (PM) pode ser usada em conjunto com a espectroscopia de infravermelho, em que a luz incidente é continuamente modulada em alta frequência entre polarizações s e p. Isso melhora significativamente a sensibilidade da técnica, pois permite a medida simultânea de modo eficiente do espectro das duas polarizações, sendo que a diferença fornece a informação específica de superfície e a soma fornece o espectro de referência (DICKO; BOURQUE; PEZOLET, 1998). Deste modo, a modulação por polarização melhora a detecção da absorção da superfície por várias ordens de magnitude e fornece em poucos minutos o espectro da monocamada com alta qualidade, além de minimizar irregularidades com a absorção de água e CO_2 .

A diferença entre os sinais absorvidos e refletidos pode ser expressa por:

$$\Delta R/R = (I_p - I_s)/(I_p + I_s)$$

onde I_p é a intensidade da radiação p-polarizada e I_s da componente s-polarizada.

Figura 37 - Ilustração esquemática da radiação p- e s- polarizada
Fonte: Keck II- Keck Interdisciplinary Surface Science Center(2009)

Somente a radiação p-polarizada interage com a superfície da amostra, como mostra a Figura 37. Consequentemente, as vibrações que podem ser detectadas em IRRAS devem ter um componente do dipolo no sentido normal à superfície da amostra. Estes resultados mostram uma regra de seleção da superfície para PM-IRRAS. Esta regra é usada para estudar a orientação molecular da monocamada depositada em interfaces líquidas ou sólidas.

4.1.7 Microscopia no Ângulo de Brewster

A microscopia no ângulo de Brewster é não destrutiva, permitindo o estudo “in situ” de filmes finos nas interfaces gás/líquido ou sólido/gás, fornecendo informações sobre a morfologia e/ou separação de fase de monocamadas de compostos anfífilos. Nesta técnica ao espalhar um composto na subfase é possível observar a coexistência entre uma fase expandida e condensada (YAMAKI et al., 2005) evidenciar a modificação da organização da monocamada devido a fatores como: mistura com outros compostos, adsorção de espécies na interface (CANTIN et al., 2007), alteração do pH da subfase (SUN et al., 2007), variação de temperatura (CRUSATS et al., 2004). O método é baseado no fato de que um feixe de luz com polarização p (p- paralela ao plano de incidência) incidindo em um ângulo θ (53° para a água) não produz reflexão. Este ângulo é chamado ângulo de Brewster, o qual satisfaz a equação:

$$\tan \theta = n_{\text{subfase}}/n_{\text{ar}}$$

na qual n é o índice de refração da fase correspondente.

Introduzindo um filme fino de propriedades ópticas diferentes do sistema, a condição para o ângulo de Brewster não é satisfeita e uma pequena quantidade da intensidade incidente é refletida, como ilustrado na Figura 38a. A superposição das reflexões resultantes fornece um sinal mensurável, que pode ser captado por uma câmera sensível, resultando na imagem da morfologia do filme.

Figura 38 - Diagrama do ângulo de Brewster a-) na interface ar/ água e com o filme adsorvido b-) Polarização da luz com material isotrópico

Fonte: a) Nanotechnology (2008) b)-Sir David Brewster - Microscopy: Kaleidoscope, Stereoscope, Polarized Light (2008)

O ângulo de Brewster é também chamado de ângulo de polarização, pois quando um feixe de luz não polarizado incide em um material com condições ideais de isotropia a luz refletida será totalmente polarizada na direção s (perpendicular ao plano de incidência) e parte desta componente s também é refratada. Além disto, a componente de polarização p da luz é completamente refratada, como mostrado na Figura 38b. No entanto, quando o feixe incidente tem apenas componente de polarização p, nenhum sinal é refletido. No caso de um filme fino adsorvido na interface, amostra anisotrópica, a luz refletida apresenta tanto a componente s quanto a p.

4.1.8 Microscopia Óptica de Luz Refletida

A microscopia óptica (MO) de luz transmitida é uma das mais usadas, sendo de baixo custo. Vários sistemas podem ser analisados com microscópio óptico, seja por transmissão para amostras transparentes ou por reflexão para amostras opacas. O microscópio óptico apresenta dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A primeira é um conjunto de lentes que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real e aumentada do objeto que é observado. A segunda funciona como uma lupa, que dá uma imagem virtual e aumentada da imagem real que se formou pela objetiva. A objetiva e a ocular são dispostas nas extremidades de um cilindro oco, constituindo a coluna do microscópio e que possui a capacidade de se aproximar ou afastar da amostra para que se tenha uma adequada focalização. O tamanho da imagem é calculado multiplicando-se o valor do aumento da lente ocular pelo da lente objetiva, mas quanto maior o aumento da imagem, menor é a abrangência do campo. Por isso, sempre se inicia a observação com a lente que proporcione o menor aumento, a fim de ter uma visão panorâmica da região.

Embora possam ser coloridos, os polímeros não absorvem quantidades significativas de luz, sendo então materiais transparentes. Neste trabalho, os filmes poliméricos foram depositados sobre o substrato de vidro transparente e portanto o modo de operação do microscópio foi em transmissão.

4.1.9 Molhabilidade de Superfície e Ângulo de Contato

Molhabilidade de superfície é uma das propriedades de superfícies sólidas, comumente determinada por medidas de ângulo de contato. Este é o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme mostrado na Figura 39.

Figura 39 - Diagrama do ângulo de contato de uma gota em uma superfície sólida, com interação das três fases, sólido, líquido e vapor

Fonte: Measurements of contact angle (2009)

O ângulo de contato é resultante de três tipos de energia superficial da interface sólido, líquido e gás. O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma energia de superfície conhecida em uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície, e forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com superfície mínima. O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando como exemplo um líquido. Moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças atrativas e repulsivas agindo em todas as direções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam forças dirigidas para dentro do líquido, processo ilustrado na Figura 40. Em decorrência destas forças, as superfícies são sempre regiões de maior energia e é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina *energia de superfície* ou *tensão interfacial*.

Figura 40 - Forças atrativas e repulsivas do líquido em contato com a superfície
 Fonte: Ângulo de contato e energia de superfície (2009)- Adaptado

O ângulo de contato igual a 0° ou 180° são casos extremos; no primeiro ocorre máxima afinidade química entre a superfície e o líquido e, portanto, haverá

espalhamento completo do líquido no sólido. No segundo caso não existe qualquer interação do líquido com a superfície. Quando o ângulo de contato é menor que 90° consideramos que a superfície é molhada pelo líquido. Baseado na equação de Young a hidroflicidade é definida a partir de ângulos de contato menores que 90° em superfícies sólidas, enquanto a hidrofobicidade se refere ao ângulo maior do que 90°.

Thomas Young fez os primeiros estudos com energia livre superficial em 1805 e propôs o equilíbrio entre as três fases; sólido, líquido e vapor, quando a gota está sobre a superfície sólida. A Equação 1 é a equação de Young, em que se pressupõe $\gamma_{sv} = \gamma_s$.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

ou

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl}$$

Equação 1

Na qual γ_s e γ_{lv} são a tensão de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{sl} é a tensão da interface sólido – líquido; θ : ângulo de contato entre o líquido e a superfície do sólido.

Em contraposição à equação de Young, Vogler definiu como 65° o ângulo que separa superfícies hidrofóbica e hidrofílica. Apesar de esta nova definição ter contribuído para a compreensão de propriedade intrínsecas da superfície, ainda há controvérsias na literatura. Portanto em nosso trabalho, a definição de Young é usada como referência (WANG; SONG; JIANG, 2007).

A molhabilidade depende essencialmente da estrutura química da superfície e da sua rugosidade. Mínimas modificação na superfície, por reação química ou adsorção, ou por estímulos com irradiação por luz, variação de pH, tratamento térmico ou com solventes, podem ser detectadas por esta técnica, uma vez que os ângulos do contato são sensíveis a profundidades de 1 a 10 Å (ZHOU et al., 2006). Para caracterizar a superfície de polímeros, a medida do ângulo de contato é uma técnica simples e de baixo custo, que permite determinar o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície.

4.2 Procedimentos Experimentais e Discussão de Resultados.

4.2.1 Misturas

Para preparar e caracterizar os filmes usamos misturas binárias em massa do azopolímero HPDR1-MA com os polímeros metacrílicos (HPDod-MA e HPHex-MA) e com o politiofeno HP3-DodT. A partir de soluções dos polímeros em concentrações iguais, anteriormente preparadas, as misturas foram obtidas na proporção desejada três minutos antes do uso. As soluções em clorofórmio dos polímeros puros e das misturas foram analisadas por espectroscopias na região do ultravioleta visível. Nos espectros da Figura 41, observa-se que o azopolímero e o HP-3DodT apresentam o máximo de absorção ($\lambda_{\max}$) em 460 e 425 nm respectivamente, devido à transição $\pi-\pi^*$. Os polímeros metacrílicos não apresentam absorção nessa região. As misturas HPDR1-MA/HPDod-MA e HPDR1-MA/HPHex-MA têm $\lambda_{\max}$ em 460 nm, sendo o azopolímero o único a contribuir para a absorção. A mistura HPDR1-MA/HP-3DodT tem contribuição dos dois polímeros para sua absorção, sendo o $\lambda_{\max} = 445$ nm, um valor intermediário entre $\lambda_{\max}$ do azopolímero e do poli(3-alquiltiofeno).

A investigação sobre a interação entre os polímeros das misturas em filmes de Langmuir, *spin coated* e LB é descrita nos tópicos de caracterização dos filmes.

Figura 41 - Espectro UV-Vis em solução de clorofórmio. a) do azopolímero HPDR1-MA, dos polímeros metacrílicos HPDod-MA e HPHex-MA e das misturas na proporção de 50% em massa. b) do azopolímero HPDR1-MA, do polímero tiofeno HP-3DodT e da mistura na proporção de 50% em massa

4.2.2 Limpeza dos substratos

Para obter os filmes, antes da deposição é necessário fazer a limpeza do substrato de modo rigoroso e criterioso, pois a natureza da interface substrato/polímero depende fortemente das condições do substrato. Há vários métodos de limpeza de lâminas. Aqui são descritos apenas os métodos usados neste trabalho para as lâminas de vidro B270.

No método RCA, desenvolvido por Werner Kern em 1965 na *Radio Corporation of America*, os substratos são imersos em solução 1:1:5 (em volume) de hidróxido de amônio NH_4OH (concentrado), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% e água ultra pura respectivamente, que é aquecida até 75°C permanecendo nesta temperatura por 20 minutos. Os substratos são então retirados e lavados com água ultrapura (Milli-Q) em abundância. Numa segunda etapa, uma solução de 1:1:5 (em volume) de ácido clorídrico (HCl) (concentrado), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% e água ultrapura é aquecida a 70°C quando as lâminas são imersas e deixadas por 10 a 15 minutos. Em alguns casos foi realizada apenas a primeira etapa deste procedimento e outras vezes foram realizadas as etapas em ordem inversa. No uso deste método é necessário sempre extremo cuidado na manipulação dos reagentes e descarte, é imprescindível o uso dos materiais de segurança.

No método por solução alcalina, os substratos são imersos em solução alcoólica (contendo 10% de H_2O) de 2% de hidróxido de potássio. Para potencializar a limpeza, a solução contendo os substratos é colocada no ultrassom por 10 a 15 minutos. Em seguida, os substratos são enxaguados com água Milli-Q em abundância. A solução alcalina deve ser sempre guardada em recipiente plástico. No método por exposição a radiação ultravioleta e fluxo de ozônio, as lâminas secas foram colocadas em câmaras de ozônio por 5 minutos.

Deve-se salientar que antes da aplicação de qualquer método as lâminas foram lavadas com detergente e água Milli-Q. E após a limpeza as lâminas foram imersas em álcool isopropílico em ebulição e secas em fluxo de nitrogênio (N_2), para fabricar os filmes *cast* e *spin-coated*, ou são estocadas em água Milli-Q para filmes LB. O método por solução alcalina foi usado praticamente para todos os substratos. Os demais métodos, RCA ou ozônio, foram somente utilizados quando o material

não formava bons filmes por uma determinada técnica, como no caso dos filmes *cast* das misturas e filmes LB do HPDR1-MA e do HP3-DodT.

4.2.3 Filmes *Cast*

O método de preparo de filmes “*cast*” é simples para obter filmes de maior espessura, em que o substrato é recoberto pela solução e o solvente lentamente evaporado em uma câmara de solvente. Filmes de soluções a 10 mg/mL foram formados do azopolímero HPDR1-MA puro e das blendas com 50%, 25% e 75% com HPDod-MA, HP3-DodT, HPHex-MA. Várias tentativas foram feitas, alterando-se o procedimento de limpeza do substrato, a concentração da solução, volume de solução, e ainda assim não se formaram bons filmes. Portanto é possível afirmar que o HPDR1-MA e suas misturas não tem tendência a constituir bons filmes por este método, tendo agregados nos limites do substrato e às vezes no centro da lâmina, ou seja, os filmes não são uniformes. A falta de uniformidade destes filmes pode ser atribuída à baixa massa molar ponderal do azopolímero.

4.2.4 Filmes *Spin-coated*

Para a produção de filmes finos pela técnica *spin-coating* o substrato é preso ao *spinner* por sucção (vácuo) e, então girado com velocidade, aceleração e tempo definidos. Para obter filmes *spin coated*, soluções em clorofórmio (solvente de fácil evaporação) com concentrações de 5 mg/mL e 10 mg/mL foram gotejadas sobre o substrato, o qual foi previamente hidrofiliado com solução alcoólica de KOH. O filme foi formado por rotação do substrato a velocidade de 1000 rpm, com aceleração de 4 rad/s^2 por 60 segundos. Filmes uniformes foram obtidos a partir de soluções de HPDR1-MA puro e de soluções com 50% de HPDR1-MA com os polímeros HPHex-MA, HPDod-MA e HP-3DodT. As propriedades destes filmes serão discutidas empregando as técnicas de caracterização, nas seções 4.2.10 a 4.2.13, enfatizando a comparação entre o azopolímero e as misturas, além da comparação entre filmes

preparados por diferentes métodos. O método *spin-coating* não permite controle da ordem ou do alinhamento molecular, produzindo em geral filmes desordenados, diferentemente dos filmes

4.2.5 Filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir dos polímeros e das misturas em proporções de 90 a 10% do HPDR1-MA foram obtidos na temperatura de 21°C por espalhamento da solução em clorofórmio (HPLC) sobre subfase de água ultrapura (18.2 MΩ.cm) em uma Cuba KSV 5000, localizada na sala limpa classe 10.000 do grupo de Polímeros Bernhard Gross do IFSC. A solução foi espalhada com uma seringa de 250 µL. Após o espalhamento da solução, esperou-se 15 minutos para a evaporação do solvente e então as barreiras foram comprimidas a 10 mm/min. A área molecular média foi calculada com base nas massas moleculares das unidades repetitivas (meros) dos polímeros e nas frações molares de cada uma das misturas.

4.2.6 Isotermas de Pressão de superfície e Potencial de Superfície

As isotermas de pressão de superfície para os filmes de Langmuir foram obtidas medindo-se as tensões superficiais pelo método Wilhelmy, utilizando como sensor papel de filtro em dimensões padronizadas (2 cm de altura e 1 cm de largura). As isotermas dos polímeros HPDR1-MA, HPDod-MA, HPDHex-MA, HP-3DodT e das misturas HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPDHex-MA e HPDR1-MA/HP-3DodT, obtidas a partir de solução de clorofórmio com concentração de 0.5, 0.2 e 0.1 mg/mL, usando o volume de 150, 150 e 2000 µL respectivamente são mostradas na Figura 42 e Figura 43. Nas isotermas de pressão de superfície de moléculas simples, a área ocupada no estado condensado, que não pode ser mais comprimido, é obtida a partir extrapolação da tangente da curva na fase sólida. Nas discussões posteriores a área extrapolada terá apenas significado comparativo, pois os polímeros espalhados na superfície da água apresentam empacotamento

determinado pelas forças coesivas da cadeia com a água, assumindo uma conformação bem diferente das moléculas simples, devido à tendência de enovelamento.

O HPDR1-MA apresenta isoterma de pressão de superfície em que há duas regiões com a pressão de superfície aumentando monotonicamente, como mostra a Figura 42. A região menos condensada, onde a pressão de superfície começa a aumentar em $27 \text{ \AA}^2$, é atribuída ao empacotamento da cadeia polimérica em estrutura bidimensional. O segundo e mais acentuado aumento, em $13 \text{ \AA}^2$, é atribuído à interação entre as cadeias laterais, pois nesta fase acredita-se que a cadeia lateral esteja aproximadamente perpendicular à superfície da água.

Para os dois polímeros metacrílicos, HPDod-MA e HPHex-MA, as isotermas em maiores áreas por mero apresentam comportamento semelhante. A pressão de superfície aumenta, atinge um patamar em $10,3 \text{ mN/m}$ para o HPDod-MA e $12,5 \text{ mN/m}$ para o HPHex-MA, e permanece constante. Em áreas por mero menores que $17 \text{ \AA}^2$ a isoterma do HPDod-MA permanece constante enquanto a isoterma do HPHex-MA apresenta um segundo aumento de pressão de superfície. A região de transição de fase na isoterma de pressão de superfície aponta para possível rearranjo da cadeia polimérica ou formação de bicamada. Como o HPHex-MA apresenta uma cadeia lateral anfifílica de menor tamanho e portanto menor tendência ao enovelamento; a cadeia lateral é induzida a uma orientação mais perpendicular à subfase. Isso deve acarretar maior organização das cadeias laterais, atingindo-se maiores pressões no estado condensado.

O poli(3-alquiltiofeno) HP3-DodT não forma filmes de Langmuir estáveis facilmente. Para obter as isotermas, foi necessário espalhar uma solução bem diluída, 0.1 mg/mL , com volume razoável, 2 mL , de modo extremamente lento. Mesmo nessas condições o polímero apresentou pouco espalhamento sobre a subfase aquosa, tendo a área limite por mero de $4 \text{ \AA}^2$.

Figura 42 - Isothermas de pressão de superfície para filmes de Langmuir dos polímeros puros HPDR1-MA, HPDod-MA, HPHex-MA e HP3-DodT

Uma característica marcante das isothermas das misturas é que em algumas proporções as isothermas apresentam comportamento semelhante às isothermas dos polímeros puros. Em outras, alterações significativas são observadas, com as isothermas tendo comportamento misto ou completamente diferente das isothermas dos polímeros puros. Isothermas com comportamento misto foram observadas para a mistura do azopolímero com os polímeros metacrílicos nas proporções de 40 a 60% de HPDod-MA e 20 a 40% de HPHex-MA, mostradas na Figura 43a e b. Para as misturas do azopolímero com o poli(3-alkiltiofeno) com 10 a 60% do HP3-DodT as isothermas na Figura 43c mostram colapso em pressões entre 35 e 52 mN/m, o que não é observado nas isothermas dos polímeros. Isso demonstra influências mútuas entre os componentes. A Figura 44 esclarece em quais proporções as isothermas das misturas comportam-se de modo análogo ou diferente das isothermas dos polímeros constituintes.

Figura 43 - Isothermas de pressão de superfície para filmes de Langmuir a) Mistura HPDR1-MA/HPDod-MA b) Mistura HPDR1-MA/HPHex-MA c) Mistura HPDR1-MA/HP3-DodT. Os gráficos foram apresentados em diferentes escalas para facilitar a visualização.

Mistura HPDR1-MA/HPDod-MA								
10% HPDod MA	20% HPDod MA	30% HPDod MA	40% HPDod MA	50% HPDod MA	60% HPDod MA	70% HPDod MA	80% HPDod MA	90% HPDod MA
Mistura HPDR1-MA/HPHex-MA								
10% HPHex MA	20% HPHex MA	30% HPHex MA	40% HPHex MA	50% HPHex MA	60% HPHex MA	70% HPHex MA	80% HPHex MA	90% HPHex MA
Mistura HPDR1-MA/HP-3DodT								
10% HP-3DodT	20% HP-3DodT	30% HP-3DodT	40% HP-3DodT	50% HP-3DodT	60% HP-3DodT	70% HP-3DodT	80% HP-3DodT	90% HP-3DodT
<div> <div></div> Isotermas com comportamento semelhante à isoterma do HPDR1-MA. <div></div> Isotermas com comportamento semelhante à isoterma do HPDod-MA. <div></div> Isotermas com comportamento semelhante à isoterma do HPHex-MA. <div></div> Isotermas com comportamento semelhante à isoterma do HP3-DodT. <div></div> Isotermas com comportamento misto ou diferente das isotermas dos polímeros puros. </div>								

Figura 44 – Informações sobre o comportamento das isotermas de pressão de superfície das misturas HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPHex-MA e HPDR1-MA/HP3-DodT em diferentes proporções

Para mais detalhes das proporções dos meros nas misturas, informações quanto às frações molares correspondentes à porcentagem em massa do polímero são descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Frações molares correspondente às % em massa das misturas HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPHexMA e HPDR1-MA/HP3-DodT

% Massa	% Fração Molar HPDR1-MA/HPDod-MA	% Fração Molar HPDR1-MA/HPHex-MA	% Fração Molar HPDR1-MA/HP3-DodT
10/90	7/93	5/95	7/93
20/80	14/86	10/90	14/86
30/70	22/78	16/84	22/78
40/60	31/69	23/77	30/70
50/50	40/60	31/69	40/60
60/40	50/50	40/60	49/51
70/30	60/40	50/50	60/40
80/20	73/27	64/36	72/28
90/10	86/14	80/20	86/14

Em filmes de Langmuir possíveis interações entre componentes podem ser identificadas nas isotermas de pressão de superfície pelo gradual deslocamento em área para as diferentes composições. Se os materiais forem completamente imiscíveis, a área ocupada pelo filme é a soma das áreas dos filmes separados, ou seja, para uma mistura binária:

$$a_{12} = x_1 a_1 + x_2 a_2$$

onde a_{12} é a área molecular média do filme da mistura, x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes e a_1 e a_2 são as áreas dos dois componentes puros a uma mesma pressão de superfície. Deste modo, para verificar interações entre os polímeros das três misturas, foram construídos gráficos da área por molécula em função da concentração relativa de um dos polímeros, em uma pressão de superfície específica. O filme que representa uma mistura ideal apresenta o gráfico de a_{12} versus x_1 como linha reta. O desvio desta linha evidencia efeitos estéricos entre os polímeros, aqui denominadas como interações entre os componentes da mistura. As misturas HPDR1-MA/HPDod-MA e HPDR1-MA/HP3-DodT, em que o segundo componente tem uma longa cadeia anfifílica lateral, apresentaram decréscimos da área por monômero para as proporções de 20 a 50% de HPDod-MA e 10 a 30% de HP-3DodT, evidenciando interações atrativas, como indicado na Figura 45^a e Figura 45c. Para a mistura HPDR1-MA/HPHex-MA em que o polímero metacrílico tem cadeia anfifílica lateral menor, o desvio do gráfico da Figura 45b mostra repulsão entre os polímeros para uma ampla faixa, 20 a 90% de HPHex-MA.

Figura 45 - Área por mero versus concentração relativa do segundo polímero da mistura em pressão de superfície específica a) Mistura HPDR1-MA/HPDod-MA, pressão de superfície 5 mN/m. b) Mistura HPDR1-MA/HPHex-MA, pressão de superfície 6 mN/m. c) Mistura HPDR1-MA/HP3-DodT, pressão de superfície 15 mN/m

Medidas de potencial de superfície foram obtidas usando o método Kelvin, para o azopolímero e para os polímeros metacrílicos e suas misturas com 70, 50 e 30% de HPDR1-MA em solução de clorofórmio em 0,2 mg/L, usando o volume de 150 μL . Para o polímero HP3-DodT e suas misturas as curvas não serão apresentadas e discutidas devido à ausência de reprodutibilidade. As isotermas de potencial de superfície dos polímeros e das misturas mostraram potencial zero no início da compressão até determinada área por mero, onde ocorre um aumento abrupto do potencial de superfície devido à união de domínios. Para os polímeros esta área é 31 $\text{\AA}^2$, 68 $\text{\AA}^2$ e 38 $\text{\AA}^2$ para o HPDR1-MA, HPDod-MA, HPHex-MA, respectivamente, e para misturas as áreas são intermediárias àquelas dos polímeros constituintes. O valor nulo ao iniciar a compressão denota que não há agregação

das moléculas durante o espalhamento do filme e durante o tempo de espera da evaporação do solvente. A subida da isoterma do potencial de superfície ocorre em áreas maiores que para a isoterma da pressão de superfície, como apresentado na Tabela 6, uma vez que o potencial de superfície é mais sensível à organização do filme (DHANABALAN et al.,1997; OLIVEIRA JR; BONARDI,1997).

Tabela 6 – Área por mero em que a pressão e o potencial deixam de ser nulos nas isotermas de pressão e potencial de superfície, respectivamente

Polímeros ou Misturas	Isotermas de Pressão de Superfície (Å ²)	Isotermas de Potencial de Superfície (Å ²)
HPDR1-MA	27	31
70/30 HPDR1/HPDod-MA	27	47
50/50 HPDR1/HPDod-MA	26	55
30/70 HPDR1/HPDod-MA	35	57
HPDod-MA	38	68
70/30 HPDR1/HPHex-MA	29	32
50/50 HPDR1/HPHex-MA	35	37
30/70 HPDR1/HPHex-MA	38	38
HPHex-MA	38	38

Os valores máximos de potencial para HPDR1-MA, HPDod-MA e HPHex-MA foram 0,20, 0,45 e 0,57V respectivamente, e para as misturas foram obtidos valores intermediários àqueles dos polímeros. Como já mencionado, não é possível analisar quantitativamente os resultados porque as orientações dos grupos que contribuem para a componente vertical do momento de dipolo não são conhecidas. De toda forma, os potenciais são consistentes com as estruturas moleculares dos polímeros, pois os metacrílicos têm cadeia lateral com maior caráter anfifílico e, portanto maior ordenação de dipolos que o HPDR1-MA. Entre os polímeros metacrílicos, o polímero com mero de menor cadeia lateral deve ser mais facilmente acomodado na interface ar/água, permitindo um arranjo molecular com maior potencial de superfície. Além da estrutura química do monômero, o tamanho da cadeia polimérica (massa molar) e a polidispersividade também podem afetar a isoterma do potencial de superfície. Ressalte-se que o azopolímero foi obtido com baixa massa molar (Mw) 11.000 g/mol enquanto os polímeros metacrílicos têm massa molar de 168.700 g/mol e 241.000 g/mol.

Figura 46 – Isotermas de potencial de superfície para os polímeros HPDR1-MA e HPDdod-MA e para as misturas de 70, 50 e 30% de HPDR1-MA/HPDdod-MA

Figura 47 – Isotermas de potencial de superfície para os polímeros HPDR1-MA e HPHex-MA e para as misturas de 70, 50 e 30% de HPDR1-MA/HPHex-MA

4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (PM-IRRAS)

As medidas PM-IRRAS foram realizadas no equipamento modelo PMI 550 (KSV Instruments) com resolução espectral de 8 cm^{-1} e ajuste de ângulo de incidência de 80° , instalado na sala limpa classe 10.000 do Grupo de Polímeros Bernhard Gross, mantida a temperatura de $\pm 21^\circ\text{C}$. Este equipamento contém um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), uma unidade de

modulador de polarização e um detector de HgCdTe (MCT), acoplado a cuba de Langmuir modelo Minithough. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 48. Neste equipamento o espectrofotômetro e a unidade de modulador de polarização operam em diferentes frequências permitindo a separação dos sinais no detector (BUFFETEAU; DESBAT; TURLET, 1991).

Figura 48 - Esquema do equipamento PMI 550 para medidas de PM-IRRAS
Fonte: PM-IRRAS (FTIR) KSV Nima (2010)

As misturas e seus respectivos polímeros foram caracterizados pelos espectros PM-IRRAS em diferentes pressões de superfície. Para isto, primeiro extraiu-se um espectro da subfase livre, espalhou-se a solução (concentração 0.2 mg/mL), esperando-se o tempo de evaporação de 15 minutos, e então iniciou-se a coleta de espectros na $\pi = 0$. Após o intervalo de 10 minutos, a monocamada foi comprimida até uma pressão desejada e a barreira mantida constante até que novos espectros fossem obtidos e assim sucessivamente até obter os espectros em todas pressões de superfície. Como a coleta de espectros foi realizada no intervalo de 10 minutos, os espectros PM-IRRAS apresentados nesta tese são resultantes da média de 6000 espectros. Os espectros foram obtidos para números de onda de 800 a 4000 cm^{-1} , mas somente as regiões onde existem bandas de interesse serão apresentadas.

Para os polímeros HPDR1-MA, e para a mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT, as bandas dos espectros PM-IRRAS tiveram aumento da intensidade entre o espectro na fase gasosa e o espectro na fase condensado da isoterma, devido ao aumento da densidade do filme. A Figura 49 mostra os espectros do polímero HPDR1-MA, na região de 1000 a 1800 cm^{-1} , com as principais bandas referentes à sua estrutura, cujas atribuições são dadas na Tabela 2. Para o politiofeno e sua

mistura, a região de interesse se restringe à dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH_2 , entre 2800 a 3000 cm^{-1} . A Figura 50 mostra bandas ligeiramente mais largas para o estado condensado. A similaridade dos espectros na pressão de 10 e 30 mN/m para o HP3-DodT e da mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT, Figura 50, aponta para ausência de alteração na organização das moléculas nesse estágio.

Figura 49 - Espectros PM-IRRAS, na região de 1000 a 1800 cm^{-1} , do filme de Langmuir do HPDR1-MA, em quatro pressões de superfície

Figura 50 - Espectros PM-IRRAS na região de 2820 a 3000 cm^{-1} do filme de Langmuir do HP3-DodT e da mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT, em três diferentes pressões de superfície

Espectros dos polímeros metacrílicos e suas misturas foram analisados na região de 2800 a 3000 cm^{-1} e 1700 a 1760 cm^{-1} . Na região referente ao estiramento

do metileno os espectros mostram deslocamento do máximo da banda 2840 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) e 2817 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$) entre a pressão nula e a pressão de 10 mN/m resultante do aumento da ordem da cadeia hidrofóbica. Os deslocamentos ocorrem para maiores energias na ordem de 3 cm^{-1} para o HPHex-MA e sua mistura, e em 8 cm^{-1} para o HPDod-MA e sua mistura. A Figura 51 ilustra este comportamento para a mistura 50%HPDR1-MA/HPDod-MA. Na região de 1700 a 1760 cm^{-1} , com o aumento da compressão do filme ocorrem deslocamentos da banda referente à vibração da carbonila para a mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA e para o polímero HPHEX-MA, cujos espectros aparecem na Figura 52 e Figura 53. O deslocamento desta banda é característico de interações intra ou intermolecular ou com grupos de H_2O da superfície, por ligações de hidrogênio. Para a mistura 50% HPDR1-MA/Hex-MA o aumento da pressão de superfície acarreta a inversão da posição da banda, indicando que houve alteração na orientação do momento de transição do grupo C=O ; em $\pi = 0$ mN/m é orientado paralelamente à superfície e em $\pi = 10$ mN/m orientado perpendicularmente à superfície.

Figura 51 - Espectro PM-IRRAS na região de 2800 a 2950 cm^{-1} do filme de Langmuir da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA no estado gasoso ($\pi = 0$ mN/m) e no estado condensado ($\pi = 10$ mN/m)

Figura 52 - Espectros PM-IRRAS na região de 1700 a 1775 cm^{-1} do filme de Langmuir do HPDod-MA e da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA no estado gasoso ($\pi = 0$ mN/m) e no estado condensado ($\pi = 10$ mN/m)

Figura 53 - Espectros PM-IRRAS na região de 1710 a 1775 cm^{-1} do filme de Langmuir do HPHex-MA e da mistura 50% HPDR1-MA/HPHex-MA no estado gasoso ($\pi = 0$ mN/m) e no estado condensado ($\pi = 10$ mN/m)

As interações entre os polímeros em filmes Langmuir das misturas foram analisadas, comparando-se os espectros dos polímeros com o espectro da mistura na região entre 1700 a 1750 cm^{-1} , correspondente ao estiramento do grupo C=O. Para a mistura 50% HPDR1-MA/HPHex-MA, o espectro do filme misturado, Figura 54, é simplesmente a sobreposição dos espectros dos polímeros puros, sem deslocamento da banda C=O. Nos espectros das misturas 50% HPDR1-MA/HPDod-MA e 50% HPDR1-MA/HP3-DodT da figura 51c, observa-se deslocamento da banda para maiores energias (mistura com o HPDod-MA) e para menores energias (mistura com o HP3-DodT), indicando interação entre os polímeros por ligações de

hidrogênio. Nestes espectros, a carbonila dos polímeros tem momento de transição orientado perpendicularmente à superfície, não ocorrendo alterações nas misturas.

Figura 54 - Espectros PM-IRRAS na região de 1700 a 1775 cm^{-1} dos filmes de Langmuir dos polímeros puros e das misturas a) HPDR1-MA, HPDod-MA e mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA b) HPDR1-MA, HPHex-MA e 50% HPDR1-MA/HPHex-MA c) HPDR1-MA, HP3-DodT e da mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT

Em resumo, os resultados do PM-IRRAS para a monocamada do HPDR1-MA apontam preservação do comportamento do polímero durante a compressão do filme, mesmo atingindo alta compactação ($\pi = 50\text{mN/m}$). Para os polímeros metacrílicos, poli(3-alkiltiofeno) e suas misturas, os espectros comprovaram alterações (alargamentos/deslocamentos) na banda do estiramento simétrico e assimétrico do CH_2 devido ao aumento da ordem e orientação das moléculas na interface ar-água. A interação no nível molecular foi confirmada para as misturas contendo os polímeros com a maior cadeia alquílica lateral; HPDod-MA e HP3-DodT. Os sinais da banda na região de 1710 a 1750 cm^{-1} nos espectros dos polímeros e suas misturas comprovam que, com exceção da mistura HPDR1-MA/HPHEX-MA,

não há alteração na direção do momento de dipolo do grupo C=O durante a compressão, que permanece orientado perpendicularmente à superfície.

4.2.8 Microscopia no Ângulo de Brewster

As imagens das monocamadas na interface ar/água dos polímeros e das misturas na proporção de 70, 30 e 50% em massa do HPDR1-MA foram obtidas com o microscópio no ângulo de Brewster modelo BAM2 PLUS da Nanofilm Technologies (Alemanha). Este equipamento consiste de um laser, dois filtros polarizadores – sendo o primeiro responsável pela polarização p do feixe incidente na amostra e o segundo um analisador da polarização refletida - e um detector de luz (câmera CCD). O feixe de luz com polarização p incide na interface ar/substrato com ângulo ajustado para coincidir com o ângulo de Brewster, não havendo, portanto, reflexão. Recobre-se a interface espalhando o filme e um sinal de reflexão com polarização s e p é captado por uma lente objetiva (10x) passando por um polarizador. As imagens são captadas por uma câmera CDD e apresentadas nas dimensões de 430 x 630 μm , onde o campo branco representa o filme, e o escuro a água e/ou partículas bem dispersas. Este sistema é adaptado sobre a cuba de Langmuir Nima. As imagens foram registradas após o espalhamento de 250 μL de solução 0,2 mg/mL em clorofórmio e durante compressão para a construção da isoterma.

Nas imagens do HPDR1-MA da Figura 55, o filme inicialmente não ocupa a interface para toda a cuba, agregando e formando domínios rígidos de diferentes tamanhos, como “ilhas” irregulares. A medida que a pressão de superfície aumenta, ao invés de ocorrer coalescência dos domínios para formar uma morfologia uniforme, fraturas são observadas.

Figura 55 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster do homopolímero HPDR1-MA em $\pi = 0$ a 5 mN/m

As imagens da monocamada de Langmuir dos polímeros metacrílicos, HPDod-MA e HPHex-MA, das Figura 56 e Figura 57, revelam que os polímeros apresentam arranjos semelhantes tendo bom espalhamento sobre a interface. Após o aumento da pressão de superfície, ainda há regiões da interface livre de filme, pequenos pontos escuros, mostrando-se como um filme rugoso. No entanto, a distribuição parece uniforme e homogênea, como esperado por ser um componente da mistura com facilidade de formação de filme.

Figura 56 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster do homopolímero HPDod-MA em $\pi = 0$ a 5 mN/m

Figura 57 - Imagens de microscopia de ângulo de Brewster do homopolímero HPHex-MA em $\pi = 0$ a 5 mN/m

Nas imagens da Figura 58 para o filme HP3-DodT, o recobrimento total da interface ocorre por agrupamentos dos domínios formados inicialmente. Ao espalhar a solução, domínios com formatos bastante diversificados (estrias, círculos) aparecem e com a compressão para a região líquido-expandida, esses domínios se agrupam gerando domínios cada vez maiores. Para pressões de superfície maiores (> 5 mN/m) ocorre coalescência e uma morfologia uniforme é observada.

Figura 58 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster do homopolímero HP3-DodT em $\pi = 0$ a 10 mN/m

A presença/ausência de separação de fases foi averiguada para as três misturas nas proporções de 70, 50 e 30% através da comparação da morfologia dos filmes de polímeros puros e das misturas. Ressaltamos que com a microscopia no ângulo de Brewster, que usa lente objetiva com aumento de 10x, a ausência de fases distinguíveis dos polímeros puros não pode definir a miscibilidade entre os polímeros. A miscibilidade somente pode ser analisada por técnicas com resolução em nível molecular, como espectroscopias na região do infravermelho.

Nas imagens da Figura 59 para a mistura HPDR1-MA/HPDod-MA, com frações dos polímeros 50/50, há duas regiões distintas. No entanto, não apresenta agregados ou separação de fases para um único polímero. Para frações diferentes dos polímeros, a morfologia do filme misturado não apresenta alteração significativa em relação àquela do polímero de maior quantidade, ou seja, a mistura 70/30 HPDR1-MA/HPDod-MA assemelha-se à morfologia HPDR1-MA, e a mistura 30/70 HPDR1-MA/HPDod-MA assemelha-se à HPDod-MA.

Figura 59 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster dos homopolímeros HPDR1-MA e HPDod-MA e das misturas em três proporções em $\pi = 5$ mN/m

Os filmes de Langmuir da mistura HPDR1-MA/HPHex-MA nas três proporções mostram que com o aumento da quantidade do HPHex-MA o filme passa de formas espessas e irregulares para fitas onduladas e posteriormente a pontos, como se pode ver na Figura 60. Estas imagens comprovam que o polímero metacrílico facilita a distribuição do azopolímero. A imagem do filme para a proporção com apenas 30% do azopolímero mostra a interface dividida em duas grandes regiões. Em uma há recobrimento homogêneo, enquanto a outra está totalmente livre de filme. Para a mistura com 50 e 70% do azopolímero as regiões livres do filme estão distribuídas uniformemente na região em que há presença do filme misturado.

Mistura HPDR1-MA/HPHex-MA

Figura 60 - Imagens de microscopia no ângulo de Brewster dos homopolímeros HPDR1-MA e HPHex-MA e das misturas em três proporções em $\pi = 5 \text{ mN/m}$

A Figura 61 mostra a morfologia dos homopolímeros e das misturas HPDR1-MA/HP3-DodT. São observados pontos brilhantes referentes ao politiofeno e domínios de coloração cinza associados ao azopolímero. Para as misturas com 70 e 50% de HPDR1-MA estes domínios são marcantes, mostrando as fases dos polímeros puros e, portanto, indicando a incompatibilidade. A mistura com 30% HPDR1-MA é exceção por não apresentar a fase do azopolímero bem definida. A presença do HP3-DodT na mistura não afeta a morfologia do HPDR1-MA. No entanto, o espalhamento do HP3-DodT é afetado, pois no filme puro o polímero apresenta domínios com formatos irregulares enquanto a mistura contém apenas círculos brilhantes.

Mistura HPDR1-MA/HP3-Dod-T

Figura 61 - Imagens de microscopias no ângulo de Brewster dos homopolímeros HPDR1-MA e HPHex-MA e das misturas em três proporções em $\pi = 5 \text{ mN/m}$

A partir das imagens de BAM podemos concluir que os polímeros metacrílicos ajudam o espalhamento do azopolímero, quando misturados em proporção de 50% a 70% do polímero. Com a incorporação de HPDod-MA ou HPHex-MA ao HPDR1-MA, desaparecem os domínios rígidos, gerando recobrimento uniforme. Nestas misturas, não há separação de fase, indicando compatibilidade entre os componentes. Para o poli(3-alquiltiofeno), domínios aparecem devido à dificuldade de espalhamento deste polímero. A mistura de HP3-DodT e HPDR1-MA nas proporções de 30, 50 e 70% não melhora a distribuição do filme na superfície e causa separação de fase.

4.2.9 Filmes Langmuir-Blodgett

Os filmes LB foram obtidos em uma Cuba KSV 5000, localizada em uma sala limpa classe 10.000, na temperatura de 21 a 22°C, depositados sobre lâminas BK270 previamente hidrofílicas com solução alcoólica de KOH. Filmes de Langmuir foram formados como já descrito e após 30 minutos da estabilização na pressão de superfície de deposição, iniciou-se o movimento vertical do *dipper* na retirada e imersão do substrato. A deposição é do tipo Y, modo em que camadas de um anfifílico comum se organizam com a estrutura cauda/cauda e cabeça/cabeça, como mostrado na Figura 62. Este movimento iniciou com o substrato hidrofílico dentro da água, fazendo com que a primeira camada depositada tivesse a parte hidrofílica da molécula voltada para o substrato.

Figura 62 - Esquema de deposição dos filmes Langmuir-Blodgett

Para melhor aderência do polímero no substrato, entre a primeira retirada e a segunda imersa há um longo tempo de espera, variando entre 30 e 60 minutos. Nas demais camadas, onde ocorre a deposição polímero sobre polímero, o tempo é bem menor, variando entre 1 e 10 minutos. Outras condições experimentais, como pressão de superfície de deposição, velocidade do dipper e tempo de espera foram otimizadas empiricamente para cada polímero e mistura, sendo apresentadas na Tabela 7

Tabela 7 - Condições Experimentais para a deposição dos filmes LB

Condições experimentais	Mistura com 50% de HPDod-MA	Mistura com 50% de HPHex-MA	Mistura com 50% de HP-3DodT
Pressão de deposição	10 mN/m	10 mN/m	30 mN/m
Tempo de espera: 1ª camada	60 minutos	60 minutos	60 minutos
Tempo de espera: Demais camadas	5 minutos	5 minutos	10 minutos
Velocidade do <i>dipper</i>	5 mm/min	7 mm/min	3 mm/min

Filmes LB com boa qualidade óptica dos polímeros HPDR1-MA e HP3-DodT não foram obtidos nem mesmo após várias alterações na hidrofilição das lâminas, tempo de espera e pressão de deposição. Para os filmes LB do azopolímero a taxa de transferência é calculada próxima a 1 na retirada do substrato, valor ideal, porém negativa na imersão do substrato, consequência da baixa aderência da camada depositada. Fotografias dos filmes são mostradas na Figura 63. A deposição do filme LB do poli(3-alkiltiofeno) HP3-DodT apresenta baixa taxa de transferência, com valores menores do que 0.6 para ambas a retirada e imersão do *dipper*. Para as misturas, filmes com boa qualidade, homogêneos, foram obtidos para a mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA.

Figura 63 - Fotografias dos filmes LB. À esquerda: homopolímero HPDR1-MA sobre substratos hidrofiliados por três métodos. À direita: mistura HPDR1-MA/HPDod-MA sobre substratos hidrofiliados com KOH

4.2.10 Espectroscopia UV-Vis dos filmes *Spin-coated* e Langmuir-Blodgett

Para estudar a absorção molecular e possível agregação no estado sólido, espectros na região do UV-Vis da solução e dos filmes foram registrados num espectrofotômetro Hitachi U-2001, na faixa de 190 a 1100 nm do grupo de Polímeros do IFSC. O espectro da solução do HPDR1-MA apresenta o máximo de absorção (λ_{max}) em 460 nm devido à transição π - π^* do azopolímero. A comparação entre o espectro da solução e do filme *spin-coated* na Figura 64 mostra o deslocamento de 12 nm para o vermelho no filme, indicando agregação dos cromóforos no estado sólido.

Figura 64 – Espectros UV-Vis do HPDR1-MA em solução de clorofórmio e em filme *spin-coated*

As soluções das misturas, azopolímero e polímeros metacrílicos, geram espectros com o pico de máxima absorção no mesmo comprimento de onda do azopolímero. Não há contribuição dos polímeros metacrílicos por não absorverem na faixa visível do espectro. Para os espectros de filmes *spin-coated* das misturas, mostrados nas Figura 65 e Figura 66 observa-se deslocamento do pico de absorção, assim como ocorre para o azopolímero puro. Este resultado revela que o segundo polímero da mistura não inibe a formação de agregados dos cromóforos no estado sólido. No entanto, a organização do filme pode prevenir esta agregação (CHI, et al., 1993; TANG et al., 2007), e de fato os espectros UV-Vis dos filmes LB misturados, mostrados na Figura 65 e Figura 66, apresentaram pouco ou nenhum deslocamento do máximo de absorção com relação à solução.

Figura 65 - Espectros UV-Vis da mistura HPDR1-MA/HPHex-MA em solução de clorofórmio, em filme *spin-coated* e filme LB

Figura 66 - Espectros UV-Vis da mistura HPDR1-MA/HPHex-MA em solução de clorofórmio, em filme *spin-coated* e filme LB

O espectro de absorção do poli(3-alkylthiophene) HP3-DodT, Figura 67, é caracterizado por uma banda em 260 nm referente à transição localizada $\pi-\pi^*$ do anel tiofênico e $\lambda_{\max}$ na região 426 nm associado à transição interbanda $\pi-\pi^*$ das ligações insaturadas. De acordo com He e co-autores (HE, 2007), o $\lambda_{\max \text{ abs}}$ varia com a extensão da conjugação para os derivados de politiofenos. A mistura com 50% do azopolímero e poli(3-dodeciltiofeno) tem $\lambda_{\max} = 443$ nm, valor intermediário aos dos polímeros. Nos filmes LB e *spin-coated* da mistura, o espectro da mistura tem $\lambda_{\max}$ levemente deslocado para o vermelho, indicando a possibilidade de acoplamento dos meros.

Figura 67 - Espectros UV-Vis a) Polímero HPDR1-MA, HP3-DodT, e da mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT em solução de clorofórmio. b) Mistura 50% HPDR1-MA/HP3-DodT em solução de clorofórmio, em filme *spin-coated* e filme LB

Para os filmes LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA, o crescimento do filme foi acompanhado por espectroscopias UV-Vis. O gráfico da absorbância em função do número de camadas da Figura 68 mostra aumento linear da absorbância até 30 camadas. Para as demais camadas depositadas o aumento da absorbância é relativamente pequeno.

Figura 68 - a) Espectros de absorção UV-vis para filmes LB com 50% HPDR1-MA/HPDod-MA com vários números de camadas. b) Gráfico da absorbância (467nm) versus número de camadas do filme LB

O efeito da orientação molecular nos filmes pode ser estudado com espectroscopia UV-Vis com uso de polarizadores que permitem a passagem de luz com polarização paralela ($//$) e perpendicular ($\perp$). A orientação molecular foi averiguada para o azopolímero em filmes *spin-coated* e para as misturas em filmes *spin-coated* e LB com 47 camadas. A partir dos valores de máxima absorção referentes à transição π - π^* do grupo azobenzeno calculou-se a razão dicróica ($A_{//}/A_{\perp}$). Os valores de razão dicróica da Tabela 8 mostram que para os filmes *spin-coated* o segundo polímero da mistura não interfere na orientação dos cromóforos. Além disto, os dois filmes têm valores próximos, com baixo nível de anisotropia, apontando que grande parte dos grupos azo é orientada aleatoriamente, independentemente da técnica de produção do filme. Para a mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA foi estudado se a orientação dos cromóforos poderia ser influenciada pelo número de camadas. Verificamos que filmes LB com 5, 7, 9, 11, 15 e 47 camadas apresentaram valores entre 1.04 e 1.07 com nenhuma relação linear entre o número de camadas e o valor da razão dicróica.

Tabela 8- Razão dicróica para os filmes spin-coated e LB do azopolímero HPDR1-MA e suas misturas

Polímero ou Mistura	Razão Dicróica Filme Spin-Coated	Razão Dicróica Filme LB
HPDR1-MA	1.03	-----
50% HPDR1-MA/HPDod-MA	1.02	1.04
50% HPDR1-MA/HPHex-MA	1.02	1.06
50% HPDR1-MA/HP3-DodT	1.06	1.01

4.2.11 Espectroscopia FTIR.

A espectroscopia vibracional pode ter resolução suficiente para identificar interações no nível molecular (GARTON, 1992). Neste trabalho usamos espectroscopia FTIR em filmes *cast* e LB com 30 camadas, usando o espectrofotômetro Nicolet Nexus com resolução de 4 cm^{-1} na região de 4000 to 650 cm^{-1} . Espectros de filmes dos polímeros puros e das misturas a 50%, produzidos pela técnica *casting* sobre janelas de NaCl (modo transmissão), foram analisados. Os espectros das misturas são simplesmente a soma dos espectros dos polímeros puros indicando não haver interação no nível molecular nos filmes *cast*. A comparação dos espectros para a mistura 50%HPDR1-MA/HPHex-MA é apresentada na Figura 69. Os espectros das outras misturas apresentam o mesmo comportamento e, portanto não foram incluídos. As interações entre os polímeros também foram analisadas para o filme LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA, através dos espectros FTIR dos filmes *cast* e LB produzidos sobre janelas de silício (modo transmissão). A comparação entre os espectros não mostrou diferenças significativas, indicando que mesmo no filme LB desta mistura não deve haver interações significativas entre os componentes.

A comparação dos espectros nos modos transmissão e reflexão fornece informações a respeito da orientação dos grupos moleculares no substrato. O modo de transmissão é sensível às vibrações com momento de dipolo no plano do substrato, enquanto no modo de reflexão é sensível às vibrações com momento de dipolo perpendicular ao substrato. A Figura 70 mostra os espectros de refletância e transmitância dos filmes *cast* e LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA. As bandas com maior intensidade relativa incluem aquela atribuída ao modo de transmitância do estiramento simétrico do NO_2 ($\nu_s(\text{NO}_2)$ em 1338 cm^{-1}) para o filme *cast* e LB e a banda de estiramento da carbonila ($\nu_s(\text{C=O})$ em 1730 cm^{-1}) no modo refletância apenas para o filme LB. Outras bandas foram semelhantes dentro da resolução experimental. Com estes resultados foi possível concluir que o grupo NO_2 , independentemente do processo de deposição do filme, é orientado paralelamente ao substrato. Já o grupo carbonila é orientado perpendicularmente ao substrato, mais fortemente no filme LB do que no filme *cast*, o que é consistente com a ordem esperada para o filme LB.

Figura 69 - Espectros FTIR no modo de transmitância da mistura 50%HPDR1-MA/HPHex-MA em filmes Cast sobre janela de NaCl

Figura 70 - Espectros FTIR no modo de transmitância e refletância em filmes cast e LB. da mistura 50%HPDR1-MA/HPDod-MA

4.2.12 Microscopia Óptica

Filmes obtidos pela técnica *spin-coating* e LB tiveram suas morfologias analisadas por microscopia óptica. Para esta investigação foi utilizado o microscópio óptico Olympus do Laboratório de Química do Grupo de Polímeros do IFSC com aumento de 4, 10, 20, 40 e 100 vezes da lente objetiva e aumento de 2.5 vezes da

objetiva da câmera. As imagens com aumento de 10 e 100x, das Figura 71 e Figura 72, foram usadas na descrição da morfologia dos filmes por apresentarem tanto a área ampla do filme quanto detalhes em menor escala. As imagens com aumento de 10x do filme *spin-coated* do HPDR1-MA e de suas misturas apresentadas na Figura 71 mostram domínios escuros de formato irregular de diferentes tamanhos, que indicam aglomeração do polímero no estado sólido. Para os filmes *spin-coated* da Figura 71, a maior quantidade dos domínios e os maiores tamanhos são observados no filme do azopolímero puro, sugerindo que os aglomerados podem ser formados por precipitação dos polímeros durante a formação de filmes e não são constituídos por separação de fases da mistura. A presença do segundo polímero minimiza a formação dos aglomerados. Entre as misturas, a imagem da que contém HP3-DodT revela maior quantidade de aglomerados. Este polímero conjugado apresenta forte coloração devido à transição interbanda $\pi-\pi^*$ das ligações insaturadas, podendo contribuir na visualização dos seus aglomerados. Diferentemente das misturas com polímeros de metacrilatos, polímeros incolores, nas quais os domínios escuros são estritamente relacionados aos aglomerados do azopolímero.

As imagens com aumento de 100x da Figura 71 mostram que pelo método *spin coating* o HPDR1-MA tende a formar filmes rugosos, tendo micro sulcos sem recobrimento. Considerando que os micro sulcos podem ser causados por contração da solução devido ao “enovelamento” do polímero pode-se compreender o comportamento das misturas na formação desses filmes. A incorporação dos polímeros de metacrilato ao azopolímero favorece a formação de filmes rugosos, sobretudo com o HPDod-MA que tem longa cadeia lateral alifática de hidrocarboneto. A cadeia pode se enovelar causando maior contração do polímero, e aumentando os micro sulcos sem recobrimento. Por outro lado, o HP3-DodT, por ter cadeia principal composta por anel de tiofeno, apresenta impedimento estérico ao enovelamento mais efetivo.

Também aparecem domínios escuros nos filmes LB com 47 camadas como mostra a Figura 72. Os domínios nos filmes LB têm características específicas para cada mistura, ou seja, domínios circulares altamente irregulares para a mistura 50% HPDR1-MA/HPHex-MA, estrias de diferentes tamanhos para a mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA, e elevada quantidade de pontos para a mistura 50% HPDR1-MA/HP-3DodT. A formação de filme pela técnica LB produz filmes organizados, nos quais não é comum a formação de aglomerados. Os aglomerados dispostos

aleatoriamente nos filmes se devem a defeitos de recobrimento com o alto número de camadas depositadas, 47 camadas. Nas imagens dos filmes LB com aumento de 100x, é possível comprovar que a técnica LB permite melhor uniformidade no recobrimento da superfície em comparação a *spin-coating*, especialmente para a mistura com os polímeros metacrílicos.

Figura 71 - Micrografias ópticas dos filmes *spin-coated* do azopolímero HPDR1-MA e de suas misturas com HPHex-MA, HPDod-MA, HP3-DodT na proporção de 50%, com aumento de 10x, à esquerda, e aumento de 100x, à direita

Figura 72 - Micrografias ópticas dos filmes LB das misturas do HPDR1-MA misturado ao HPHex-MA, HPDod-MA, HP3-DodT na proporção de 50%, com aumento de 10x, à esquerda, e aumento de 100x, à direita

4.2.13 Ângulo de contato

Os valores de ângulo de contato dos filmes *spin-coated* e LB das misturas foram obtidos a partir das imagens da gota depositada sobre o material, capturada por uma câmera CCD. Usando o programa de tratamento de imagens *Surftens 3.0* determinamos o perfil desta gota e o ângulo de contato. Água deionizada foi usada

para a formação da gota. Para cada valor foram realizadas medidas em três pontos diferentes ajustando a área central do filme, sendo o valor descrito a média dos ângulos de contato. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Química do Grupo de Polímeros do IFSC.

O ângulo do contato depende da energia de superfície do substrato e da polaridade do líquido (WANG; SONG; JIANG, 2007). No caso da água deionizada, um líquido altamente polar, os filmes apresentaram diferenças na interação dependendo da composição e do processamento do filme. Os filmes *spin-coated* do azopolímero e da mistura apresentaram ângulo de contato menor que 90° como mostrado na Tabela 9. Nestes filmes as misturas tiveram aproximadamente um aumento de 10° no ângulo de contato em relação ao azopolímero puro, sugerindo que a presença de segundo polímero na mistura leva à hidrofobicidade do filme. Nestas análises, além da diferença de hidrofobicidade devido à composição, ressaltamos que para os filmes do azopolímero e da mistura 50% HPDR1-MA/ HP3-DodT após alguns segundos em que a gota foi depositada, iniciam-se trincas levando a várias fraturas no recobrimento do substrato e consequentemente no espalhamento da gota, como pode ser visualizado na sequência de fotos da Figura 73. Esta diferença entre os filmes *spin-coated* do azopolímero e das misturas comprova que a presença do polímero metacrílico melhora a propriedade mecânica do filme.

Tabela 9 - Valores dos ângulos de contato e desvios dos filmes *spin-coated* e LB do azopolímero e das misturas

Filmes	Azopolímero	Misturas do azopolímero na proporção de 50%		
		HPHex-MA	HPDod-MA	HP3-DodT
Spin-coated	76 ±2	83 ±2	89 ±2	81 ±2
LB	-----	93 ±2	91 ±2	90 ±2

Figura 73 - Fotos em três momentos (de cima para baixo) da gota de água deionizada sobre os filmes *spin-coated* do HPDR1-MA e da mistura HP3-DodT/HPDR1-MA.

Sabe-se que ao misturar dois polímeros, fatores como tamanho de molécula, natureza química e forças de atração ou repulsão entre as moléculas podem afetar a disposição molecular na interface, podendo alterar as propriedades da superfície ao transferir o filme LB. Para estudar a influência do azopolímero nas características da superfície do filme em relação à proporção da mistura, analisamos o ângulo de contato em filmes LB da mistura HPDR1-MA/HPDod-MA com 47 camadas em duas proporções do azopolímero. Ângulos de contato próximos de 91° a 94° foram medidos para as misturas com 50 e 60% do azopolímero, mostrando que, nestas condições, não existe alteração significativa na propriedade de hidrofobicidade do filme.

A superfície do filme também foi analisada em relação à espessura, ou seja, número de camadas depositadas. Para o filme LB da mistura com 50%HPDR1-MA/HPDod-MA com 13, 15 e 47 camadas foram obtidos ângulos de contato de 92° , 97° e 90° , respectivamente. Estas pequenas variações, diferença máxima de 7° , já eram esperadas porque todos os filmes têm número ímpar de camadas, e em princípio todos deveriam ter superfície semelhante.

4.3 Conclusão

O azopolímero HPDR1-MA formou filmes *spin-coated*, porém não apresentou boa formação de filme pela técnica *casting*. Apesar de formarem filme de Langmuir estável, a transferência para um substrato na forma de filme LB não foi bem sucedida, provavelmente devido à rigidez do filme. As misturas do azopolímero com 50% do HPDod-MA, HPHex-MA e HP3-DodT apresentaram agregação dos cromóforos em filmes *spin-coated*, que tinham superfície pouco hidrofóbica. Espectroscopias FTIR dessas misturas em janelas de NaCl confirmaram ausência de interação em nível molecular no estado sólido. Nos filmes de Langmuir, as isotermas de pressão de superfície confirmaram interações para as proporções de 40 a 60% do HPDod-MA, e proporções igual ou menor do que 60% de HP3-DodT, interações repulsivas foram observadas para a mistura HPDR1-MA/HPHex-MA nas proporções entre 20 a 40%. Nas imagens de microscopia no ângulo de Brewster dos filmes das misturas com polímeros metacrílicos, não foi observada separação de fase, diferentemente da mistura do azopolímero com HP3-DodT, em que as imagens mostram claramente polímeros separados nas proporções 30, 50 e 70% de HP3-DodT.

Quanto aos filmes LB misturados, para a mistura 50% HPHex-MA/HPDR1-MA e 50% HPDR1-MA/HP3-DodT, houve alteração na taxa de transferência para deposição de números de camadas mais altos sobre o substrato BK270; em substratos de silício e ouro não foi possível a deposição. A mistura com o polímero metacrílico de maior cadeia alquílica lateral apresentou filmes homogêneos com taxa de transferência próxima a 1. A absorbância dos filmes LB desta mistura aumentou linearmente com o número de camadas até 30 camadas, tendo pequeno aumento para maior número de camadas. Para as três misturas, os espectros UV-Vis confirmaram a ausência de agregação dos cromóforos e, com o uso de polarizadores, os espectros mostraram que o grupo azo não adquire orientação preferencial no filme, que tem pouca anisotropia. Os filmes LB misturados apresentaram maior hidrofobicidade que os filmes misturados *spin-coated*. Para a mistura HPDR1-MA/ HP3-DodT, houve melhora da propriedade mecânica do filme, característica garantida pela organização molecular oferecida pela técnica LB.

Capítulo 5 – Birrefringência fotoinduzida em filmes

5.1 Introdução

5.1.1 Processo de Fotoisomerização dos Compostos Azoaromáticos.

Os compostos azoaromáticos, com uma ligação $N=N$ entre anéis aromáticos, possuem dois isômeros geométricos *cis* (Z) e *trans* (E). Estes isômeros diferem entre si pelo espectro de absorção, índice de refração, constante dielétrica e estrutura geométrica. Na temperatura ambiente os compostos azoaromáticos são encontrados na forma *trans*, isômero termodinamicamente mais estável. O isômero *cis* apresenta menor tamanho de molécula em comparação ao isômero *trans*, estando os anéis benzênicos mais próximos acarretando na repulsão eletrostática dos seus orbitais moleculares. A interação dos azoaromáticos com a luz leva à interconversão entre as duas formas, num processo chamado de fotoisomerização. Quando grupos aceitadores e doadores de elétrons são ligados aos anéis aromáticos, formando moléculas de alto momento de dipolo elétrico, a fotoisomerização leva à birrefringência óptica e também ao transporte de massa do polímero formando as grades de relevo.

Com a absorção da luz, excitação eletrônica, a molécula azoaromática pode retornar ao estado de menor energia por dois processos diferentes; processo de rotação da ligação $N=N$ ou por mecanismo de inversão, no qual um dos nitrogênios sofre um processo de hibridização tipo sp no estado de transição (XIE; NATANSOHN; ROCHON, 1993), como é mostrado na Figura 74.

Figura 74 – Mecanismo ilustrativo de inversão e rotação da molécula do azobenzeno
Fonte: (XIE; NATANSOHN; ROCHON, 1993)

5.1.2 Birrefringência fotoinduzida

A birrefringência é a diferença no índice de refração da luz em um meio óptico, ou seja, dois índices de refração distintos dispostos perpendicularmente entre si. A birrefringência opticamente induzida ocorre pela orientação angular dos dipolos dos cromóforos devido ao processo de fotoisomerização. Quando os compostos contendo os cromóforos são submetidos à luz linearmente polarizada de comprimento de onda adequado, ocorre fotoisomerização da forma *trans* para a forma *cis*. Ao relaxar novamente a forma *trans* pode adotar qualquer orientação no volume livre do material. As moléculas de cromóforo que ficarem com seus dipolos na direção perpendicular à polarização da luz não mais absorverão luz, ficando nesta orientação por não serem mais afetadas em ciclos posteriores de fotoisomerização. Assim, após uma série de ciclos de fotoisomerização existe uma quantidade maior de cromóforos com momento de dipolo perpendicular à direção de polarização, originando um ordenamento das moléculas, e assim anisotropia óptica e birrefringência induzida (DELAIRE, 2000). A Figura 75 ilustra a birrefringência opticamente induzida em um filme polimérico.

Figura 75 - Orientação reversível fotoinduzida em grupos azobenzênicos. Mostra-se que a orientação é alcançada com um laser polarizado linearmente, enquanto um laser circularmente polarizado faz com que a amostra se torne isotrópica novamente

Fonte: Santos (2000) Adaptado

A estabilidade da birrefringência depende da mobilidade do cromóforo no sistema. A mobilidade é resultante de como o cromóforo está alojado na matriz polimérica e da temperatura de transição vítrea da matriz. Birrefringências residuais baixas são encontradas para misturas físicas de cromóforos e polímeros, ao passo que birrefringências residuais acima de 50% são obtidas quando o cromóforo é ligado covalentemente ao polímero. O desordenamento das moléculas pode ser obtido com a exposição do filme a luz laser circularmente polarizada por alguns segundos ou por aquecimento acima da temperatura de transição vítrea do polímero. A birrefringência fotoinduzida é interessante por permitir armazenar informação, em memórias ópticas.

5.2 Procedimentos Experimentais e Discussão de Resultados

Para averiguar possíveis influências da presença do polímero opticamente inerte sobre a taxa residual de birrefringência dos polímeros, um estudo de armazenamento óptico com medidas de birrefringência foi realizado com filmes LB de 101 camadas das misturas do azopolímero com o poli(metacrilato de dodecila). As medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Fotônica do IFSC com a colaboração do Dr. Marcos Roberto Cardoso. O método para produzir birrefringência no filme consiste em irradiar com luz laser linearmente polarizada com comprimento de onda de 532 nm produzido por um laser Nd-YAG.

Para monitorar a birrefringência é usado um feixe de luz laser vermelho no comprimento de onda de 632,8 nm (luz de leitura) proveniente do laser hélio-neônio, polarizada com ângulo de 45° em relação à polarização da luz de excitação. A luz que atravessa a amostra incide em um segundo polarizador que está “cruzado” com o primeiro polarizador. A fração da luz incidente que atravessa o segundo polarizador e incide no detector depende da birrefringência induzida na amostra. A Figura 76 mostra a montagem do equipamento.

Figura 76 - Montagem para determinação de birrefringência induzida
Fonte: Santos (2000) Adaptado

A partir do sinal fotodetector I , da espessura da amostra, d , e da intensidade da luz que incide diretamente na amostra I_0 e do comprimento de onda λ , calcula-se a magnitude da birrefringência produzida, usando $(T = I/I_0)$ e a equação.

$$\Delta n = (\lambda / \pi d) \sin^{-1} \sqrt{T}$$

Para este cálculo a espessura do filme de aproximadamente 170 nm foi obtida através de medidas de perfil de superfície usando o perfilômetro Dektak 150, de aproximadamente 170 nm.

A dinâmica da birrefringência fotoinduzida compreende dois processos: o processo inicial rápido atribuído ao alinhamento dos cromóforos e o segundo processo, mais lento, atribuído à orientação da cadeia polimérica com o grupo azo. Após o laser de escrita ser desligado, parte da birrefringência é perdida devido à relaxação térmica da orientação induzida, processo que também consiste de uma etapa rápida e outra mais lenta (HO; NATANSOHN; ROCHON, 1995; JIN et al., 2003; MENG et al., 1996). Nestes experimentos o laser de escrita foi desligado após 110 s.

Nos filmes LB da mistura HPDR1-MA/HPDod-MA com proporções diferentes do azopolímero, 60% e 50% de HPDR1-MA, a birrefringência fotoinduzida foi estudada variando-se a potência do laser de escrita de 0.4 a 3.5 mW. Os resultados da Figura 77 mostram praticamente o mesmo comportamento para os filmes. Houve pequeno aumento de 0.1 na birrefringência para a maior proporção de azocromóforos na mistura, independentemente da potência de laser. A potência de laser de 0.4 mW foi suficiente para induzir a birrefringência com valores de $\Delta n = 0.038$ e 0.047 para as misturas com 50 e 60% HPDR1-MA, respectivamente. A saturação foi atingida com potência de laser de 1.4 mW.

Figura 77 - Curvas de birrefringência fotoinduzida para filmes LB da mistura HPDR1-MA/HPDod-MA com 60 e 50% de HPDR1-MA em diferentes potências de laser

Uma característica desejável para sistema de armazenamento óptico é o menor tempo de escrita e leitura. O tempo para atingir 50% do máximo da birrefringência ($T_{50\%}$) diminui quando se aumenta a potência de laser de 0.4 a 1.4 mW. Para potência de laser igual ou superior a 1.4 mW, processos rápidos de escrita foram observados para as duas misturas. Este processo rápido, de apenas 3s para atingir a birrefringência máxima, se deve à presença do polímero metacrílico na mistura com o HPDR1-MA, facilitando a isomerização *trans-cis*, devido a sua baixa T_g , -65°C (ROGER; MANDELKERN, 1957)

As duas misturas mostram taxa de relaxação semelhante. A primeira etapa ocorre em 3s e a segunda etapa, mais lenta, associada com a mobilidade e relaxação da cadeia polimérica ocorre em 55s. O processo rápido e lento e taxas semelhantes para as duas misturas foram observados para todas as potências de laser testadas. Além de facilitar a isomerização, como mencionado acima, o polímero HPD_{od}-MA é responsável pelo processo rápido do decaimento da orientação dos dipolos. A relaxação lenta, por sua vez, depende das restrições de mobilidade do cromóforo, pois os azocromóforos são ligados como grupo lateral à cadeia polimérica. Além disso, pode contribuir o pequeno volume livre num filme altamente organizado, como no caso de filmes LB (HARO et al., 2007; TACHIBANA et al., 1996).

A birrefringência residual (BR) é uma importante característica para armazenamento óptico. As medidas nos filmes LB das duas misturas mostraram que um número significativo de moléculas preservou a orientação dos dipolos, resultando em taxas residuais de 48 a 58% após 100 segundos do desligamento do laser de escrita. Em relação à porcentagem do azopolímero na mistura e da potência de laser, os cálculos mostram taxas de birrefringência bastante similares para as duas misturas e um decréscimo de aproximadamente 10% para o aumento de 5x na potência do laser, como mostrado na Figura 78.

Figura 78 - Dependência da taxa de birrefringência residual com a potência do laser para os filmes LB com 101 camadas da mistura com 60 e 50% HPDR1-MA

No estudo do armazenamento óptico dos filmes *spin-coated* da mistura 50%HPDR1-MA/HPD_{od}-MA, observa-se que, para potências iguais ou maiores que

1.4 mW, o processo de escrita ocorre rapidamente atingindo o valor máximo do sinal transmitido. Após 100s do desligamento do laser de excitação são mantidos aproximadamente 50% do valor do sinal. Apesar de verificar a possibilidade de armazenamento óptico desta mistura em filmes *spin-coated*, o estudo da indução da birrefringência em função da potência apontou a não reprodutibilidade dos resultados. A Figura 79 apresenta uma série de curvas de birrefringência induzidas para seis valores de potência. Observam-se curvas distintas para o mesmo valor de potência, e o sinal transmitido não aumentou até saturação com a potência do laser, como esperado (vide Figura 80). A não reprodutibilidade pode ter sido causada pela rugosidade e presença de aglomerados nos filmes, como verificado por microscopia óptica (discutido na seção 4.2.12).

Figura 79 - Curvas de birrefringência fotoinduzida para o filme spin-coated da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA em diferentes potências de laser

Figura 80 - Sinais de birrefringência máxima induzida em diferentes potências para o filme *spin-coated* da mistura 50%HPDR1-MA/HPDod-MA

5.3 Conclusão

Entre as três misturas estudadas, a mistura com o polímero metacrílico HPDod-MA apresentou deposição uniforme em alto números de camadas, 101 camadas, tornando possível o estudo da birrefringência fotoinduzida. Os filmes LB de 101 camadas da mistura HPDR1-MA/HPDod-MA apresentaram birrefringência residual que permite aplicação em armazenamento óptico. A comparação das misturas e das diferentes potências de laser indicou que a mistura com 50% do azopolímero é suficiente para otimizar a birrefringência fotoinduzida com processo de escrita na potência de laser de 1.4 mW. As características de birrefringência fotoinduzida desses filmes são semelhantes às daquelas de outros sistemas contendo azo em homopolímeros (DUDA et al., 1988; HO et al., 1996; MENG et al., 1996) e copolímeros (CARVALHO et al., 2006; JIN et al., 2007; PAVINATTO et al., 2009; TAKASE; NATANSOHN; ROCHON, 2001) com a vantagem de tempo de escrita menor. Além disto, o uso de mistura em massa de HPDR1-MA e HPDod-MA é um procedimento simples que diminui a quantidade de azopolímero no sistema e garante a formação de filme LB com boa qualidade.

Para o filme *spin-coated* da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA foi observado baixo tempo de escrita e possibilidade de birrefringência residual. No entanto, a falta de uniformidade dos filmes *spin-coated*, impediu estudos comparativos com os filmes LB.

Capítulo 6 - Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

A pesquisa desenvolvida neste projeto contribuiu para o avanço das condições experimentais na síntese de azopolímero através da polimerização radicalar por transferência de átomo indicando que polímeros com maiores massas molares e baixa polidispersividade são obtidos com temperaturas relativamente baixas (45°C) e maiores tempos de reação (72h). Os polímeros HPDod-MA, HPHex-MA, HP3-DodT e HPHex-T foram obtidos com sucesso a partir de seus monômeros comerciais. As técnicas utilizadas para a caracterização químico-estrutural comprovaram a obtenção das estruturas desejadas. Grande parte dos esforços foi dedicada à preparação e caracterização dos polímeros.

A segunda etapa deste trabalho teve como objetivo investigar a influência dos polímeros metacrílicos e poli(3-alciltiofenos) misturados ao azopolímero, quanto à miscibilidade, formação de filmes e propriedades de birrefringência fotoinduzida. As caracterizações das misturas em filmes de Langmuir revelam interações entre os polímeros para as misturas em algumas proporções. Contribuições dos polímeros metacrílicos para a uniformidade no espalhamento do azopolímero na superfície foram confirmadas por microscopia no ângulo de Brewster. Pela técnica de PM-IRRAS, comprovamos que o comprimento da cadeia lateral do polímero afeta a organização molecular na interface ar-água. Quanto aos filmes sólidos, spin-coated e Langmuir-Blodgett, a diluição dos cromóforos em um segundo polímero, permitiu a fabricação de filmes homogêneos com menor agregação de cromóforos e superfície hidrofóbica. A comparação entre as misturas para os filmes LB sugere que o polímero metacrílico com maior comprimento de cadeia lateral apresenta melhor qualidade de filme, quando é requisitado um número alto de camadas. Experimentos em filmes de Langmuir usando o HPDec-MA e HP3-HexT misturados ao HPDR1-MA deverão ser realizados para avaliar a possibilidade de transferência em substratos sólidos e traçar comparações em relação às misturas e outras misturas. Esta análise não pôde ser contemplada neste trabalho devido à exigência de uma extensa investigação na otimização da estabilidade dos filmes de Langmuir e da transferência para o substrato sólido, para os polímeros puros e para a mistura com o poli(3-dodeciltiofeno).

No que concerne à birrefringência fotoinduzida, filmes LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA, com 101 camadas mostram-se promissores para aplicação em memórias ópticas. As características de birrefringência fotoinduzida desses filmes foram semelhantes a outros sistemas (homopolímeros e copolímeros) apresentando a vantagem de reduzir o tempo de resposta e, em termos de preparação de material, as vantagens de procedimentos simples e uso de quantidades reduzidas de cromóforos. Evidenciada a capacidade de armazenamento em filme LB da mistura do HPDR1-MA/HPDod-MA novos experimentos podem ser feitos substituindo o laser Nd:Yag ($\lambda = 532\text{nm}$) pelo laser de Argônio (azul) que emite no comprimento de onda de 488 nm, mais próximo do λ_{max} do azopolímero HPDR1-MA. Novas estratégias devem ser avaliadas para a mistura HPDR1-MA/HPHex-MA e HPDR1-MA/HP3-DodT na obtenção de filmes LB uniformes, com espessura que permitam o estudo das propriedades de fotoisomerização induzida. Além disso, filmes LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA espessos, contendo aproximadamente duas centenas de camadas, devem ser fabricados para a inscrição de grades de relevo.

Do ponto de vista de processamento a preparação de mistura apresenta muitos benefícios, entretanto o efeito das interações entre os polímeros pode causar mudanças em suas propriedades, resultando em um material que não apresenta as características desejadas. Para aprimorar a fabricação de filmes nanoestruturados que otimizem as propriedades de fotoisomerização, propomos como trabalho futuro, a copolimerização do HPDR1-MA, obtido por ATRP com o monômero metacrílico, o Dod-MA, para fabricação de filmes LB, que devem ter as propriedades de armazenamento óptico e formação de grades de relevo investigadas.

Referências

ALAM, M. et al. (2006). Photoisomerization behavior and photoinduced surface relief gratings on azopolymer film by a monochromatic light irradiation. **Optical Materials**, v. 29, n. 4, p. 365-370.

ANDERSSON, M. et al. (1994). Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl_3 . **Macromolecules**, v. 27, n. 22, p. 6503-6506.

ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE (2009) Disponível em: <<http://sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.html>>. Acesso em: 13 abril 2009.

BASKAR, G. K; CHANDRASEKAR, K.; REDDY, B. R. (2004). Associated structures of aqueous solution of comblike polymers from 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, dodecylmethacrylate and poly(ethyleneglycol) acrylate macromonomer. **Polymer**, v. 45, n.19, p. 6507-6517.

BEINER, M. (2001). Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: Crossover region and nanophase separation. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 12, p. 869-895.

BERLIN, A.; VERCELLI, B.; ZOTTI, G. (2008). Polythiophene- and polypyrrole-based mono- and multilayers. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 3, p. 493-530.

BERRY, D. J. et al. (2001). Catalysis by 4-dialkylaminopyridines. **Arkivoc**, v. 2, p. 944-964.

BLODGETT, K. B. (1935). Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, n. 1, p. 1007-1022.

BODEN, E. P.; KECK, G. E. (1985). Proton-transfer steps in steglich esterification - a very practical new method for macrolactonization. **Journal of Organic Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 2394-2395.

BONAGAMBA T.J. et al (2001). Slow ester side-group flips in glassy poly(alkyl methacrylate)s characterized by centerband-only detection of exchange nuclear magnetic resonance. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 20, p 2444-2453.

BONARDI, C. (1995). **Potenciais de superfícies de filmes de langmuir e langmuir Blodgett**. 75p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.

BUFFETEAU, T.; DESBAT, B.; TURLET, J. (1991). Polarization modulation ft-ir spectroscopy of surfaces and ultra-thin films - experimental procedure and quantitative-analysis. **Applied Spectroscopy**, v. 45, n. 3, p. 380-389.

CANTIN, S. et al. (2007). Spontaneous polymerization at the air-water interface: a brewster angle microscopy study. **Langmuir**, v.23, n. 24, p.12243-12248.

CAROTHERS, W. H. (1931). Polymerization. **Chemical Reviews**, v. 8, n.3, p. 353-426.

CARVALHO, L. L. et al. (2006). Molecular weight effect on the photoinduced birefringence and surface relief gratings formation of a methacrylate azopolymer. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 10, p. 2589-2595.

CHI, L. F. et al. (1993). Domain-structures in Langmuir-blodgett-films investigated by atomic force microscopy. **Science**, v. 259, n. 5092 p. 213-216.

CLARKE, M. et al. (2006). Molecular level structures of poly(n-alkylmethacrylate)s with different side chain lengths at the polymer/air and polymer/water interfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 21, p. 880 -8806.

CONROY, M. et al. (1994). 2nd-harmonic generation from thick all-polymeric langmuir-blodgett-films prepared using polyurethanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 1-4.

CRUSATS, J. et al. (2004). Influence of temperature and composition on the mesoscopic textures of azobenzene. **Langmuir**, v.20, n. 20, p. 8668-8674.

DELAIRE, J.; NAKATANI, K. (2000). Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. **Chemical Reviews**, v.100, n. 5, p.1817-1845.

DHANABALAN, A. et al. (1997). A Study of langmuir and Langmuir-Blodgett films of polyaniline. **Langmuir**, v.13, n. 16, p. 4395-4400.

_____. (1999a). Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse red-19 isophorone polyurethane and cadmium stearate. **Langmuir**, v. 15, n. 13, p. 4560-4564.

_____. (1999b). Storage studies of Langmuir-Blodgett (LB) films of methacrylate copolymers derivatized with disperse red-13. **Macromolecules**, v. 32, n. 16, p. 5277-5284.

DICKO, A.; BOURQUE, H.; PEZOLET, M. (1998). Study by infrared spectroscopy of the conformation of dipalmitoylphosphatidylglycerol monolayers at the air-water interface and transferred on solid substrates. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 96, n. 1-2, p. 125-139.

DUDA, G. et al. (1988). Preparation and characterization of monolayers and multilayers of preformed polymers. **Thin Solid Films**, v.159, p. 221-230, 1988.

FERNANDEZ, R. et al. (2009a). Bonding and molecular environment effects on photoorientation in epoxy-based polymers having azobenzene units. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 3, p. 788-794.

_____. (2009b). Influence of chromophore concentration and network structure on the photo-orientation properties of crosslinked epoxy-based azopolymers. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 47, n. 10, p. 1004-1014.

FERREIRA, M. et al. (2005). Characterization techniques to investigate molecular-level interactions in Langmuir and Langmuir-Blodgett. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 502-510.

FIORINI, C. et al. (2000). Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation. **Synthetic Metals**, v. 115, n. 1-3, p. 121-125.

GARTON, A. (1992). **Infrared spectroscopy of polymer blends composites and surfaces**. New York: Hanser.

GARWE, F. et al. (1996). Influence of cooperative alpha dynamics on local beta relaxation during the development of the dynamic glass transition in poly(n-alkyl methacrylate)s. **Macromolecules**, v. 29, n. 1, p. 247-253.

GEUE, T.; ZIEGLER, A.; STUMPE, J. (1997). Light-induced orientation phenomena in langmuir-blodgett multilayers. **Macromolecules**, v. 30, n. 19, p. 5729-5738.

GIMENO, S. et al. (2009). Photoinduced optical anisotropy in azobenzene methacrylate block copolymers: Influence of molecular weight and irradiation conditions. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 1, p. 262-271.

HARO, M. et al. (2007). Isomerization behavior of an azopolymer in terms of the langmuir-blodgett film thickness and the transference surface pressure. **Macromolecules**, v. 40, n. 6, p. 2058-2069.

HE, J. et al. (2007). The Effects of different side groups on the properties of polythiophene. **Journal of Macromolecular Science Part A- Pure and Applied Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 989-993.

HEMPEL, E. et al. (2006). On The Crystallization behavior of frustrated alkyl groups in poly(n-octadecylmethacrylate). **Journal of Non Crystalline Solids**, v.352, n. 42-49, p. 5013-5020.

HEROLD, F.; WOLF, B. (1986). Poly(n-alkylmethacrylate)s - characterization, good and poor solvents, densities and intrinsic viscosities. **Materials Chemistry and Physics**, v. 14, n. 4, p. 311-338, 1986.

HO, M. et al. (1996). Synthesis and optical properties of poly{(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-carbazoyol]]diazene}. **Macromolecules**, v. 29, n. 3, p. 4613-4618, 1996.

HO, M.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. (1995). Azo polymers for reversible optical storage .7. The effect of the size of the photochromic groups. **Macromolecules**, v. 28, n. 18, p. 6124-6127.

HOLLAND, B.; HAY, J. (2001). The Kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 42, n. 11, p. 4825-4835.

IFTIME, G. et al. (2000). Photoinduced birefringence in copolymers containing Disperse Red 1 and styrene. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 78, n. 4, p. 409-414.

JARVINEN, H. et al. (1993). Synthesis of new processable 3-substituted polythiophenes. **Synthetic Metals**, v. 55, n. 2-3, p. 1260-1265.

JIN, M. et al. (2003). Synthesis and photo-induced birefringence of pyrazoline substituted azo-dyes in PMMA films. **Optical Materials**, v. 24, n. 3, p. 445-452.

_____. (2007). Preparation of side-on bisazobenzene-containing homopolymers and block copolymers via ATRP and studies on their photoisomerization and photoalignment behaviors. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 45, n. 15, p. 3460-3472.

KECK, G. E.; BODEN, E. P.; MABURY, S. A. (1985). A Useful wittig reagent for the stereoselective synthesis of trans alpha,beta-unsaturated thiol esters. **Journal of Organic Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 709-710.

KECK II - KECK INTERDISCIPLINARY SURFACE SCIENCE CENTER (2010). Disponível em: <<http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/Instruments/FT-IR/keck-ii%20pages3.html>>. Acesso em 05 jan.2010.

KILIAN, L. (2004) **Synthesis and characterization of responsive poly(Alkyl Methacrylate) topologies**. Dissertation (Doctor) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute; State University, Virginia, 2004.

KIM, D. Y. et al. (1995). Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films. **Macromolecules**, v. 28, n. 26, p. 8835-8839.

KLINE, R. J.; MCGEHEE, M. D. (2006). Morphology and charge transport in conjugated polymer. **Polymer Reviews**, v. 46, n. 1, p. 27-45.

KUMAR, G.S. (1992). **Azo functional polymers: functional group approach in macromolecular design**. Pennsylvania: Technomic.

KUMAR, G. S.; NECKERS, D. C. (1989). Photochemistry of azobenzene-containing polymers. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 8, p. 1915-1925.

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. (1997). **Fundamentals of polymer engineering**. 2nd ed. New York: Plenum Press.

LANGMUIR, I. (1917) The Condensation and evaporation of gas molecule. **Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America**, v. 3, n. 3, p. 141-147.

LECLERC, M. (1999). Optical and electrochemical transducers based on functionalized conjugated polymers. **Advanced Materials**, v. 11, n. 18, p. 1491-1496.

LUTZ, J. F.; BORNER, H. G.; WEICHENHAN, K. (2005). Combining atom transfer radical polymerization and click chemistry: A versatile method for the preparation of end-functional polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 7, p. 514-518.

MATYJASZEWSKI, K.; XIA, J. H. (2001). Atom transfer radical polymerization. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 9, p. 2921-2990.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. (2002). **Handbook radical polymerization**. Canada: Wiley Interscience.

MCCULLOUGH, R. D. (1998). The Chemistry of conducting polythiophenes. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 93-97.

MEASUREMENTS OF CONTACT ANGLE (2009) Disponível em: < <http://facekyowa.com/en/learning/learning1.html>>. Acesso em 25 maio 2009.

MENG, X. et al. (1996). Azo polymers for reversible optical storage. Cooperative motion of polar side groups in amorphous polymers. **Macromolecules**, v. 29, n. 3, p. 946-952.

MOAD, G.; SOLOMON. H. (2006). **The Chemistry of radical polymerization**. London: Elsevier.

MUMBY, S. et al. (1986). Orientation of poly(octadecyl methacrylate) and poly(octadecyl acrylate) in langmuir-blodgett monolayers investigated by polarized infrared-spectroscopy. **Macromolecules**, v. 19, n. 4, p. 1054-1059.

NALWA, H.S. (2001). **Advanced functional molecules and polymers**. New York: Taylor and Francis. v.3.

NANOTECHNOLOGY (2008). Disponível em: <<http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1983>>. Acesso em 24 ago.2008.

NATANSOHN, A.; ROCHON, P. (2001). 2000 Macromolecular science and engineering award lecture - the versatility of azobenzene polymers. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 79, n. 7, p. 1093-1100.

_____. (2002). Photoinduced motions in azo-containing polymers. **Chemical Reviews**, v. 102, n.11, p. 4139-4175.

NATANSOHN, A. et al. (1995). Azo polymers for reversible optical storage .6. Poly 4-2-(methacryloyloxy)ethyl azobenzene. **Macromolecules**, v. 28, n. 12, p. 4179-4183.

NEISES, B.; STEGLICH, W. (1978) Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. **Angewandte Chemie International Edition**, v.17, p., 522-524.

NIEMI, V. et al. (1992). Polymerization of 3-Alkylthiophenes with FeCl₃. **Polymer**, v. 33, n.7, p. 1559-1562.

ODION, G. (2004). **Principles of polymerization**. 4thed. New York: Wiley Interscience.

OLIVEIRA, O.; BONARDI, C. (1997). The Surface potential of Langmuir monolayers revisited. **Langmuir**, v. 13, n. 22, p. 5920-5924.

PATTEN, T.E.; MATYJASZEWSKI, K. (1998). Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. **Advanced Materials**, v. 10, n. 12, p. 901-906.

PATTERNO, L.G; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR., O. N. (2001). Ultrathin polymer films produced by the self-assembly technique: preparation, properties and applications. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 228-235.

PAVINATTO, F. J. et al. (2009). Synthesis of azopolymers with controlled structure and photoinduced birefringence in their LB films. **Polymer**, v. 50, n. 2, p. 491-498.

PEI, J. et al. (2009). A Novel series of efficient thiophene-based light-emitting conjugated polymers and application in polymer light-emitting diodes. **Macromolecules**, v. 25, n.17, p. 4297-4301.

PETTY, M. C. (1996). **Langmuir Blodgett films**. New York: Cambridge University Press.

PM-IRRAS (FTIR)/KSV NIMA (2010). Disponível em: < <http://www.ksvnima.com/pm-irras-infrared>>. Acesso em 10 mar.2010.

PRICE, D. M.; HOURSTON, D. J. (2000). **Thermogravimetry of polymers**: encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley.

QIAO, X. et al. (2009). Poly(3-dodecylthiophenes) polymerized with different amounts of catalyst. **Synthetic Metals**, v. 114, n.3, p. 261-265.

REDDINGER, J. L.; REYNOLDS, J. R. (1999). Molecular engineering of pi-conjugated polymers. **Radical Polymerization Polyelectrolyte**, v. 145, p. 57-122.

ROGERS, S.; MANDELKERN, L. (1957). Glass Transitions of the Poly-(n-Alkyl Methacrylates), *Journal Physical Chemistry*, v.61, n. 7, p.985-991.

RONCALI, J. (1992). Conjugated poly(thiophenes) - synthesis, functionalization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 4, p. 711-738.

SANTOS Jr., D.S. (2000) **Filmes de Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

SCHOPF, G.; KOSSMEHL, G. (1997). Polythiophenes - electrically conductive polymers - introduction. **Advances in Polymer Science**, v. 129, p. 3-145.

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E. (1984). **Structure-property relationships in polymers**. New York: Plenum. v.1.

SHIN, H. S. et al. (2002). Glass transition temperature and conformational changes of poly(methyl methacrylate) thin films determined by a two-dimensional map representation of temperature-dependent reflection-absorption FTIR spectra. **Langmuir**, v. 18, n. 15, p. 5953-5958.

SILVERTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. (1993) *Identificação de Espectroscopia de Compostos Orgânicos*. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro,

SIMONE, D. L.; SWAGER, T. M. (2000). Synthesis and electrochemical study of localized and deslocalized donor-acceptor architectures. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 219, p. U404-U404.

SINGHAL, R. et al. (2004). Poly-3-hexyl thiophene Langmuir-Blodgett films for application to glucose biosensor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 85, n. 3, p. 277-282.

SIR DAVID BREWSTER - MICROSCOPY: KALEIDOSCOPE, STEREOSCOPE, POLARIZED LIGHT (2008). Disponível em:
<<http://labmed.ascpjournals.org/content/40/9/563.full>>. Acesso em 20 ago.2008.

SOMANATHAN, N.; RADHAKRISHNAN, S. (2005). Optical properties of functionalized polythiophenes. **International Journal of Modern Physics B**, v. 19, n. 32, p. 4645-4676, 2005.

STEGLICH, W.; HOFLE, G. (1969). N,N-dimethyl-4-pyridinamine, a very effective acylation catalyst. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 8, n. 12, p. 981-983.

STREET, G. B.; CLARKE, T. C. (1981). Conducting polymers - a review of recent work. **Journal of Research and Development**, v. 25, n. 1, p. 51-57.

SUN, L. et al. (2007). Monolayer behavior of a pyridyl head-group-containing amphiphile and its miscibility with poly (D, L-lactide-co-glycolide) on different pH subphase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 912-920.

TACHIBANA, H. et al. (1996). Structures and photoisomerization of the polyion complex langmuir-blodgett films of an amphiphile bearing two azobenzene units. **Thin Solid Films**, v. 284-285, n.73-75.

TAKA, T. et al. (1991a). Degradation studies of doped and dedoped poly(3-octyl thiophene). **Synthetic Metals**, v. 41, n. 1-2, p. 567-570.

_____. (1991b). Determination of impurity effects on solubility and processability of poly(3-octyl thiophene). **Synthetic Metals**, v. 41, n. 3, p. 899-902, 1991.

TAKASE, H.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. (2001). Effect of crosslinking on the photoinduced orientation of azo groups in thin polymer films. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 39, n.14, p.1686-1696.

TANG, Z. et al. (2007). Study of the non-covalent interactions in langmuir-blodgett films: an interplay between pi-pi and dipole-dipole interactions. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 1, p. 58-66.

TOZONI, J. R. et al.(2009) De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkyl methacrylate)s with varying sidegroup sizes. **European Polymer Journal**, v. 45, p.2467–2477.

UGLEA, C.V. (1998). **Oligomer technology and applications**. 2nded. New York: Marcel Dekker.

ULTRACKI, L. A. (1990). **Polymer alloys and blends**. Munich: Hanser.

VISWANATH, P.; SURESH, K. A. (2004). Photoinduced phase separation and miscibility in the condensed phase of a mixed Langmuir monolayer. **Langmuir**, v. 20, n.19, p. 8149-8154.

WANG, J.; MATYJASZEWSKI, K. (1995). Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 20, p. 5614-5615.

WANG, S. T.; SONG, Y. L.; JIANG, L. (2007). Photoresponsive surfaces with controllable wettability. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 8, n.1, p.18-29.

WIND, M. et al. (2003). Structural relaxation of polymers at the glass transition: Conformational memory in poly(n-alkylmethacrylates). **Physical Review Letters**, v. 91, n. 15, p. 247-253.

XIE, S.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. (1993). Recent developments in aromatic azo polymers research. **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 4, p. 403-411.

YAMAKI, S. et al. (2005). Morphological and structural characteristics of diazo dyes at the air-water interface: in situ Brewster angle microscopy and polarized UV/vis analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, n. 2, p. 464-471.

ZAGORSKA, M. et al. (1999). Polythiophenes functionalized with disperse red 1 chromophore. **Synthetic Metals**, v. 102, n. 1-3, p. 1141-1142.

ZEEB, S. et al. (1997). The influence of copolymerization and plasticization on the alpha beta splitting behaviour of the glass transition in poly(n-alkylmethacrylate)s. **Polymer**, v. 38, n. 16, p. 4011-4018.

ZHOU, Y. et al. (2006). Morphology and wettability tunable two-dimensional superstructure assembled by hydrogen bonds and hydrophobic interactions. **Chemistry of Materials**, v.18, n.13, p. 2974-2981.

Apêndice A - Estudo das Propriedades Crômicas dos Filmes *Spin-coating* e Langmuir-Blodgett do azopolímero e suas misturas

Os azopolímeros absorvem fortemente na região do visível, podendo apresentar a propriedade de cromismo, ou seja, mudança de coloração de forma reversível a partir de estímulo físico ou químico (BAMFIELD; HUTCHING, 2010; ZOLLINGER, 2003). Esta propriedade recebe nome específico de acordo com a origem do estímulo. Por exemplo, solvatocromismo é a alteração de cor provocada pela mudança de solvente, o termocromismo é resultante da mudança de temperatura numa pequena faixa. Materiais que apresentam solvatocromismo podem ser usados em dispositivos para detectar solventes com técnicas ópticas (BRADFORD et al., 2003). Em sensores, a análise das propriedades ópticas apresenta vantagens em comparação a outros métodos de monitoramento (eletroquímicos, térmicos, elétricos). Tais vantagens incluem baixo custo, processos rápidos e simples, e uso de instrumentos de pequeno porte e transportáveis. Há diversas aplicações para os materiais termocrômicos, desde brinquedos a dispositivos para a medicina e área de segurança (WHITE; LEBLANC, 1999). O termocromismo pode ser induzido de modo direto ou indireto. No termocromismo direto, a resposta termocrômica é provocada por influência da temperatura sobre o próprio composto. No termocromismo indireto, o fenômeno é causado por influência da temperatura no meio em que o composto está inserido.

Neste trabalho as propriedades de solvatocromismo e termocromismo foram estudadas para o azopolímero e para as misturas HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPHex-MA em proporção de 50% em massa em filmes *spin-coated* e LB. A possibilidade de aplicação filmes em sensores ópticos para detectar solventes foi investigada para compostos orgânicos voláteis, água e CO₂, com medidas realizadas num espectrofotômetro Hitachi U-2001 na faixa de 340 a 800 nm. Neste espectrofotômetro foi acoplado o sistema de passagem de gás, da Figura 81A, desenvolvido no próprio grupo de pesquisa pelo técnico Níbio José Mangerona.

Figura 81A - Sistema de fluxo de gás ou vapor, acoplado ao espectrofotômetro Uv-Vis

A geração de vapores e a exposição ao sensor são parâmetros que influenciam a resposta do material ao analito. Nos experimentos, o vapor é gerado e arrastado por fluxo N_2 (gás de arraste). Um fluxo N_2 é direcionado ao borbulhador contendo o analito na forma líquida, gerando o vapor, que é arrastado à câmara de ensaio contendo o filme polimérico. A resposta do sensor foi obtida em relação ao gás de arraste, gás de referência. Exemplos de gás de referência são o hélio, nitrogênio e ar da atmosfera ambiente. Escolheu-se o nitrogênio como gás de referência, por apresentar maior disponibilidade depois da atmosfera ambiente, sendo esta inviável por conter umidade ou contaminantes que dificultariam a análise dos dados.

Compostos orgânicos voláteis (VOCs “volatile organic compounds”) geralmente apresentam natureza tóxica e alta velocidade de evaporação. Presentes no ar em determinadas concentrações, estas substâncias podem ser perigosas, com efeitos irreversíveis se inalados ou em contato com a pele. Os compostos voláteis clorofórmio, diclorometano, metanol, n-hexano, THF e tolueno foram usados como analitos. Além dos VOCs foram analisados a água, citada como interferente em muitos procedimentos industriais, e CO_2 , poluente atmosférico. Para cada analito foram realizadas cinco medidas de UV-Vis no modo absorbância versus comprimento de onda ($A \times \lambda$), sendo cada medida tomada após 10 minutos de exposição. A exposição obedeceu a ordem: atmosfera ambiente, nitrogênio, analito, analito e nitrogênio. Durante toda a exposição o fluxo do gás/vapor foi monitorado mantendo-se constante em 90 NL/h. (NL é uma unidade de massa para gases igual a massa de 1 litro a temperatura de 1 atmosfera na temperatura padrão). Apesar do

controle de tempo de exposição e do fluxo de arraste, a quantidade de analito não foi estimada, fazendo destes experimentos basicamente qualitativos.

As propriedades sensoriais dos filmes poliméricos estão relacionadas às modificações causadas pela adsorção e/ou absorção das moléculas gasosas no filme. A adsorção do analito por interações fracas (interação de dipolo ou Van der Waals) e/ou a absorção pode alterar a absorção da luz pelo material, devido ao “inchamento” (*swelling*) do filme polimérico ou por afetar as interações do azopolímero. Deste modo, a resposta do sensor foi analisada pela variação da absorbância ou do deslocamento do comprimento de onda. A variação da absorbância foi calculada como a diferença percentual do aumento ou do decréscimo, no λ_{max} , da absorbância em relação ao gás de referência.

Para análise das respostas é importante comprovar que a modificação na absorção da luz seja realmente provocada pelo analito, não tendo qualquer efeito do gás de arraste. Neste intuito, o filme foi mantido sob fluxo de N_2 de 90NL/h por 2 horas e 30 minutos, sob a aquisição de medidas de absorbância (em comprimentos de onda específico, 475 nm) em função do tempo). Os filmes apresentaram variações na ordem de 0.002, o que está dentro do erro experimental do espectrofotômetro UV-Vis. A Figura 82A mostra o resultado para o filme spin-coated do HPDR1-MA.

Figura 82A - Absorbância em comprimento de onda específico em função do tempo, expondo o filme spin-coated do HPDR1-MA ao fluxo de N_2

Para o filme spin-coated do azopolímero HPDR1-MA, houve resposta apenas para a água e clorofórmio. O critério de haver ou não resposta baseou-se na

variação máxima da linha de base do equipamento: 0.002 unidades de absorbância e 1 nm no comprimento de onda; sendo que variações acima destes valores foram considerados como resposta. O espectro UV-vis após 10 minutos de exposição ao vapor de água apresentou decréscimo de 2,4% em relação à referência, como mostrado na Figura 83A. Para o clorofórmio, houve deslocamento para o azul de 10 nm, mostrado na Figura 84A.

Figura 83A - Espectroscopias Uv-Vis do filme *spin-coated* do HPDR1-MA para investigação de vapor de água

Figura 84A - Espectroscopias Uv-Vis do filme *spin-coated* do HPDR1-MA para investigação de clorofórmio

As variações na intensidade da absorbância, os deslocamentos e o sentido dos mesmos após a exposição aos analitos para os filmes *spin-coated* e LB das misturas

HPDR1-MA/HPDod-MA, HPDR1-MA/HPHex-MA, HPDR1-MA/HP-3DodT nas proporções de 50% são mostrados na Tabela 10A e Tabela 11A.

Tabela 10A – Valores de absorbância e deslocamentos de comprimento de onda, e o sentido dos mesmos após exposição dos filmes spin-coated misturados nas proporções de 50%

Analito	HPHex-MA/HPDR1-MA		HPDod-MA/HPDR1-MA		HPDod-T/HPDR1-MA	
	Abs %	λ (nm)	Abs %	λ (nm)	Abs %	λ (nm)
CO ₂	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----	-----
CHCl ₃	4.2 ↑	18 →	2.3 ↑	16 ←	2.3 ↑	10 ←
CH ₂ Cl ₂	2.1 ↑	14 →	2.1 ↑	9 ←	-----	7 ←
C ₆ H ₁₂	-----	-----	-----	8 ←	1.8 ↑	8 ←
CH ₃ OH	1.7 ↑	-----	7.6 ↑	3 ←	-----	-----
THF	1.7 ↑	-----	7.3 ↑	-----	1.8 ↑	9 ←
Tolueno	1.7 ↑	30 →	2.7 ↑	-----	1.8 ↑	12 ←

----- Não houve variação acima de 1%

Tabela 11A -Valores de absorbância e deslocamentos de comprimento de onda, e o sentido dos mesmos após exposição dos filmes LB misturados nas proporções de 50%

Analito	HPHex-MA/HPDR1-MA		HPDod-MA/HPDR1-MA		HPDod-T/HPDR1-MA	
	Abs %	λ (nm)	Abs %	λ (nm)	Abs %	λ (nm)
CO ₂	-----	-----	-----	-----	-----	-----
H ₂ O	-----	-----	2.1 ↓	-----	-----	-----
CHCl ₃	1.2	-----	6.4 ↑	-----	2.0 ↑	-----
CH ₂ Cl ₂	-----	-----	3.1 ↑	-----	2.8 ↑	-----
C ₆ H ₁₂	-----	-----	1.4 ↑	7 →	1.7 ↑	-----
CH ₃ OH	-----	-----	-----	-----	-----	-----
THF	1.9 ↑	-----	1.7 ↑	-----	2.1 ↑	-----
Tolueno	1.3 ↑	-----	-----	-----	-----	-----

----- Não houve variação acima de 1%

Como já mencionado, as propriedades sensoriais estão relacionadas ao processo de sorção do analito ao filme. O analito pode se fixar ao filme por adsorção

física (sem interações específicas) ou por quimiossorção (interações químicas específicas), podendo ser seguida pela absorção. Características estruturais do analito e do polímero, além da morfologia, porosidade e características superficiais do filme afetam esses processos.

De modo geral, os filmes misturados processados por *spin-coating* apresentam respostas para todos os compostos orgânicos voláteis, enquanto os filmes LB foram menos sensíveis. Como o sinal da resposta aumenta com a espessura do filme, estes dados podem estar relacionados à espessura do filme não tendo correlação a dificuldade de adsorção ou absorção do analito com a organização dos filmes LB. Expondo o filme spin-coated do azopolímero e os filmes spin-coated e LB da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA a CO_2 e a vapores de H_2O não observamos variações na absorbância, com exceção do filme LB misturado. Deste modo, acredita-se que as características desses analitos impedem as interações com o filme. Em última análise, há o efeito das características referente ao segundo polímero da mistura. O maior número de respostas ao analito foi obtido usando filmes da mistura 50% HPDR1-MA/HPDod-MA. O maior comprimento da cadeia lateral do HPDod-MA e a flexibilidade da cadeia principal podem ter influencia nestes resultados.

A reprodutibilidade do sistema foi estudada observando o retorno da curva da absorbância, após 10 ou 20 minutos de fluxo N_2 depois da exposição ao analito. Para os filmes spin-coated e LB misturados as modificações são reversíveis, com exceção ao vapor de água e metanol. A ausência de reprodutibilidade observada para filme spin-coated do azopolímero e também para os filmes LB e spin-coated misturados em relação ao metanol e ao vapor de água, sugere que a interação filme-analito provoque alterações irreversíveis ou de longa duração no filme.

Conclui-se que, embora os valores de variação de absorbância mencionados foram cuidadosamente avaliados acima do erro experimental, os filmes das misturas e do azopolímero não apresentam possibilidade de uso na produção de sensores para detecção de VOCs, por apresentarem baixa sensibilidade.

As propriedades termocrômicas foram estudadas em filmes spin-coated do HPDR1-MA e em filmes spin-coated e LB da mistura 50% HPDod-MA/HPDR1-MA. Espectros UV-Vis foram obtidos com o equipamento Ocean Optics 4000 com fibra óptica de 200 μm para iluminação e 50 μm para detecção, tendo como fonte da luz branca da LS1 da Ocean Optics, alinhado ao porta amostra, que era aquecido pelo banho termostático, Nesslab RTE 111. A montagem do sistema é apresentada na

Figura 85A. A temperatura da água e do filme foi monitorada independentemente usando contato com termômetro e termômetros de IR, respectivamente. Espectros Uv-Vis foram registrados entre 4 a 40°C para os filmes spin-coated e até 80°C para os filmes LB. Estas medidas foram realizadas pelo aluno de iniciação científica Eduardo G. Machado.

Figura 85A - Montagem do sistema para obtenção de espectroscopia UV-Vis em diferentes temperaturas

Os resultados dos filmes *spin-coated* do polímero e da mistura aparecem na Figura 86A e Figura 87A, respectivamente. O filme do azopolímero não apresenta variação significativa para a faixa de temperatura estudada. Os espectros dos filmes misturados são similares na faixa dos 10 a 20°C, com a diminuição da temperatura para 4°C ocorre decréscimo de 5.2% da intensidade da absorbância, e com o aumento da temperatura há aumento na intensidade de 4.3%. Estes espectros também apresentam variações na largura da curva. A presença do polímero metacrílico misturado ao azopolímero facilita a mobilidade dos cromóforos provocando alterações no espectro.

Figura 86A – Absorção na região do Uv-Vis do filme *spin-coated* do HPDR1-MA em diferentes temperaturas

Figura 87A - Absorção na região do Uv-Vis do filme *spin-coated* da mistura 50% HPDod-MA/HPDR1-MA em diferentes temperaturas

Filmes LB da mistura 50% HPDod-MA/HPDR1-MA apresentam espectros com deslocamento para menores comprimentos de onda conforme aumenta a temperatura; deslocamento de 1 nm ocorre para aumento de 10°C. Comparando os filmes LB com os *spin-coated*, nota-se que a pequena alteração no espectro dos filmes LB com o aumento da temperatura é devida ao impedimento à mobilidade dos cromóforos pelo empacotamento restrito imposto pela técnica LB.

Figura 88A - Absorção na região do UV-Vis do filme LB da mistura de 50% do HPDdod-MA/HPDR1-MA em diferentes temperaturas

Conclusões:

Em relação às propriedades sensoriais para vapores de água, compostos orgânicos voláteis e CO₂, houve variação da intensidade da absorbância ou deslocamento, principalmente para os filmes spin-coated misturados. Contudo, a pequena magnitude das respostas impossibilita a aplicação direta desses materiais em dispositivos de monitoramento óptico desses vapores. Filme spin-coated da mistura 50% HPDdod-MA/HPDR1-MA tiveram suas propriedades ópticas afetadas pela temperatura. Esta alteração espectral não ocorre para o filme spin-coated do azopolímero e para o filme LB da mistura, por causa da restrição à mobilidade do cromóforo.

Referências:

BAMFIELD, P.; HUTCHING, M. (2010). **Chromic phenomena** – technological applications of colour chemistry. Cambridge: RSC.

BRADFORD, A. et al. (2001). An Improved azo chromophore for optical NO₂ sensing. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 9, p. 1750-1754.

WHITE, M. A.; LEBLANC, M. (1999). Thermochromism in commercial products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 9, p. 1201-1205.

ZOLLINGER, H. (2003). **Color chemistry; syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. Switzerland: Wiley VCH.