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

THIAGO FRANCISCO COSTA CARPES BORGES

**Preparação de azopolímeros líquido-cristalinos para a
fabricação de filmes nanoestruturados.**

São Carlos
2008

THIAGO FRANCISCO COSTA CARPES BORGES

**Preparação de azopolímeros líquido-cristalinos para a
fabricação de filmes nanoestruturados.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

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

São Carlos

2008

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.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sobre a exclusiva responsabilidade do autor.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Borges, Thiago Francisco Costa Carpes

Preparação de azopolímeros líquido-cristalinos para a fabricação de filmes nanoestruturados/ Thiago Francisco Costa Carpes Borges; orientador Osvaldo Novais de Oliveira Junior.-- São Carlos, 2008.

100 p.

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

FOLHA DE APROVAÇÃO

Thiago Francisco Costa Carpes Borges

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 28/04/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Jonas Gruber

Instituição: IQ/USP

Assinatura

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que, de forma direta ou indireta, influenciaram na realização deste trabalho:

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr., pela confiança depositada no meu trabalho, e à Dra. Débora Terezia Balogh, pela paciência, amizade e também por ter me ajudado na minha formação como pesquisador;

Agradeço a Prof. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira, ao Bruno Silveira de Lima Honda, a Bárbara Bianca Gebelli, a Renata Naporano Bicev, ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça e ao Marcos Roberto Cardoso pelo auxílio na realização dos experimentos e discussão dos resultados.

Agradeço aos meus pais, Vicente de Paula Borges (*in memoriam*) e Regina Lúcia Costa Carpes Borges e ao meu irmão Thomaz Miguel Costa Carpes Borges por todo apoio durante toda a minha vida. Agradeço também ao apoio de todos os meus familiares espalhados pelo Brasil.

A todos os meus colegas, funcionário e professores do Grupo de Polímeros – IFSC pela amizade, apoio e vários favores já prestados;

A todos os meus colegas da graduação e do Rugby São Carlos pela amizade e pelos bons momentos passados juntos. Aos meus amigos de infância, que sempre estiveram do meu lado em todos os momentos;

Agradeço à Fapesp pelo suporte financeiro;

Finalmente, faço um agradecimento especial a Luciana Luzia de Carvalho, não apenas por todas as formas de amor e carinho demonstradas, mas principalmente por fazer parte de minha vida.

A birrefringência fotoinduzida e a formação de grades de relevo vêm sendo extensivamente investigadas em filmes de azopolímeros, obtidos por diversas técnicas de fabricação. Embora para azopolímeros amorfos já haja modelos bem estabelecidos tanto para explicar a dinâmica de fotoindução da birrefringência quanto para o transporte de massa que leva à formação de grades de relevo, o mesmo não ocorre para os azopolímeros líquido-cristalinos. Numa tentativa de contribuir para dirimir dúvidas da literatura, nesta dissertação foi sintetizado um azopolímero com diferentes massas molares, depois empregado em medidas de armazenamento óptico e fotoinscrição de grades de relevo. A síntese dos polímeros foi feita a partir do 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI) e de um azomonômero, sintetizado em três etapas: síntese do azocorante, incorporação do segmento flexível e funcionalização do monômero. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia infravermelha (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN). A massa molecular dos polímeros (M_n e M_w) foi determinada por cromatografia de exclusão de tamanho (HPSEC). Através de calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia óptica polarizada e difração de raios X foram comprovadas as propriedades líquido-cristalinas do azomonômero e dos polímeros. A transição da fase anisotrópica para a isotrópica ocorreu em aproximadamente 79°C no monômero e 84°C para os polímeros. Filmes de Langmuir estáveis foram obtidos para os polímeros na interface ar-água, propiciando a transferência para substratos sólidos na forma de filmes Langmuir-Blodgett (LB). Esses filmes foram usados para armazenamento óptico, sendo que a birrefringência fotoinduzida foi mais alta do que em filmes cast, provavelmente devido à melhor organização do filme LB. Grades de relevo foram inscritas nos dois tipos de filme usando um laser de baixa intensidade, ao contrário

do que encontra na literatura, em que grades só são formadas se lasers de altas intensidades são empregados. Embora a amplitude das grades seja pequena e o processo de fotoinscrição ainda precise ser otimizado, este resultado abre novas perspectivas de emprego de azopolímeros líquido-cristalinos.

Palavras-chave: Azopolímero, cristal líquido, filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett, armazenamento óptico.

Abstract

Photoinduced birefringence and surface-relief gratings (SRGs) have been extensively investigated in azopolymer films obtained with various film-fabrication methods. Even though well-established models exist for amorphous azopolymers which explain the dynamics of photoinduced birefringence and mass transport leading to SRGs, the same is not true for liquid-crystalline azopolymers. In an attempt to try and resolve controversies in the literature, in this work we synthesized an azopolymer with two different molar masses, which were then employed in optical storage and photoinscription of SRGs. The synthesis was performed with 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate (MDI) and an azomonomer obtained in a 3-step procedure: synthesis of the azodye, incorporation of the flexible segment and functionalization of the monomer. The materials were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR). The molar mass of the polymers was determined by high performance size exclusion chromatography (HPSEC). The liquid-crystalline properties of the azomonomer and azopolymers were confirmed via differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy and X-ray diffraction, with a isotropic-liquid crystal phase transition occurring at ca 79°C and 84°C for the monomer and polymers, respectively. Stable Langmuir films made with the azopolymers could be formed at the air-water interface, which were transferred onto solid substrates in the form of Langmuir-Blodgett (LB) films. These LB films could be used in optical storage experiments, with the photoinduced birefringence being higher than in cast films of the same azopolymers, probably due to the better organization of the nanostructured LB films. SRGs could be photoinscribed on both types of film with a low-intensity laser beam, in contrast to the reports in the literature, according to which SRGs can only be inscribed on liquid-crystalline

Abstract

azopolymer samples if high laser intensities are used. Though the SRG amplitude was small and the photoinscription process still needs to be optimized, this finding may open the way for a host of new applications of liquid-crystalline azopolymers.

Keyword: azopolymer, liquid crystal, Langmuir and Langmuir-Blodgett films, optical storage.

Neste trabalho, serão descritas as sínteses realizadas para obter azopolímeros com propriedades líquido-cristalinas bem como suas caracterizações. O principal objetivo foi ampliar a gama de propriedades, e conseqüentemente de possíveis aplicações futuras, do polímero em relação a outros materiais já sintetizados no Grupo de Polímeros. Os polímeros foram utilizados na confecção de filmes finos e ultrafinos (casting e Langmuir-Blodgett) e nos experimentos de armazenamento óptico e na formação de grades de relevo superficiais.

Esta dissertação foi dividida em cinco capítulos. No Capítulo 1 serão apresentados os principais conceitos relacionados com o trabalho: azocorantes e azopolímeros, cristais-líquidos e filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). No Capítulo 2 serão descritos os procedimentos experimentais adotados nas sínteses do azomonômero e dos azopolímeros, e as respectivas caracterizações. As propriedades líquido-cristalinas dos materiais também serão descritas nesse capítulo.

Os resultados concernentes aos filmes de Langmuir e LB serão apresentados no Capítulo 3. A capacidade de armazenamento óptico desses filmes, bem como em filmes preparados pela técnica casting, foram comprovadas por meio de medidas de birrefringência induzida e formação de grades de relevo superficiais. Estes resultados encontram-se no Capítulo 4. No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros. No final da dissertação, são apresentadas as Referências Bibliográficas e um Apêndice, em que são descritos equipamentos e condições experimentais não citadas na dissertação.

1. Introdução	11
1.1. Azocorantes e azopolímeros.....	11
1.1.1. Armazenamento óptico	15
1.2. Cristais líquidos.....	21
1.2.1. Propriedades dos cristais líquidos	24
1.2.2. Medidas de birrefringência por microscopia óptica polarizada.....	26
1.2.3. Azopolímeros líquido-cristalinos (LC)	28
1.3. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).....	31
2. Sínteses e caracterizações	36
2.1. Síntese do azocorante	36
2.2. Síntese do azomonômero	40
2.2.1. Incorporação do segmento flexível	41
2.2.2. Funcionalização do monômero.	44
2.3. Síntese do azopolímero.	48
2.4. Caracterizações das propriedades líquido-cristalinas.....	54
3. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	63
3.1. Filmes de Langmuir	63
3.2. Filmes de Langmuir-Blodgett	69
4. Armazenamento óptico	74
4.1. Birrefringência induzida	74
4.2. Grades de relevo superficial	80
5. Conclusões e perspectivas.....	90
Referências	94
Apêndice.....	99

1. INTRODUÇÃO

1.1. Azocorantes e azopolímeros

Os compostos azoaromáticos possuem uma ligação N=N entre dois anéis aromáticos, geralmente fenil ou naftil, ou mesmo anéis heterocíclicos¹. Em geral são agentes colorantes, muitas vezes denominados azocorantes. O primeiro azocorante sintetizado foi o diazoamino-benzeno ($C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5$) por P. Griess em 1858. Os corantes amarelo de anilina e marrom Bismarck (*bismarck brown*) foram os primeiros produzidos em escala industrial, por Ch. Mène (1861) e C. Martius (1863), respectivamente². A síntese desses compostos é comumente realizada por acoplamento de sal de diazônio³. Outros métodos para obter azocompostos são oxidação de grupos aminas através de agentes oxidantes (óxido de manganês, perborato de manganês, óxido de cobre ou perborato de sódio) e acoplamento de nitrobenzeno com aminas. Esses últimos são menos utilizados devido aos baixos rendimentos e pouca abrangência de produtos possíveis em comparação à síntese por sal diazônio³⁻⁵.

Duas transições eletrônicas podem ser observadas nos azocompostos. A transição $n-\pi^*$ corresponde à transição dos elétrons não ligantes do nitrogênio para orbitais π antiligantes, ao passo que a transição $\pi-\pi^*$ corresponde à transição dos elétrons das duplas ligações conjugadas para orbitais π antiligantes. A substituição do anel aromático com grupos doadores e/ou receptores de densidade eletrônica faz com que as bandas de absorção sejam deslocadas e até mesmo invertam suas posições relativas⁶⁻⁷. De acordo com o ordenamento energético de ambas as transições, é possível classificar os azocompostos em três classes:

i) *Azobenzenos*: caracterizados por banda $n-\pi^*$ de baixa intensidade na região de visível e por banda $\pi-\pi^*$, de alta intensidade no ultravioleta.

ii) *Aminoazobenzenos*: possuem substituintes amino nas posições *orto* ou *para* em relação ao grupo azo, e são caracterizados pela sobreposição das bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$.

iii) *Pseudoestilbenos*: possuem como substituintes grupos doadores e receptores de densidade eletrônica (*push-pull*) nas posições *orto* ou *para*. Nesses compostos, a posição relativa das bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ é invertida (como no estilbeno).

Os azocorantes possuem duas configurações distintas: *trans* e *cis* [1,8]. Essa isomerização foi observada por Hartley em 1937, expondo o azobenzeno à luz⁸, como ilustrado na Figura 1. A forma *trans* é a mais estável e, portanto, em temperatura e iluminação ambiente é a predominante. Porém, quando irradiado com luz com comprimento de onda próximo ao máximo de absorção da substância, o equilíbrio é deslocado favorecendo a conformação *cis*. A diferença de nível de energia entre os isômeros *cis* e *trans* depende da estrutura, sendo 56kJ/mol para o azobenzeno¹. Os isômeros possuem diferentes momentos de dipolo, absorção óptica com máximo em diferentes comprimentos de onda e ocupam volumes distintos. Essas diferenças estão exemplificadas na Tabela 1 para o azobenzeno.

Figura 1 – Isômeros trans e cis do azobenzeno.

Tabela 1 – Diferenças de propriedades para os isômeros do azobenzeno

	Trans	Cis
Momento de dipolo (D)	0,5	3,1
Comprimento de onda para a transição $n-\pi^*$ (nm)	450	430
Comprimento de onda para a transição $\pi-\pi^*$ (nm)	320	280
Distância entre o carbono 4 e 4' (nm)	1,00	0,56

Quando incorporadas à matriz polimérica por ligações covalentes, as moléculas azoaromáticas são denominadas azopolímeros. Estes podem ser classificados em azopolímeros de cadeia principal (*main-chain*) ou de cadeia lateral (*side-chain*), de acordo com a posição em que o grupo azo está ligado à cadeia^{1,9-}¹⁰. Exemplos das duas classes aparecem na Figura 2.

Figura 2 – Exemplos de azopolímeros de (a) cadeia principal e (b) cadeia lateral.

Em 1957, A. Teitel publicou pela primeira vez as mudanças físicas de um composto azo aromático, o Vermelho do Congo (*Congo Red*), quando incidido com luz polarizada¹¹. Desde então, na busca por materiais com melhores propriedades mecânicas e físico-químicas, tais compostos foram integrados a diversos polímeros, tanto física quanto quimicamente, oferecendo grande potencial em aplicações que requerem a transmissão e manipulação de informações, principalmente na área de telecomunicações, processamento de sinais óticos, computação e armazenamento de dados¹²⁻¹³. Exemplos dessas aplicações são materiais com propriedades ópticas não-lineares¹⁴, chaveamento óptico¹⁵, hologramas¹⁶, alinhamento de cristais líquidos¹⁷, birrefringência fotoinduzida^{1,3,10} e formação de grades de relevo superficial^{10,18}.

1.1.1. Armazenamento óptico

Ao se irradiar um filme de azopolímero com luz laser linearmente polarizada, os cromóforos, que antes se encontravam na forma *trans*, passarão para um estado excitado de maior energia, podendo se converter para o isômero *cis*. Ao relaxar novamente para a forma *trans*, os cromóforos podem adotar qualquer direção, inclusive uma direção perpendicular à orientação do laser polarizado. Nesta direção, os cromóforos não são mais fotoisomerizados¹, respeitando a relação de eficiência do processo, Equação 1³:

$$Eficiência \sim A \cdot \cos^2 \phi \quad (1)$$

em que A = intensidade da luz,

ϕ = ângulo entre a direção do momento dipolo do azocomposto e a orientação do laser.

Após diversos ciclos, existirá maior quantidade de cromóforos com seus momentos de dipolo perpendiculares à polarização do laser. Há então uma distribuição anisotrópica, como mostra a Figura 3. Nem todas as moléculas podem se orientar perpendicularmente devido a efeitos térmicos e difusivos. Após submeter o sistema à luz circularmente polarizada ou a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea do polímero, os cromóforos voltam a se orientar aleatoriamente, ou seja, distribuídos de uma forma isotrópica¹².

Figura 3 – Anisotropia óptica induzida por luz polarizada e apagamento de informações. As setas indicam a direção do momento de dipolo do grupo azo.

Quando uma luz polarizada é incidida em um filme anisotrópico formando, por exemplo, um ângulo de 45° em relação à direção de orientação das moléculas, seu componente perpendicular a essa orientação terá um índice de refração diferente do componente paralelo (Figura 4). Esse fenômeno é conhecido como birrefringência. Caso essa luz possua comprimento de onda absorvido pelo material, além da birrefringência ocorrerá dicroísmo (absorções diferentes para diferentes componentes da luz). O dicroísmo é sempre acompanhado da birrefringência, porém não o inverso (efeito Weigert). Essas propriedades dos azopolímeros foram descobertas por T. Todorov, L. Nikolova e N. Tomova em 1983 através de teste com poli(álcool-vinílico) dopado com os cromóforos vermelho de metila e laranja de metila¹.

Figura 4 – Birrefringência e Dicroísmo.

Sabe-se que a indução de birrefringência envolve dois processos: um inicial rápido e um final lento^{19,20}. O processo rápido é associado com a fotoisomerização e mobilidade dos grupos azo. A velocidade com que ele acontece está associada ao tamanho e ao volume livre ao redor dos cromóforos. O processo lento deve ser associado à interação entre os grupos azo e as cadeias poliméricas e a mobilidade das cadeias. Assim como na escrita, o processo de relaxação também compreende um processo rápido e outro lento. A birrefringência (Δn) do processo de escrita e de relaxação pode ser então descrita em função do tempo (t), como mostram as Equações 2 e 3:

$$\text{Escrita: } \Delta n = A.(1-e^{-k_a.t}) + B.(1-e^{-k_b.t}) \quad (2)$$

$$\text{Relaxação: } \Delta n = C.e^{-k_c.t} + D.e^{-k_d.t} + E \quad (3)$$

Os parâmetros A e C representam a contribuição do componente rápido da escrita e relaxação, com taxas k_a e k_c , respectivamente. Os parâmetros B e D representam o componente lento da escrita e relaxação, com taxas k_b e k_d , respectivamente. O parâmetro E aparece porque há uma birrefringência residual, conservada após a relaxação.

A birrefringência fotoinduzida dos azopolímeros pode ser usada em aplicações com manipulação de informações, como no armazenamento óptico. Por exemplo, as informações são gravadas em CDs e DVDs através de regiões “marcadas” e “não marcadas” ao longo de uma trilha. No caso do CD-ROM, essas regiões correspondem a regiões queimadas e não queimadas por um laser, respectivamente. Isto gera um sistema binário de informações que, por sua vez, é reconhecido por um computador como sendo uma música, texto, vídeo, etc.. No caso dos azopolímeros, o sistema binário é composto por regiões que possuem os dipolos dos cromóforos orientados e não orientados. A Figura 5 ilustra os dois exemplos.

Figura 5 – Método de armazenamento óptico de informações utilizadas em: (A) CD-ROMs, (B) Azopolímeros.

Outro método para armazenar dados em filmes de azopolímeros é pela formação de grades de relevo, em que filmes de azopolímeros são expostos a um padrão de interferência de laser (construtivas e destrutivas), ocorrendo uma migração molecular em larga escala. Atualmente, uma das hipóteses propostas para esse mecanismo de transporte de massa tem origem na fotoisomerização do

grupo azo, também conhecido como transporte de massa por efeito fotônico. Os dipolos moleculares interagem com o campo elétrico da luz, resultando em um movimento semelhante ao de uma minhoca (*worm-like*)³, movimentando as moléculas para as áreas em que o padrão de interferência seja destrutivo (áreas escuras), indicadas pelas setas azuis na Figura 6.

Figura 6 – Formação de uma grade de relevo induzida por luz.

Outros mecanismos também já foram sugeridos para explicar a formação das grades de relevo⁹:

i) *Ablação Térmica*: Nesse processo, as grades de relevo são escritas como o resultado da aplicação de vários pulsos intensos de laser. As grades não apresentam dependência significativa da polarização do laser. Além disso, as grades não podem ser apagadas opticamente.

ii) *Transporte de massa associado à fotodegradação*: Esse processo é observado principalmente em filmes automontados contendo azocorantes com baixa massa molar. Embora haja dependência da polarização do laser de escrita, ela não é tão intensa como no primeiro mecanismo descrito.

iii) *Transporte de massa em azopolímeros líquido-cristalinos*: A inscrição das grades de relevo ocorre quando há cooperação no comportamento dos grupos mesogênicos e efeitos térmicos. Essas grades de relevo mostram uma intensa dependência com a polarização do laser de escrita.

Alguns exemplos de grades de relevo podem ser observadas na Figura 7. Em uma delas foi possível escrever “QUEEN’S” utilizando um laser móvel^{16,21}.

Figura 7 – Diferentes grades de relevos^{16,21}.

A formação de uma grade de relevo pode ser comprovada por técnicas de microscopia, como a de força atômica (AFM). Em alguns casos, é possível comprovar sua formação a olho nu devido à difração da luz (rede de difração).

1.2. Cristais líquidos

Um composto que possui uma fase intermediária entre a fase líquida e a fase sólida é chamado de cristal líquido (Figura 8). Na fase de cristal líquido as moléculas estão livres para se mover como em um líquido, mas tendem a permanecer orientadas em uma direção preferencial, chamada de eixo diretor. Esta orientação não é perfeita como em um sólido, mas as moléculas do cristal líquido ficam mais tempo alinhadas na direção de orientação do que nas outras direções. Este alinhamento parcial das moléculas representa um grau de ordem que não está presente na fase líquida e, portanto faz parte de outro estado (ou fase) da matéria²².

Figura 8 - Representação esquemática das fases líquida, sólida (cristalina) e de cristal líquido, na qual os segmentos representam moléculas.

Embora a maioria dos materiais não possua a fase de cristal líquido, sua ocorrência não é rara. Os materiais que as possuem são, geralmente, de formato alongado, com partes com alguma rigidez na parte central e outras com alguma flexibilidade. As moléculas alongadas tendem a ter interações atrativas mais fortes quando alinhadas paralelamente umas às outras, estabilizando a fase alinhada.

Os cristais líquidos possuem três fases denominadas de acordo com a organização das moléculas. Na fase *nemática*, as moléculas possuem forças

intermoleculares que permitem que se alinhem paralelamente umas às outras. Quando o alinhamento entre as moléculas forma um pequeno ângulo e elas têm o eixo diretor rodando através da amostra formando um padrão helicoidal estas são chamadas de fase *colestérica* ou *quiral nemática*. Uma substância pode possuir fase nemática ou quiral nemática, mas não as duas. Há outra fase que pode ocorrer como única fase de cristal líquido de uma substância ou em uma temperatura abaixo da fase nemática (ou da colestérica). Esta fase é chamada de *esmética* (da palavra grega para sabão). Nesta fase, as moléculas tendem a se alinhar ao longo do eixo diretor e a se arranjar em planos. Existem vários tipos de fases esmélicas. No tipo A, o eixo diretor está perpendicular aos planos enquanto no C o eixo diretor faz um ângulo distinto de 90° com os planos. Os tipos são designados por letras e vão de A a K. A Figura 9 ilustra as diferentes fases para um cristal líquido.

Figura 9 – Representação das diferentes fases para cristal líquido: (a) nemática; (b) colestérica; (c) esmética²².

Embora muitos compostos exibam apenas uma fase de cristal líquido, não é incomum uma substância possuir várias. Um exemplo é o deciloxitiobenzoato-4-n-pentilbenzeno-4'-n'-fenil, que possui três fases variando-se a temperatura, como ilustrado na Figura 10²².

Figura 10 - Regiões de temperatura para as diferentes fases do deciloxitiobenzoato-4-n-pentilbenzeno-4'-n'-fenil.

Todos os tipos de cristais citados são formados por moléculas em formato de bastão ("rodlike") que é o tipo de moléculas mais comum. As moléculas em forma de disco também podem possuir a fase de cristal líquido e quando a possuem são chamadas de discóticas. Um exemplo de molécula que forma fase discótica é mostrado na Figura 11, juntamente com as regiões de temperatura para as diferentes fases. Os cristais líquidos discóticos também podem ser nemáticos, esméticos (ou colunares) e quirais nemáticos²².

Figura 11 – Regiões de temperatura para as diferentes fases de um cristal líquido discótico típico.

Os materiais poliméricos também podem possuir fases de cristal líquido. Neste caso, grupos mesogênicos rígidos são ligados à cadeia polimérica através de espaçadores flexíveis, permitindo a formação de domínios organizados. Os grupos mesogênicos podem estar ligados à cadeia principal ou lateralmente, como mostrado na Figura 12. A fase nemática, quiral nemática e esmética, também são observadas em produtos poliméricos^{1,22}.

Figura 12 – Representações de cristais líquidos poliméricos com os cromóforos ligados à cadeia (a) principal e (b) lateral.

1.2.1. Propriedades dos cristais líquidos

Na fase líquida (ou gasosa) o movimento desordenado das moléculas produz uma fase em que todas as direções do espaço são equivalentes, ou seja, qualquer propriedade medida ao longo de uma direção apresenta o mesmo valor em qualquer outra direção. Este tipo de propriedade é chamada de isotrópica. Na fase de cristal líquido as moléculas ficam alinhadas em determinada direção. Portanto as propriedades medidas na direção do eixo diretor terão valores

diferentes das medidas em outras direções. Nestes casos as propriedades serão anisotrópicas²².

A já citada birrefringência (ou dupla refração) permite a identificação de um cristal líquido por meio de microscopia óptica polarizada. Quando a luz incide sobre dois polarizadores cruzados em seqüência, não há transmissão. Isso não se altera se entre os 2 polarizadores for colocada uma amostra isotrópica, por exemplo um líquido isotrópico. Entretanto, a introdução de um composto na fase líquido-cristalina entre os polarizadores, em geral, faz com que o campo de visão apareça brilhante, como mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Imagens obtidas por microscopia de amostras de cristais líquidos entre dois polarizadores cruzados (a) nemáticos, (b) colestéricos e (c) esméuticos²².

Cristais líquidos discóticos e poliméricos também podem ser caracterizados por microscopia óptica polarizada²², como mostra a Figura 14.

Figura 14 – Imagens obtidas por microscopias de amostras de cristais líquidos entre dois polarizadores cruzados (a) discótico e (b) polimérico²².

Uma das características mais óbvias dos cristais líquidos é que estes se apresentam turvos quando em grandes quantidades, enquanto os líquidos isotrópicos são transparentes. Isto se deve ao fato de a luz (onda eletromagnética) interagir com a matéria quando se propaga. Uma vez que o eixo diretor de um cristal líquido responde a mudanças de qualquer tipo, sua orientação tende a flutuar ligeiramente devido ao movimento aleatório das moléculas. Isto faz com que a orientação flutue, espalhando a luz incidente no cristal líquido. Esta luz espalhada faz com que o cristal-líquido pareça turvo. Os líquidos isotrópicos não espalham luz devido à total falta de orientação das moléculas.

1.2.2. Medidas de birrefringência por microscopia óptica polarizada

A birrefringência de um material anisotrópico pode ser medida com um compensador de Berek, que consiste em um cristal birrefringente com espessura, índice de refração e direção do eixo óptico conhecido. A função do compensador é

determinar a birrefringência indireta, pela diferença de caminho óptico entre os raios ordinários e extraordinários, resultantes no feixe luminoso que atravessa o material. A Figura 15 ilustra o arranjo experimental para a medida de birrefringência.

Figura 15 – Arranjo experimental para medir a birrefringência de um material anisotrópico.

O compensador é posicionado sobre a amostra e abaixo do polarizador, formando um ângulo de 45° com a polarização da luz e paralelo ao eixo óptico da amostra. Desta forma, é introduzida uma diferença de caminho (δ_C) entre os raios ordinários e extraordinários. Inclinando-se o compensador, de modo que a diferença de caminho óptico total (δ_{Total}) resulte em uma interferência destrutiva ($\lambda/2$), obtém-se a diferença de caminho óptico da amostra ($\delta_{Amostra}$), como mostra a

Equação 4. Nesta condição, observa-se pelo microscópio um padrão de interferência na forma de bandas escuras, chamadas de franjas.

$$\delta_{\text{Total}} = \delta_{\text{C}} + \delta_{\text{Amostra}} = \lambda/2 \quad (4)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz incidente.

O compensador é calibrado para determinar, de forma direta, a diferença de caminho óptico da amostra, a partir do ângulo de inclinação do cristal que resulta em interferência destrutiva. Conhecendo-se essa diferença de caminho óptico e a espessura da amostra (e), determina-se a birrefringência relativa (Δn) pela Equação 5²³.

$$\Delta n = \delta_{\text{Amostra}} / e \quad (5)$$

em que a birrefringência relativa corresponde à diferença entre o índice de refração paralelo (n_e) e perpendicular (n_o) ao vetor diretor da amostra, ou seja, $\Delta n = n_e - n_o$. Os valores de δ_c correspondente a cada ângulo de inclinação do cristal são fornecidos pelo próprio fabricante do compensador.

1.2.3. Azopolímeros líquido-cristalinos (LC)

Existe na literatura uma vasta gama de trabalhos em que foram sintetizados azopolímeros LC, sendo eles de cadeia lateral²⁴, principal²⁵ e de cadeia lateral e principal²⁶. A Figura 16 ilustra alguns exemplos desses azopolímeros.

Figura 16 – Exemplos de azopolímeros líquido-cristalinos de: (a) cadeia lateral; (b) cadeia principal; (c) cadeia lateral e principal²⁴⁻²⁶.

Os azopolímeros com propriedades líquido-cristalinas, de forma semelhante aos azopolímeros em geral, são obtidos de duas maneiras. No procedimento mais comum, realiza-se primeiramente à síntese de um monômero azobenzênico com propriedades LC, e então se prepara um polímero por condensação ou adição. A outra maneira é através da funcionalização da cadeia polimérica^{1,22}. Neste caso, inicialmente é sintetizado um polímero e, em seguida, funcionaliza-se a cadeia polimérica com cromóforos azobenzênicos com propriedades LC. Um exemplo de azopolímeros preparados pelo método de funcionalização foi demonstrado por Schrader e outros^{1,27}. Para isso, inicialmente foi sintetizado um copolímero contendo grupos anidridos. Em seguida, o cromóforo contendo um grupo álcool foi ligado quimicamente à cadeia. O método de funcionalização de cadeia é menos utilizado por apresentar menor rendimento de incorporação de cromóforos.

Uma das grandes vantagens dos azopolímeros LC é sua aplicação na fabricação de “displays”²⁸ que, dependendo das propriedades mecânicas dos

polímeros, podem possibilitar a produção de “displays” flexíveis. Entretanto, com relação à capacidade de armazenamento óptico, estes materiais apresentam uma grande desvantagem. A velocidade com que as informações são gravadas é inferior a das mídias atualmente comercializadas^{3,6-7}. A utilização de azopolímeros líquido-cristalinos, devido à prévia orientação dos grupos mesogênicos, pode melhorar o desempenho da velocidade das gravações.

Outra vantagem dos materiais LC é o controle das propriedades físicas por meio do comprimento dos espaçadores flexíveis. Um exemplo desse comportamento foi demonstrado por Brecl e outros²⁹, em um estudo no qual foram sintetizados polímeros utilizando azomonômeros com diferentes tamanhos de segmentos “(CH₂)_n”. Pelo emprego de microscopia óptica polarizada e de calorimetria exploratória diferencial (DSC), eles observaram que o comprimento dos espaçadores é inversamente proporcional à temperatura da transição de fase “cristal líquido” para “sólida” (T_{cl-s}). A Figura 17 ilustra o azomonômero utilizado, bem como os gráficos do comprimento dos segmentos (CH₂)_n contra T_{cl-s} .

Figura 17 – (a) monômero utilizado pro Brecl e outros²⁹ para demonstrar o controle das propriedades físicas dos polímeros LC por meio do comprimento dos espaçadores flexíveis e (b) gráfico de (CH₂)_n contra T_{cl-s} .

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

O fenômeno de formação de filmes finos de óleo sobre a superfície da água é conhecido desde antes do nascimento de Cristo. Entretanto, foi Benjamin Franklin quem primeiro descreveu quantitativamente esses filmes em 1774, os quais tinham uma espessura calculada em 100 moléculas³⁰. Na década de 1890, Lord Rayleigh e colaboradores propuseram pela primeira vez que uma gota de óleo se espalharia sobre uma superfície de água até atingir a espessura de uma única molécula. Para isso, eles utilizaram um protótipo desenvolvido alguns anos antes por Agnes Pockels, no qual o filme era produzido em um recipiente com barreiras móveis. Finalmente, em 1917, Irving Langmuir publicou um trabalho em que foi introduzida uma balança para medir a formação de filmes monomoleculares, o que permitiu estimar o tamanho e a forma das moléculas e suas orientações na interface. Ele também foi contemplado com o prêmio Nobel de Química (1932) pelos avanços na área.

De forma geral, define-se um filme de Langmuir como uma monocamada de um material disposta na interface entre um líquido, conhecido como subfase (geralmente água ultrapura) e o ar. As moléculas ideais para um filme de Langmuir são anfifílicas, ou seja, moléculas compostas de uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. Quando uma solução dessas moléculas em um solvente, de preferência volátil e imiscível com a água, é espalhada sobre a superfície da subfase, o solvente evapora. As moléculas podem ser orientadas na interface líquido-ar, com o grupo hidrofílico imerso na água e o grupo hidrofóbico em direção ao ar, por um processo de compressão. Apesar de as moléculas anfifílicas serem

as ideais para a utilização desta técnica, moléculas não-anfifílicas, incluindo polímeros, também podem ser estudadas³¹⁻³².

Os filmes de Langmuir são produzidos em um equipamento conhecido como Cuba de Langmuir (Figura 17), que consiste em um recipiente confeccionado de material inerte (geralmente Teflon®) contendo uma subfase líquida. A cuba é equipada com barreiras móveis com controle de posição e velocidade, cuja função é reduzir o espaço disponível para as moléculas, levando-as à compressão e formação do filme monomolecular. A compressão pode ser simétrica (duas barreiras móveis) ou unilateral (uma barreira móvel). As cubas, em geral, possuem dois instrumentos de medida para caracterização dos filmes: um sensor para medir a pressão de superfície e outro para medir o potencial de superfície. Algumas cubas ainda são equipadas com dispositivo para imersão/emersão de substratos sólidos, permitindo a transferência da monocamada para o respectivo substrato³¹.

Figura 17 – Representação esquemática de uma cuba de Langmuir.

A pressão de superfície (π) é definida como a diferença da tensão superficial entre a subfase de água pura (γ_0) e uma subfase com água e o filme (γ), em outras palavras, $\pi = \gamma_0 - \gamma$. Para medir a pressão de superfície, normalmente se emprega o método de Wilhelmy, no qual o sensor que mede a pressão de superfície é um pequeno pedaço retangular de um material hidrofílico (papel de filtro, por exemplo) que intercepta a interface ar-água e é suspenso pelo braço de uma balança eletrônica. A balança mede a força necessária para manter o sensor estacionário sob as variações de tensão superficial³¹.

Durante a compressão do material, três fases distintas são observadas. A primeira, denominada fase gasosa, ocorre no início do processo, em que as moléculas estão dispersas e não interagem entre si (semelhante a um gás). Com a compressão, atinge-se a fase líquido-expandida, em que as moléculas estão mais próximas e começam a interagir. Continuando-se a compressão, atinge-se a fase líquido-condensada, na qual as moléculas são forçadas a formar um arranjo regular, ou seja, um filme condensado. Se o filme for comprimido além do ponto de máxima compactação as moléculas começam a se agrupar desordenadamente, o que é chamado de colapso do filme. A partir do gráfico de pressão de superfície contra área molecular média (chamadas isotermas, por serem sempre determinadas à temperatura constante) pode-se obter a área de máximo ordenamento das moléculas, bem como a pressão de colapso. A Figura 18 mostra a isoterma do ácido esteárico e as respectivas fases durante o processo de compressão das moléculas.

Figura 18 – Isoterma do ácido esteárico e ilustração das respectivas fases (a) gasosa, (b) líquido-expandida e (c) líquido-condensada, durante o processo de compressão. (●) = cabeça hidrofóbica e (|) = cauda hidrofílica.

O potencial de superfície tem sido interpretado utilizando-se um modelo teórico que engloba a 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 contribuição. Além disso, para filmes carregados existe uma dupla camada elétrica. No caso de moléculas simples, como ácidos graxos, os resultados do potencial de superfície podem ser analisados quantitativamente. Para moléculas mais complicadas, como polímeros, não é possível calcular o momento de dipolo da molécula, e os resultados de potencial de superfície servem apenas como um meio de comparação entre dois filmes e para determinar se ocorrem mudanças drásticas na conformação das moléculas do filme durante a compressão³¹⁻³².

A constituição da subfase, com uso de diferentes pH ou forças iônicas, pode alterar o empacotamento das moléculas e modificar as isotermas. Outro fator importante é a velocidade com que as moléculas são comprimidas, já que estas

necessitam de determinado tempo para se reorganizarem na superfície da água, para atingir um arranjo de mínima energia. Procedendo-se a ciclos de compressão, sem atingir o colapso do filme, e descompressão das moléculas, obtêm-se as chamadas curvas de histerese. A histerese aparece porque as interações entre as moléculas durante compressão do filme podem ser distintas daquelas durante a descompressão.

Em 1934, Katherine Blodgett, em colaboração com Irving Langmuir, realizou as primeiras transferências seqüenciais de monocamadas para um substrato sólido. Tais filmes foram denominados filmes Langmuir-Blodgett (LB). A fabricação dos filmes LB consiste na imersão e emersão de um substrato sólido no filme de Langmuir, perpendicularmente à superfície da água. A deposição do filme com o substrato paralelo à superfície da água também pode ser empregada, porém esse método possui a desvantagem de não permitir o controle de quanto material é depositado, ou seja, não é possível saber se toda a superfície do sólido está sendo recoberta igualmente. Neste caso, o filme é denominado de Langmuir-Schaeffer.

Os filmes LB são caracterizados por ter espessura ultrafina e controlada e também por ter uma orientação e empacotamento do material no filme muito característico (nanoestruturação). Filmes de Langmuir e LB de materiais poliméricos também são muito estudados, apesar de os polímeros não serem moléculas anfifílicas ideais. Tais filmes permitem o estudo, dentre outros fatores, do estado de agregação das moléculas e do efeito dessa agregação nas propriedades físicas, como ópticas e elétricas. Uma vantagem de utilizar filmes LB de azopolímeros para armazenarem dados é a sua capacidade de formar filmes nanoestruturados, possibilitando aumentar o número de informações armazenadas⁵.

2. SÍNTESES E CARACTERIZAÇÕES

2.1. Síntese do azocorante

O azocorante 4-hidroxi-2'-metoxi-4'-nitro-azobenzeno foi sintetizado através do método de acoplamento de sal de diazônio seguindo o procedimento original de Hu^{3,33}. A Figura 19 ilustra a rota de síntese usada.

Figura 19 – Síntese do azocorante.

Preparou-se uma solução contendo 6,10 g (36,6 mmol) de 2-metoxi-4-nitroanilina, previamente recristalizada em etanol, e 300 mL de ácido sulfúrico 9 M. A solução foi resfriada em banho de gelo a 5°C. Uma solução aquosa de nitrito de sódio, 3,00 g (43,5 mmol) em 100 mL de água, foi adicionada lentamente à mistura sob agitação magnética e mantendo a temperatura em 5°C. A mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos. Neste intervalo de tempo, 3,41 g (36,3 mmol) de fenol foram dissolvidos em uma solução contendo 1,45 g (3,63 mmol) de NaOH em 100 mL de água. Esta solução foi adicionada gota a gota à solução de 2-metoxi-4-nitrofenildiazônio mantendo a temperatura em 5°C e agitação constante. A solução final foi neutralizada com uma solução 1 M de NaOH. O precipitado foi filtrado sob vácuo e lavado várias vezes com água destilada. O corante foi purificado através de recristalização em etanol e caracterizado por espectroscopias de infravermelho

(FTIR), ultravioleta-visível (UV-Vis) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN).

Com o procedimento experimental acima, obteve-se um sólido vermelho cristalino com rendimento de 75%. O espectro de UV-Vis da Figura 20 apresenta banda de absorção máxima em 390 nm, proveniente das transições π - π^* e n - π sobrepostas. No espectro de FTIR da Figura 21, estão presentes as vibrações características dos grupos funcionais do composto: em 3400 cm^{-1} (deformação axial O—H), 1590 cm^{-1} (deformação axial C=C aromático) e 1520 cm^{-1} (deformação axial assimétrica (N $\equiv$ O) $_2$). Todas as principais bandas encontram-se na Tabela 2.

Figura 20 – Espectro de UV-Vis do azocorante.

Figura 21 – Espectro de FTIR do azocorante.

Tabela 2 – Bandas do espectro de FTIR do azocorante

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3400	Deformação axial O—H
3110	Deformação axial C—H aromático
2950	Deformação axial C—H alifático
1590	Deformação axial C=C aromático
1520	Deformação axial assimétrica Ar—N≡O ₂
1340	Deformação axial simétrica Ar—N≡O ₂
1260	Deformação axial assimétrica Ar—OCH ₃
1140	Deformação axial simétrica Ar—O—CH ₃

A Figura 22 apresenta o espectro de ¹H-RMN do azocorante e a correlação entre seus sinais e a estrutura da molécula. O singlete em 4,1 ppm confirma a presença dos hidrogênios do grupo CH₃ ligados ao éter aromático. Os picos entre 6,9 e 7,9 ppm correspondem aos hidrogênios aromáticos. O hidrogênio do grupo OH, apesar de ter características ácidas (o que torna difícil sua detecção através de RMN), foi detectado em 5,6 ppm. As áreas obtidas pela integração dos picos

condizem com o número de hidrogênios designados. Os picos em 7,2 e 1,6 ppm correspondem ao hidrogênio do clorofórmio e da água do solvente, respectivamente.

Figura 22 – Espectro de ¹H-RMN do azocorante.

Dos resultados empregando as três técnicas espectrométricas conclui-se que o azocorante foi sintetizado com sucesso.

2.2. Síntese do azomonômero

A síntese do monômero pode ser dividida em duas partes. A primeira corresponde à incorporação do segmento flexível 1,6-dibromohexano ao azocorante, responsável por atribuir propriedades líquido-cristalinas ao material. A segunda corresponde à funcionalização do monômero, formando um composto dihidroxilado. A Figura 23 ilustra a rota de síntese para o azomonômero.

Figura 23 – Síntese do azomonômero.

O procedimento experimental e os resultados obtidos para ambas as etapas da síntese do azomonômero são descritos a seguir.

2.2.1. Incorporação do segmento flexível

Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 500 mL, acoplado a um condensador e um funil de adição, foram dissolvidos 7,00 g (25,6 mmol) de azocorante, 7,07 g (51,2 mmol) de K_2CO_3 e 0,28 g (1,7 mmol) de KI em 250 mL de acetona. No funil de adição foi colocada uma solução com 25,4 mL (166,7 mmol) de 1,6-dibromohexano e 10 mL de acetona. Inicialmente, a solução de azocorante foi aquecida até o ponto de ebulição do solvente ($\sim 56^\circ C$) por 2 horas. Em seguida, adicionou-se lentamente a solução de 1,6-dibromohexano à solução. A mistura foi mantida em refluxo por 22 horas. Após a reação, o sal inorgânico foi filtrado e lavado com acetona quente. O solvente foi então evaporado e o sólido obtido dissolvido em clorofórmio e lavado exaustivamente com água. A fase orgânica foi evaporada e recristalizada em etano³⁴. O produto final foi caracterizado por espectroscopia no UV-Vis, de FTIR e 1H -RMN.

O produto final foi obtido na forma de um sólido vermelho cristalino com rendimento de 65%. A Figura 24 mostra o espectro de UV-Vis do produto final, no qual a banda de absorção máxima, proveniente das transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi$ sobrepostas, apareceu em 395nm. Do espectro de FTIR da Figura 25, observa-se o desaparecimento da banda em $3400cm^{-1}$, correspondente ao grupo O—H, é um indício de que a síntese foi bem-sucedida. As demais bandas no espectro são atribuídas a grupos funcionais do produto desejado. A Tabela 3 lista as principais bandas e designações.

Figura 24 – Espectro de UV-Vis do produto da incorporação do segmento flexível ao azocorante.

Figura 25 – Espectro de UV-Vis do produto da incorporação do segmento flexível ao azocorante.

Tabela 3 – Bandas do espectro de FTIR do segmento flexível incorporado ao azocorante

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3010	Deformação axial C—H aromático
2940	Deformação axial C—H alifático
2850	Deformação axial C—H alifático
1600	Deformação axial C=C aromático
1520	Deformação axial assimétrica Ar—N ⁺ ≡O ₂ ⁻
1340	Deformação axial simétrica Ar—N ⁺ ≡O ₂ ⁻
1240	Deformação axial assimétrica Ar—O—CH ₃
1140	Deformação axial simétrica Ar—O—CH ₃

A Figura 26 apresenta o espectro de ¹H-RMN do azocorante e a correlação entre seus sinais e a estrutura da molécula. Os picos entre 1,4 e 1,8 ppm correspondem a hidrogênios da cadeia alifática. Os hidrogênios do grupo metila ligados ao éter aromático, éter alifático e ao bromo, apresentaram deslocamento químico entre 3,5 e 4,0 ppm, ao passo que os hidrogênios aromáticos encontram-se entre 6,9 e 7,9 ppm. O pico em 5,6 ppm, atribuído ao hidrogênio fenólico, desapareceu, indicando assim que a síntese ocorreu.

Figura 26 – Espectro de ^1H -RMN do produto da incorporação do segmento flexível ao azocorante.

Os resultados de caracterização com as três técnicas permitem afirmar que o segmento flexível 1,6-dibromohexano foi incorporado ao azocorante.

2.2.2. Funcionalização do monômero.

Em um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador, foram dissolvidos 2,5g (5,8mmol) do composto contendo o segmento flexível e 2,8mL (29mmol) de dietanolamina em 150mL de isopropanol. A mistura foi aquecida sob refluxo ($\sim 82^\circ\text{C}$) durante 24 horas²⁹. A evolução da reação foi acompanhada por cromatografia de camada delgada utilizando como fase estacionária sílica gel 60G e como eluente clorofórmio. Após a síntese, a mistura foi evaporada e o sólido obtido

dissolvido em clorofórmio e lavado com água (3 vezes). A fase orgânica foi evaporada e o produto purificado por cromatografia de adsorção com sílica gel 60 na fase estacionária e clorofórmio como eluente. Neste procedimento, o monômero ficou retido no topo da coluna e os reagentes foram eliminados. O azomonômero foi obtido através de extração por soxhlet da sílica gel e caracterizado por UV-Vis, FTIR e ^1H -RMN.

O produto da síntese foi um pó vermelho, cujo rendimento foi de 70%. Assim como no azocorante, o azomonômero apresentou banda de absorção máxima em 390nm, proveniente das transições π - π^* e n - π sobrepostas, como mostra o espectro da Figura 27. A Figura 28 mostra o espectro de FTIR com o aparecimento da banda em 3320 cm^{-1} , correspondente ao grupo O—H, indicando que a dietanolamina foi ligada quimicamente ao intermediário com segmento flexível. Todas as bandas encontram-se na Tabela 4.

Figura 27 – Espectro do UV-Vis do azomonômero.

Figura 28 – Espectro de FTIR do azomonômero.

Tabela 4 – Bandas do espectro de FTIR do azomonômero

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3320	Deformação axial O—H
3110	Deformação axial C—H aromático
2940	Deformação axial C—H alifático
2860	Deformação axial C—H alifático
1600	Deformação axial C=C aromático
1520	Deformação axial assimétrica Ar—N ⁺ ≡O ₂ ⁻
1340	Deformação axial simétrica Ar—N ⁺ ≡O ₂ ⁻
1260	Deformação axial assimétrica Ar—O—CH ₃
1140	Deformação axial simétrica Ar—O—CH ₃

Na Figura 29, são apresentados o espectro de ¹H-RMN do monômero diidroxilado e a correlação entre os sinais e a estrutura da molécula. A diferença principal desse espectro em relação ao do intermediário com segmento flexível é a presença dos picos correspondentes aos hidrogênios do substituinte dietanolamina, em 2,6 e 3,7 ppm. Os demais picos apresentaram o mesmo deslocamento anterior.

As áreas calculadas da integração dos picos também condizem com o número de hidrogênios. Os picos em 7,2 e 1,6 ppm correspondem ao hidrogênio do clorofórmio e à água do solvente, respectivamente. Um traço de acetona, utilizada na limpeza do tubo em que foi preparada a amostra, é visto em 2,1 ppm.

Figura 29 – Espectro de ¹H-RMN do azomonômero.

Com os dados das técnicas espectrométricas, conclui-se que o azomonômero foi sintetizado com sucesso. As propriedades líquido-cristalinas deste material estão descritas na Seção 2.4.

2.3. Síntese do azopolímero.

Em virtude de apresentar impurezas, como a água, que interferem na reação de polimerização por condensação, a cicloexanona (solvente) foi purificada através de destilação a vácuo sobre cloreto de cálcio. Toda a vidraria foi previamente seca em estufa antes do experimento. Em um balão de fundo redondo de três bocas, conectado a um termômetro, um purgador de nitrogênio e um condensador com um tubo secante de cloreto de cálcio no topo, 1,00g (2,17mmol) de monômero foi dissolvido em 20mL de cicloexanona. Purgou-se nitrogênio por 10 minutos e posteriormente adicionou-se 0,54g (2,17mmol) de 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI). Esperou-se mais 10 minutos para cessar a adição de nitrogênio. O sistema foi então aquecido a 90°C por 4 e 7 dias, respectivamente³. Optou-se por sintetizar dois polímeros com possíveis massas molares diferentes para comparar a influência da massa molar com a capacidade do polímero em formar filmes finos (*cast*, Langmuir e LB) e também nas medidas ópticas (armazenamento óptico e formação de grades de relevo). A fim de facilitar a leitura, em algumas situações, os polímeros sintetizados em 4 e 7 dias serão chamados de “polímero 4D” e “polímero 7D”, respectivamente.

A temperatura foi rigorosamente controlada para que não se formassem cadeias poliméricas entrecruzadas. O produto final foi obtido através de precipitação em metanol e caracterizado por FTIR, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e cromatografia de exclusão de tamanho (HPSEC). A Figura 30 ilustra a reação química e a estrutura do polímero obtido.

Figura 30 – Síntese do azopolímero através do 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI) e azomonômero.

Após a precipitação do polímero 4D, obteve-se um sólido vermelho cuja textura é semelhante à de uma borracha. Já para o polímero 7D, obteve-se também um sólido vermelho, porém na forma de pó. A Figura 31 apresenta o espectro de FTIR de ambos os polímeros e a Tabela 5 as designações das bandas principais.

Figura 31 – Espectros de FTIR dos polímeros.

Tabela 5 – Bandas do espectro de FTIR dos polímeros e suas designações

4 Dias	7 Dias	
Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)	Designação das bandas
3310	3340	Deformação axial O—H Deformação axial N—H
3110	3110	Deformação axial C—H aromático
2950	2950	Deformação axial C—H alifático
2870	2880	Deformação axial C—H alifático
1730	1720	Deformação axial C=O uretana
1600	1600	Deformação axial C=C aromático
1520	1520	Deformação axial assimétrica (Ar N ⁺ ≡O) ₂
1410	1410	Deformação axial N—H uretana
1340	1340	Deformação axial simétrica (N ⁺ ≡O) ₂
1250	1250	Deformação axial assimétrica Ar—O—CH ₃
1220	1220	Deformação angular N—H
1140	1140	Deformação axial simétrica Ar—O—CH ₃

As bandas entre 3310 e 3340 cm⁻¹ foram atribuídas não somente à deformação axial N—H, mas também à deformação O—H, devido à sua largura. Como o grupo funcional O—H está presente apenas em algumas terminações das cadeias poliméricas, ele normalmente não é detectado nas poliuretanas. Porém, um pequeno desvio no balanço estequiométrico dos reagentes utilizados pode gerar um número maior de cadeia com terminações O—H. Acredita-se que essa banda seja devida a esse grupo terminal. As demais bandas do espectro já eram esperadas.

A Figura 32 apresenta os espectros de ^1H -RMN de ambos os polímeros. Devido ao alargamento e à superposição dos picos, não foi possível correlacionar a área integrada dos mesmos e a quantidade de cada um dos grupos de hidrogênio nos polímeros. Entretanto, qualitativamente os espectros são úteis, pois se podem observar todos os picos correspondentes aos hidrogênios de ambos os monômeros do polímero. Os sinais entre 1,0 e 4,5 ppm correspondem aos hidrogênios ligados a carbonos alifáticos, já os localizados entre 6,5 e 8,0 ppm aos ligados a carbonos aromáticos. O sinal em 9,5 ppm corresponde ao hidrogênio ligado ao nitrogênio do grupo uretana gerado na formação do polímero.

Figura 32 - Espectro de ^1H -RMN dos polímeros.

O gráfico de distribuição de massa de ambos os polímeros, obtido por cromatografia por exclusão de tamanho de alto desempenho (*high performance size-exclusion chromatography*, HPSEC), encontra-se na Figura 33. Os valores correspondentes à massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderal (M_w), polidispersividade (M_w/M_n) e grau de polimerização (DP) encontram-se na Tabela 6. Como já esperado, o polímero sintetizado em 7 dias apresentou massa molar maior que o polímero sintetizado em 4 dias.

Figura 33 – Gráfico de distribuição de massa dos polímeros.

Tabela 6 – Valores de M_n , M_w e M_w/M_n dos polímeros

	4 Dias	7 Dias
M_n (g/mol)	3.200	6.000
M_w (g/mol)	4.400	8.600
M_w/M_n	1,4	1,4
DP	4	8

As técnicas espectrométricas e os resultados obtidos por HPSEC permitem concluir que dois azopolímeros, com diferentes massas molares e com baixos graus de polimerização (DP), foram sintetizados com sucesso.

2.4. Caracterizações das propriedades líquido-cristalinas.

Três técnicas foram usadas para determinar as propriedades líquido-cristalinas dos compostos sintetizados: calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica polarizada e difração de raios X.

A Figura 34 apresenta as curvas de DSC para todos os compostos. O fluxo de calor no gráfico foi normalizado pela massa de cada composto do experimento.

Figura 34 – Curvas de DSC para o monômero e para os polímeros.

Dois picos endotérmicos são observados na curva de monômero (79,1°C e 81,5°C). Dois picos também são observados na curva do polímero 4D (87,4°C e 91,4°C), porém a intensidade dos mesmos é diferente da obtida para o monômero. Supondo que as transições sejam correspondentes à mudança entre a fase anisotrópica para a isotrópica, esse fenômeno era esperado. Quando os cromóforos estão ligados à cadeia polimérica, sua mobilidade diminui e, conseqüentemente, mais difícil será para que eixos diretores adotem uma direção preferencial. Isso faz com que o tamanho e a quantidade dos domínios líquido-cristalinos no polímero sejam menores que no monômero. Portanto, o sinal detectado pelo DSC também será menor. Já para o polímero 7D, não foi possível observar mudança de fase, provavelmente por causa de sua rigidez. O polímero 7D deve ser mais rígido que o 4D por ter maior massa molar. Neste caso a mobilidade dos cromóforos e o sinal do detector serão ainda menores.

O DSC apenas permite observar qual é a temperatura que ocorre uma transição de fase. Para saber se essa transição corresponde a uma mudança da fase anisotrópica para a isotrópica é necessário analisar os compostos por microscopia óptica polarizada. O principal objetivo dessa análise é calcular a birrefringência dos materiais e, assim como o DSC, determinar também em qual temperatura ocorre a transição de fase.

Para isso, a amostra é posicionada sobre uma placa metálica com controle de temperatura e observada em um microscópio entre polarizadores cruzados. Um compensador, com birrefringência conhecida, é posicionado sobre a amostra e abaixo do polarizador. Esse procedimento foi descrito na Seção 2.4. A temperatura em que a birrefringência desaparecer corresponde à temperatura da transição de fase.

Os materiais foram analisados na forma de filmes finos preparados pela técnica *cast*, que consiste em depositar uma solução sobre um substrato e remover o solvente por evaporação. O substrato escolhido foi uma lâmina de vidro com dimensões de 14x36 mm. A Tabela 7 apresenta as condições experimentais na confecção dos filmes e suas espessuras. Para os polímeros, obtiveram-se filmes transparentes, homogêneos e com espessura bem definida. Já para o monômero, não foi possível obter um filme com essas qualidades. O resultado foram cristais do composto depositados sobre a superfície do vidro.

Tabela 7 – Condições experimentais na confecção dos filmes cast

	Monômero	Polímero 4D	Polímero 7D
Concentração da Solução (g/L)	2,5	0,4	0,4
Solvente	Clorofórmio	Tetraidrofurano	Tetraidrofurano
Espessura do filme (μm) ^(*)	15-25	11	7

(*) as espessuras foram determinadas através de um micrômetro de ponta.

Em temperatura ambiente, não foi possível observar birrefringência em nenhum dos filmes, talvez devido à rigidez dos materiais. Isso faz com que os eixos diretores dos cromóforos tenham dificuldade para adotar uma posição preferencial, gerando domínios líquido-cristalinos muito pequenos, incapazes de observar ao microscópio.

Uma possível maneira de verificar as propriedades líquido-cristalinas é induzir a anisotropia no material, causando aumento no tamanho e número de domínios líquido-cristalinos com a mesma direção. Para isso, os três filmes foram expostos durante 30 minutos a um feixe de laser de Ar^+ com comprimento de onda de 488nm. Utilizando um filtro espacial, o diâmetro do feixe de laser foi aumentado de forma que o mesmo incidisse sobre toda a superfície do filme. Antes de medir a birrefringência, os filmes foram mantidos em repouso em iluminação ambiente durante 1 hora, para que houvesse a relaxação natural dos cromóforos [3,6-15]. Após esse procedimento, pôde-se observar nos filmes uma birrefringência residual. A Figura 35 mostra o comportamento da birrefringência dos polímeros em função da temperatura.

Figura 35 – Gráfico da birrefringência em função da temperatura para os polímeros sintetizados.

Sabe-se que a birrefringência induzida nos azopolímeros é perdida ao aquecer o material acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), ou ao incidir luz circularmente polarizada [3,6-15]. Para polímeros líquido-cristalinos, a birrefringência também pode ser perdida quando o material é aquecido acima da temperatura da transição anisotrópica para isotrópica. Portanto, visto que a birrefringência não foi mais observada em torno de 60°C, e que esta temperatura não corresponde a uma transição vítrea, pode-se afirmar que os materiais possuem uma transição anisotrópica para isotrópica. Em outras palavras, ambos os polímeros possuem propriedades líquido-cristalinas.

No caso do azomonômero, devido à heterogeneidade do filme, não foi possível observar franjas pelo compensador e, conseqüentemente, não se podia medir a birrefringência. Neste caso, a temperatura de transição foi determinada a olho nu, a partir de imagens como as da Figura 36.

Figura 36 – Imagens obtida com o microscópio do filme do azomonômero na fase (a) anisotrópica sem polarizadores cruzados, (b) anisotrópica com polarizadores cruzados e (c) isotrópica sem polarizadores cruzados. As regiões circuladas representam áreas em que é possível distinguir as fases.

Quando se comparam as imagens do filme anisotrópico observado com e sem polarizadores cruzados, identificamos diferenças em determinadas áreas, tais como: aparecimento de regiões coloridas com tons de verde e rosa (círculo amarelo) e regiões escuras (círculo azul). Em seguida, quando o filme foi aquecido e atingiu a temperatura de 65°C, as regiões coloridas e escuras desapareceram, ou seja, não foi observada mais nenhuma birrefringência. Logo, assim como para os polímeros, pode-se concluir que essa temperatura é a de transição anisotrópica para isotrópica.

Houve uma diferença entre os valores das temperaturas de transição, inferidas dos resultados de DSC e microscopia (aproximadamente 15°C para o monômero e 30°C para o polímero). Entretanto, essa diferença já poderia ser esperada porque apenas uma parte dos cromóforos foi alinhada.

Os resultados descritos até o momento permitem apenas afirmar que existe transição de fase, mas não provam a existência de domínios líquido-cristalinos antes de a birrefringência ser induzida. Tal existência pode, porém, ser confirmada com difratogramas de raios X dos três materiais. Os compostos foram analisados na

forma de pó, a temperatura ambiente. A Figura 37 apresenta o gráfico do *vetor q* ($2\pi/d$, em que d = distância dos grupos com repetições periódicas) vs intensidade dos feixes difratados.

Figura 37 – Gráfico do *vetor q* vs intensidade dos Raios X difratados no monômero.

As repetições periódicas dos grupos indicam que existem domínios líquido-cristalinos no azomonômero, em temperatura ambiente. Em particular, duas distâncias requerem mais atenção: 22 e 43 Å, correspondentes aos valores 2,8 e 1,5 do *vetor q*, respectivamente. Através do software HyperChem (programa para modelagem molecular, método: mecânica molecular)³⁵, pôde-se determinar que o comprimento do monômero é de aproximadamente 22 Å. Neste caso, as distâncias encontradas no gráfico referem-se à repetição periódica de primeira e segunda ordem da molécula completa do monômero. Logo, podemos classificar a fase cristal

líquido do monômero como sendo esmética. Não foi possível correlacionar as demais distâncias cristalográficas com a estrutura do monômero.

As Figuras 38 e 39 apresentam o gráfico do *vetor* q vs intensidade dos feixes difratados para os polímeros 4D e 7D, respectivamente. A intensidade do feixe difratado foi muito menor, comparada com a do monômero. Entretanto, pode-se dizer que existem domínios líquido-cristalinos nos polímeros sintetizados, em temperatura ambiente. Não foi possível correlacionar as distâncias cristalográficas com a estrutura dos polímeros.

Figura 38 – Gráfico do *vetor* q vs a intensidade dos raios X difratados no polímero 4D.

Figura 39 – Gráfico do vetor q vs a intensidade dos raios X difratados no polímero 7D.

Com os resultados das análises de DSC, microscopia óptica polarizada e difração de raios X, pode-se concluir que o azomonômero e os dois polímeros sintetizados têm propriedades líquido-cristalinas. A transição da fase anisotrópica para isotrópica ocorre a partir de 79°C para o monômero e 87°C para o polímero 4D. Embora não se tenha determinado com exatidão a temperatura da transição para o polímero 7D, a semelhança das estruturas dos polímeros e dos resultados obtidos na microscopia óptica leva a concluir que essa temperatura seja semelhante ao do polímero 4D. Possivelmente, essa temperatura possa ser um pouco maior devido a sua maior massa molar.

3. FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT

3.1. Filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir foram estudados através de isotermas de pressão de superfície *versus* área por molécula e por curvas de potencial de superfície *versus* área por molécula. Os filmes foram confeccionados em uma cuba KSV 5000 alocada em uma sala limpa classe 10.000 com temperatura interna constante de 22°C. A subfase utilizada em todos os experimentos foi água ultrapurificada por sistema Milli-RO acoplado a sistema Milli-Q (Millipore®) com pH 6. A velocidade das barreiras adotada durante a compressão foi de 10 mm/min.

Como já mencionado, o solvente ideal para confeccionar filmes de Langmuir deve ser volátil e imiscível com a água (subfase). Porém, todos os solventes com essas características que foram testados (clorofórmio, diclorometano e n-hexano) não solubilizaram os azopolímeros. Logo, as soluções foram preparadas utilizando uma mistura de 4:1 de clorofórmio/THF (grau HPLC) com concentração 0,2mg/mL. A quantidade de material espalhado, para obter as curvas de isoterma e histerese, foi de 600 e 450 μL para os polímeros 4D e 7D, respectivamente. A área mínima das isotermas de pressão, cujos valores são relativos às massas molares dos respectivos meros, foi calculada pela extrapolação da reta tangente à parte de maior inclinação da curva. Também foram realizados estudos da estabilidade dos filmes de Langmuir, que consiste em monitorar o posicionamento da barreira, e conseqüentemente a área por molécula, durante um período de tempo para pressão de superfície constante. Nesses experimentos foram espalhados 750 e 600 μL , respectivamente.

As isotermas de pressão de superfície e de potencial de superfície dos polímeros são mostradas na Figura 40. O colapso dos filmes, determinado pela mudança de inflexão nas curvas, ocorreu em aproximadamente 40 mN/m e 35 mN/m para o polímero 4D e 7D, respectivamente. A área mínima ocupada por cada monômero foi 28 Å² para o polímero 4D e 38 Å² para o polímero 7D. A princípio, não se esperaria mudanças significativas nas isotermas de pressão dos polímeros, visto que os meros de ambos são os mesmos. Entretanto esse comportamento pode estar associado à diferença de rigidez dos materiais. Polímeros com cadeias mais flexíveis tendem a se compactarem melhor sobre a superfície da subfase, durante a compressão. Logo, a área por molécula desses materiais será menor comparada a área de materiais mais rígidos. Já as curvas de potencial mostram comportamento similar com o mesmo potencial máximo (300mV) para ambos os polímeros, indicando que o alinhamento dos dipolos dos polímeros na direção vertical deve ser semelhante.

Figura 40 – Isotermas de pressão de superfície (acima) e potencial de superfície (abaixo) dos azopolímeros.

Mais informações sobre os filmes podem ser obtidas a partir das curvas de histerese, mostradas na Figura 41. O polímero 4D, após a descompressão, volta a se espalhar pela superfície da água, ao passo que o polímero 7D forma aglomerados que não se desfazem. Isso era esperado porque o polímero 7D é mais

rígido, e portanto uma vez formados seus domínios não se desfazem na descompressão.

Figura 41 – Curvas de histerese dos azopolímeros.

Antes dos testes para a confecção dos filmes LB dos polímeros, realizou-se um estudo sobre a influência da temperatura da subfase nas isotermas de pressão de superfície. O intuito desse estudo foi analisar se os materiais teriam propriedades diferentes comparados a materiais sem propriedades líquido-cristalinas. A Figura 42 mostra curvas de pressão e a Tabela 8 contém valores da área extrapolada por mero na pressão de colapso dos filmes de Langmuir.

Figura 42 – Isotermas de pressão de superfície em função da variação da temperatura.

Tabela 8 – Área por mero ($\text{\AA}^2$) ocupada na pressão de colapso dos filmes Langmuir-Blodgett

	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
Polímero 4D	37	35	31	27	26	24
Polímero 7D	51	49	45	41	39	38

O claro deslocamento das isotermas para menores áreas com o aumento da temperatura da Figura 42 fica mais bem ilustrado nos gráficos de áreas extrapoladas vs. temperatura, mostrados na Figura 43. Assim como ocorre para a maioria dos materiais, quanto maior a temperatura da subfase, maior será a mobilidade das cadeias poliméricas na superfície da água, facilitando a compressão e fazendo com que as moléculas adotem um arranjo que ocupa menor área por mero. Essas variações mostraram-se mais importantes a temperaturas acima de 20°C, não havendo diferenças significativas de comportamento entre as amostras. A maior mobilidade também podia ser qualitativamente observada durante o espalhamento da solução de polímero sobre a subfase, pois em temperaturas mais altas observava-se que o material se espalhava com mais facilidade.

Figura 43 – Temperatura vs área obtidas nas isotermas de pressão de superfície.

3.2. Filmes de Langmuir-Blodgett

Para produzir filmes LB, utilizaram-se lâminas de vidro hidrofóbicas com dimensões de 13x36mm. Os demais parâmetros experimentais para a transferência de filmes dos polímeros estão na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições experimentais para confecção dos filmes LB

Pressão de superfície	10 mN/m
Velocidade das barreiras após atingida a pressão de deposição	3mm/min
Velocidade de imersão e retirada do substrato (dipper)	3mm/min
Quantidade de material espalhado	800 µL
Temperatura da subfase	22°C

Foram depositadas 11, 31, 51 e 101 camadas. O crescimento dos filmes foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis, como mostra a Figura 44. Devido a seus baixos valores, foi possível medir apenas a espessura dos filmes de 101 camadas

de ambos os polímeros e o de 50 camadas apenas do polímero 4D, através de perfilometria. Os valores são mostrados na Tabela 10.

Figura 44 – Espectros de UV-Vis dos filmes LC com 11 (azul), 31 (verde), 51 (vermelho) e 101 camadas (preto) e curva de crescimento dos filmes.

Tabela 10 – Espessura dos filmes LB

Polímero	Número de Camadas	Espessura (μm)
4D	101	0,158
4D	51	0,058
7D	101	0,080

Das curvas de absorção por número de camadas, observa-se um crescimento razoavelmente linear da quantidade de material depositado para ambas as amostras. Em outras palavras, pode-se dizer que a mesma quantidade de material foi depositada em cada camada para os polímeros. Os diferentes valores de absorbância para os filmes dos polímeros 4D e 7D são provavelmente reflexo das diferenças de espessura dos filmes depositados, uma vez que o filme de 101 camadas do polímero 7D tem cerca de metade da espessura do filme de 101 camadas do 4D e apresenta também cerca de metade do valor da absorbância. Pode parecer surpreendente que a espessura do filme LB do polímero 7D seja tão menor do que para o 4D. Entretanto, verificou-se a taxa de transferência (TR) era consideravelmente maior para o polímero 4D (TR = 0,35) do que para o 7D (TR = 0,15), possivelmente porque o 7D é mais rígido, dificultando a transferência.

Para a caracterização dos filmes por espectroscopia na região do infravermelho, 101 camadas foram depositadas sobre lâminas de vidro recobertas com ouro (para o modo de reflexão especular) e sobre silício (para o modo transmissão). A Figura 45 apresenta os espectros de ambas as deposições.

Figura 45 - espectros de FTIR de 101 camadas de ambos os polímeros, depositadas sobre lâminas de vidro recobertas com ouro (transmissão) e sobre silício (reflexão).

O principal objetivo desta análise foi verificar se houve mudanças nas intensidades relativas das absorções ou deslocamento das bandas dos grupos funcionais, em relação aos espectros de transmissão e reflexão³⁶. Basicamente, a absorção é proporcional ao produto entre o momento de dipolo da molécula e o

campo elétrico da luz. No modo de transmissão, o campo elétrico interage com o plano da superfície do substrato, enquanto que no modo de reflexão o principal componente do campo elétrico interage mais com os momentos de dipolo perpendiculares à superfície do substrato. Por isso, é possível inferir se existe orientação preferencial dos grupos nos filmes. No caso dos filmes LB de azopolímeros, não se observou mudança significativa nos espectros, ou seja, não há alinhamento preferencial dos grupos funcionais. A distribuição isotrópica das moléculas não é surpreendente porque num filme LB de polímero dificilmente se obtém organização no plano. Filmes LB, de qualquer forma, quase sempre apresentam pelo menos algumas propriedades distintas de filmes mais espessos, devido à estruturação de camada por camada. Entretanto, esta estruturação não se manifesta em diferenças nos espectros de transmissão e reflexão porque as moléculas estão dispostas aleatoriamente em cada camada.

4. ARMAZENAMENTO ÓPTICO

Uma das maiores motivações para este trabalho de dissertação foi a de verificar se azopolímeros com propriedades líquido-cristalinas podem ter propriedades semelhantes às de azopolímeros amorfos, uma vez que ainda há na literatura controvérsia sobre os mecanismos de fotoisomerização e formação de grade de relevo em sistemas líquido-cristalinos. Talvez o fato mais importante seja a dificuldade do transporte de massa em larga escala, essencial para se produzir grades de relevo, em filmes de azopolímeros líquido-cristalinos. Por isso, nesta dissertação se investigou tanto as propriedades de birrefringência fotoinduzida quanto a fabricação de grades de relevo com os dois azopolímeros sintetizados, i.e. 4D e 7D. Para tal, foram obtidos filmes LB e *cast*, numa tentativa de averiguar possível dependência das propriedades ópticas com a estrutura do filme.

4.1. Birrefringência induzida

As medidas de birrefringência induzida foram feitas no Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Fotônica – IFSC/USP. A montagem experimental e uma curva típica obtida nessa medida encontra-se na Figura 46.

Figura 46 – Montagem experimental para medidas de birrefringência fotoinduzida e uma curva típica obtida.

Essa técnica experimental consiste em colocar a amostra entre dois polarizadores cruzados no caminho de um laser (leitura) cujo comprimento de onda não seja absorvido pelo material. Um outro laser (escrita) irradia a amostra com comprimento de onda absorvido pelo material da amostra, incidindo nesta no mesmo ponto do laser de leitura. Com isso, haverá conversões dos cromóforos da forma *trans* para *cis*. Ao relaxar novamente para a forma *trans*, os cromóforos podem adotar qualquer posição espacial, inclusive aquela em que o momento de dipolo da molécula é perpendicular à direção de polarização do laser. Após determinado tempo, tem-se uma população líquida de moléculas com momento de dipolo orientado na direção perpendicular à polarização da luz, uma vez que nesta configuração a interação das moléculas com o laser de escrita é mínima, não havendo mais processo de fotoisomerização. Quando o laser de escrita é desligado, ocorre a relaxação molecular, porém certo número de moléculas mantém sua orientação, o que chamamos de armazenamento óptico. A quantidade de moléculas que permanecem orientadas (birrefringência residual) depende do tipo de cromóforo e principalmente do tipo de polímero utilizado. Polímeros com mais alta temperatura de transição vítrea apresentam maiores valores de birrefringência residual. A

birrefringência é detectada pela mudança na intensidade de luz transmitida do feixe de leitura, que chega ao detector. As moléculas podem retornar a um estado aleatório por irradiação com laser circularmente polarizado ou por aquecimento.

Na curva típica de armazenamento óptico, mostrada na Figura 46, nenhuma transmissão é observada no filme entre os dois polarizadores enquanto o laser de escrita estiver desligado, indicando a orientação aleatória dos cromóforos no filme (ponto A). Quando o laser de escrita é ligado há um aumento no sinal transmitido, que é proporcional à birrefringência, chegando ao ponto B (escrita) em que existe uma quantidade de cromóforos orientados em um patamar de saturação do efeito de fotoisomerização. Quando o laser é desligado no ponto B, a transmissão decai para o ponto C. No ponto C, o valor relativo do sinal (comparada ao valor máximo) representa o sinal remanescente na amostra, considerada a birrefringência residual. Incidindo luz circularmente polarizada ou aquecendo-se a amostra, as moléculas voltam a posições aleatórias, ponto D.

As características dos lasers utilizados nas medidas de birrefringência induzida estão na Tabela 11. Devido à pequena espessura dos filmes LB, utilizou-se um “lock-in” para amplificar o sinal do detector do laser de leitura.

Tabela 11 – Características dos Lasers

	Laser de Escrita	Laser de Leitura
Potência Utilizada	3,3 [*] ; 3,9 mW/cm ²	0,1 ^{**} ; 0,5 ^{***} ; 0,6 mW/cm ²
Comprimento de Onda	514 nm	632,8 nm
Tipo do Laser	Ar+	HeNe

(^{*}) potência utilizada nos filmes *cast*

(^{**}) potência utilizada no filme *cast* do polímero 4D

(^{***}) potência utilizada no filme *cast* do polímero 7D

As Figuras 47, 48, 49 apresentam as curvas de birrefringência induzida para ambos os filmes cast, LB do polímero 4D e LB do polímero 7D, respectivamente.

Figura 47 – Curva de birrefringência induzida dos filmes cast.

Figura 48 – Curva de birrefringência induzida dos filmes LB do polímero 4D.

Figura 49 – Curva de birrefringência induzida do filme LB do polímero 7D.

Para os filmes *cast*, as curvas de armazenamento óptico foram muito semelhantes. Ambos os filmes de polímeros 4D e 7D tiveram as mesmas velocidades de escrita e relaxação e birrefringência residual. Como já era esperado, houve grande dependência com a espessura nos filmes LB. Com o aumento do número de camadas depositadas o sinal de luz transmitida deve aumentar devido à maior quantidade de cromóforos orientados. Não foi possível relacionar as velocidades de escrita e relaxação e as birrefringências residuais no filmes LB, pois não se obteve a espessura em todos os filmes.

Para fins de comparação, as curvas de armazenamento óptico dos filmes *cast* e LB foram colocadas no mesmo gráfico da Figura 50. A birrefringência máxima diminui com a espessura dos filmes. O alinhamento dos cromóforos durante o processo de fotoisomerização ocorre mais facilmente em filmes finos, pois as moléculas estão mais organizadas^{37,38}. Além disso, a penetração do laser de escrita ocorre mais facilmente em filmes mais finos, consequentemente, a eficiência do processo também é maior³⁹.

Figura 50 – Curva da birrefringência dos filmes cast e LB de 101 camadas.

Para estudar o comportamento dos processos rápido e lento durante a escrita e relaxação, obtiveram-se os parâmetros referentes a ambos os processos, como mostra a Tabela 12. A contribuição de cada processo, em porcentagem, também é apresentada na Tabela. Durante a escrita, os tempos característicos dos processos rápido e lento foram semelhantes para os filmes cast e LB. Entretanto, as contribuições de cada processo foram bem distintas. A contribuição do processo rápido foi maior nos filmes LB, devido à maior organização das cadeias poliméricas nesses filmes. Já durante a relaxação, a diferença entre os filmes apareceu no tempo de relaxação do processo rápido, que foi menor nos filmes LB. Observou-se também que o tempo característico do processo lento no filme LB do polímero 4D é menor que nos demais filmes, indicando que esse filme é o que possui a melhor organização das cadeias poliméricas.

Tabela 12 – Parâmetros referentes aos processos de escrita e relaxação nas birrefringências induzidas nos filmes *cast* e LB

	Parâmetro	Cast 4D	Cast 7D	LB 4D	LB 7D
Escrita	A	0,0030	0,0035	0,0116	0,0141
	A%	53	57	87	82
	1/ka (s)	21	19	14	15
	B	0,0027	0,0027	0,0017	0,0032
	B%	47	43	13	18
	1/kb (s)	102	125	179	130
Relaxação	C	0,0007	0,0008	0,0017	0,0032
	C%	13	14	15	18
	1/kc (s)	49	47	14	15
	D	0,0048	0,0047	0,0096	0,0138
	D%	87	86	85	82
	1/kd (s)	2454	2476	1368	2153

A boa concordância entre as curvas teóricas com duas exponenciais e os resultados experimentais, tanto para a escrita como para a relaxação, indicam que as amostras de azopolímeros líquido-cristalinos se comportam de maneira semelhante às de azopolímeros amorfos. Pois a escrita e relaxação compreendem dois processos, como já relatado na literatura para azopolímeros, tanto em filmes LB como *cast*.

4.2. Grades de relevo superficial

As grades de relevo foram inscritas utilizando a montagem experimental da Figura 53. Para isso, dois feixes de laser linearmente polarizados são interferidos, criando um padrão de interferência bem definido na superfície da amostra. Foi utilizado um laser de Ar^+ com comprimento de onda de 488nm e intensidade de

105mW/cm². A evolução das grades foi avaliada através do monitoramento do índice de refração de um feixe de laser HeNe de baixa potência. À medida que se aumentava a amplitude das grades devido ao tempo de exposição, o novo ponto difratado, representado pelo feixe vermelho tracejado na Figura 51, era observado com maior intensidade no anteparo localizado atrás da amostra.

Figura 51 – Montagem experimental utilizada na fabricação de grade de relevo.

Antes de incidir sobre a amostra, o feixe de Ar⁺ passa por três componentes ópticos. O primeiro é uma lâmina $\frac{1}{2}$ onda, que permite comutar entre as polarizações *p* ou *s*. Os termos *p* e *s* são definições arbitrárias e referem-se às polarizações do campo elétrico do laser em relação ao padrão de interferência gerado na superfície da amostra. A Figura 52 ilustra estas definições. Ao definirmos **k** como o vetor diretor da formação da grade, na polarização *p* o campo elétrico do laser encontra-se paralelo ao vetor **k**, enquanto na polarização *s*, o vetor **k** é perpendicular. O filtro espacial é utilizado para eliminar a parte mais externa do laser, acentuando a parte gaussiana e lentes convergentes exercem a função de expandir o feixe [39,40].

Figura 52 – Definições para as polarizações p e s.

Alguns estudos já confirmaram que as grades de relevo com grandes profundidades são dependentes da polarização do laser de escrita^{9,39-41}. Na verdade, em um processo de transporte de massa por efeito fotônico, a dependência da polarização é o fator chave para verificar o mecanismo de formação das grades com laser de intensidade moderada. Segundo a literatura, praticamente não se formam grades de relevo quando se usa a polarização s ou combinação das polaridades ortogonais s:p. Isso ocorre pois o campo elétrico da luz com polarização s é perpendicular ao vetor gradiente do campo. Já com a polarização p, paralela ao vetor gradiente, formam-se grades de relevo com grandes amplitudes.

A dependência do transporte de massa que leva à formação das grades com a polarização pode ser explicada por um modelo em que a força que age sobre as cadeias poliméricas contendo azocromóforos é dada pela Equação 6⁴¹.

(6)

$$F(r) = \frac{1}{2} \epsilon_0 X' E(r) \cdot \nabla E(r)$$

em que ϵ_0 = permissividade do vácuo,

X' = susceptibilidade opticamente induzida no filme,

$E(r)$ = vetor campo elétrico da luz,

$\nabla E(r)$ = vetor gradiente do campo elétrico.

É fácil perceber que ao incidir luz com polarização s , o campo elétrico da luz (polarização) será perpendicular ao gradiente do campo (vide Figura 54), e a força será nula, inviabilizando a formação de grades de relevo. Em contrapartida, deve-se esperar uma força grande para a polarização p , e de fato esta polarização é adequada para a inscrição de grades de relevo.

As grades de relevo foram produzidas no Laboratório de Óptica Não-Linear do Grupo de Fotônica – IFSC-USP. Sua formação foi monitorada através do aumento da intensidade do feixe de HeNe difratado. O tempo de incidência do laser de Ar^+ foi de 1 hora e 10 minutos, na polarização p . As grades foram caracterizadas por microscopia óptica e por microscopia de força atômica (AFM).

A formação das grades de relevo nos filmes *cast* foi observada através do aumento da intensidade do feixe difratado (laser HeNe), como mostra a Figura 53. Para ambos os polímeros, a formação efetiva da grade ocorreu depois de aproximadamente 1000 segundos.

Figura 53 – Monitoramento da formação das grades de relevo em filmes *cast*.

Ambas as grades de relevo puderam ser observadas através de microscopia óptica e microscopia e força atômica (AFM), cujas imagens aparecem nas Figuras 54 e 55 para as grades no filme do polímero 4D e polímero 7D, respectivamente.

(b)

Figura 54 – Imagens de (a) microscopia óptica e (b) AFM das grades de relevos no filme *cast* do polímero 4D. A altura média das grades foi de 145nm.

Figura 55 – Imagens de (a) microscopia óptica e (b) AFM das grades de relevo no filme cast do polímero 7D. A altura média das grades foi de 40nm.

As linhas escuras nos filmes *cast* correspondem ao local onde houve interferência destrutiva do laser. Logo, a quantidade de cromóforos é maior e a quantidade de luz transmitida pelo microscópio é menor. Na imagem de AFM do polímero 4D há muitas imperfeições, provavelmente devido à pouca resistência mecânica do filme (muito macio), o que faz com que a ponta do microscópio afete a amostra. De qualquer forma, ainda se podem observar linhas correspondentes aos topos e vales das grades em algumas regiões da imagem. Já a imagem da grade do polímero 7D é bastante nítida.

A formação das grades de relevo nos filmes LB não pôde ser acompanhada pela difração do laser de HeNe. Por serem filmes muito finos, o sinal gerado foi de baixa intensidade e com muito ruído. As grades também não puderam ser observadas por microscopia óptica, pois a diferença de material, encontrada nas regiões de interferência construtivas e destrutivas, foi muito pequena. Entretanto, a existência das grades pôde ser inferida por AFM para o polímero 7D, e para o polímero 4D há uma fraca evidência de grade. As imagens são mostradas nas Figuras 56 e 57, para os polímeros 4D e 7D, respectivamente.

Figura 56 – Imagem de AFM das grades de relevo no filme LB de 101 camadas do polímero 4D. A altura média das grades foi de 20nm.

Figura 57 – Imagem de AFM das grades de relevo no filme LB de 101 camadas do polímero 7D. A altura média das grades foi de 6nm.

Novamente, como nos filmes *cast*, devido a pouca rigidez da superfície do material, a imagem do polímero 4D apresenta muitas imperfeições. Mas é possível observar as grades em várias regiões do filme, como mostram as setas azuis na imagem. A imagem da grade formada no filme do polímero 7D é nítida, como no caso dos filmes *cast*.

Tanto a difração do laser de HeNe, quanto as imagens de microscopia óptica e AFM, comprovaram a formação das grades de relevo nos filmes *cast*. Já nos filmes LB, a formação das grades foi apenas comprovada por AFM.

Dentre os mecanismos de formação de grades já propostos, acredita-se que o transporte de massa por efeito fotônico seja o mais provável. Essa hipótese está sendo considerada, pois o experimento foi realizado a temperatura ambiente e nessa temperatura não foi observada nenhuma transição de fase nos polímeros. Além, disso como a intensidade do laser de escrita foi baixa, é provável que não tenha havido efeitos térmicos.

Como comentário final para este capítulo, deve-se ressaltar que na literatura a formação de grades de relevo em polímeros líquido-cristalinos está bem documentada apenas para os casos em que a intensidade do laser de escrita é bastante alta (em alguns casos, acima de 1 W/cm^2)^{9,22-23,36}. Com intensidades tão altas, os mecanismos de formação de grade necessariamente incluem efeitos térmicos, o que é indesejável por 2 motivos. Do ponto de vista de possíveis aplicações, grades formadas com processos dependentes de efeitos térmicos não serão reversíveis. O outro motivo é que para a compreensão dos mecanismos de formação de grade, assunto de ciência fundamental bastante interessante, a inclusão de efeitos térmicos impossibilita um tratamento adequado.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido nesta dissertação contribuiu com a preparação de dois azopolímeros com propriedades líquido-cristalinas, através da síntese entre os monômeros 4,4'-difenilmetano-diisocianato (MDI) e um azomonômero, previamente sintetizado em três etapas. Dois tempos de reação foram utilizados nas sínteses dos polímeros: quatro e sete dias (polímero 4D e polímero 7D). As análises de cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC) mostraram que as massas molares médias ponderais dos polímeros sintetizadas foram 4.400 e 8.600 g/mol, respectivamente. As estruturas químicas dos polímeros e dos demais compostos sintetizados foram comprovadas por espectroscopia ultravioleta-Visível (UV-Vis), infravermelha (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN).

As propriedades líquido-cristalinas do azomonômero e dos azopolímeros foram confirmadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica polarizada e difração de Raios X. A transição da fase anisotrópica para a isotrópica do monômero e para o polímero 4D ocorreram a partir de cerca de 79°C e 87°C, respectivamente. Embora não se tenha determinado com exatidão a temperatura da transição para o polímero 7D, a semelhança das estruturas dos polímeros e dos resultados obtidos na microscopia óptica leva a concluir que essa temperatura seja semelhante ao do polímero 4D. A técnica de difração de raios X ainda permitiu classificar o monômero como sendo um composto líquido cristalino esméctico.

Os azopolímeros 4D e 7D foram utilizados na confecção de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Apesar de suas estruturas serem semelhantes, os dois polímeros tiveram comportamentos bem distintos no que concernem as

isotermas de pressão superficial. O colapso dos filmes ocorreu em aproximadamente 40 mN/m e 35 mN/m para o polímero 4D e 7D, respectivamente. A área mínima ocupada por cada monômero foi de 28 Å² para o polímero 4D e 38 Å² para o 7D. Outro comportamento distinto foi observado nas curvas de histerese. O polímero 4D, após a descompressão, volta a se espalhar pela superfície da água, ao passo que o polímero 7D forma aglomerados que não se desfazem. Isso ocorreu porque o polímero 7D, de maior massa molar, é provavelmente mais rígido. Já as curvas de potencial mostraram comportamento similar com o mesmo potencial máximo (300mV) para ambos os polímeros.

Seis parâmetros experimentais foram estudados na confecção dos filmes LB: natureza do substrato, pressão de superfície para deposição, velocidade das barreiras, velocidade do *dipper*, quantidade de material espalhado e temperatura da subfase. Como são muitas as variáveis que influenciam a formação dos filmes, a otimização desse processo não foi contemplada neste trabalho de mestrado. Os filmes LB ainda foram depositados sobre lâminas de vidro recobertas com ouro e silício, para verificar possível orientação preferencial dos grupos funcionais. Os espectros de transmissão e reflexão, entretanto, foram muito semelhantes, ou seja, não havia orientação preferencial das moléculas dos azopolímeros.

Experimentos de armazenamento ópticos foram bem-sucedidos nos filmes *cast* e LB dos polímeros. Tanto a escrita com fotoindução de birrefringência quanto a relaxação puderam ser explicadas por uma função com duas exponenciais, evidenciando dois processos para a orientação e relaxação dos cromóforos. Este resultado é semelhante ao obtido com azopolímeros amorfos, cujos filmes também têm a dinâmica da birrefringência fotoinduzida em dois processos. De maneira geral, a escrita foi mais rápida nos filmes LB, provavelmente devido à organização

do filme, o que também gerou maiores birrefringências, a despeito de o sinal de transmitância ser mais alto para os filmes *cast* (bem mais espessos).

Grades de relevos também puderam ser escritas nos filmes *cast* e LB de ambos os polímeros. As grades de relevo foram escritas utilizando a polarização *p*. Dentre os mecanismos de formação de grades já propostos, acredita-se que o transporte de massa por efeito fotônico seja o mais provável, devido à ausência de transições térmicas na temperatura em que foi realizado o experimento (temperatura ambiente). As grades de relevo puderam ser observadas por microscopia de força atômica (AFM) e, para as formadas nos filmes *cast*, por microscopia óptica também. Devido a pouca rigidez da superfície do material, as imagens do polímero 4D apresentaram muitas imperfeições.

Comparando com um polímero preparado anteriormente no Grupo de Polímeros³, o qual apresenta estrutura química semelhante ao desta dissertação (Figura 2b), pode-se dizer que as condições para formação de filmes Langmuir-Blodgett melhoraram. Não foi necessário adicionar substâncias formadoras de filme, como sais de ácido esteárico, à solução do polímero para que o mesmo formasse filmes. Entretanto, para os experimentos de armazenamento óptico, a birrefringência residual e o tempo de saturação tiveram desempenho inferior. No entanto, novas propriedades foram observadas nestes polímeros, como a existência de uma fase líquido-cristalina.

Com intuito de ampliar as possibilidades de aplicação destes materiais, outros experimentos poderão ser realizados no futuro, tais como:

- Utilização do monômero sintetizado neste trabalho para a produção de outros polímeros com cadeia principal menos rígida e verificar possíveis mudanças nas propriedades líquido-cristalinas.

- Verificar outras propriedades do polímero sintetizado, como capacidade de alinhamento em campo elétrico ou magnético e capacidade de produção de efeitos fotomecânicos.
- Otimização das condições de fabricação de grades de relevo, inclusive com variação na intensidade do laser. Verificar se é possível produzir grades com outras polarizações do laser, além da polarização p empregada nesta dissertação.
- Análise dos resultados para verificar se é possível produzir grades em filmes de azopolímeros líquido-cristalinos, em que efeitos térmicos possam ser desprezados.

REFERÊNCIAS

1. XIE, S.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Recent developments in aromatic azo polymers research. **Chemistry of Material**, v. 5, n. 4, p. 403-411, 1993.
2. ZOLLINGER, H. **Color Chemistry – Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2º edição. New York: VCH, 1991.
3. DOS SANTOS JR., D. S. **Filmes Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico**. 2000. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais) – IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
4. MILOS, H. **Oxidations in Organic Chemistry**. 2º edição. Washington: American Chemistry Society Publications, 1990.
5. PATAI, S. **Chemistry of Amino Group – part 1**. Interscience Publisher; 1968.
6. PAVINATTO, F. J. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de azopolímeros com controle do tamanho da cadeia e posição dos cromóforos**. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais) – IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
7. GONÇALVES, V. C. **Preparação e caracterização de polímeros conjugados com propriedades crômicas**. Dissertação (Mestrado em Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais) – IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
8. TABAK, D. **The cis-trans isomerization in solution of polyamides containing azobenzene residues in chain backbone**. Tese (Doutorado) – Polytechnic Institute of Brooklyn, University of Buffalo, New York, 1975.
9. OLIVEIRA Jr., O. N. et al. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 1-3, n. 116, p. 179-192, 2005.

10. CARVALHO, L. L. et al. 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, 2006.
11. TEITEL, A. Über eine besondere mechanische Wirkung des polarisierten Lichts. **Naturwissenschaften**, v. 44, n. 3, p. 370-371, 1957.
12. DELAIRE, J. A.; NATAKANI, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. **Chemical Reviews**, n. 100, v. 5, p. 1817-1846, 2000.
13. MARKS, T.J.; RATNER, M.A. Design, Synthesis, and Properties of Molecule-Based Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 2, p. 155-173, 1995.
14. WANG, Y. X.; TAI, O. Y. H.; WANG, C. H. Second-harmonic generation in an optically poled azo-dye/polymer film. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 16, p. 425-431, 2005;
15. KURIHARA, H. et al. Photoinduced change in birefringence and optical switching at near-infrared region based on photochemical phase transition of azobenzene liquid crystals. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 441, n. 1, p. 173-184, 2005.
16. NATANSOHN, A. **Photoinduced motions in azo-containing polymers.** **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4139-4176, 2002.
17. THIEGHI, L. T. et al. Competition between anchoring and reversible photo-induced alignment of a nematic liquid crystal. **Applied Physics A – materials science and processing**, v. 77, n. 7, p. 911-914, 2003.
18. CONSTANTINO, C. J. L. et al. Micro-Raman scattering imaging of Langmuir-Blodgett surface relief gratings. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 1, p. 65-68, 2001.
19. HO, M. et al. Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene group. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 73, n. 11, p. 1773-1778, 1995.

20. NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Photoinduced motions in azo-contain polymers. **Chemical Review**, v. 102, n. 11, p. 4139-4175, 2002.
21. KIM, D. Y. et al. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 10, p. 1166-1168, 1995.
22. COLLINGS, P.J. **Liquid Crystals - Nature's delicate phase of matter**. New Jersey: Princeton University press, 1990.
23. POSTACCHINI, B. B. **Birrefringência óptica induzida por deformação uniaxial no elastômero copolímero PU/PBDO**. Dissertação (Mestrado em Física) – IF, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
24. HELGERT, M. et al. Surface relief measurements in side-chain azobenzene polyesters with different substituents. **Applied Physics B: lasers and optics**, v. 72, n. 4, p. 429-433, 2001.
25. WU, Y.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. Photoinduced birefringence and surface relief gratings in polyurethane elastomers with azobenzene chromophores in the hard segment. **Macromolecules**, v. 37, n. 16, p. 6090-6095, 2004.
26. MENSINGER, H.; BISWAS, A.; POTHS, H. Small-angle x-ray scattering investigations of novel superstructures in combined chiral liquid-crystalline polymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 12, p. 3156-3163, 1992.
27. SCHRADER, S. et al. Linear and nonlinear optical properties of Langmuir-Blodgett multilayers from chromophore-containing maleic acid anhydride polymers. **Materials Science and Engineering C: biomimetic and supramolecular systems**, v. 8-9, p. 527-537, 1999.
28. SAKAMOTO, K et al. **J. Liquid crystal alignment film for display, is formed by irradiating film of polyamic acid obtained using diamine and tetracarboxylic acid dianhydride, and imidating polyamic acid, and contains polyimide of preset orientation index**. Patent number: JP2007248637-A; KR2007093867-A, 14/03/2006.
29. BRECL, M.; ŽIGON, M.; MALAVAŠIČ, T. Side chain liquid crystal polyurethanes with azobenzene mesogenic moieties: influence of spacer length on hydrogen bonding at different temperatures. **Journal os Polymer Science: Part A: polymer chemistry**, v. 36, n. 12, p. 2135-2146, 1999.

30. ROBERTS, G. G.; PITT, C. W. **Langmuir-Blodgett Films, 1982**. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., 1983. 329 p.
31. BONARDI, C. **Potenciais de superfície de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. Dissertação (Mestrado em Física) – IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1995.
32. PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett Films: An Introduction**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
33. BO, Q. et al. Liquid crystalline ionomers containing azobenzene mesogens: phase stability, photoinduced birefringence, and holographic grating. **Macromolecules**, v. 38, n. 8, p. 3079-3086, 2005.
34. HU, X. et al. Synthesis, characterization, and photochromic properties of PMMA functionalized with 4,4'-diacryloyloxyazobenzene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 5, p. 1061-1068, 2002.
35. HYPERCHEM, Release 8.0 for Windows, Canada: Hypercube, Inc., 2007.
36. PASQUINI, D. et al. Morphology and Molecular Organization of Lignins in Langmuir-Blodgett Films. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6593-6596, 2002.
37. HARO, M. et al. 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, 2007.
38. ROCHON, P. et al. Azo polymers for reversible optical storage. III. Effect of film thickness on net phase retardation and writing speed. **Applied Optics**, v. 32, n. 35, p. 7277-7280, 1993.
39. MENDONÇA, C. R. et al. Optically Induced birefringence and surface relief gratings in composite Langmuir-Blodgett (LB) films of Poly[4-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and cadmium Stearate. **Macromolecules**, v. 32, n. 5, p. 1493-1499, 1999.
40. OLIVEIRA, O. N. **Surface-relief gratings on azobenzene-containing films**. New York: Plenum Press, 2002. cap. 14, p. 429-486.

41. VISWANATHAN, N. K. et al. A detailed investigation of the polarization-dependent surface-relief-grating formation process on azo polymer films. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 38, n. 10, p. 5928-5937, 1999.

APÊNDICE

- **Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis):** Utilizou-se um espectrofotômetro Hitachi U2001 operando no modo transmissão com feixe duplo, cubetas de quartzo de 1 cm de largura. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química do Grupo de Polímeros Bernhard Gross IFSC-USP.
- **Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR):** Utilizou-se um espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 470 no modo transmissão, com 32 varreduras. As amostras foram registradas a partir de filmes sobre janelas de NaCl. As medidas foram realizadas no Laboratório de Química do Grupo de Polímero Bernhard Gross IFSC-USP.
- **Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN):** Para o corante e seus intermediários, utilizou-se um equipamento Bruker operando 200MHz (CAQI-IQSC-USP), enquanto que para os polímeros, utilizou-se um equipamento Bruker operando em 300MHz (CA-IQ-USP). As amostras foram preparadas em soluções de 10% em massa do composto em clorofórmio deuterado para o corante e seus intermediários, e dimetilsulfóxido para os polímeros.
- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):** As transições térmicas foram determinadas em um aparelho TA 2960, com 1°C/min como fluxo de calor, sobre atmosfera de nitrogênio.

- **Cromatografia de Exclusão de tamanho (HPSEC):** As distribuições de massas foram obtidas em um sistema cromatográfico Agilent 1100 acoplado com detector de índice de refração e colunas PL-GEL índice de B e índice de C, usando 1mL/min como fluxo, tetraidrofurano como solvente e poliestireno como padrões de calibração.