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

**ESTUDO DE BLENDA CONTENDO POLÍMEROS COM
PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES**

Lucinéia Ferreira Ceridório

Dissertação apresentada à Área de
Interunidades em Ciências e Engenharia de
Materiais, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Ciências e Engenharia de
Materiais

Orientadora: Dr^a Débora Terezia Balogh

São Carlos
2004

USP/IFSC/SBI

8-2-001627

Ceridório, Lucinéia Ferreira

Estudos de blendas contendo polímeros com propriedades ópticas não lineares / Lucinéia Ferreira Ceridório -São Carlos, 2004.

Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos- Universidade de São Paulo, 2004

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Dr^a.Débora Terezia Balogh

1. Blendas. 2. FTIR . 3. Azopolímeros. 4. Propriedade Óptica Não Linear .I. Título.

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP • Fone (16) 273-9589 • Fax (16) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LUCINÉIA FERREIRA CERIDÓRIO, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02/08/2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Dra. Débora Terezia Balogh (Orientadora e Presidente) – IFSC/USP

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars – UNICAMP

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça – IFSC/USP

***Aos meus pais, Anibal e Maria Cecília,
pelo amor, oportunidade e sacrifícios e as
minhas irmãs Elisabete e Lisandra, pela
compreensão, estímulo e apoio nos
momentos difíceis.***

AGRADECIMENTOS

- ✓ *A Deus*
- ✓ *A. Dr Débora Teresia Balogh, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança depositados em mim, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.*
- ✓ *Ao Prof. Cléber Mendonça, pelo trabalho conjunto e valiosas sugestões.*
- ✓ *A todo pessoal do grupo de polímeros Bernard Gross pela colaboração e excelente ambiente de trabalho.*
- ✓ *Aos funcionários do IFSC, e em especial a secretária Rosângela e aos técnicos Ademir, Berto e Níbio, pela dedicação e ajuda.*
- ✓ *A todos que contribuíram nos experimentos, principalmente ao Antônio J.F. Carvalho, Felipe Pavinatto e Marcos R. Cardoso.*
- ✓ *A todos da minha família pelo estímulo e apoio.*
- ✓ *Aos meus grandes amigos; Aninha, Clóvis, Débora, Fer, Ka, Taninha, Tania Tyomi e Viviane, pela confiança e momentos de descontração.*
- ✓ *Aos serviços da BiBlioteca Bernard Gross pela grande competência exibida.*
- ✓ *A cidade de São Carlos por ter proporcionado-me bons momentos de estudo, amizade e diversão.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT.....	viii

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.0 Introdução.....	01
1.1 Materiais com Propriedades Ópticas Não Lineares - ONL.....	03
1.2 Azobenzenos e Azopolímeros.....	07
1.2.1 Síntese de Cromóforos Azo.....	09
1.2.2 Síntese de Azopolímeros.....	12
1.3 Poliuretanos (PU).....	12
1.4 Poli(amida-imida) PAI.....	15
1.5 Blendas Poliméricas.....	16
1.6 Breve Introdução as Técnicas de Caracterização Utilizadas.....	20
1.6.1 Métodos Termoanalíticos.....	20
1.6.1.1. Análise Termogravimétrica.....	21
1.6.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	25
1.6.2 Medidas de Birrefringência Ópticamente Induzida.....	29
1.6.3 Medidas de Propriedades Mecânicas.....	31
1.7 Diferentes Métodos de Preparação de Filmes.....	32
1.71 Filmes Langmuir-Blodgett.....	32
1.72 Filmes Automontados.....	34
1.73 Filmes Preparados por Centrifugação (<i>Spin-Coating</i>).....	34
1.74 Filmes Preparados por Derramamento.....	35
OBJETIVO DO TRABALHO	36

CAPÍTULO 2: MÉTODOS E MATERIAIS

2.0 Experimental.....	37
2.1 Preparação do Poliuretano MDI-DR19Cl.....	37
2.1.1 Síntese do Azocorante.....	37
2.1.2 Síntese do Poliuretano Funcionalizado.....	38
2.2 Outros Polímeros Funcionalizados Utilizados.....	40

2.2.1	Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de DR-13)- PMMA-DR13.....	40
2.2.2	Poli(vinilaminas) – Poly R-418 e Poly-S119.....	42
2.3	Polímeros Comerciais Utilizados.....	43
2.3.1	Poli(amida-imida).....	43
2.3.2	Poli(vinilcarbazol) – PVK.....	44
2.3.3	Poli(vinilfenol) – PVF.....	45
2.4	Preparação das Blendas.....	45
2.5	Preparação de Filmes.....	46
2.5.1	Limpeza do Substrato.....	46
2.5.2	Preparação dos Filmes “ <i>Casting</i> ”.....	47
2.5.3	Filmes Curados Auto-sustentáveis.....	47
2.6	Métodos de Caracterização Utilizados.....	47
2.6.1	Espectrofotometria na Região do Uv-Vísivel.....	47
2.6.2	Espectrofotometria na Região do Infravermelho.....	48
2.6.3	Cromatografia de Exclusão por Tamanho.....	48
2.6.4	Cromatografia de Camada Fina (TLC).....	48
2.6.5	Análise Termogravimétrica.....	49
2.6.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
2.6.7	Medidas de Birrefringência Opticamente Induzida.....	49
2.6.8	Ensaio Preliminares de Flexibilidade e Dureza das Blendas.....	50

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

3.0	Resultados.....	52
3.1	Preparação do Poliuretano Funcionalizado Com Azobenzeno MDI-DR19Cl.....	52
3.1.1	Síntese do Corante Dr-19Cl.....	52
3.1.2	Síntese do Polímero MDI-DR19Cl.....	56
3.2	Preparação de Blendas de Polímeros Funcionalizados com Polímeros Comerciais.....	58
3.2.1	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	58
3.2.2	Armazenamento Óptico.....	61
3.3	Preparação de Misturas de Pai com Polímeros Funcionalizados para Obter Filmes Autosustentáveis.....	66

Obter Filmes Autosustentáveis.....	
3.3.1 Espectroscopia Na Região do Ultra-Violeta – Visível.....	66
3.3.2 Análise Térmica.....	73
3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	83
3.3.4 Testes Preliminares de Flexibilidade e Dureza.....	92
3.3.5 Armazenamento Óptico.....	96
 CONCLUSÕES.....	 102
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema de incorporação dos cromóforos à cadeia polimérica.....	04
Figura 1.2 - Representação do grupo azoaromático. A e D representam grupos aceitadores e doadores de carga, ligados ao grupo azoaromático.....	07
Figura 1.3 - Mecanismo de isomerização.....	08
Figura 1.4 - Orientação reversível fotoinduzida em grupos azobenzênico aleatoriamente distribuídos.....	
Figura 1.5 - Mecanismo de reação para a formação do sal de diazônio	10
Figura 1.6 - Reação de acoplamento por sal diazônio.....	11
Figura 1.7 - Estrutura de uma amina terciária em diferentes pHs.....	11
Figura 1.8 - Reação da formação do poliuretano entre o isocianato e o álcool.....	13
Figura 1.9 - Reação entre o isocianato e uretano a alta temperatura.....	13
Figura 1.10 - Reação de formação de uréia.....	14
Figura 1.11 - Estado de miscibilidade em blendas de polímero.....	18
Figura 1.12 - Resolução dimensional de algumas técnicas para caracterização de blendas poliméricas.....	20
Figura 1.13 - Equipamento de TG e Diagrama em bloco de uma termo-balança.....	22
Figura 1.14 - Curva de TG.....	24
Figura 1.15 - Curva e característica de temperatura e massa para um único estágio e respectiva equação de cálculo.....	25
Figura 1.16 - Curva de DSC idealizada.....	28
Figura 1.17 - Determinação da temperatura de transição vítrea por DSC.....	29
Figura 1.18 - Variação do sinal de transmissão em um experimento típico de armazenamento óptico.....	30
Figura 1.19 – Esquema de uma cuba de Langmuir.....	33
Figura 2.1 - Reação da síntese do corante DR19-Cl.....	38
Figura 2.2 - Reação e síntese do MDI-DR19Cl.....	40
Figura 2.3 - Estrutura molecular do PMMA-DR13.....	41
Figura 2.4 - Estrutura molecular do Poly-R418 e Poly- S119.....	42
Figura 2.5 - Reação da síntese da Poli(amida-imida).....	44
Figura 2.6 - Estrutura molecular do PVK.....	45
Figura 2.7 - Estrutura molecular do PVF.....	45

Figura 2.8 - Montagem utilizada para determinação de birrefringência induzida.....	50
Figura 2.9 - Torção de filmes casting sobre folhas de alumínio.....	51
Figura 3.1 - Espectro de UV-Vis do DR-19Cl em solução de clorofórmio.....	53
Figura 3.2 - Espectros Do FTIR Do Corante DR-19Cl, Região De 4000 A 500 cm^{-1} por transmissão em pastilhas de KBr.....	54
Figura 3.3 - Espectros do FTIR do corante DR-19Cl, região de 2000 a 500 cm^{-1} por transmissão em pastilhas de KBr.....	54
Figura 3.4 - Espectro do FTIR do corante DR19Cl e do polímero MDI-DR19Cl, região de 4000 a 500 cm^{-1} .por transmissão em pastilhas de KBr.....	57
Figura 3.5 - Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PAI e suas blendas, obtido por reflexão dos filmes depositados em Au.....	58
Figura 3.6 - Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PAI comercial e suas blendas, obtido por reflexão dos filmes depositados em Au.....	59
Figura 3.7 - Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PVK e suas blendas, obtido por reflexão dos filmes depositados em Au.....	59
Figura 3.8 - Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PVF e suas blendas, obtido por reflexão dos filmes depositados em Au.....	60
Figura 3.9 - Curvas de armazenamento óptico com diferentes potencias do laser de escrita para a blenda de 50% MDI-DR19Cl com a PAI sintetizada.....	61
Figura 3.10 - Sinal transmitido em função das potências do laser de escrita utilizado para a blenda de 50% MDI-DR19Cl com PAI sintetiza.....	62
Figura 3.11 - Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19Cl com a PAI sintetizada.....	62
Figura 3.12 - Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19Cl com a PAI comercial.....	64
Figura 3.13 - Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19Cl com PVK 50%.....	64
Figura 3.14 - Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19Cl com PVF 50%.....	64
Figura 3.15 - Absorção na região do UV-Visível das soluções de MDI-DR19Cl, de PAI e da mistura, em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura	68
Figura 3.16 - Absorção na região do UV-Visível das soluções de PMMA-DR13, de PAI e da mistura , em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.....	69

Figura 3.17 - Absorção na região do UV-Visível das soluções de Poly S-119, de PAI e da mistura , em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.....	70
Figura 3.18 - Absorção na região do UV-Visível das soluções de Poly R-418, de PAI e da mistura, em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.....	71
Figura 3.19 - Gráfico da análise termogravimétrica do MDI-DR19Cl.....	74
Figura 3.20 - Gráfico da análise termogravimétrica do PMMA-DR13.....	75
Figura 3.21 - Gráfico da análise termogravimétrica do Poly-R418.....	75
Figura 3.22 - Gráfico da análise termogravimétrica do Poly-S119.....	76
Figura 3.23 - Gráfico da análise termogravimétrica do Pai.....	76
Figura 3.24 -Termograma de DSC da PAI.....	79
Figura 3.25 -Termograma de DSC do MDI-DR19Cl e de sua mistura com 95% PAI e 5% MDI-DR19Cl.....	80
Figura 3.26 -Termograma de DSC do PMMA-DR13 e de sua mistura com 95% PAI e 5% PMMA-DR13.....	80
Figura 3.27 -Termograma de DSC do Poly-S119 e de sua mistura com 95% PAI e 5% Poly-S119.....	81
Figura 3.28 -Termograma de DSC do Poly-R418 e de sua mistura com 95% PAI e 5% Poly R-418.....	81
Figura 3.28a -Termograma de DSC para as misturas de polímeros com PAI.....	83
Figura 3.29 - Espectro do FTIR do polímero MDI-DR-19Cl da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1}	84
Figura 3.30 - Espectro do FTIR do polímero PMMA-DR13, da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1}	84
Figura 3.31 - Espectro do FTIR do polímero Poly -R418, da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1}	85
Figura 3.32 - Espectro do FTIR do polímero Poly-S119, da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1}	85
Figura 3.33 - Espectro de MDI-DR19Cl em pastilha de KBr e em filme sobre Au....	86
Figura 3.34 - Espectro de PMMA-DR13 em pastilha de KBr e em filme sobre Au....	87
Figura 3.35 - Espectro de Poly-R418 em pastilha de KBr e em filme sobre Au.....	87
Figura 3.36 - Espectro de Poly-S119 em pastilha de KBr e em filme sobre Au.....	88
Figura 3.37 - Espectro do FTIR do filme da blenda MDI-DR19Cl + PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm^{-1}	90

Figura 3.38 - Espectro do FTIR do filme da blenda PMMA-DR13 + PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm^{-1}	90
Figura 3.39 - Espectro do FTIR do filme da blenda Poly- R418+ PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm^{-1}	91
Figura 3.40 - Espectro do FTIR do filme da blenda Poly-S119 + PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm^{-1}	91
Figura 3.41 - Foto dos filmes casting dos polímeros puros feito a partir de soluções de NMP (da direita a esquerda) MDI-DR19CI , PMMA-DR13 , Poly-S119, Poly- R418.....	92
Figura 3.42 - Foto dos filmes casting das blendas de MDI-DR19CI + PAI, PMMA-DR13 + PAI, Poly-S119 + PAI, Poly- R418 +PAI.....	93
Figura 3.43 - Foto de um filme casting após o teste de dureza.....	93
Figura 3.44 - Foto de alguns filmes casting das blendas após o teste de flexibilidade.....	95
Figura 3.45 - Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para o MDI-DR19CI.....	96
Figura 3.46 - Sinais de birrefringência máxima induzida em diferentes potências para o MDI-DR19CI	97
Figura 3.47 - Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para a blenda de 5% de MDI-DR19CI com PAI.....	97
Figura 3.48 - Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para a blenda de 5% de MDI-DR19CI com PAI.....	97
Figura 3.49 - Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para o filme de polímero puro e para a blenda de 5% de PMMA-DR13 com PAI.....	99
Figura 3.50 - Sinais de birrefringência induzida para o filme de polímero puro e para a blenda de 5% de Poly-S119 com PAI.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais picos que aparecem do espectro de FTIR do DR-19Cl.....	55
Tabela 3.2: Características do deslocamento dos espectros de C^{13} RMN e H^1 RMN.	56
Tabela 3.3: Valores de Taxa residual para diferentes proporções de MDI-DR19Cl/PAI.....	63
Tabela 3.4: Valores de taxa residual para as amostras de blendas com 50% de MDI-DR19Cl.....	65
Tabela 3.5: Valores do comprimento de onda de máxima de absorção (λ_{max}) para os polímeros puros e misturas com PAI, em solução de NMP e em filme.....	72
Tabela 3.6: Valores de temperaturas de início de perdas de massa (T_i) dos polímeros nos vários estágios, das perdas de massa em cada etapa e valores de perda de massa total até 900 °C (em porcentagem da massa inicial).....	77
Tabela 3.7: Atribuições das principais absorções na região do infravermelho dos polímeros puros.....	89
Tabela 3.8: Resultados do teste do lápis de dureza.....	94
Tabela 3.9: Valores de ângulo em que ocorre a trinca nos filmes utilizados.....	95
Tabela 3.10: Valores de taxa de birrefringência induzida residual para filmes de azopolímeros puros e de misturas com PAI.....	100

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AIBN	Azo-Bis Butironitrila
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DR13	4-[N-etil-N-(hidroxietil)]amino- 2'cloro- 4'nitroazobenzeno
DR19	4-(Bis-N-2hidroxietil)amino – 4'nitroazobenzeno
DR19-Cl	4-(Bis-N-2hidroxietil)amino – 2'cloro- 4'nitroazobenzeno
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
LB	Langmuir Blodgett
MDI	4'4 Diisocianato de Difenilmetileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	Massa Molecular Numérica Média
Mw	Massa Molecular Ponderal Média
NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
ONL	Óptica Não Linear
PAI	Poli(amida-imida)
PMMA-DR13	Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de 4-[N-etil-N-(hidroxietil)]amino- 2'cloro- 4'nitroazobenzeno)
PR-418	Poli(vinilaminassulfonato) com cromóforo antrapirona
PS-119	Poli(vinilamina) com cromóforo azo S-119
PVF	Poli(Vinilfenol)
PVK	Poli(Vinilcarbazol)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TBA	Análise de torção em fio
TEM	Microscopia de Transmissão Eletrônica.
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetraidrofurano
TLC	Cromatografia de camada fina

RESUMO

Alguns polímeros propriedades ópticas não lineares, as quais fazem com que o material responda de forma não linear à luz ou campo aplicado. Estas propriedades são relevantes no estudo da resposta de materiais à luz e tem sido alvo de muito estudos recentes. Materiais poliméricos que exibem estas propriedades oferecem um grande potencial em aplicações que requerem a transmissão e manipulação de informações, principalmente na área de telecomunicações, processamento de sinais ópticos, computação e armazenamento de dados. Os polímeros com propriedades não lineares têm geralmente um alto custo, não só devido ao alto custo dos cromóforos utilizados, mas também ao baixo rendimento do processo de polimerização (<50%). Assim a utilização de quantidades relativamente baixas do polímero em misturas com polímeros comerciais poderia aumentar a aplicabilidade destes sistemas. Além disso, muitos destes polímeros apresentam pouca flexibilidade formando filmes quebradiços. Uma maneira de melhorar a flexibilidade seria utilizar blendas dos polímeros com propriedades ópticas não lineares com polímeros comerciais. Neste trabalho preparou-se um polímero com propriedades ópticas não lineares, o poliuretano MDI-DR19Cl e caracterizou-se por medidas de espectroscopia nas regiões do visível e infravermelho e ressonância magnética nuclear. Preparou-se blendas deste polímero com quatro outros polímeros transparentes na região do visível, estudando-se o efeito da presença dos polímeros comerciais no espectro de absorção na região do infravermelho e nas propriedades de armazenamento óptico do MDI-DR19Cl. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade da utilização do azopolímero MDI-DR19Cl em aplicações que requeiram a diluição do cromóforo para três tipos diferentes de polímeros de natureza química bastante distintas.

Preparou-se, em uma segunda etapa do trabalho, misturas de poli(amida-imida) com o poliuretano preparado e com outros três polímeros contendo grupos com propriedades ópticas não lineares (ONL) visando a obtenção de filmes auto-sustentáveis e flexíveis com propriedades ópticas não lineares. Foram obtidos filmes com 5% do polímero contendo grupos ONL, os quais apresentaram boa flexibilidade, alto grau de coloração. Três deles, que pertencem a classe dos azopolímeros tiveram suas propriedades de armazenamento óptico demonstradas, apresentando valores de taxa residual em alguns casos menores que os polímeros puros, mas ainda com valores bastante razoáveis para viabilizar seu uso em aplicações de armazenamento de informação que requeiram filmes flexíveis.

ABSTRACT

Polymers with non-linear optical properties (NLO) have non-linear responses to light or applied field. This property is extremely relevant and has been extensively studied recently. Polymeric materials showing this properties offers a great potential for applications requiring transmission and manipulation of information, mainly in telecommunications, optical signal processing, computation, and optical storage. Polymers with non-linear properties are generally expensive, not only due to the high cost of the chromophores used but also due to the low yield of the polymerization processes (less than 50%). Therefore, the utilization of rather low quantities of the NLO polymer in mixtures with commercial polymers can open the field of application of these polymers. Besides, several of these polymers present low flexibility and form brittle films. A way to increase the flexibility of the films would be the use of blends of NLO polymers with commercial ones. In this work, a polymer with non-linear optical properties, the MDI-DR19Cl polyurethane was prepared and characterized by ultraviolet-visible and infrared spectroscopies, and nuclear magnetic resonance. Blends of this polymer and four commercial polymers, transparent in the visible region, were prepared. The effect of the commercial polymers in the infrared absorption spectra, and in the optical storage properties of MDI-DR19Cl, was studied. The results obtained showed the viability of the use of MDI-DR19Cl blends in applications that require the "dilution" of the chromophores, for three different types of polymers. In a second stage, mixtures of poly(amide-imide) and the polyurethane MDI-DR19Cl and with other three polymers with NLO properties were prepared in order to obtain self-standing and flexible films with NLO properties. Films with 5% of NLO polymer were obtained, showing good flexibility and high coloration degree. Three of them were azopolymers and were used in optical storage experiments, showing remaining optical storage values, in some cases; lower than the pure NLO polymer, but with values rather sufficient to show the viability of the use of these mixtures in optical storage application that requires flexible films.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do IFSC vem trabalhando a vários anos em estudos sobre síntese, caracterização e possíveis aplicações de polímeros contendo grupos cromóforos com características ópticas não lineares (ONL), e em especial os azopolímeros. Exemplos dos azopolímeros que tem sido preparados pertencem a classe dos metacrílicos (homopolímeros (Dhanabalan et al., 1998a), (Dhanabalan et al., 1998b), (Mendonça et al., 1999) e copolímeros (Dhanabalan et al., 1999a), (Dhanabalan et al., 1998c)), poliuretanas (Dhanabalan et al., 1999b), e poliuréias (Tripathy et al., 1998). Estes polímeros têm como reagentes principais de partida corantes comerciais como o vermelho disperso 1 (DR1), 13(DR13) e 19(DR19) e o laranja disperso 3 (DO3).

Todos esses polímeros possuem propriedades como fotoisomerização, birrefringência induzida, geração de segundo harmônico (efeito eletro-óptico) e podem ser utilizados para armazenamento ótico, (Natansohn et al., 1992), (Xie et al., 1993), (Natansohn et al., 1995a), (Ho et al., 1995), (Ho et al., 1996), (Okada et al., 1992), (Cresswell et al., 1996), (Chen et al., 1991), hologramas (Natansohn et al., 1997), (Itoh et al., 1998), chaves ópticas (Maack et al., 1994), (Ikeda et al., 1996), etc. Estes polímeros são solúveis em muitos solventes orgânicos, mas alguns deles só podem ser processados na forma de filmes ultra-finos, sobre substratos sólidos. Filmes mais espessos mostram-se quebradiços, apenas poucas semanas após o preparo do filme, denotando a necessidade de melhora de propriedades mecânicas (como flexibilidade) para que possam ser estocados por tempo mais prolongados.

Para algumas aplicações mais específicas, como dispositivos de segurança e embalagens inteligentes, a possibilidade de utilização de filmes mais espessos e auto-sustentáveis poderia ampliar as possibilidades de aplicações. Essa melhora das

propriedades mecânicas pode ser conseguida através da formação de blendas com polímeros comerciais (Brown et al., 1995), (Barrett et al., 1994), (Piton et al., 1995), (Xie et al., 1994), mas com o compromisso de não afetar significativamente as propriedades interessantes para as aplicações citadas. Além disso, como os polímeros contendo grupos cromóforos têm geralmente um alto custo, não só devido ao alto custo dos cromóforos utilizados, mas também ao baixo rendimento do processo de polimerização a utilização de quantidades relativamente baixas do polímero em misturas com polímeros comerciais poderia aumentar a aplicabilidade destes sistemas. Outra possível vantagem em usar misturas dos polímeros funcionalizados com polímeros comerciais seria a “solvatação dos cromóforos”, no qual o polímero comercial funciona como um “solvente” para o polímero funcionalizado, diminuindo a possibilidade de agregação dos cromóforos, que em alguns casos chega a impedir o seu uso em aplicações como armazenamento óptico (Dos Santos et al., 2002).

Assim temos como objetivo a formação de blendas contendo polímeros com propriedades NLO e outros polímeros comerciais para obtenção de filmes que possuam boas propriedades mecânicas para serem usados em aplicações que requerem filmes espessos e flexíveis e que possam ser estocados por longos períodos de tempo, diminuindo o custos destes materiais e mantendo as propriedades de fotoisomerização e birrefringência induzida.

Neste trabalho, estudou-se os efeitos da presença de polímeros comerciais, transparentes no espectro visível, no armazenamento óptico dos filmes de polímeros funcionalizados.

Um polímero comercial, anteriormente testado em blendas com polianilina, apresentou filmes extremamente flexíveis após um processo de entrecruzamento térmico (Balogh; Carvalho, 2002). Assim, a partir deste resultado, utilizou-se este

polímero, a poli-(amida-imida), em blendas com polímeros funcionalizados com a finalidade de obter filmes flexíveis com propriedades ópticas não lineares, testando-se basicamente a possibilidade em armazenamento óptico e a possibilidade de utilização de blendas com baixas concentrações do polímero funcionalizado. Além de gerar filmes bastante flexíveis, a poli(amida-imida) é transparente na região do visível, não interferindo significativamente na absorção da luz visível.

A seguir, neste capítulo, faremos uma breve introdução sobre os materiais com propriedades ópticas não lineares, sobre as propriedades dos principais polímeros utilizados neste trabalho, sobre blendas poliméricas e sobre as técnicas utilizadas nesta dissertação.

1.1 MATERIAIS COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES - ONL

Alguns materiais apresentam propriedades ópticas não lineares, as quais fazem com que o material responda de forma não linear à luz (ou campo) aplicado. Estas propriedades são relevantes no estudo da resposta de materiais à luz laser e têm sido alvos de muitos estudos recentes. Uma das respostas destes materiais é a mudança de seu índice de refração pela aplicação de um feixe de luz. Este comportamento deve-se ao fato de as cargas eletrônicas de alguns materiais ópticos não lineares (ONL) serem excepcionalmente fáceis de polarizar, ou deslocalizar carga ao longo da molécula, sob a influência de uma onda eletromagnética intensa. Este processo pode ter várias conseqüências, como por exemplo, pode mudar a velocidade com a qual a luz se propaga através do material ou alterar a freqüência do feixe de saída. (Service 1995).

O setor de materiais ópticos não lineares (ONL) ou fotônicos está se desenvolvendo rapidamente, tendo amplas aplicações, principalmente naquelas que

requerem a transmissão e manipulação de informações, como na área de telecomunicações, processamento de sinais ópticos, computação, armazenamento de dados, holografia, bem como na área de sensores (Lytel; Lipscomb 1992). Um exemplo clássico de aplicação destes materiais são os geradores segundo harmônico, onde a luz de um laser infravermelho (1064 nm) entra em um cristal ou filme polimérico com característica ópticas não lineares e emerge como luz verde (532 nm).

O estudo das propriedades e possíveis aplicações de polímeros com características ONL tem sido bastante intenso. Apenas como ilustração, no período de 1990 a 2003 muitos artigos em revistas indexadas foram publicados sobre o assunto.

A incorporação de cromóforos com características ONL na estrutura polimérica é importante para a obtenção de propriedades ópticas nos materiais. Assim, os polímeros ONL consistem de dois componentes primários: um cromóforo com características ONL e um sistema polimérico. A maneira como o cromóforo, em geral um azo-corante, está incorporado ao polímero, tem influência sobre uma série de propriedades. As principais maneiras de incorporar cromóforos às cadeias poliméricas estão representadas na figura 1.1

Figura 1.1: Esquema de incorporação dos cromóforos à cadeia polimérica.

Na simples mistura física dos cromóforos ao polímero, sistema “*guest-host*”, os cromóforos apresentam grande mobilidade, orientam-se facilmente pela ação da luz ou campo aplicado, mas as propriedades geradas por esta orientação desaparecem rapidamente devido a grande liberdade de movimentação dos cromóforos. No caso específico de aplicações em armazenamento óptico de informações, onde as informações gravadas no material devem permanecer intactas por longos tempos, este sistema não é muito conveniente, uma vez que a principal propriedade obtida devido à orientação dos cromóforos, a birrefringência induzida, é perdida rapidamente pela reorientação dos cromóforos.

Nos sistemas nos quais os grupos, que podem ser os azobenzênicos, se ligam quimicamente a cadeia polimérica, seja na cadeia principal (“*main-chain*”) ou lateralmente a cadeia (“*side-chain*”), e nos polímeros entrecruzados nos quais os cromóforos podem fazer parte da cadeia como uma ramificação (“*side-chain crosslinked*”), bem como parte do próprio entrecruzamento (“*crosslinked*”) a movimentação dos cromóforos é mais restrita que no sistema “*guest-host*”. A estabilidade de orientação nestes casos é maior, mas a facilidade com que os cromóforos se orientam é muito menor. Assim, existe um compromisso entre a facilidade de orientação e sua estabilidade. Com base nisto, os sistemas “*side-chain*” tem se mostrado os mais adequados para aplicações de armazenamento óptico (Neves et al., 2003).

O principal desafio no desenvolvimento de materiais ONL é melhorar a eficiência destes materiais, de forma que as propriedades ópticas sejam preservadas por longos períodos de tempo, mesmo nos casos em que os dispositivos onde seriam aplicados funcionem a altas temperaturas. Polímeros com cromóforos ligados como cadeias laterais na sua estrutura possuem significativo aumento na estabilidade

temporal, comparado com os sistemas “*guest-host*”. Além disso, os sistemas em que o cromóforo está quimicamente ligado ao polímero permitem que uma maior densidade de cromóforos seja incorporada sem dificuldades de associação com separação de fases como nos casos de sistemas “*guest-host*” (Dos Santos Jr, 2000).

Outros parâmetros que influenciam na estabilidade temporal e térmica da orientação são o volume livre e a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g). O volume livre ao redor dos grupos de cromóforos favorece a livre rotação e o relaxamento dos cromóforos afetando a estabilidade temporal. A existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas poliméricas e entre as moléculas de polímero e o cromóforo também favorecem uma relaxação mais lenta dos cromóforos uma vez que diminuem a sua mobilidade (Tsutsumi et al., 1998). O mesmo acontece com o uso de polímeros com ligações cruzadas que restringem os movimentos moleculares. Já polímeros que apresentam altas T_g , como as poliimidas, apresentam uma estabilidade térmica e temporal da orientação muito maiores, uma vez que a variação do volume livre e a movimentação das cadeias poliméricas, que permitem uma maior reorientação e conseqüente relaxamento desordenamento dos cromóforos, ocorrerão a temperaturas altas.

Uma grande variedade de matrizes poliméricas está sendo estudada para a preparação dos materiais ONL, mas em comum os cromóforos permanecem sendo moléculas contendo, em geral, o grupo azo (Branger et al., 1997), devido a sua rápida fotoisomerização entre o isômero *trans* e *cis*. Normalmente grupos azoaromáticos são mais estáveis na configuração *trans*. A fotoexcitação da molécula permite a conversão da conformação *trans* para a conformação *cis*. A molécula na forma *cis* retorna a conformação *trans* por reação térmica ou inversa do ciclo da fotoisomerização (Dos Santos Jr, 2000). A propriedade de fotoisomerização é a base para a ocorrência de

ordenamento dos cromóforos para armazenamento óptico como será discutido no próximo item.

1.2 AZOBENZENOS E AZOPOLÍMEROS

Desde a descoberta de corantes azo em 1863, estuda-se uma ampla variedade de suas propriedades. Nos últimos anos, novas aplicações destes materiais contendo grupos azobenzeno foram desenvolvidas estendendo seu uso além de agentes colorantes. Em conjunto com diferentes polímeros mais e mais propriedades são discutidas para aplicações práticas.

Os azobenzenos possuem como estrutura geral uma ligação $N=N$ entre anéis aromáticos, geralmente fenil ou naftil (Fig. 1.2). Para o nosso estudo, grupos aceptadores e doadores de elétrons são ligados aos anéis aromáticos, obtendo moléculas de alto momento de dipolo elétrico, propriedade fundamental para que a interação da molécula com a luz leve a propriedades como birrefringência induzida ou geração de segundo harmônico (Dos Santos Jr, 2000). Clássicos grupos receptores de elétrons incluem substituintes nitro, ciano e sulfonas. Os grupos aceptores são geralmente aminas e hidroxilas.

Figura 1.2: Representação do grupo azoaromático. A e D representam grupos aceptadores e doadores de carga, ligados ao grupo azoaromático.

A fotoisomerização destas moléculas ocorre pela interconversão dos isômeros cis e trans induzidos por luz. Os isômeros têm a mesma massa molar, mas estruturas

espaciais e propriedades físicas e químicas diferentes. A isomerização pode ocorrer por dois processos diferentes; processo de rotação da ligação N=N ou por mecanismo de inversão, no qual um dos nitrogênios sofre um processo de hibridização tipo sp no estado de transição, como é mostrado na Fig. 1.3 para a reação de *cis* para *trans*.

Figura 1.3: Mecanismo de isomerização.

Devido a diferença de estrutura e de propriedades dos isômeros *trans* e *cis* dos compostos azo, as propriedades dos polímeros podem variar na isomerização.

Quando as moléculas azoaromáticas estão incorporadas a polímeros, seja ligadas covalentemente ou misturados, estes são denominadas azopolímeros. Os cromóforos nestes polímeros estão predominantemente na forma *trans*, mais estável. Quando são submetidos à luz de comprimento de onda adequado, ocorre a fotoisomerização da forma *trans* para a forma *cis* que ao relaxar novamente a forma *trans* pode adotar qualquer posição dentro do volume livre do material. A moléculas de

cromóforo que fiquem com seus dipolos na direção perpendicular à polarização da luz não mais absorverão a luz, ficando nesta orientação, não sendo mais afetadas em ciclos posteriores de fotoisomerização. Assim, após vários ciclos existe uma quantidade maior de cromóforos com momento de dipolo perpendicular à direção de polarização, originando um ordenamento das moléculas e uma birrefringência induzida. O desordenamento das moléculas pode ser feito com a exposição do filme a luz laser circularmente polarizada por alguns segundos como ilustra a Fig. 1.4, ou por aquecimento acima da temperatura de transição vítrea do polímero.

Figura 1.4: Orientação reversível fotoinduzida em grupos azobenzênicos aleatoriamente distribuídos.

1.2.1 SÍNTESE DE CROMÓFOROS AZO.

A síntese de azocorantes é feita principalmente por acoplamento azo, realizado por diazotação de amina aromática ou heteroaromática, resultando em sal diazônio, seguida do acoplamento de um reagente aromático para a formação do grupo azo. A solução aquosa de uma amina aromática é convertida em sal de diazônio pela reação de ácido nitroso, formado *in situ*. A formação de sal de diazônio de aril aminas é feita em temperatura de 0 a 5 °C, para não ocorrer a decomposição. O mecanismo envolve vários passos:

O ácido nitroso dissocia-se produzindo o íon NO^+ , que reage com o nitrogênio da amina para formar o íon N-nitrosamônio, instável. Este intermediário perde um próton formando a N-nitrosamina, que em seguida tautomeriza por um deslocamento de próton para produzir o diazohidróxido. Na presença de ácido, o diazohidróxido perde uma molécula de água resultando no íon diazônio. A reação é apresentada na Fig. 1.5 (Dos Santos Jr,2000).

Figura 1.5: Mecanismo de reação para a formação do sal de diazônio.

O segundo passo para a formação do composto azobenzênico através de acoplamento por sal de diazônio é uma reação de substituição aromática eletrofílica.

Os sais de diazônio podem sofrer reações de substituições por grupos como halogênio, hidroxila, cianeto e hidrogênio ou ainda acoplar-se a compostos aromáticos reativos (para reações eletrofílicas) como aminas e fenóis.

Figura 1.6: Reação de acoplamento por sal diazônio.

O acoplamento com aminas terciárias deve ser feito em pH entre 5 e 7, pois o meio altamente ácido poderia favorecer a formação do sal aminium, que é menos reativo para a reação de acoplamento.

Figura 1.7: Estrutura de uma amina terciária em diferentes pHs

O acoplamento na posição para é favorecido principalmente pelo impedimento estérico das aminas terciárias na posição orto (Dos Santos Jr, 2000).

1.2.2 SÍNTESE DE AZOPOLÍMEROS

Para a preparação de azopolímeros normalmente utilizam-se monômeros funcionalizados com grupos azobenzênicos e as reações de síntese dos polímeros são as mesmas dos polímeros convencionais (por adição ou condensação). Azopolímeros de qualquer classe podem, em princípio, ser preparados bastando que o monômero adequado à produção do polímero seja obtido. Neste trabalho foram utilizados azopolímeros da classe dos poliésteres (polimetacrilatos), das polialilaminas e dos poliuretanos, além de, entre outros, um polímero ópticamente inerte (poli-(amida-imida), PAI para a produção de blendas. Como o polímero sintetizado neste trabalho foi um poliuretano e a PAI foi utilizada em todo o trabalho, faremos a seguir uma breve introdução às propriedades destas duas classes de polímeros e às blendas poliméricas.

1.3 POLIURETANOS (PU)

Polímeros como os poliuretanos oferecem vantagens como: facilidade de síntese, produção de filmes finos de boa qualidade óptica, boa estabilidade e resistência a solventes (Buruinã, E.C.; Buruinã, T., 2001).

Os poliuretanos provém de uma polimerização por condensação entre um diisocianato e um composto contendo duas ou mais hidroxilas. A reação ocorre com o hidrogênio, do composto que contém as hidroxilas, ligando ao nitrogênio do isocianato e o restante da molécula é ligado ao carbono do isocianato formando assim o grupo uretano HNCOO (Challa, 1993).

Figura 1.8: Reação da formação do poliuretano entre o isocianato e o álcool.

A polimerização do poliuretano pode ser afetada por alguns fatores como:

1- Funcionalidades dos reagentes

Para que haja a polimerização, as funcionalidades tanto do isocianato quanto do composto que contém as hidroxilas deve ser no mínimo dois, o que vai gerar um polímero linear, caso as funcionalidades sejam aumentadas, haverá formação de redes das cadeias gerando um polímero reticulado.

2- Temperatura

A temperatura do meio reacional deve ser controlada por volta de 90 °C, pois na temperatura entre 120 e 140 °C o isocianato pode reagir como grupo uretano resultando em entrecruzamento pela formação de alofanatos.

Figura 1.9: Reação entre o isocianato e uretano a alta temperatura.

3- Presença de água

A reação do isocianato com a água gerando a produção da uréia pode interferir na formação do poliuretano (Dos Santos Jr, 2000).

Figura 1.10: Reação de formação de uréia.

Elastômeros poliuretanos tem excelente resistência mecânica e propriedades de borrachas e plásticos. Infelizmente o poliuretano convencional é conhecido por exibir baixa resistência ao calor, sendo que as propriedades mecânicas desaparecem entre 80 e 90 °C e a degradação térmica ocorre aproximadamente a 200 °C. Esta baixa resistência ao calor muitas vezes limita suas aplicações. Um método usado para aumentar a resistência dos poliuretanos são modificações químicas por introdução de segmentos termicamente estáveis (Tsutsumi et al., 1998).

Poliuretanos contendo grupos azo têm sido estudados e desenvolvidos para fins de aplicações em cristais líquidos, sistemas fotocrômicos, materiais opticamente não lineares (ONL) ou fotodegradáveis (Buruinã, E.C.; Buruinã, T., 2001).

A síntese de dihidróxido contendo cromóforos ONL combinado com MDI, diisocianato de difenilmetileno, pode formar poliuretano altamente rígido (Yoon et al., 2001). O poliuretano como matriz tem uma extensiva formação de ligações de hidrogênio entre os grupos uretanos, as quais se espera que aumentem a rigidez da matriz e previnam a aleatoriedade da orientação dos dipolos dos cromóforos ONL, melhorando também a estabilidade térmica da orientação.

Hong-Quan Xie, comprovou que a estabilidade temporal das propriedades ONL, verificadas para quatros tipos de poliuretanos, aumenta conforme o aumento da Tg. Sendo que o filme obtido pela reação de hexametileno 1,6-diisocianato com DR-19

também apresenta melhor estabilidade temporal e permanece com 98% de orientação residual a 120°C por mais que 400 horas (Xie et al., 2001).

1.4 POLI-(AMIDA-IMIDA), PAI

Poliimidas são importantes classes de polímeros heterocíclicos com extraordinária resistência ao calor, mecânica e propriedades elétricas e de durabilidade. Uma possível explicação para o aumento da resistência térmica através da incorporação da poliimida no poliuretano é por esta aumentar a rigidez do material.

Min Zuo estudou poli(uretano-imida)s a partir da reação do pré-polímero poliuretano e do ácido poliamico que é o precursor da polimida, a qual apresentou melhora na estabilidade térmica e excelente resistência a solvente. Os filmes de poli(uretanos-imida)s são plásticos ou elastômeros dependendo da razão dos dois componentes (Chen et al., 2001).

Devido as suas excelentes propriedades, as poliimidas aromáticas tem sido estudadas extensivamente. Apesar de suas excelentes propriedades físicas e boa estabilidade térmica, as poliimidas aromáticas tem suas aplicações limitadas devido a sua pouca solubilidade e dificuldade de processamento (Lu; Yin, 2003). Poliimidas são polímeros bem resistentes a altas temperaturas, tem boas propriedades mecânicas e podem formar blendas miscíveis, mas têm as desvantagens de serem relativamente caras e não poderem ser processadas como termoplásticos sendo solúveis apenas na forma de polímero precursor (ácido poliamico) o qual tem curto tempo de armazenamento até em baixas temperaturas (Balogh; Carvalho, 2001).

Para solução deste problema grupos de amidas podem ser introduzidos nas poliimidas formando Poli(amidas-imidas), que possuem as características desejáveis da Poli(amida) e da Poli(imida) como boa estabilidade térmica, boa propriedade

mecânica e fácil processamento. Nas indústrias eletroeletrônicas esses polímeros são usados onde resistência mecânica e/ou térmica são necessárias. As Poli(amidas-imidas) formam uma importante classe de polímeros de alta performance, sendo desenvolvidas como termoplásticos de engenharia, e são usadas como isolamento de fios elétricos, adesivos e vários moldes de injetoras e produtos extrudados. As Poli(amidas-imidas) podem ser entrecruzadas termicamente resultando em polímeros insolúveis e extremamente flexíveis (Hai et al., 1999).

1.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Os polímeros quando sintetizados apresentam suas características individuais inerentes provindas de seus monômeros de origem. Essas características vêm se diversificando ao longo dos anos, inicialmente através da variação dos monômeros utilizados, depois pela introdução das reações de copolimerização de diferentes monômeros, e finalmente, fazendo-se uso das diversas formas de obtenção das blendas poliméricas.

As blendas poliméricas tiveram grande avanço desde o seu surgimento, por suprir várias aplicações ou propriedades solicitadas. Do ponto de vista tecnológico, as blendas poliméricas possibilitam obter produtos poliméricos com baixo custo de investimento e que tenham respostas de interesses e propriedades desejadas. Do ponto de vista científico, permite acrescentar um parâmetro que pode alterar a morfologia de um polímero, como possibilitar algum efeito que não seria possível de ser observado nos polímeros puros (Murakami, 2000).

Blendas poliméricas são, basicamente, uma mistura de dois ou mais polímeros, sem que estes sofram reações químicas entre si, ou seja, os polímeros são misturados fisicamente geralmente por solução ou por mistura mecânica. O termo blenda é

empregado para uma mistura de dois ou mais polímeros. Não existe necessidade de que os polímeros se misturem em um nível molecular para que o material seja considerado uma blenda.

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes usados indiscriminadamente, no entanto são conceitualmente diferentes. Miscibilidade é definida como a ocorrência, no equilíbrio, da mistura dos polímeros em escala molecular, enquanto o termo compatibilidade é largamente usado na descrição de blendas poliméricas, ou seja, descreve a mistura dos polímeros demonstrando a melhoria das propriedades.

Na técnica de preparar blendas através da mistura de duas ou mais soluções poliméricas, geralmente se usa um solvente comum para solubilizar os respectivos polímeros. Entretanto, dependendo da solubilidade dos componentes, sistemas contendo mais de um solvente podem ser usados. Após a solubilização, as soluções poliméricas são misturadas na proporção desejada e agitadas para homogeneizar a mistura. Em seguida, se faz a evaporação do solvente, muitas vezes com a formação conseqüente de um filme da mistura polimérica. Tanto a escolha do solvente como o processo de remoção deste, são etapas importantes.

O estudo de blendas poliméricas exige a caracterização das mesmas, podendo ser quanto ao nível de miscibilidade. Sistemas miscíveis não exibem fases constituídas por apenas um dos polímeros que sejam distinguíveis por diferentes técnicas, a nível molecular. Já sistemas ditos imiscíveis, que são os mais comuns, possuem regiões mais ricas em um dos polímeros do que do outro, que podem ser distinguidas em diversos níveis de separação de fases. Em muitos casos, a miscibilidade não é desejada por não atingir os resultados esperados, pois a miscibilidade entre polímeros pode fazer com que as propriedades de cada polímero não prevaleçam, tomando-os

descaracterizados para a aplicação desejada. Porém a compatibilidade entre polímeros pode fazer com que o resultado da mistura torne o sistema benéfico (Resnauer, 1997).

A miscibilidade entre dois componentes poliméricos é melhorada por interações, normalmente ligações de hidrogênio entre grupos funcionais dos polímeros constituintes das blendas.

A imiscibilidade total implica em sistemas com diferentes fases. A interface neste tipo de mistura é bem definida, e nenhuma molécula de uma fase se encontra misturada intimamente com a fase vizinha. Pode haver situações onde a miscibilidade seja intermediária entre totalmente miscível e totalmente imiscível. Nestas blendas a separação de fase ocorre, mas ao mesmo tempo um certo número de moléculas de uma fase penetra na outra fase e vice-versa (Ultrack, 1989). A Fig. 1.10 ilustra os estados de miscibilidade de blendas poliméricas.

Figura 1.11: Estado de miscibilidade em blendas de polímero (— polímero A, — polímero B): a- miscível, b- imiscível, c-caso intermediário.

Em blendas poliméricas miscíveis há freqüentemente interações específicas entre grupos ou segmentos poliméricos que levam a uma diminuição da energia de Gibbs da mistura. Enquanto sistemas miscíveis possuem somente uma fase, blendas

imiscíveis possuem domínios separados. As propriedades finais estão diretamente relacionadas ao nível desta miscibilidade das blendas (Neiro et al., 1999).

O estudo de miscibilidade em blendas poliméricas é uma prática importante devido ao nível da mistura de fases no estado sólido governar as propriedades físicas e químicas. No caso de informação de escrita e apagamento em blendas de azopolímeros, resoluções aceitáveis podem ser obtidas somente em materiais homogêneos. Quando azopolímeros são diluídos com algum material opticamente inerte seria desejável que a blenda fosse miscível em nível molecular para garantir a homogeneidade do material a nível molecular (Natansohn et al., 1995).

Sabe-se que o nível de interação dos componentes das blendas aparece dependendo do nível de resolução do método de medida empregado no exame. A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem sido amplamente usada no estudo de miscibilidade de blendas poliméricas, sendo a detecção de uma única temperatura de T_g , intermediária aos valores dos componentes puros (isolados), geralmente, considerada como uma evidência de compatibilidade (Xie et al., 1994).

A espectroscopia por infravermelho também é usada para a determinação de miscibilidade entre polímeros, elucidando as interações presentes nas blendas. Este método parte da premissa que a miscibilidade com um segundo polímero perturba o ambiente local do dipolo, causando deslocamentos espectrais e variações na intensidade relativas das absorções características. Se não houver interações entre os dois polímeros ou variações conformacionais nas blendas poliméricas, o espectro de FTIR desta pode ser a adição dos dois polímeros. Se a blenda for miscível aparecerão novos picos e a comparação das posições destes pode determinar quais são as interações responsáveis pela miscibilidade (Garton, 1992).

Um resumo das diferentes técnicas relacionadas ao tamanho das fases que podem ser detectadas é mostrada na figura abaixo.

Técnica	0,1nm	1nm	10nm	100nm	1000nm
Microscopia				MEV TEM	Ótica
Espectroscopia	Infravermelho				
Análise Térmica			DSC DMA		
Difração/ Espalhamento	Raio-X		Nêutron (SANS) Raio-X (SAXS)		Luz

Figura 1.12: Resolução dimensional de algumas técnicas para caracterização de blendas poliméricas.

1.6 BREVE INTRODUÇÃO AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

1.6.1 MÉTODOS TERMOANALÍTICOS

Os métodos termoanalíticos incluem várias técnicas, tais como termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise térmica diferencial (DTA), análise termomecânica (DMA), análise dilatométrica, entre outras, nas quais diferentes propriedades físicas são medidas em função da temperatura e do tempo, como:

- identificação de perdas ou ganhos de massa
- identificação de trocas de calor associadas às transformações (reações ou simples transformações de fase)
- determinar como evoluem as dimensões do material com a temperatura.

As técnicas de análise térmica são muito importantes no campo de polímeros, no sentido de fornecer informações sobre suas características (Mathot, 1994).

1.6.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria é bem conhecida como uma técnica termoanalítica usada na pesquisa de polímeros, com um vasto campo de aplicação na caracterização térmica dos materiais.

Fatores como massa, volume, forma física e natureza da amostra aquecida, a pressão e a natureza da atmosfera e a taxa de varredura, são parâmetros que influenciam nas características da curva registrada.

Os produtos gasosos gerados durante a análise de TG, são facilmente analisados por instrumentos acoplados a TG, os quais podem fornecer informações importantes. (Hatakeyama, 1994).

O equipamento é composto por um forno tubular de aquecimento elétrico com amplitude geralmente até 1000-1500°C, uma micro-balança de alta resolução, pela qual a massa do material é continuamente registrada em função do tempo ou temperatura, uma unidade de condicionamento da atmosfera e um sistema computadorizado de coleta e tratamento de dados. Assim, a informação de perda de massa relacionada ao processo de degradação térmica da amostra pode ser obtida (Mathot, 1994).

Figura 1.13: Equipamento de TG e Diagrama em bloco de uma termo-balança.

Para a realização das medidas é necessário que se tome algumas precauções quanto ao uso do equipamento, a quantidade e forma da amostra e a determinação das condições dos experimentos.

A termo-balança deve estar isolada de vibrações mecânicas e não estar exposta a correntes de ar, a altos níveis de umidade ou variações da temperatura ambiental. Também é preciso fazer uma calibração periódica da balança.

O material dos cadinhos deve ter o ponto de fusão em uma temperatura bem maior do que a temperatura do experimento, não pode ocorrer reagir com a amostra e deve ter boa condutividade térmica para transferir uniformemente e eficientemente o calor para a amostra, por isso geralmente são feitos de platina, alumínio, quartzo ou alumina. Cadinhos com pequenas bordas são usados para amostras que possam aumentar de volume.

A taxa de temperatura do forno deve ser programada de modo que assegure um aquecimento linear e o forno deve ter uma zona de aquecimento uniforme, que deve corresponder à temperatura registrada. As interações eletromagnéticas entre a micro-balança e o forno devem ser evitadas.

A massa, volume e a forma da amostra afetam as características da curva da TG, sendo que a evolução de gases depende da forma das partículas e da massa de amostra utilizada, que se for muito alta, pode provocar variações entre a temperatura registrada e a temperatura em que ocorre a reação exotérmica ou endotérmica. Portanto, é recomendado o uso de pequenas quantidades de amostras, dentro das possibilidades do limite de resolução da micro-balança.

As análises de TG podem ser feitas usando-se várias atmosferas, as quais incluem alta pressão (> 300 MPa), vácuo, pressão atmosférica em presença de gás inerte, corrosivo, oxidante ou redutor. A atmosfera pode ser interativa (atmosfera influenciando sobre a amostra ar, O_2 , Cl_2 , H_2 , HCN, H_2O) e não interativa (He, N_2 , Ar-sem efeito sobre a amostra). É comum o uso de ar devido à composição e por conter alta interação com vapor de água. O fluxo depende do tamanho da amostra, sendo normalmente recomendado para amostras com 2 a 10 mg uma taxa de 15-25mL/min.

A taxa de aquecimento tem forte influência sobre a forma da curva da TG. Quando a temperatura em que ocorre decomposição é alcançada, pode gerar produtos gasosos, os quais podem se difundir livremente na amostra. Em alguns casos, de denso empacotamento ou de alta taxa de aquecimento, a livre difusão do gás é inibida e decomposição pode parecer em uma temperatura não real. Para alta taxa de aquecimento a diferença entre a temperatura verdadeira da amostra e a temperatura programada pode aumentar. Para baixas taxas de aquecimento a extensão da decomposição é aumentada, e reações múltiplas podem ocorrer. A taxa de aquecimento recomendada é de 5-10 K/min (Hatakeyama, 1994).

O principal uso do TG na aplicação para polímeros é no estudo da estabilidade e da decomposição térmicas dos mesmos. Em geral, a termogravimetria é um método

relativamente simples com alta sensibilidade. A desvantagem é que não fornece informação da natureza da massa perdida (Mathot, 1994).

A figura abaixo mostra uma curva de TG onde a pequena perda inicial de massa (de m a m_0) resulta, geralmente, da perda de solvente. Se ocorrer por volta de 100°C , assume-se, normalmente, como perda de água. No exemplo da figura 1.14, em T_1 inicia um estágio de decomposição extensa do material, com perda de massa igual a $(m_0 - m_1)$. Entre T_2 e T_3 há uma outra fase estável, ocorrendo uma nova decomposição posteriormente.

Em muitos casos, os fenômenos que ocorrem são tão próximos que fica difícil a leitura das temperaturas. Desta forma, uma curva de TG mais adequada é obtida como uma curva diferencial da taxa de perda de massa (dm/dt) versus a temperatura, como ilustrado na Fig.1.14. A área sob a curva fornece a perda de massa (Simal, 2002).

Figura1.14: Curva de TG (Simal,2002)

As variações na massa resultam da ruptura e ou formação de diferentes ligações físicas e químicas, a elevadas temperaturas, as quais conduzem a liberação de produtos voláteis ou à formação de produtos de reação com maior massa. (Willard-

1974). Para o cálculo da variação da taxa de massa é usada a equação ilustrada na Fig.1.15.

Figura 1.15: Curva e característica de temperatura e massa para um único estágio e respectiva equação de cálculo.

1.6.1.2 CALORIMETRIA EXPLORÁTORIA DIFERENCIAL (DSC) (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica bastante difundida para análise e caracterização de transições térmicas em materiais poliméricos.

Características como as temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, temperatura de transição vítrea e calor específico são possíveis de serem determinadas através desta técnica.

A análise pode ser feita em diferentes atmosferas (inerte, oxidante ou redutora). Esta análise mede o fluxo de calor em função da varredura da temperatura. A potência dos aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer efeito térmico na amostra, de maneira a manter a amostra e a referência em temperatura sempre idêntica.

O procedimento experimental consiste em colocar uma quantidade de amostra em um mini-cadinho de alumínio e, em seguida, aquecê-lo. A amostra e a referência

(material termicamente inerte) são submetidas a uma temperatura programada e rigorosamente controladas.

O encapsulamento da amostra é feito, normalmente, em uma cápsula de alumínio com tampa, a qual deve ser fixada em uma posição. Para a obtenção de um pico bem definido com ótima resolução, deve-se maximizar a superfície de contato entre a cápsula e a amostra, isto é, deve-se usar discos, filmes finos ou grânulos finos.

Para os ensaios de DSC, são necessárias a calibração com uma amostra padrão (um metal com alto grau de pureza) com $\Delta H_{\text{fusão}}$ conhecido. A escolha do padrão é feita de acordo com a faixa de temperatura e o tipo de ensaio. Um padrão bastante utilizado é o índio (In), com $\Delta H_{\text{fusão}} = 6,80 \text{ cal/g}$ e ponto de fusão a $156,4^\circ\text{C}$. Uma curva de DSC para este material é então obtida de maneira a obter seu pico de fusão, em que as condições de ensaio são selecionadas previamente. Calcula-se a área do pico de fusão e os dados obtidos são armazenados no computador.

Antes da caracterização é importante dar informações sobre o tipo de DSC usado (fluxo de calor, força de compensação), a variação de temperatura, a taxa de potencial de aquecimento e a temperatura/tempo programada, a massa da amostra e a atmosfera usada (gás, vácuo) (Mathot, 1994).

Ao longo da análise, a temperatura da amostra é comparada com a temperatura do material de referência. A temperatura de ambos é igual até que ocorra alguma modificação térmica, como fusão ou mudança na estrutura cristalina do material. Ao ocorrer uma alteração na amostra, ocorrerá também uma adição ou subtração de energia térmica da amostra para a referência, sempre a fim de mantê-las na mesma temperatura. Temperatura da amostra menor que a temperatura da referência indica processo endotérmico. Caso contrário, o processo é exotérmico.

A quantidade de energia envolvida no processo é exatamente equivalente a quantidade de energia absorvida ou liberada na transformação ocorrida. O seu registro fornece uma medida calorimétrica direta de energia de transição (Daniels, 1973).

Por esta técnica pode-se obter informações sobre:

- Temperaturas de transições;
 - Temperatura de transição vítrea (T_g): a partir da qual as regiões amorfas readquirem progressivamente sua mobilidade.
 - Temperatura de cristalização (T_c)
 - Temperatura de fusão cristalina (T_m) : acima desta temperatura o polímero estará no estado “líquido” viscoso.
- ΔH de fusão de amostra (utilizando a calibração mencionada anteriormente).
- Calor específico.
- Determinação da porcentagem de cristalinidade em polímeros.

Se o ΔH de fusão da amostra em estudo, com 100% de cristalinidade (ΔH_f 100%), for conhecido, a porcentagem de cristalinidade (%C) poderá ser calculada a partir da seguinte equação:

$$(\%C) = (\Delta H_{f_a} / \Delta H_{f_{100}}) \times 100$$

Em que ΔH_{f_a} é o calor de fusão da amostra em estudo, o qual pode ser calculado, a partir do pico de fusão da amostra (Simal, 2002).

Observe as temperaturas de transições na curva de DSC idealizada da Fig.1.16.

Figura 1.16: Curva de DSC idealizada (Simal-2002).

A DSC tem sido rotineiramente usada na determinação da transição vítrea (T_g) de polímeros. A transição vítrea se refere ao intervalo de temperatura em que o material polimérico muda de um estado rígido (mais ordenado) para um estado mais flexível (menos ordenado). Abaixo da faixa de transição, há relativamente pouca movimentação molecular e os segmentos da cadeia estão como que “congelados” sendo capazes de vibrar nestas posições fixas, mas com pouca chance de rearranjo. Aumentando a temperatura, é possível a movimentação ocasional de segmentos de cadeia. Quanto mais flexível à cadeia, mais baixa a temperatura na qual isto irá ocorrer (Mano, 1991).

Neste intervalo de transição, propriedades que dependem do movimento molecular, como: viscosidade, calor específico, coeficiente de expansão, capacidade e módulo de elasticidade podem ser utilizadas para se determinar a transição vítrea.

Os eventos térmicos aparecem como desvios na linha de base, tanto na direção endotérmica como exotérmica. A transição vítrea aparecerá como uma descontinuidade na linha de base, que é proporcional à diferença de calor do material antes e após o evento térmico (Hatakeyama, 1994).

Figura 1.17: Determinação da temperatura de transição vítrea por DSC.

A análise desta descontinuidade na linha de base nos fornece três valores de temperatura como na Fig. 1.17.

A escolha de uma destas três temperaturas como a temperatura de transição vítrea é uma escolha pessoal. Alguns autores recomendam que os três valores sejam mostrados para caracterizar a transição vítrea do material, enquanto outros recomendam que o ponto de inflexão, T_3 , ou o de “onset”, T_1 , sejam usados (Hatakeyama- 1994).

1.6.2 MEDIDAS DE BIRREFRIGÊNCIA OPTICAMENTE INDUZIDA

A montagem para as medidas de birrefringência opticamente induzida é feita de modo que a amostra é colocada entre dois polarizadores cruzados no caminho do laser (leitura), o qual é escolhido em um comprimento de onda em que o material não absorva. Outro laser (escrita), quase colinear com o primeiro, irradia luz no comprimento de onda absorcivo do material. A birrefringência opticamente induzida cria uma mudança na transmissão do feixe de leitura e a mudança será máxima quando o vetor do laser de bombeio estiver a 45° (Dos Santos, 2000). A figura 2.14 mostra a

variação do sinal de transmissão entre os polarizadores cruzados em função do tempo, conhecido como ciclo de escrita, leitura e apagamento de memória.

Figura 1.18: Variação do sinal de transmissão em um experimento típico de armazenamento óptico.

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). Entretanto, quando ligado o laser de escrita há um aumento no sinal transmitido chegando ao ponto B (escrita) em que existe uma quantidade de cromóforos orientados em um patamar de saturação do efeito. Quando o laser é desligado no ponto B, a transmissão decai para o ponto C (relaxação), em um processo de relaxação possivelmente causado pela reorientação térmica tendendo a voltar ao estado desordenado. Isso provavelmente é causado por calor local associado a luz do laser que dissipa no material após o seu desligamento, assim desordenando os grupos cromóforos. Também pode ser resultado da movimentação de alguns grupos azo (do fim da cadeia, por exemplo) que possuem mais volume livre, sendo portanto termicamente menos estáveis mesmo a temperatura ambiente. No ponto C, o valor relativo do sinal (comparada ao valor máximo) representa o sinal remanescente na amostra, também chamado de taxa residual do armazenamento óptico. Incidindo luz

circularmente polarizada em comprimento de onda absorcivo da molécula pode-se desorientar as moléculas voltando ao estado inicial, ponto D (Dos Santos Jr, 2000).

1.6.3 MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para muitos polímeros as propriedades mecânicas são de fundamental interesse. Embora outras propriedades, como resistência a chama, estabilidade térmica e resistência química sejam mencionadas em aplicações mais especializadas, todos os polímeros, independente do uso, apresentam específica gama de propriedades mecânicas convenientes para aplicações.

Ainda que cada polímero tenha sua própria idiossincrasia, as propriedades mecânicas resultam de algumas características de estrutura, morfologia e maneira na qual a cadeia polimérica submete-se a reorientação molecular em resposta a tensão.

As propriedades mais importantes incluem tensão, compressão, flexibilidade e resistência a impacto. Entre outras propriedades também analisadas estão a dureza, resistência a abrasão e resistência à fratura.

Em muitos casos essas medidas indicam quanta tensão o material pode suportar antes da falha, a resistência ao alongamento, o quanto a amostra pode ser pressionada antes da fratura, a resistência a quebra quando a amostra é inclinada ou flexionada, como a amostra vai suportar uma repentina tensão, a tolerância do material à aplicações repetitivas de tensão.

A análise mais utilizada para medir as propriedades mecânicas de um material é a análise termomecânica que é uma técnica que mede a resposta mecânica de um polímero, a medida que a temperatura é variada (Stevens, 1990).

Outro teste também usado para verificar as propriedades mecânicas dos polímeros, são os testes de dureza, eles medem a resistência de penetração da

superfície do material por um objeto duro. Há alguns testes de dureza para polímeros e o utilizado neste trabalho é comum e de fácil efetivação. O risco pode ser desenvolvido por um alfinete de metal (Dur-O-Test) ou lápis. Lápis de vários níveis de dureza são usados para traçar riscos sobre o revestimento da superfície para determinar qual lápis causa penetração. É um método apenas aplicado em superfícies lisas (BYK-Gardener-2001).

1.7 DIFERENTES MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES

Como a maior parte das aplicações dos materiais com propriedades ONL é feita utilizando-se os polímeros na forma de filmes finos, uma breve introdução aos métodos de produção de filmes finos será feita a seguir.

Os filmes poliméricos podem ser produzidos por diferentes métodos que influenciam na espessura e no grau de organização molecular do filme. Neste trabalho optou-se filmes produzidos por “casting” por precisar de filmes mais espessos.

1.7.1 FILMES LANGMUIR-BLODGETT

Os filmes LB são formados por monocamadas insolúveis, depositados na interface ar-água em uma cuba de Langmuir, mostrada na Fig. 1.19.

Figura 1.19: Esquema de uma cuba de Langmuir.

A preparação de uma amostra consiste na solubilização de um composto em um solvente orgânico em concentração da ordem de 0.1% em massa e o espalhamento desta solução sobre uma subfase aquosa. Após a evaporação do solvente executa-se a compressão do material sobre a superfície da água por barreiras móveis. O filme é então transferido para um substrato sólido que é imerso e emergido da subfase mecanicamente com velocidade controlada, formando um filme multicamadas. Esta técnica, em moléculas anfifílicas como os ácidos graxos de cadeia longa, propicia um alinhamento das moléculas aproximadamente na direção perpendicular a superfície da água. Moléculas anfifílicas são moléculas ideais para a produção desses filmes, embora os experimentos possam ser feitos com moléculas não anfifílicas, inclusive com polímeros.

Este tipo de preparação oferece algum grau de alinhamento mesmo em polímeros, e um melhor controle da espessura dos filmes, embora gere filmes geralmente frágeis e de produção demorada se forem necessários mais de alguns nanômetros de espessura (Neves, 2003).

1.7.2 FILMES AUTOMONTADOS

Os filmes automontados, conhecidos também com “layer-by-layer, LBL” são preparados depositando-se camada por camada sobre um substrato sólido, sendo baseada em interações químicas (geralmente ligações de hidrogênio) entre as camadas depositadas ou em interações físicas (eletrostáticas) de camadas com cargas de sinal contrário, podendo adsorver alternadamente polieletrólitos aniônico e catiônicos sobre substratos sólidos.

Apesar desta técnica não produzir filmes com um alto grau de ordenamento estrutural como nos filmes LB, a espessura de um filme automontado pode atingir a ordem de décimos de micrometro, dependendo do número de bicamadas depositadas e do polímero. Também tem como principal vantagem a simplicidade dos aparatos (Neves, 2003).

1.7.3 FILMES PREPARADOS POR CENTRIFUGAÇÃO (*SPIN-COATING*)

Para a produção de filmes finos pela técnica *spin-coating* é geralmente utilizado um equipamento chamado *spinner*, que roda o substrato a uma velocidade, aceleração e tempo definidos. O substrato é preso ao *spinner* geralmente por sucção. A solução do polímero em um solvente adequado (de preferência de fácil evaporação) é gotejado sobre o substrato e o filme é formado pela rotação do substrato. A concentração da solução de polímero, o volume da solução a ser gotejada sobre o substrato, a velocidade de rotação do *spinner*, a aceleração e o tempo de rotação são parâmetros que precisam ser testados e escolhidos para se obter um filme uniforme (Neves, 2003).

1.7.4 FILMES PREPARADOS POR DERRAMAMENTO

O método de derramamento, "casting", é o mais simples para a produção de filmes, sendo o mais comum das citadas aqui para produzir filmes auto-sustentáveis.

O método consiste em dissolver o polímero e derramar a solução sobre um substrato que vai suportar o filme. A evaporação do solvente pode ser acelerada por aquecimento ou diminuição da pressão, ou ambos. E esses fatores devem ser testados, pois influenciam bastante na qualidade do filme produzido.

A espessura do filme pode ser controlada ajustando-se a concentração do polímero na solução e a quantidade de solução colocada no substrato. Dependendo do solvente, também é necessário o uso de aquecimento ou pressão reduzida para efetuar a evaporação do solvente. (Neves, 2003).

OBJETIVOS:

- Estudar a viabilidade da formação de blendas de polímeros funcionalizados com propriedades ópticas não lineares e um polímero transparente na região visível do espectro, que produzam filmes não quebradiços e auto-sustentáveis.
- Estudar o efeito da presença de um polímero transparente no visível nas propriedades de formação de filmes e de armazenamento óptico de polímeros funcionalizados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Preparar um poliuretano com propriedades ópticas não lineares.
- Preparar blendas do poliuretano com poli(amida-imida) em diversas proporções.
- Estudar a possibilidade de armazenamento óptico nas blendas preparadas e em misturas com pequena proporção do polímero colorido.
- Estudar a viabilidade de formação de filmes auto-sustentáveis das misturas de polímeros.
- Estender o estudo sobre obtenção de filmes auto-sustentáveis a outros polímeros com cromóforos.
- Testar a viabilidade de armazenamento óptico do poliuretano com outros polímeros transparentes na região do visível.

CAPÍTULO II – EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentaremos os procedimentos experimentais utilizados, começando com a síntese do poliuretano funcionalizado MDI-DR19Cl e a descrição dos outros materiais poliméricos utilizados neste trabalho. Em seguida apresentamos a preparação das blendas e no final do capítulo as técnicas de caracterização utilizadas.

2.1.PREPARAÇÃO DO POLIURETANO MDI-DR19Cl

Para a preparação do poliuretano, inicialmente preparou-se o monômero di-hidroxlado com propriedades ópticas não-lineares (azocorante) e em seguida realizou-se a polimerização por condensação do azocorante com um diisocianato comercial.

2.1.1. SÍNTESE DO AZOCORANTE

Neste trabalho optou-se pela utilização do azo-corante 4-(bis-N-2-hidroxi-etil)amino)- 2'cloro 4' nitroazobenzeno, conhecido como DR19-Cl, por possuir dois grupos hidroxila que são sítios para as reações de formação de polímeros por etapas (ou condensação), como os poliuretanos. Além disso, este corante apresenta uma coloração vermelho-violeta muito intensa com absorção por volta de 510 nm e, como veremos adiante nos experimentos de armazenamento óptico, o comprimento do laser de escrita utilizado é de 532 nm, portanto, bastante próximo do máximo de absorção do derivado clorado do corante comercial Vermelho Disperso 19 (DR19Cl).

Para a síntese do corante preparou-se uma solução de 1.0 g de 2-cloro-4-nitro anilina ($C_6H_3NO_2ClNH_2$), dissolvido em 8 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e 6mL de água (H_2O) e uma segunda solução de 0.5g de Nitrito de Sódio ($NaNO_2$), dissolvido em 20 mL de água (H_2O), as quais foram resfriadas em banho de gelo a 5°C. Em seguida a

solução de nitrito de sódio foi adicionada lentamente na primeira solução, sendo esta solução resultante mantida em temperatura de 5°C e sob agitação por 45 minutos.

Preparou-se uma terceira solução usando 1,0 g de p-fenildietanolanilina em 0,5 mL de N'N dimetilformamida, na qual foi acrescentada 0,5 g hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 5 mL de água. Sendo então adicionada gota-a-gota na solução resultante. O ajuste de pH =5, da mistura final foi feito por uso de hidróxido de sódio e ácido acético.

O produto obtido de coloração avermelhada, DR19-Cl impuro, apresentado na Fig. 2.1, foi filtrado à vácuo e lavado várias vezes com água destilada, em seguida realizou-se a purificação por recristalização com o iso-propanol. Tendo no final um rendimento de 45% (Dos Santos, 2000).

Figura 2.1: Reação da síntese do corante DR19-Cl

2.1.2 SÍNTESE DO POLIURETANO FUNCIONALIZADO

A escolha pelo poliuretano foi baseada em trabalhos anteriores realizados no Grupo de Polímeros (Neves et al., 2003. Mendonça et al., 2001. Santos et al., 2001. Dhanabalan et al., 1999. Mendonça et al., 1999. Dhanabalan et al., 1999) que

demonstraram que dentre os polímeros preparados no Grupo de Polímeros Prof. Benhard Gross, o poliuretano apresentou uma menor perda do armazenamento óptico.

Para a síntese do polímero utilizou a ciclohexanona como solvente e por esta apresentar impurezas como água, que interfere na reação (Dos Santos Jr, 2000), como descrito na introdução, fez-se a destilação a vácuo. Pelo mesmo cuidado toda a vidraria usada na síntese foi seca em estufa por 24 horas antes do experimento.

Em um balão de fundo redondo de três bocas, de 125 mL, conectou-se um termômetro, um condensador de refluxo com tubo secante de cloreto de cálcio (CaCl_2) e um purgador de nitrogênio.

Neste balão adicionou-se 0,7 g ($1,9 \times 10^{-3}$ mol) do DR-19Cl dissolvido em 12 mL de ciclohexanona destilada. Em seguida purgou-se nitrogênio por 10 minutos e posteriormente acrescentou-se 0,4 g ($1,9 \times 10^{-3}$ mol) de 4'4 diisocianato de difenilmetileno $-\text{((NCOC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2)$ e purgou-se nitrogênio por mais 20 minutos.

Então cessou-se a adição de nitrogênio e deixou-se a reação, por 48 horas, sob agitação magnética, na temperatura de 90°C . Esta temperatura foi rigorosamente mantida para que não ocorresse a formação de alofanatos, como foi discutido na introdução.

O produto foi precipitado em metanol (J. T. Bayer), filtrado e seco em dessecador. Em seguida solubilizou-se em tetraidrofurano (THF) (J. T. Bayer), precipitando-se novamente em tolueno (Mallinckrodt), sendo este procedimento repetido por duas vezes, obtendo rendimento de 69%.

A reação química e o produto obtido são apresentados na Fig. 2.2.

Figura 2.2: Reação e síntese do MDI-DR19Cl.

2.2. OUTROS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS UTILIZADOS

2.2.1 POLI(METACRILATO DE METILA-CO-METACRILATO DE DR13)- PMMA-DR13

Com o propósito de estender a pesquisa para blendas de outras classes de polímeros, o PMMA-DR13 foi selecionado por ser um polímero da classe dos poliésteres metacrílicos e de suas propriedades ópticas não lineares já terem sido exploradas anteriormente no Grupo de Polímeros (Ribeiro et al, 2004). Além disso, os filmes de PMMA-DR13 apresentaram nas pesquisas anteriores uma baixa durabilidade tornando-se quebradiços após poucas semanas.

Para a obtenção do PMMA-DR13, o corante comercial DR13 (disperse red 13 – vermelho disperso 13) foi funcionalizado com um grupo metacrílico pela esterificação com cloreto de metacrilóila. As reações de copolimerização do metacrilato de metila e do corante funcionalizado DR13 foram realizadas em solução utilizando-se metil-etil-cetona como solvente e AIBN como iniciador a uma temperatura de aproximadamente 85°C por 6 horas. Foram preparados copolímeros com várias proporções de monômero funcionalizado (Ribeiro et al, 2004) e neste trabalho apenas o polímero contendo 15% em massa de monômero funcionalizado foi utilizado.

Ao final da polimerização, a mistura reacional foi colocada em 250 mL de etanol e lavada até o desaparecimento da coloração avermelhada do solvente de lavagem. O polímero foi seco em dessecador a pressão reduzida até massa constante. Em média, os rendimentos foram da ordem de 95%. A Fig. 2.3 mostra a sua estrutura molecular.

Figura 2.3: Estrutura molecular do PMMA-DR13.

2.2.2. POLI(VINILAMINAS) – Poly R-418 e Poly S-119.

Os polímeros comerciais Poly R-418 e o Poly S-119 foram escolhidos por apresentarem diferentes colorações e por apresentarem propriedades ONL, como relatado por Varnavisk. Estes materiais são comumente utilizados em sistemas biológicos, devido a sua alta solubilidade em água. O Poly S-119 já foi utilizado no Grupo de Polímeros para experimentos de armazenamento óptico em filmes automontados (Camilo et al., 2004), (Zucolotto et al., 2004). O Poly R-418, embora não possua grupos azo ou duplas ligações alifáticas e portanto não possa sofrer reações de foto-isomerização necessárias para os experimentos de armazenamento óptico foi utilizado neste trabalho para o estudo de viabilidade de formação de filmes flexíveis, os quais serão utilizados posteriormente por outros pesquisadores em experimentos mais complexos em óptica não linear.

O Poly R-418 e o Poly S-119 são polímeros comerciais (Aldrich), de coloração roxo e laranja intenso respectivamente. Suas estruturas moleculares estão apresentadas na Fig. 2.4.

Figura 2.4: Estrutura molecular do Poly R-418 e Poly S-119.

2.3. POLÍMEROS COMERCIAIS UTILIZADOS

Os polímeros comerciais utilizados foram escolhidos levando-se em conta a polaridade da cadeia e a solubilidade. Os polímeros funcionalizados possuem grupos bastante polares em sua estrutura e por isso optamos por polímeros comerciais também polares e que ainda não tivessem sido usados extensivamente em sistemas para armazenamento óptico, como é o caso do poli(metacrilato de metila) e do policarbonato. Além disso, como optou-se pela preparação da mistura dos polímeros por meio de soluções, escolheu-se polímeros comerciais que possuíam boa solubilidade nos mesmos solventes que pudessem ser utilizados para solubilizar os polímeros funcionalizados. Uma breve descrição dos polímeros escolhidos será dada a seguir.

2.3.1 POLI(AMIDA-IMIDA)

Optou-se pela poli(amida-imida) como segundo componente da blenda, devido a estabilidade térmica, boa propriedade mecânica e fácil processamento (Hai et al., 1999), presumindo que os filmes destas blends apresentassem propriedades mecânicas melhores do que os dos azopolímeros puros.

A poli(amida-imida) foi sintetizada, no grupo de polímeros Bernhard Gross pelo pós-doutorando Antonio José Felix de Carvalho, utilizando-se anidrido trimelítico (TMA) e 4'4 diisocianato de difenilmetileno (MDI), em proporções equimolares, em solução de N-metil-2-pirrolidona (NMP) a 120°C com agitação mecânica por 17 horas. Após o tempo de reação, o polímero foi precipitado em metanol, filtrado, lavado com metanol e seco em dessecador a pressão reduzida. A Fig. 2.5 representa a reação descrita.

Figura 2.5: Reação da síntese da Poli(amida-imida).

Para fins de comparação na primeira etapa do trabalho foram feitos alguns testes de obtenção de filmes casting com a poli-(amida-imida) obtida comercialmente (Aldrich).

2.3.2. POLI(VINILCARBAZOL) – PVK.

O poli(vinilcarbazol), PVK, foi utilizado na primeira etapa do trabalho, nos testes de formação de filmes e armazenamento óptico. Há vários trabalhos na literatura que utilizam o PVK em sistemas “guest-host” para armazenamento óptico, por isso foi escolhido para os testes de blenda com os polímeros funcionalizados.

O PVK foi sintetizado a partir do monômero comercial 9-vinilcarbazol por polimerização radicalar em solução, utilizando-se azo-bis-butironitrila (AIBN) como iniciador e tolueno como solvente a 90°C por 6 horas. O polímero é precipitado em metanol. Sua estrutura é mostrada a seguir.

Figura 2.6: Estrutura molecular do PVK.

2.3.3. POLI(VINILFENOL) – PVF

O polivinilfenol, ou poli(p-hidroxí-estireno), devido a presença de grupos hidroxila em sua estrutura, tem grande capacidade de fazer ligações de hidrogênio. Ele foi utilizado na primeira etapa para verificar se é possível obter uma melhor miscibilidade entre o polímeros funcionalizado e o polímero transparente e assim afetar a propriedade de armazenamento óptico. O polímero foi obtido da Aldrich e sua estrutura é mostrada abaixo.

Figura 2.7: Estrutura molecular do PVF.

2.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDA

As blendas foram preparadas através de misturas de soluções estoque dos polímeros nas concentrações da ordem de 3 mg/mL para as preparações em várias proporções e 0,1g/mL para blenda de 5% do polímero funcionalizado. Inicialmente as

soluções foram preparadas separadamente utilizando o mesmo solvente, NMP, em iguais concentrações e em seguida misturadas em proporções de volumes desejáveis.

A solução final, blenda, foi utilizada para a produção de filmes pelo método “casting”.

2.5. PREPARAÇÃO DE FILMES

2.5.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO

Antes da preparação dos filmes é necessário fazer a limpeza do substrato, pois a natureza da interface substrato/polímero é de fundamental importância para a obtenção dos melhores filmes e para o estudo das propriedades ópticas dos mesmos. Deste modo, a limpeza do substrato deve ser realizada de modo rigoroso e criterioso antes da deposição dos filmes poliméricos.

A limpeza das lâminas de vidro foi feita pelo método RCA em que os substratos são imersos em uma solução 1:1:5 (em volume) de hidróxido de amônio NH_4OH , peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% e água ultra pura respectivamente, a qual é aquecida até 75°C permanecendo nesta temperatura por 20 minutos, sendo então retiradas e lavadas com água ultrapura (Milli-Q) em abundância. Como segunda etapa do processo, uma solução de 1:1:5 (em volume) de ácido clorídrico (HCl), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% e água ultrapura é aquecida a 70°C quando as lâminas são imersas e deixadas por 10 a 15 minutos. Por último as lâminas são lavadas com água ultrapura e depois imersas em álcool isopropílico em ebulição e secas em fluxo de nitrogênio (N_2).

A hidrofilição completa foi usada para a preparação dos filmes dos polímeros puros, sendo que para as blends, os melhores filmes foram obtidos usando apenas a primeira parte do processo.

2.5.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES “CASTING”.

Os filmes foram preparados pelo método *casting*, por este método ser mais simples para obter filmes de maior espessura, nos quais a tendência de tornarem-se quebradiços foi observada com mais clareza nas pesquisas anteriores.

Para a obtenção destes filmes derrama-se a solução, em quantidade desejável, sobre um substrato que vai suportar o filme, no caso vidro. Em seguida fez-se a evaporação do solvente por aquecimento, até 60°C, e diminuição da pressão em uma estufa à vácuo, por aproximadamente 24 horas.

2.5.3 FILMES CURADOS AUTO-SUSTENTÁVEIS

Em virtude da melhora das propriedades mecânicas da poli(amida-imida) após um processo de cura, foi possível obter filmes auto-sustentáveis de algumas blendas. Para isso, tratou-se os filmes *casting* obtidos no item anterior em uma mufla e aqueceu-se a uma taxa de 10°C/min até 250°C, permanecendo a esta temperatura 20 minutos, processo em que ocorre a cura da PAI.

2.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS

2.6.1 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO UV-VÍSEL

Para estudar a absorção molecular na região do ultravioleta e do visível dos polímeros puros e das blendas e respectivos filmes, fez-se experimentos de espectrofotometria de UV-Visível. Tais medidas foram realizadas no espectrofotômetro Hitachi U-2001 do Laboratório de Polímeros do departamento de Física –USP – São Carlos, operando na faixa de 190 a 1100nm, usando cubetas de quartzo de 1cm para as soluções em NMP e lâminas de vidro para os filmes “casting”.

2.6.2. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para comprovar a obtenção dos produtos sintetizados (corante e polímeros) e obter informações sobre miscibilidade, registrou-se os espectros de absorção na região do infravermelho.

Os experimentos foram feitos por transmissão, em pastilhas de KBr, para os polímeros puros e para as blendas e por reflexão e para filmes sobre vidro recoberto de ouro, secos a 50°C e dos filmes curados a 250°C. Estes experimentos foram realizados no equipamento Nicolet Nexus 470 do Laboratório de Polímeros do Departamento de Física –USP – São Carlos.

2.6.3. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

Para comprovar a formação de polímero no caso do MDI-DR19Cl, foram feitas medidas de determinação de massa molar por cromatografia de exclusão por tamanho (HPSEC) em um equipamento Agilent 1100, com detector de índice de refração, pertencente ao Grupo de Polímeros do IFSC, utilizando-se THF como eluente a 1mL/min, duas colunas PL gel mixed B e padrões de poliestireno.

2.6.4. CROMATOGRAFIA DE CAMADA FINA (TLC)

Para comprovar a que o processo de purificação do MDI-DR19Cl foi eficaz para a remoção do monômero colorido, realizou-se um experimento de TLC, utilizando-se como adsorvente sílica gel 60G sobre placas de vidro e diclorometano/n-hexano 7/3 v/v como eluente.

2.6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Com o objetivo de analisar a estabilidade de decomposição térmica dos polímeros, através da perda de massa, realizou-se as medidas termogravimétricas para os polímeros estudados.

Para os experimentos de análise termogravimétrica usou-se miligramas do composto em forma de pequenas partículas (pó), (3,861 mg de MDI-DR19Cl, 4,295 mg de PMMA-DR13, 6,875mg de Poli-R418, 5,773 mg de Poly-S119) com taxa de aquecimento de 10K/min, até a temperatura de 1000°C O equipamento usado foi Netzsch TG-209 do Grupo de Crescimento de Cristais do Departamento de Física do Campus USP-São Carlos.

2.6.6. CALORIMETRIA EXPLORÁTORIA DIFERENCIAL (DSC) (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

Os experimentos de DSC foram realizados para analisar e caracterizar as transições térmicas dos polímeros e das respectivas blendas. Estas são informações importantes para o estudo da miscibilidade.

Algumas miligramas dos compostos, em forma de pequenas partículas (pó) foram inseridos em cadinhos de alumínio e analisados no equipamento DSC 2910 TA, do Grupo de Crescimento de Cristais do Departamento de Física do Campus USP-São Carlos, com taxa de aquecimento de 10K/min. Foram feitas três varreduras com resfriamento lento.

2.6.7. MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA OPTICAMENTE INDUZIDA

Fez-se o estudo de armazenamento óptico através de medidas de birrefringência opticamente induzida nas blendas dos polímeros investigados para

averiguar possíveis influências da presença do polímero opticamente inerte sobre a taxa residual de birrefringência dos polímeros.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Fotônica do IFSC. O método utilizado para a produção de birrefringência no filme consiste em irradiar com luz laser linearmente polarizada com comprimento de onda de 532 nm produzido por um laser Nd-YAG. Para monitorar a birrefringência é usado um feixe de luz laser vermelho no comprimento de onda de 632,8 nm (luz de leitura) proveniente do laser Hélio-Neônio, polarizada com ângulo de 45° em relação a polarização da luz de excitação.

A luz que atravessa a amostra incide em um segundo polarizador que esta com primeiro polarizador. A fração que incidente que atravessa o segundo polarizador e incide no detector depende da birrefringência induzida na amostra. A Fig 2.8 mostra a montagem do equipamento.

Figura 2.8: Montagem utilizada para determinação de birrefringência induzida.

2.6.8. ENSAIOS PRELIMINARES DE FLEXIBILIDADE E DUREZA DAS BLENDS

Com o intuito de verificar mudanças nas propriedades mecânicas das blends obtidas com PAI antes e depois do processo de cura, dois ensaios empíricos e qualitativos foram utilizados para comparar a flexibilidade e a dureza das amostras.

Para o ensaio de dureza baseou-se na norma ASTM D3363. Para isso obteve-se filmes casting e curados sobre lâminas finas de alumínio e traçou-se riscos com grafites de diferentes durezas, observando o grafite que produzisse penetração no filme. As grafites utilizadas foram fabricadas pela Faber-Castell, com os níveis de dureza variando do 6B ao 2H, em ordem crescente.

Para o ensaio de flexibilidade fez-se uma adaptação da norma ASTM D4145. Os filmes foram depositados pelo método casting sobre uma fina folha de alumínio e curados, a qual foi lentamente dobrada com o auxílio de barras de alumínio acopladas e um transferidor. Ao ocorrer uma trinca, a lâmina inclinada é desenhada em uma folha e o ângulo em questão é determinado pelo uso de régua e transferidor confiável. A figura ilustra o experimento.

Figura 2.9: Torção de filmes casting sobre folhas de alumínio.

CAPÍTULO III – RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre a síntese do poliuretano funcionalizado com azobenzeno, incluindo sua caracterização química. Também será apresentada e discutida a possibilidade de formação de blendas de polímeros funcionalizados com outros polímeros transparentes na região do visível. Neste caso, apenas os resultados de espectroscopia na região do infravermelho e armazenamento óptico serão apresentados. Ao final do capítulo, serão apresentados os resultados do estudo exploratório do uso de blendas de poli(amida-imida) para obtenção de filmes auto-sustentáveis com o poliuretano sintetizado neste trabalho, incluindo a extensão deste estudo a blendas de PAI com outros polímeros contendo cromóforos.

3.1. PREPARAÇÃO DO POLIURETANO FUNCIONALIZADO COM AZOBENZENO MDI-DR19CI.

3.1.1 SÍNTESE DO CORANTE DR-19CI

O sucesso da síntese do corante DR19-CI foi comprovada por RMN de H^1 e C^{13} e espectroscopia infravermelho e ultravioleta-visível.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do produto obtido em solução de NMP apresenta forte absorção em 530 nm referente às transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi$. (Fig.3.1) com será discutido mais detalhadamente no item 3.2.1. A obtenção de um produto de coloração vermelho intensa já é um indicativo da obtenção do corante desejado nesta síntese.

Figura 3.1: Espectro de UV-Vis do DR-19Cl em solução de clorofórmio.

Através do espectro de FTIR, registrado em pastilhas de KBr identificou-se a presença de grupos OH no produto obtido (banda larga na região de 3.300 cm^{-1}), o anel aromático ligado ao grupo nitro pelas bandas a 1508 e 1334 cm^{-1} e o grupo cloro-aromático na região entre 850 e 900 cm^{-1} (Silverstain, 1993) Outras atribuições dos picos observados no espectro são descritas na tabela 3.1.

Figura 3.2: Espectros do FTIR do corante DR-19Cl, região de 4000 a 500 cm^{-1} , por transmissão em pastilhas de KBr.

Figura 3.3: Espectros do FTIR do corante DR-19Cl, região de 2000 a 500 cm^{-1} , por transmissão em pastilhas de KBr.

Tabela 3.1: Principais picos que aparecem do espectro de FTIR do DR-19Cl.

NÚMERO DE ONDA (CM-1)	ATRIBUIÇÕES
3244	Estiramento OH
2928	Deformação CH axial
1595	Estiramento aromático C=C
1508	Estiramento assimétrico Ar
1334	Estiramento Simétrico Ar-NO ₂ e/ou deformação axial de C-N de Aminas terciárias
885	Deformação Ar-H fora do plano do anel. Ou deformação do Ar-Cl
815	Deformação angular assimétrica do metileno

A comprovação final da obtenção do corante DR19Cl como produto da reação foi realizada por estudo dos espectros RMN de H^1 e C^{13} obtidos em solução de DMSO deuterado. As informações a respeito dos prótons e carbonos referentes à estrutura molecular são mostradas na Tabela 3.2, na qual pode-se analisar a multiplicidade dos sinais relativos aos acoplamentos entre núcleos de hidrogênio da molécula e também o deslocamento (ppm) dos H^1 e C^{13} a partir das quais se pode comprovar a estrutura molecular esperada para o corante DR19Cl.

Para os experimentos de C^{13} RMN, os sinais da estrutura aromática e suas substituições aparecem entre 152,86 e 111,86 ppm e para o hidroxietileno entre 58,01 e 53,29 ppm. Nos espectros de H^1 RMN os sinais de hidrogênios aromáticos aparecem entre 8,43 a 6,92 ppm e em 4,9 ppm referente ao hidrogênio da hidroxila da molécula. Os espectros obtidos estão no Apêndice1.

Tabela 3.2: Características do deslocamento dos espectros de C^{13} RMN e H^1 RMN.

C	δ (ppm) do C^{13}	δ (ppm) do H^1 , multiplicidade,
1	146.57	-----
2 e 6	111.86	6.92 (duplete)
3 e 5	123.30	7,79 (duplo-duplete)
4	143.71	-----
7	152.33	-----
8	132.11	-----
9	125.64	8,43 (duplete)
10	152.86	-----
11	117.89	8,26 (duplo-duplete)
12	126.56	8,26 (duplo-duplete)
13 e 15	53.29	3,62 (singleto)
14 e 16	58.10	3,65 (singleto)

3.1.2 SÍNTESE DO POLÍMERO MDI-DR19CI

A comprovação da síntese do polímero MDI-DR19CI, sólido de coloração vermelha, foi possível através dos espectros de FTIR (Fig.3.4), identificando grande semelhança de bandas com o espectro do corante. Por comparação nota-se diferenças como; pequenos deslocamentos, o aparecimento do pico na região de 1718 cm^{-1} referente a $C=ONH$ e a mudança do padrão da banda na região de 3400 cm^{-1} referente ligação OH no corante e a ligação NH no polímero.

Figura 3.4: Espectro do FTIR do corante DR19Cl e do polímero MDI-DR19Cl na região de 4000 a 500 cm⁻¹, por transmissão em pastilhas de KBr.

A ausência do DR19Cl livre no polímero, após a reação foi verificada pela técnica de cromatografia de camada fina e a formação de polímero foi comprovada por cromatografia de exclusão por tamanho, obtendo-se valores de M_n e M_w , respectivamente da ordem de 10^4 g/mol e 10^5 g/mol.

3.2. PREPARAÇÃO DE BLENDA DE POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS COM POLÍMEROS COMERCIAIS.

Nesta etapa do trabalho, preparou-se blendas do MDI-DR19Cl sintetizado com os polímeros comerciais: poli(vinilcarbazol) (PVK), poli(vinilfenol) (PVF), poli(amida-imida) (PAI) sintetizada e para fins de comparação PAI comercial. As blendas foram analisadas quanto às interações moleculares por espectroscopia de infravermelho e a viabilidade de armazenamento óptico.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

Para as análises de FTIR foram preparados filmes sobre ouro dos polímeros puros e de misturas dos dois polímeros em várias proporções, para verificar se ocorre algum tipo de interação entre os polímeros. Nas Figs. 3.5 a 3.8 estão mostrados os espectros obtidos para os polímeros puros e misturas de 50% e 25% de MDI-DR19Cl. Os filmes foram preparados a partir de soluções em NMP.

Figura 3.5: Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PAI e suas blendas, obtidos por reflexão dos filmes depositados em Au.

Figura 3.6: Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PAI comercial e suas blends, obtidos por reflexão dos filmes depositados em Au.

Figura 3.7: Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PVK e suas blends, obtidos por reflexão, dos filmes depositados em Au.

Figura 3.8: Espectro do FTIR dos polímeros MDI-DR19Cl e PVF e suas blendas obtidos por reflexão dos filmes depositados em Au.

Em todos os quatro casos, observa-se pequenas diferenças entre os espectros das misturas e dos polímeros puros, principalmente observando-se as razões das intensidades dos picos na região de 1500 a 1700 cm^{-1} . As diferenças mais visíveis nesta região aparecem nas blendas com PVK e PVF (Figs. 3.7 e 3.8)

A diferença das relações de intensidade dos picos pode ser notada entre as diversas proporções em todos os casos, verificando-se que o espectro da blenda tende a uma semelhança com o polímero em proporção maior.

Apesar destas pequenas diferenças, através da técnica de FTIR, nada pode-se dizer sobre a existência de fortes interações entre os componentes das blendas estudadas. Não se pode afirmar que exista miscibilidade a nível molecular nestas blendas, em razão dos espectros não apresentarem nenhum deslocamento apreciável de bandas, sendo apenas a adição dos espectros dos polímeros com pequenas diferenças e sobreposições de bandas. Às vezes esta sobreposição acaba omitindo alguns picos referentes a um dos polímeros, como pode ser notado no espectro da

blenda de MDI-DR19Cl e PVK, que esconde os picos do MDI-DR19Cl, na região de 1720nm. No caso do PVF, o pico da carbonila do MDR-DR19Cl parece ter se deslocado um pouco, sendo sobreposto pela absorção do grupo aromático fenólico do PVF, denotando a possibilidade de haver algum grau de interação entre os polímeros.

3.2.2 ARMAZENAMENTO ÓPTICO

Para verificar se a presença do polímero comercial afetaria as propriedades de foto-isomerização do MDI-DR19Cl foram feitas medidas de armazenamento óptico dos quatro tipos de blendas. Contudo, apenas as amostras de blendas com PAI apresentaram propriedades de formação de filmes razoáveis para realização das medidas de armazenamento óptico em diversas proporções. Foi possível obter resultados com as blendas em seis proporções de MDI-DR19Cl e PAI sintetizada. Para a PAI comercial obteve-se blendas em duas proporções; 50% e 60% e para o PVK e PVF apenas uma blenda na proporção de 50%.

Em primeiro lugar variou-se a potência do laser de escrita para verificar qual seria a melhor potência para a realização dos experimentos. Neste caso utilizou-se a blenda com 50% de MDI-DR19Cl. O resultado está mostrado na Fig.3.9.

Figura 3.9: Curvas de armazenamento óptico com diferentes potências do laser de escrita para a blenda de 50% MDI-DR19Cl com a PAI sintetizada.

A partir do resultado apresentado na figura 3.9, construiu-se o gráfico mostrado na Fig. 3.10, onde se observa uma saturação por volta de 4 mW.

Figura 3.10. Sinal transmitido em função das potências do laser de escrita utilizado para a blenda de 50% MDI-DR19CI com a PAI sintetizada.

Assim optou-se por utilizar uma potência de laser de escrita de 4mW para as medidas de armazenamento óptico das outras blendas. Os resultados para as diferentes proporções de MDI-DR19CI e PAI sintetizada estão mostrados na Fig. 3.11, onde os sinais transmitidos foram normalizados para facilitar a comparação.

Figura 3.11: Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19CI com a PAI sintetizada.

A partir das curvas da figura 3.11, calculou-se os valores de taxa residual (o quanto de informação pode ficar armazenada) para as diferentes proporções de MDI-DR19Cl/PAI. O resultado está mostrado na Tabela 3.3. Os valores de taxa residual apresentam mudanças com a variação da concentração de MDI-DR19Cl, que parecem estar mais relacionadas a qualidade dos filmes obtidos do que diretamente ao conteúdo de MDI-DR19Cl.

Tabela 3.3: Valores de Taxa residual para diferentes proporções de MDI-DR19Cl/PAI.

% DE MDI-DR19CL	TAXA RESIDUAL (%)
10	54
25	60
33	60
50	51
60	57

Para as blendas com os outros polímeros comerciais, utilizou-se a mesma potência de 4mW para as medidas de armazenamento.

Para a PAI comercial não foram observadas variações significativas entre as blendas de diferentes proporções medidas para a taxa residual.

Figura 3.12: Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19CI com a PAI comercial.

Figura 3.13: Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19CI com PVK 50%.

Figura 3.14: Curvas de armazenamento óptico com diferentes proporções de MDI-DR19CI com PVF 50%.

Para fins de comparação calculou-se a taxa residual para as quatro blendas na concentração de 50% de MDI-DR19-Cl. Os resultados estão mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores de taxa residual para as amostras de blendas com 50% de MDI-DR19Cl.

AMOSTRA	TAXA RESIDUAL
PAI	51
PAI comercial	56
PVK	63
PVF	62

Os valores obtidos para as duas PAIs, comercial e sintetizada, estão razoavelmente próximos. Estes resultados mostram que a natureza do polímero transparente, mesmo que apresente um pequeno grau de interação com o polímero colorido como é o caso do PVF, não altera significativamente a quantidade de informação remanescente que poderia ficar gravada na amostra, sendo apenas levemente superior para o PVF e o PVK quando comparados à PAIs.

3.3. PREPARAÇÃO DE MISTURAS DE PAI COM POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS PARA OBTER FILMES AUTOSUSTENTÁVEIS

Nesta etapa preparou-se misturas de poli(amida-imida) com o polímero funcionalizado estudado no item anterior. Para verificar se a eficácia de formação de filmes auto-sustentáveis poderia ser estendida a outras classes de polímeros funcionalizados, três polímeros (um sintetizado o PMMA-DR13 e dois comerciais Poly S-119 e Poly R-478) foram também utilizados. Um destes polímeros não é azoaromático para verificar se a presença de cromóforos de natureza química distinta dos demais utilizados induziria alguma diferença na capacidade de formação de filmes da PAI.

A partir dos dados obtidos na etapa anterior, observou-se que a coloração dos filmes não poderia ser muito acentuada para as medidas de armazenamento óptico, para que o feixe de luz pudesse atravessar a amostra e ter sua intensidade medida. Em teste iniciais realizados, para obter-se filmes auto-sustentáveis de boa qualidade, os filmes deveriam ter uma espessura maior do que a utilizada no item anterior, por isso optou-se por utilizar mais baixas concentrações de polímero funcionalizado. Após alguns testes preliminares, fixou-se a quantidade de polímero funcionalizado em 5% em massa.

3.3.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRA-VIOLETA - VISÍVEL

As absorções dos azopolímeros utilizados neste trabalho apresentam máximos no intervalo de 470 a 520 nm, que são referentes aos monômeros funcionalizados com corantes, uma vez que a cadeia polimérica principal dos polímeros utilizados não apresenta absorção significativa na região do visível. Em compostos azobenzênicos

que possuam substituintes doadores e aceptadores de elétrons, as transições $\pi-\pi^*$ tem mais baixa energia do que as de um azobenzeno não substituído. No caso em que os grupos aceptadores e doadores de elétrons encontram-se em posições para em relação ao outro (sistemas “push-pull”), como é caso dos compostos utilizados neste trabalho, a banda de absorção referente à transição $\pi-\pi^*$ ocorre em comprimentos de onda altos se sobrepondo a banda referente às transições $n-\pi^*$, que é geralmente mais fraca, (Rau_1990).

A PAI apresenta fraca absorção na faixa do espectro visível onde os azopolímeros absorvem, mas uma forte absorção abaixo de 360 nm.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos polímeros puros, bem como em mistura com PAI, em solução e em filme, antes e após o processo de cura, estão mostrados nas Figs 3.15 a 3.18. O solvente utilizado, NMP, absorve fortemente abaixo de 300 nm. Acima de 700 até 1100 nm (limite do aparelho utilizado), não foram observadas absorções significativas em nenhum dos casos.

No caso das misturas com MDI-DR19Cl, não há diferenças significativas comparando-se os formatos dos espectros do polímero em solução e na forma de filmes antes e após a cura, assim como da mistura em solução e na forma de filmes. Variações no máximo de absorção podem ser observadas e serão discutidas mais adiante.

Figura 3.15: Absorção na região do UV-visível das soluções de MDI-DR19Cl, de PAI e da mistura das soluções, em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.

Figura 3.16: Absorção na região do UV-Visível das soluções de PMMA-DR13, de PAI e da mistura das soluções, em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.

Já para o PMMA-DR13, há um pequeno alargamento do espectro do polímero puro comparando-se a solução e o filme. Observa-se que o espectro da blenda apresenta pior definição do máximo de absorção do polímero colorido na forma de filme (antes e após a cura), comparando-se ao espectro do filme de PAI com MDI-DR19Cl, isto ocorre devido a mais baixa concentração de cromóforos (15% em massa) no PMMA-DR13 comparado ao MDI-DR19Cl (cerca de 45% em massa), mesmo ambas as misturas estando na mesma proporção em massa.

Figura 3.17: Absorção na região do UV-Visível das soluções de Poly S-119, de PAI e da mistura das soluções, em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.

Figura 3.18: Absorção na região do UV-visível das soluções de Poly R-478, de PAI e da mistura das soluções, em NMP e na forma de filmes, antes e após a cura.

Tanto o Poly R-478 como o Poly S-119 são polímeros contendo uma cadeia principal derivada da poli(vinilamina) e que não interfere na absorção dos cromóforos na região do visível.

Para o Poly S-119 também não há diferenças significativas comparando-se os formatos dos espectros do polímero em solução e na forma de filme, assim como da mistura em solução e na forma de filmes, antes e após a cura. As variações no máximo de absorção também serão discutidas mais adiante.

Os espectros do Poly R-478 em solução e na forma de filmes apresentam diferenças quanto ao alargamento da banda de absorção no filme, que devido ao fato do filme ter ficado um pouco espesso, o alargamento aparece mais intenso comparando com a blenda. Com a cura do filme o alargamento diminui.

Para facilitar a comparação dos resultados, os valores de comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\max}$) estão destacados na Tab. 3.5.

Tabela 3.5: Valores do comprimento de onda de máxima de absorção ($\lambda_{\max}$) para os polímeros puros e misturas com PAI, em solução de NMP e em filme.

	MDI-DR19CI		PMMA-DR13		Poly S-119		Poly R-478	
	Sol.	Filme	Sol.	Filme	Sol.	Filme	Sol.	Filme
Puro	510	490	515	506	486	469	480; 510; 560	504; 565
Blenda com PAI	495	510	515	—	486	480	480; 510; 560	513; 560

O valores de $\lambda_{\max}$ para o polímero metacrílico PMMA-DR13 puro mostram um deslocamento de cerca de 10 nm para menores comprimento de onda comparando a solução com o filme. Um deslocamento semelhante foi observado em outros polímeros semelhantes com diferentes conteúdos de monômero funcionalizado (Ribeiro et al.,

2004) e foi atribuído a agregação dos cromóforos. O valores de $\lambda_{\max}$ não sofrem modificação pela presença da PAI em solução, e devido ao baixo conteúdo de corante na blenda o máximo de absorção não pode ser observado com clareza nos filmes antes a após a cura.

No caso do Poly S-119 e do Poly R-478, não há alterações significativas pela presença da PAI na solução, mas há nos filmes. Sem a presença da PAI nos filmes, há um deslocamento do $\lambda_{\max}$, indicando que ocorre um processo de agregação dos cromóforos no estado sólido. Na presença da PAI, este deslocamento é muito menor, obtendo-se valores próximo aos obtidos em solução, mostrando que a PAI pode ser considerada como um solvente sólido. Não ocorre variações das absorções destes compostos após a cura.

Para o MDI-DR19Cl o deslocamento do $\lambda_{\max}$, comparando-se a solução com o filme do polímero puro, é semelhante ao que ocorre com o MDI-DR19 (Mendonça et al., 2001) atribuída a agregação dos cromóforos. Na presença da PAI em estado sólido, o valor de $\lambda_{\max}$ coincide com o da solução do polímero puro em NMP, indicando que a PAI também neste caso funciona como um solvente sólido, desfavorecendo a agregação dos cromóforos. Já em solução a presença da PAI parece interferir de maneira favorável ao processo de agregação. Com a cura do filme nota-se que o máximo de absorção coincide com o máximo da blenda em solução, assim o processo de cura pode ter favorecido a uma agregação dos cromóforos.

3.3.2 ANÁLISE TÉRMICA

Uma vez que as blendas dos polímeros coloridos com PAI deverão se submetidos a um tratamento térmico para promover a cura (entrecruzamento) do

polímero, foi necessário determinar a temperatura de decomposição térmica dos polímeros puros.

Nos termogramas apresentados nas Figs. 3.19 a 3.23, os valores destacados em vermelho nas curvas são os pontos de máximo da primeira derivada das curvas, representando a temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima. As temperaturas marcadas em preto são as temperaturas de início de decomposição (T_i).

Todos os termogramas mostram processos de decomposição em múltiplos estágios.

Figura 3.19: Gráfico da análise termogravimétrica do MDI-DR19Cl.

Figura 3.20: Gráfico da análise termogravimétrica do PMMA-DR13.

Figura 3.21: Gráfico da análise termogravimétrica do Poly-R418.

Figura 3.22: Gráfico da análise termogravimétrica do Poly-S119.

Figura 3.23: Gráfico da análise termogravimétrica do PAI.

Na amostras de Poly S-119 e Poly R-478 pode ser observada uma pequena perda de massa no início dos termogramas por volta de 80°C, provavelmente pela presença de umidade na amostra, sendo mais acentuada nos dois últimos devido à presença dos grupos sulfônicos na molécula que as tornam mais higroscópicas, o que faz com que a perda de massa ocorra desde o início do termograma. Nas amostras de PAI e MDI-DR19Cl, há também uma perda de massa por volta de 140-150°C que pode

ser atribuída a perda do solvente utilizado no processo de purificação dos polímeros (NMP e tolueno respectivamente). Após a perda de solvente, todas as amostras apresentam uma região onde não há perda de massa com o aumento da temperatura, até o início da decomposição. Após a primeira etapa todas as amostras apresentam um outro processo de decomposição térmica mais lento, que para as amostras de MDI-DR19CI e PMMA-DR13 se completa por volta de 800°C, onde a perda de massa atinge os 100%. Para a PAI a decomposição térmica ainda não é completa dentro da faixa de temperatura utilizada, estando cerca de 25% da massa inicial. Já as amostras de Poly S-119 e Poly-R478, provavelmente devido a presença dos grupos sulfônicos, a 900°C atinge um mínimo de 5% da massa inicial e acima desta temperatura inicia um processo de incorporação de massa. Vale observar que a massa residual de PAI nos cadinhos tem a aparência de pó carbonizado de fácil remoção, enquanto que as de Poly S-119 e Poly R-478 mostraram-se como massas de difícil remoção.

A Tabela 3.6 mostra os valores das temperaturas de início de perda de massa de cada etapa de decomposição para os cinco polímeros estudados.

Tabela 3.6: Valores de temperaturas de início de perdas de massa (T_i) dos polímeros nos vários estágios, das perdas de massa em cada etapa e valores de perda de massa total até 900°C (em porcentagem da massa inicial).

POLÍMERO	$T_i / ^\circ\text{C}$	% MASSA	$T_i / ^\circ\text{C}$	% MASSA	$T_i / ^\circ\text{C}$	% MASSA	% MASSA
MDI-DR19CI	91	5	226	35	524	60	100
PMMA-DR13	---	---	265	85	577	15	100
Poly R418	24	10	308	20	448	65	95
Poly-S119	24	15	312	25	448	55	95
PAI	80	20	----	----	443	55	75

Segundo os resultados de análise termogravimétrica apresentados acima, a perda de massa significativa inicial para os polímeros (com exceção do MDI-DR19CI) ocorre após 250°C, podendo-se, portanto realizar tratamento térmico dos polímeros e das respectivas blendas até esta temperatura para a realização da reação de entrecruzamento da PAI. No caso do MDI-DR19CI, seria possível haver alguma pequena extensão de decomposição durante o processo de cura das blendas, mas não foi observada nos espectros de UV-Visível.

Para verificar se o processo de mistura influenciaria na temperatura de transição vítrea dos polímeros, realizaram-se medidas de DSC dos polímeros puros e do filme da blenda respectiva.

Por análise de DSC, pode-se verificar a temperatura de transição vítrea dos polímeros e das blendas, a qual refere-se ao intervalo de temperatura em que o material polimérico muda de um estado mais rígido (vítreo) para um estado mais flexível (menos ordenado). Assim, pode-se analisar se ocorre variação da flexibilidade da cadeia polimérica quando misturada a outro polímero, sendo que quanto menor a T_g , mais flexível a cadeia.

A detecção de uma única temperatura de T_g intermediária aos valores dos componentes puros (isolados) é geralmente considerado como uma evidência que os polímeros sejam miscíveis. Mesmo se um dos polímeros estiver em uma pequena quantidade, como neste caso, se houver miscibilidade haverá uma mudança nos valores de T_g .

Os resultados obtidos para os polímeros puros e respectivas misturas estão mostrados nas Figs. 3.24 a 3.28. Em todos os casos são mostradas apenas as curvas relativas aos segundo e terceiro ciclos de aquecimento. Os valores de T_g dos polímeros puros foram obtidos através da determinação do ponto médio da transição

definida pela mudança de linha de base das curvas mostradas nos gráficos do terceiro ciclo de aquecimento.

Figura 3.24: Termograma de DSC da PAI.

Para a PAI foi observado uma T_g de 281°C no segundo ciclo de aquecimento e de 286 °C no terceiro ciclo. Os valores de temperatura de transição vítrea para diversos tipos de PAI encontrados na literatura encontram-se na faixa de 240 a 300°C (Ranade et al., 2002; Tullos et al., 1999 e Jonquieres et al., 1999). A transição secundária que aparece por volta de 80°C pode ser devida ainda a presença de solvente na amostra, e diminui do segundo para a terceiro ciclo de aquecimento.

Figura 3.25: Termograma de DSC do MDI-DR19Cl e de sua mistura com 95% de PAI e 5% MDI-DR19Cl.

Figura 3.26: Termograma de DSC do PMMA-DR13 e de sua mistura com 95% de PAI e 5% de PMMA-DR13.

Para o MDI-DR19Cl, o valor de T_g obtido foi de 115°C. Não foram encontrados valores de T_g para este polímero na literatura, para o MDI-DR19 o valor obtido é um pouco mais baixo (Neves et al., 2003). Para o PMMA-DR13, o valor encontrado de cerca de 125°C está de acordo com o encontrado anteriormente para o PMMA-DR13 (Ribeiro, 2004).

Para o MDI-DR19Cl, o valor de T_g obtido foi de 115°C . Não foram encontrados valores de T_g para este polímero na literatura, para o MDI-DR19 o valor obtido é um pouco mais baixo (Neves et al., 2003). Para o PMMA-DR13, o valor encontrado de cerca de 125°C está de acordo com o encontrado anteriormente para o PMMA-DR13 (Ribeiro, 2004).

Figura 3.27: Termograma de DSC do Poly-S119 e de sua mistura com 95% PAI e 5% de Poly S119.

Figura 3.28: Termograma de DSC do Poly-R418 e de sua mistura com PAI.

Para as amostras de Poly S-119 e Poly R-478 não observou-se a temperatura de transição vítrea, no intervalo de temperatura que foi utilizado nesta técnica.

Para as misturas dos polímeros não pode-se observar a Tg dos polímeros coloridos devido a baixa concentração dos mesmos na mistura, e as curvas de DSC obtidas assemelham-se às da PAI pura. A transição secundária que na PAI pura aparece em torno de 80°C parece variar dependendo do polímero colorido, principalmente no caso do Poly-R478. Como a Tg da PAI não foi observada nestes termogramas, por estar volta de 285°C, pois optou-se inicialmente por realizar as medidas até uma temperatura abaixo do início de decomposição dos polímeros coloridos. Para poder observar a Tg da PAI uma nova análise foi feita das quatro amostras até 350°C (figura 3.28a) e com uma quantidade maior de amostra (por volta de 10 mg). Nestas curvas, onde apenas o segundo ciclo de aquecimento está mostrado, as curvas foram colocadas sobrepostas para facilitar a visualização da Tg da PAI e para comparação a curva do segundo aquecimento da amostra de PAI pura foi repetida nesta figura. A Tg da PAI aparece bastante nítida por volta de 270°C nas misturas com MDI-DR19Cl, Poly R-478 e Poly S-199, mas sofrendo uma variação de cerca de 10°C para menos comparando-se com a PAI pura. Esta diferença pode ser devido a um efeito plastificante na PAI pela presença do polímero colorido. No caso do PMMA-DR13 observou-se um pequeno deslocamento da curva em comparação com as demais, assemelhando-se a curva da PAI pura.

Figura 3.28a: Termograma de DSC para as quatro misturas de polímeros com PAI.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos polímeros funcionalizados e da mistura com PAI estão mostrados nas Figs 3.29 a 3.32. Estes espectros foram obtidos por reflectância dos polímeros depositados na forma de filmes finos sobre lâminas de vidro recobertas com ouro. Os filmes foram preparados a partir de soluções em NMP.

Figura 3.29: Espectro do FTIR do polímero MDI-DR-19Cl da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1} .

Figura 3.30: Espectro do FTIR do polímero PMMA-DR13, da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1} .

Figura 3.31: Espectro do FTIR do polímero Poly –R418, da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1} .

Figura 3.32: Espectro do FTIR do polímero Poly–S119, da blenda e da PAI, obtido por reflectância na região de 4000 a 650 cm^{-1} .

Ao analisar os espectros das blendas observa-se que não há grande variação em comparação ao espectro da PAI, por este polímero estar em maior concentração na blenda, 95%, mas é notável que o polímero contendo o corante (polímero colorido) está presente, devido a diferença na relação dos picos de absorção e por o espectro da blenda apresentar a banda na região de 1507 mais alargada e o pico na região de 1107 em maior intensidade. Além disso, a relação da intensidade dos picos na região da carbonila são diferentes na PAI e nas blendas. Como essa mudança na relação dos picos de carbonila acontece em todas as amostras, registrou-se o espectro dos polímeros puros em pastilha de KBr e em filme depositado sobre ouro a partir de soluções de NMP, para verificar se as absorções que aparecem na mistura são provenientes da presença de NMP no filme. Estes espectros estão mostrados nas Figs 3.33 a 3.36. Estes espectros também foram utilizados para realizar a atribuição das bandas de absorção observadas nos polímeros funcionalizados.

Figura 3.33: Espectro de MDI-DR19Cl em pastilha de KBr e em filme sobre Au.

Figura 3.34: Espectro de PMMA-DR13 em pastilha de KBr e em filme sobre Au.

Figura 3.35: Espectro de Poly-R418 em pastilha de KBr e em filme sobre Au.

Figura 3.36: Espectro de Poly-S119 em pastilha de KBr e em filme sobre Au.

Através das Figs. 3.33 a 3.36 observa-se que o pico a 1686cm^{-1} (PMMA-DR13) e 1654cm^{-1} (MDI-DR19Cl) em alguns casos está presente nos filmes sobre Au e ausente nas pastilhas de KBr. Em todos os casos esta absorção tem sua intensidade aumentada nos espectros registrados sobre Au, indicando ser também devido a NMP residual no filme mesmo após secagem por 24 horas em estufa a vácuo a 50°C . A lista das principais absorções que aparecem nestes espectros está mostrada na tabela 3.7, assim como as respectivas atribuições.

Tabela 3.7: Atribuições das principais absorções na região do infravermelho dos polímeros puros.

Número de onda (cm)					Atribuição
PAI	MDI-DR19 Cl	PMMA-DR13	Poly-R418	Poly-S119	
	3390				Estiramento OH
3324					N-H
	2928	2843	2938		Deformação CH axial
1717	1718	1731	1697		C=O
1597	1595	1601	1599	1584	Estiramento aromático C=C
1511	1515	1520	1510	1510	Estiramento assimétrico Ar
			1466 a 1600		Deformação axial de C=Ce C=N do anel
				1369	Deformação axial assimétrica S=O
1369	1338	1340			Estiramento Simétrico Ar-NO ₂ e/ou deformação axial de C-N de Aminas terciária
		1245			Deformação axial assimétrica C-O-C
				1136	Deformação axial simétrica S=O
				1000 a 794	Deformação axial do sistema S-O-C
	885	889	846		Deformação Ar-H fora do plano do anel.(ou deformação do Ar-Cl)*
	815	834	798	761	Deformação angular antissimétrica do CH ₂

Como os filmes obtidos serão submetidos a um processo de cura, os filmes de blendas utilizados nas Figs. 3.29 a 3.32 foram submetidos ao mesmo tratamento térmico que será utilizado para o processo de cura, e os espectros de FTIR foram novamente registrados para verificar se ocorrem mudanças estruturais significativas devido ao processo de cura. Os resultados estão mostrados nas Figs. 3.37 a 3.40.

Figura 3.37: Espectro do FTIR do filme da blenda MDI-DR19CI + PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm⁻¹.

Figura 3.38: Espectro do FTIR do filme da blenda PMMA-DR13 + PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm⁻¹.

Figura 3.39: Espectro do FTIR do filme da blenda Poly-R418+ PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm^{-1} .

Figura 3.40: Espectro do FTIR do filme da blenda Poly-S119 + PAI, antes (superior) e depois da cura (inferior), na região de 4000 a 650 cm^{-1} .

Através das reações (ou processo) de cura ocorrem mudanças das propriedades mecânicas das blendas (como será discutido na seção 3.3.4), porém

estas mudanças não se refletem em diferenças nos espectros de FTIR, provavelmente porque as ligações formadas pelo entrecruzamento sejam do mesmo similares as já existentes no polímero, além que ocorrerem provavelmente somente nas pontas das cadeias, tendo portando uma baixa concentração. Nos espectros das blendas (Figs. 3.37 a 3.40) é possível notar uma certa diferença na relação entre os picos, que ocorre devido a uma maior retirada do solvente, NMP, como foi visto anteriormente.

3.3.4 TESTES PRELIMINARES DE FLEXIBILIDADE E DUREZA

Em razão de a PAI apresentar ótimas propriedades mecânicas, os filmes das blendas contendo 95% deste polímero melhoraram visivelmente suas propriedades de formação de filmes, notando-se que a formação da blenda, somou as propriedades dos polímeros constituintes, Nos filmes casting é possível verificar que os filmes dos polímeros coloridos são quebradiços, o que não ocorre com a blenda, principalmente após o processo de cura, obtendo filmes auto-sustentáveis, o que pode ser verificado pela Figs. 3.41 e 3.42.

Figura 3.41: Foto dos filmes casting dos polímeros puros feito a partir de soluções de NMP (da direita a esquerda) MDI-DR19Cl , PMMA-DR13 , Poly-S119, Poly-R418

Figura 3.42: Foto dos filmes casting das blendas (da direita a esquerda) MDI-DR19Cl + PAI, PMMA-DR13 + PAI, Poly-S119 + PAI, Poly-R418 + PAI.

No teste de risco, as grafites utilizadas apresentam ordem de dureza como descrita na régua abaixo. Caminhando da direita para a esquerda temos o grafite mais mole para o mais duro, respeitando a especificação do produtor. A Figs. 3.43 ilustra um filme depois de efetuado o teste de risco.

Fator de dureza crescente →
6B -- 5B -- 4B -- 3B -- 2B -- B -- HB -- F -- H -- 2H -

Figura 3.43: Foto de um filme casting após o teste de dureza.

Através desses testes comparando os filmes de polímeros MDI-DR19Cl e PMMA-DR13 puros com suas blenda respectivas caracteriza as blendas como mais resistente ao risco

Comparando-se os valores obtidos para as quatro blendas, observa-se que o mais dura é a mistura com Poly R-478, seguido do Poly S-119, depois o PMMA-DR13 e por último o MDI-DR19CI. É interessante notar que a relação de dureza entre o PMMA-DR13 e o MDI-DR19CI observada nos filmes dos polímeros puros é mantida nas blendas, sendo que ambos os polímeros mostram um aumento de dureza de dois “pontos” comparando-se os polímeros puros com as blendas. Com a cura destas blendas, com exceção do MDI-DR19CI que permanece o nível de dureza, as demais perdem parte desta propriedade, no entanto, continuam com grau superior aos polímeros puros.

Tabela 3.8: Resultados do teste do lápis de dureza.

POLÍMERO	ESPECIFICAÇÃO DA GRAFITE QUE RISCA	BLENDA	ESPECIFICAÇÃO DA GRAFITE QUE RISCA (ANTES E APÓS A CURA)
MDI-DR19CI	5B	MDI-DR19CI + PAI	3B – 3B
PMMA-DR13	4B	PMMA-DR13 + PAI	2B – 3B
Poly- R418	3B	Poly- R418 + PAI	HB – B
Poly-S119	4B	Poly-S11 9+ PAI	B – 3B

Pela análise da flexibilidade e compressão estudada pelo teste de torção, comprova-se que a formação da blenda e a cura do filme propicia uma melhor flexibilidade do filme, sendo que não se verifica nenhuma trinca ou rachadura, em curva de 180° rad, para curados de 95% de PAI. A Tabela 3.9 traz os valores dos ângulos em que se inicia a trinca no material.

Tabela 3.9: Valores de ângulo em que ocorre a trinca nos filmes utilizados.

	POLÍMEROS PUROS DE 180° A 0°	BLENDA DE 180° A 0°	POLÍMEROS PUROS DE 180° A 360°	BLENDA DE 180° A 360°
MDI-DR19CI	25°	8°	210°	330°
PMMA-DR13	30°	10°	220°	-----
Poly- R418	-----	5°	-----	270°
Poly-S119	-----	3°	-----	246°

.----- não foi possível verificar.

A Figs. 3.44 mostra as fotos das amostras de blendas utilizadas no teste de flexibilidade, após cerca de um mês da realização do teste. Note-se que as amostras não curadas, além da trinca causada pelo teste, apresentam várias fissuras, enquanto que os filmes curados apresentam apenas marca da dobra feita no teste.

Figura 3.44: Foto de alguns filmes casting das blendas após o teste de flexibilidade.

3.3.5 ARMAZENAMENTO ÓPTICO

As medidas de armazenamento óptico foram realizadas apenas para os polímeros funcionalizados que continham o grupo azo, uma vez que o armazenamento depende do ordenamento das moléculas induzido pelo processo de foto-isomerização (Mendonça, 1998).

Para aplicação de um dispositivo de armazenamento óptico é muito importante determinar qual deve ser a potência da luz de excitação mais conveniente para gravar as informações. As medidas de luz transmitida (Figs 3.45) mostram que a velocidade de subida e decaimento e a amplitude da birrefringência induzida (que é proporcional a luz transmitida) na amostra dependem da potência da luz de escrita. Nota-se pela Figs. 3.46 que a dependência com a potência do laser não é linear e tende a uma saturação, portanto a birrefringência induzida não pode ser aumentada continuamente com a intensidade da luz de escrita, devido a alta intensidade gerar calor e provocar a desorientação das moléculas

Além disso, pode-se ver das curvas que após o laser de excitação ser desligado, parte da birrefringência é mantida, dando-nos um valor de taxa residual.

Figura 3.45: Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para o MDI-DR19CI.

Figura 3.46: Sinais de birrefringência máxima induzida em diferentes potências para o MDI-DR19CI.

Pela Fig. 3.46, acima de cerca de 4 mW já ocorre uma certa saturação do sinal, não sendo necessário utilizar potencias mais altas do que 4 mW para os experimentos de armazenamento nas amostras de filmes puros. Para verificar se o mesmo ocorria nas amostras de misturas com PAI, o mesmo experimento foi realizado com amostras das misturas, já curadas na forma de filmes auto-sustentáveis e os resultados estão mostrados nas Figs. 3.47 e 3.48.

Figura 3.47: Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para a blenda de 5% de MDI-DR19CI com PAI.

Figura 3.48: Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para a blenda de 5% de MDI-DR19CI com PAI.

As curvas para a mistura com PAI não apresentam uma saturação tão nítida quanto do MDI-DR19CI pura devido a forte coloração do filmes, que faz com que o sinal da luz transmitida seja muito menor, mas pode-se assumir que o valor de 4 mW também é uma potência razoável para ser utilizada nas medidas com as misturas de azopolímeros e PAI. Apenas esta potencia será utilizada nos próximos experimentos, cujos resultados estão mostrados nas Figs. 3.49 e 3.50, onde o sinal transmitido foi normalizado para facilitar a visualização.

Figura 3.49: Sinais de birrefringência induzida em diferentes potências para o filme de polímero puro e para a blenda de 5% de PMMA-DR13 com PAI.

Figura 3.50: Sinais de birrefringência induzida para o filme de polímero puro e para a blenda de 5% de Poly-S119 com PAI.

Devido a melhoria das propriedades mecânicas dos filmes das misturas anteriormente discutida, as medidas das blendas contendo apenas 5% do azopolímero foram todas feitas em filmes auto-sustentáveis. Observou-se principalmente os valores de birrefringência residual, comparando-se o filme de polímero puro e as misturas com PAI, após o processo de cura, obtidos na mesma potência de 4 mW. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Valores de taxa de birrefringência induzida residual para filmes de azopolímeros puros e de misturas com PAI.

	TAXA RESIDUAL (%)	
	PURO	BLENDAS
MDI-DR19-CI	75	58
PMMA-DR13	55	51
Poly-S119	78	80

Os filmes das misturas sofreram um processo de cura, que poderia interferir na mobilidade das cadeias, modificando o volume livre do polímero levando a alterações nos valores obtidos nos processos de orientação dos cromóforos.

As taxas de birrefringência residual encontradas, para a blenda de MDI-DR19CI e PAI mostram uma diminuição do sinal remanescente na amostra comparada ao filme do polímero puro, embora ainda mostre um valor relativamente alto. Os tempos de escrita são da mesma ordem de grandeza, sendo que para o polímero puro a 4mW leva-se 95 segundos para atingir 50% do máximo de sinal e para a blenda nas mesmas condições leva-se 50 segundos.

No caso do Poly S-119, neste trabalho não foi possível obter bons filmes para medidas de armazenamento óptico do polímero puro a partir de soluções em NMP. Em trabalhos anteriores realizados no Grupo e Polímeros, filmes casting de Poly S-119 feitos a partir de soluções aquosas mostraram uma boa qualidade de formação de filmes. Assim, os valores mostrados na tabela foram obtidos para um filme de polímero puro feito a partir de uma solução aquosa. O valor encontrado está razoavelmente próximo ao obtido com a mistura com PAI.

Para o PMMA-DR13, há apenas uma pequena diminuição nas taxas residuais do polímero puro e da mistura com PAI que pode ser atribuída a diferenças de qualidade do filme que geraram um maior nível de ruído na amostra da mistura.

Nos três casos estudados foi possível preparar filmes auto-sustentáveis, que podem ser utilizados em aplicações de armazenamento de informação que requeiram esta propriedade.

CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES

A síntese do corante DR19Cl foi realizada sem muitas dificuldades, e pode-se obter com sucesso o poliuretano MDI-DR19Cl a partir da reação de condensação do diisocianato de difenil-metileno com o corante sintetizado.

É possível obter filmes sobre um substrato sólido de misturas do poliuretano MDI-DR19Cl com os polímeros comerciais PAI, PVK e PVF. As blendas formam filmes com qualidade suficiente para serem utilizadas em armazenamento óptico em várias proporções no caso da PAI sintetizada, e apenas em proporções próximas a 50% de cada componente nas blendas com PVK, PVF e com a PAI comercial.

No caso da PAI sintetizada, a quantidade de MDI-DR19Cl na blenda leva a variações significativas na quantidade de informação remanescente que poderia ser gravada na amostra (taxa residual).

Comparando-se os quatro materiais transparentes no espectro visível, as blendas preparadas com PVK e PVF apresentam valores de taxa residual ligeiramente maiores que os filmes de blendas com PAI, preparados na mesma proporção.

A viabilidade da utilização do azopolímero MDI-DR19Cl em aplicações que requeiram a diluição do cromóforo pela presença de um polímero transparente foi demonstrada para três tipos diferentes de polímeros de natureza química bastante distintas.

O estudo de viabilidade de obtenção de filmes auto-sustentáveis de poli-(amida-imida) com polímeros contendo cromóforos mostrou que é possível obter filmes de misturas com baixas concentrações de cromóforos, mas altamente coloridos e com excelente flexibilidade com os vários tipos de polímeros coloridos testados.

Não foi possível observar qualquer modificação nos espectros na região do infravermelho da poli-(amida-imida) em função da adição dos polímeros coloridos, uma vez que a concentração destes é muito baixa. O mesmo pode ser dito das avaliações das transições determinadas por DSC. Para a espectroscopia na região do ultravioleta-visível, a presença da PAI influencia a largura dos espectros dos polímeros coloridos na forma de filmes e também nos processos de agregação dos cromóforos em estado sólido, deslocando os máximos de absorção tanto para mais quanto para menores comprimento de onda, dependendo do tipo de polímero colorido utilizado. O processo de cura não altera os espectro de UV-Vísível das amostras.

Os filmes auto-sustentáveis de misturas de poli(amida-imida) com azopolímeros mostraram-se viáveis para a realização de armazenamento óptico de informação, tendo valores de taxa residual em alguns casos menores que os polímeros puros, mas ainda com valores bastante razoáveis para viabilizar seu uso em aplicações que requerem filmes flexíveis.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

1. ASTM-D 3363- STANDARD –Test Method for Film Hardness by Pencil Test,1993.
2. ASTM-D 4148- STANDARD –Test Method for Coating Flexibility of Pre-painted Sheet, 1996.
3. BALOGH, D.T.; CARVALHO, A.J.F.; - *Conductive Blends of polyanilina with poly(amide-imide)*, Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 2001, UFP- Recife - Brasil.
4. BALOGH, D.T.; CARVALHO, A. J. F. – *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. v.374, p.463, 2002.
5. BARRETT, C. NATANSOHN, A.; ROCHON, P. – *Macromolecules*. v.27, p.4781-4786, 1994.
6. BRANGER, C.; LEQUAN, M.; LEQUAN, R.M.; LARGE, M.; KAJZAR, F.; - *Chemical Physics Letters* .v.272, p.265-270, 1997.
7. BROWN, D. NATANSOHN, A. ROCHON, P. - *Macromolecules* v.28, p.6116-6123, 1995.
8. BURUINÃ, E.C.; BURUINÃ, T. - *Polymer Journal* , v.33 (10), p.723-731, 2001.
9. BYK-Gardner- Instruments 2001- Gloss Color –Physical testing-, p. 218.
10. CAMILO C.S, DOS SANTOS D.S, RODRIGUES JJ, VEGA ML, CAMPANA SP, OLIVEIRA ON, MENDONCA C.R. - *Biomacromolecules* v.4 (6): p. 1583-1588, 2003.
11. CHALLA, G.; “*Polymer Chemistry an Introduction*” Ellis Horwood- New-York, p 57,1993.
12. CHEN, J.; ZHANG, J.; ZHU, T.; HUA, Z. CHEN, Q.; YU, X.; - *Polymer*. v.42, p.1493-1500, 2001.
13. CHEN, M.; YU, L.; DALTON, L.R.; SHI, Y.; STEIER, W.H. - *Macromolecules*, v.24, p.5421-5428, 1991.
14. CRESSWELL, J.P.; PETTY, M.C.; FERGUSON, I.; HUTCHINGS, M.; ALLEN, S.; RYAN, T.G.; WANG, C.H.; WHERRETT, B.S. - *Advanced Materials for Optics and Electronics*, v. 6, p.33-38, 1996.
15. DANIELS, T. “*Thermal Analysis*”. New York, John Wiley & Sons, p 272, 1973.
16. DHANABALAN, A. DOS SANTOS, D.S. JR., MENDONÇA, C.R. , MISOGUTI, L. , BALOGH D.T. ,GIACOMETTIJ.A. , ZILIO, S.C. AND OLIVEIRA JR O.N. - *Langmuir*, v.15, p.4560- 456, 1999b.
17. DHANABALAN, A. MENDONÇA, C. R.; BALOGH, D.T; MISOGUTI, L. ; CONSTANTINO, C.J. L.; GIACOMETTI, J. A.; ZILIO, S. C AND OLIVEIRA JR., O. N. - *Macromolecules*.v.32, p.5277-5284, 1999a.
18. DHANABALAN, A.; BALOGH, D. T.; CONSTANTINO, C. J. L.; RIUL JR., A.; OLIVEIRA JR., O. N.; GIACOMETTI, J. A. – *Materials Research Society Symposium Proceedings*. , v.488, p.927-932,1998c.

19. DHANABALAN, A.; BALOGH, D. T.; RIUL JR., A.; GIACOMETTI, J. A.; OLIVEIRA JR. O. N. - *Thin solid films* . v.323, p.257-264, 1998b.
20. DHANABALAN, A.; BALOGH, D.T.; MENDONÇA, C.R.; RIUL JR.; A.; CONSTANTINO, C.J.L., GIACOMETTI, J.A.; Zilio, S.C.; Oliveira Jr, O.N. *Langmuir* , v.14, p.3614-3619, 1998a.
21. DHANABALAN, A.; SANTOS JR, D.S; MENDONÇA, C.R; MISOGUTTI, L; BALOGH, D. T.; ZÍLIO, S C; OLIVEIRA JR, O N. - *Langmuir*, v. 15, n. 13, p. 4560-4564, 1999.
22. Dos SANTOS JR, D.S. "*Filmes de Langmuir-Blodgett de Poliuretanos Funcionalizados com Azobenzenos e Suas propriedades de Armazenamento Óptico*" São Carlos - IFSC- 2000 - Dissertação de Mestrado.
23. DOS SANTOS, D.S.; MENDONCA, C.R; BALOGH, D.T.; DHANABALAN, A.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA, O.N. -*Polymer* ,v.43, p.4385. 2002.
24. GARTON, "A. *Infrared Spectroscopy of Polymer blends Composites and Surfaces*". Hanser Publishers, New York, 1992.
25. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. "*Thermal Analysis- Fundamentals and applications to polymers science*". New York, John Wiley, p39-64, 1994.
26. HO, M., NATANSOHN, A.; ROCHON, P. - *Macromolecules*, v. 29, p.44-49, 1996.
27. HO, M.; NATANSOHN, A.; BARRETT, C.; ROCHON, P. - *Canadian Journal of Chemistry*, v.73, p.1773-1778, 1995.
28. IKEDA, T.; TSUTSUMI, O.; SASAKI, T. - *Synthetic Metals*, v.81, p.289-296, 1996.
29. ITOH, M.; HARADA, K.; MATSUDA, H.; OHNISHI, S.; PARFENOV, A.; TAMAOKI, N.; YATAGAI, T. *Journal of Physics. D. Applied Physics* v.31, p.463-471, 1998.
30. JONQUIÈRES, A. VICHERAT, A. LOCHON, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* v.37, p. 2873- 2889, 1999.
31. LU, J. YIN, J; - *Journal of Polymer Science (Part A 33-Polymer Chemistry)* , v.40, p.303-307, 2003.
32. LYTEL, R.; LIPSCOMB, G.F. - *Materials Research Society Symposium Proceedings*. v.247, p.17 – 25, 1992.
33. MAACK, J.; AHUJA, R.C.; MOBIUS, D.; TACHIBANA, H.; MATSUMOTO, M. - *Thin Solid Films*, v.242, p.122-126, 1994.
34. MANO, E.B.; "*Polímeros Como Materiais de Engenharia*". São Paulo, Edgard Blücher LTDA, p29, 1991.
35. MATHOT, V.B.F.; "*Calorimetry and Thermal Analysis of Polymer*", New York – Hanser, 1994.
36. MENDONÇA, C R; SANTOS JR, D S; BALOGH, D. T.; DHANABALAN, A.; GIACOMETTI, J A; ZÍLIO, S C; OLIVEIRA JR, O N. - *Polymer*, v. 42, p. 6539-6544, 2001.
37. MENDONÇA, C.R.; DHANABALAN, A.; BALOGH, D.T. ; MISOGUTI, L.; DOS SANTOS JR., D.S.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C.; OLIVEIRA JR., O.N. *Macromolecules*. v.32, p.1493-1499, 1999.

38. MURAKAMI, M. M. "*Estudo das Correlações entre Morfologia, Propriedades Térmicas, Mecânicas e de Transporte da Blenda Policarbonato/Poli(eter-imida)*" São Carlos, Química-Ufscar, 2000.
39. NATANSOHN, A.; ROCHON, P. – *ACS Symposium Series* v.672, p.236-250, 1997.
40. NATANSOHN, A.; ROCHON, P.; BARRETT, C.; HAY, A. – *Chemistry of Materials*, v. 7, p.1612-1615, 1995a.
41. NATANSOHN, A.; ROCHON, P.; GOSSELIN, J.; XIE, S. - *Macromolecules*, v.25, p.2268-2273, 1992.
42. NEVES, U. M.; SANTOS JR, D. S.; GIACOMETTI, J. A.; ZÍLIO, S. C.; MISOGUTTI, L.; BALOGH, D. T.; OLIVEIRA JR, O. N.; MENDONÇA, C. R. - *Materials Research*, v. 6, n. 3, p. 409-414, 2003.
43. OKADA, S.; MATSUDA, H.; MASAKI, A.; NAKANISHI, H.; ABE, T.; ITO, H. – *Journal Applied Physics*, v.31, p.365-368, 1992.
44. PITON, M.C.; NATANSOHN, A. – *Macromolecules* v.28, p.1605-1608, 1995.
45. RANADE, A. NANDIKA, A. S.; GNADE, B.; - *Polymer* (43) 3759-3766, 2002.
46. Rau, H. – *Azo Compounds in Photochemistry- Molecules and Systems*. H. Durr, H.B. Laurent Cap 4. p.171 Elsevier – Amsterdam 1990.
47. REUSNAUER, L.C. "*Síntese De Policarbonato E Estudo Do Efeito De Sua Estrutura Molecular Sobre Sua Miscibilidade Em Blendas Com Poli(Estireno-Co-Acrilonitrila)*"- São Carlos- UFSCar-DEMa- 1997.
48. RIBEIRO, P. A.; BALOGH, D. T.; FONSECA, J. L. C.; GIACOMETTI, J. A.; - *Macromolecules* 37, 2618-2624, 2004.
49. SANTOS JR, D. S.; MENDONÇA, C. R.; BALOGH, D.T.; DHANABALAN, A.; GIACOMETTI, J. A.; ZÍLIO, S. C.; OLIVEIRA JR, O. N. - *Synthetic Metals*, v. 121, n. 1-3, p.1479-1480, 2001.
50. SANTOS JR, D.S., MENDONCA, C.R.; BALOGH, D.T.; DHANABALAN, A.; CAVALLI, A.; MISOGUTTI, L. A.; GIACOMETTI, J.; ZILIO, S. C.; OLIVEIRA JR, O. N. - *Chem. Phys. Lett*, v.317, 2000.
51. SERVICE, R.F. - *Science* ,v.267, p.1918-1922, 1995.
52. SILVERTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. "*Identificação de Espectroscopia de Compostos Orgânicos*" Guanabara Koogan, Rio de janeiro, 5 edição, 1993.
53. SIMAL, A.L.; "*Estrutura e Propriedades dos Polímeros*", São Carlos, EdUFSCar-DEMA, p 164 –167, 2002.
54. STEVENS, M.P. "Polymer Chemistry na Introduction". Oxford University Press, 2ªed. p.114 –122, 1990.
55. TRIPATHY, S.; KIM, D.Y.; LI, L.; KUMAR, J.- *Chemtech*, v.28, p.34-39, 1998.
56. TSUTSUMI, N.; MORISHIMA, M.; SAKAI, W.; - *Macromolecules* v.31, p.7764-7769, 1998.
57. TULLOS, L. G.; MATHIAS, L. J.; LANGSAM, M. - *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* v.37 ,1183-1188, 1999.

58. ULTRACK, L. A. - *Polymers Alloys and Blends- Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, New York, 1989.
59. VARNAVISK, O. ISPASOIU, R.G.; NAREWAL, M.; FUGARO, J.; JIN, Y.; PASS, H.; GOODSON, T. - *Macromolecules*. V.33, 4061 – 4068, 2000.
60. WILLARD, H.; MERRIT, J. R. L.; DEAN, J. “*Análise Instrumental*”. 2ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. p. 986, 1974.
61. XIE, H. Q.; LIU, Z.H.; HUANG, X.D.; GUO, J.S. - *European Polymer Journal*. v.37, p.497-505, 2001.
62. XIE, S.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. – *Macromolecules*, v.27, p.1489-1492, 1994.
63. XIE, S.; NATANSOHN, A.; ROCHON, P. *Chemistry of Materials*, v.5, p.403-411, 1993.
64. YOON, C.B.; JUNG, J. B.; SHIM, H. K.; - *Synthetic Metals*. v. 117, p.233-235, 2001.
65. ZHENG, H.I.; QI, Y.; WANG, Z.Y.; JIAN X.G. - *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* v.37, 4541 – 4545, 1999.
66. ZUCOLOTTI, V. STRACK P.J. SANTOS, F.R. BALOGH D.T., CONSTANTINO, C.J.L. MENDONÇA C.R, OLIVEIRA JR O.N. *Thin Solid Films* v.453 –454 p.110 – 113, 2004.

Current Data Parameters
 NAME D02DEB01
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20030109
 Time 3.55
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 3775
 DS 2
 SWH 27027.027 Hz
 FIDRES 0.824799 Hz
 AQ 0.6062560 sec
 RG 20480
 DW 18.500 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.10000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 D12 0.00002000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 6.10 usec
 PL1 -3.00 dB
 SF01 100.6245630 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 90.00 usec
 PL2 0.00 dB
 PL12 18.00 dB
 PL13 18.00 dB
 SF02 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6128261 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 203.445 ppm
 F1 20469.21 Hz
 F2P -2.808 ppm
 F2 -282.49 Hz
 PPMCM 10.31266 ppm/cm
 HZCM 1037.58545 Hz/cm

Current Data Parameters

NAME D02DEB01
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20030109
Time 3.55
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zgpg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 3775
DS 2
SWH 27027.027 Hz
FIDRES 0.824799 Hz
AQ 0.6062580 sec
RG 20480
DW 18.500 usec
DE 6.00 usec
TE 300.0 K
D1 0.10000000 sec
D11 0.03000000 sec
D12 0.00002000 sec

===== CHANNEL f1 =====

NUC1 13C
P1 6.10 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 100.6245630 MHz

===== CHANNEL f2 =====

CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 90.00 usec
PL2 0.00 dB
PL12 18.00 dB
PL13 18.00 dB
SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters

SI 32768
SF 100.6128261 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 3.00 Hz
GB 0
PC 1.40

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
F1P 154.796 ppm
F1 15574.46 Hz
F2P 18.730 ppm
F2 1884.45 Hz
PPMCM 6.80331 ppm/cm
HZCM 684.50043 Hz/cm

Current Data Parameters
 NAME D02DEB01
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20030109
 Time 3.55
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zgpg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 3775
 DS 2
 SWH 27027.027 Hz
 FIDRES 0.824799 Hz
 AQ 0.6062580 sec
 RG 20480
 DW 18.500 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.10000000 sec
 D11 0.03000000 sec
 D12 0.00002000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 13C
 P1 6.10 usec
 PL1 -3.00 dB
 SFO1 100.6245630 MHz

===== CHANNEL f2 =====
 CPDPRG2 waltz16
 NUC2 1H
 PCPD2 90.00 usec
 PL2 0.00 dB
 PL12 18.00 dB
 PL13 18.00 dB
 SFO2 400.1316005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 100.6128261 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 3.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 154.127 ppm
 F1 15507.19 Hz
 F2P 108.995 ppm
 F2 10966.28 Hz
 PPMCM 2.25663 ppm/cm
 HZCM 227.04561 Hz/cm

Current Data Parameters
 NAME D02DEB01
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20030109
 Time 4.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 8
 DS 0
 SNH 8116.883 Hz
 FIDRES 0.123854 Hz
 AQ 4.0370674 sec
 RG 50.8
 DW 61.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 293.0 K
 D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.50 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 400.1332592 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1299992 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 8.666 ppm
 F1 3467.34 Hz
 F2P 0.905 ppm
 F2 361.93 Hz
 PPMCM 0.38805 ppm/cm
 HZCM 155.27032 Hz/cm

Current Data Parameters
 NAME D02DEB01
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20030109
 Time 4.24
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinu
 PULPROG zg
 TD 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 8
 DS 0
 SWH 8116.883 Hz
 FIDRES 0.123854 Hz
 AQ 4.0370674 sec
 RG 50.8
 DW 61.600 usec
 DE 6.00 usec
 TE 293.0 K
 D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 10.50 usec
 PL1 0.00 dB
 SF01 400.1332592 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 400.1299992 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.10 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 F1P 8.487 ppm
 F1 3396.02 Hz
 F2P 6.834 ppm
 F2 2734.31 Hz
 PPMCM 0.08269 ppm/cm
 HZCM 33.08548 Hz/cm

NAME D02DEB01
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20030109
Time 4.24
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinu
PULPROG zg
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 8
DS 0
SWH 8116.883 Hz
FIDRES 0.123854 Hz
AQ 4.0370674 sec
RG 50.8
DW 61.600 usec
DE 6.00 usec
TE 293.0 K
D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====

NUC1 1H
P1 10.50 usec
PL1 0.00 dB
SF01 400.1332592 MHz

F2 - Processing parameters

SI 65536
SF 400.1299992 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.10 Hz
GB 0
PC 1.00

1D NMR plot parameters

CX 20.00 cm
F1P 5.080 ppm
F1 2032.76 Hz
F2P 3.487 ppm
F2 1395.44 Hz
PPMCM 0.07964 ppm/cm
HZCM 31.86611 Hz/cm