09/

**Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos**

**FILMES LANGMUIR-BLODGETT DE POLIURETANOS
FUNCIONALIZADOS COM AZOBENZENOS E SUAS
PROPRIEDADES DE ARMAZENAMENTO ÓPTICO**

DAVID SOTERO DOS SANTOS JUNIOR

Dissertação apresentada à área Interunidades
em Ciência e Engenharia de Materiais, do
IFSC, IQSC, EESC, para obtenção do título
de mestre em Ciências e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

USP/IFSC/SBI

8-2-001362

São Carlos
2000

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Dos Santos Jr., David Sotero

Filmes Langmuir-Blodgett de poliuretanos
funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades
e armazenamento óptico / Dos Santos Jr., David Sotero dos
Santos Junior/São Carlos, 2000.
114 p.

Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos,
2000.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais Oliveira Junior

1. Langmuir-Blodgett. 2. Azopolímeros
3. Birrefringência induzida por luz

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

Tel.: (0xx16) 273-9589 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: erica@if.sc.usp.br

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
DAVID SOTERO DOS SANTOS JUNIOR, APRESENTADA AO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 09/11/2000.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. JOSÉ ALBERTO GLACOMETTI – IFSC/USP

Prof. Dr. JOSÉ LUIS CARDOZO FONSECA – UFRN

Prof. Dr. ADHEMAR COLLA RUVOLO FILHO – UFSCar

"My grandfather once told me that there are two kinds of people: those who work and those who take the credit. He told me to try to be in the first group; there was less competition there"

Indira Gandhi

Dedico esta tese a
A minha filha Livia Barbosa Sotero dos Santos

A minha esposa Rosana Maria Barbosa

Aos meus pais,
David Sotero dos Santos
Francisca Nebel dos Santos

A minha tia Magdalena Gotchar Richard (in memoriam)

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	x
Apresentação.....	1

CAPÍTULO 1 - AZOBENZENOS

1.1 – Azocorantes.....	5
1.1.2 - Isomerização de azobenzenos.....	6
1.2 – Azopolímeros.....	9
1.2.1 - Azopolímeros lábeis.....	9
1.2.2 - Azopolímeros estáveis.....	10
1.2.3 - Outros materiais derivados do azobenzeno.....	12
1.3 - Aplicações dos azopolímeros.....	13
1.3.1 - Anisotropia óptica induzida por luz	15
1.3.2 - Birefringência opticamente induzida utilizando diferentes azopolímeros.....	20

CAPÍTULO 2 - SÍNTESE

2.1 - Síntese do corante DR19.....	29
2.1.1 – Introdução.....	29
2.1.2 - Procedimento Experimental.....	32
2.1.3 – Caracterização.....	33
2.1.3.1 - Espectroscopia infravermelho (FTIR).....	33
2.1.3.2 - Espectroscopia Ultravioleta (UV - Vis).....	34

2.1.3.3 - Ressonância magnética nuclear próton (HRMN).....	34
2.1.4 - Resultados e conclusões.....	34
2.2 - Síntese dos Polímeros	37
2.2.1 – Introdução.....	37
2.2.2 - Poliuretanos contendo grupos Azo.....	40
2.2.3 - Procedimento experimental	40
2.2.3.1 - Síntese do poliuretano DR19IPDI – PU.....	41
2.2.3.2 - Síntese do Polímero DR19MDI - PU	42
2.2.4 - Técnicas para caracterização dos polímeros.....	43
2.2.4.1 - Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	43
2.2.4.2 - Espectroscopia no ultravioleta (UV - Vis).....	43
2.2.4.3 – Calorimetria diferencial de varredura(DSC).....	44
2.2.4.4 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
2.2.4.5 - Cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC).....	44
2.2.5 - Resultados e discussão.....	45

CAPÍTULO 3 - FILMES LANGMUIR - BLODGETT DE AZOPOLÍMEROS

3.1 – Introdução.....	56
3.2 - Técnica de Langmuir e Langmuir – Blodgett.....	59
3.2.1 – Introdução.....	59
3.2.2 - Filmes de Langmuir.....	60
3.2.3 - Filmes de Langmuir de Polímeros.....	61
3.2.4 - Caracterização dos filmes de Langmuir.....	63

3.2.4.1 - Pressão de superfície(II).....	64
3.2.4.2 - Potencial de superfície.....	64
3.3 - Filmes Langmuir – Blodgett.....	66
3.3.1 - Codeposição com estearato de cádmio(CdSt).....	68
3.3.2 - Caracterização dos Filmes LB.....	69
3.3.3 - Filmes LB de polímeros.....	71
3.3.4 - Filmes LB de Azocompostos anfifílicos e azopolímeros (Revisão da Literatura).....	73

CAPÍTULO 4 - FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR - BLODGETT DE POLIURETANOS

CONTENDO O CROMÓFORO DR19

4.1 - Procedimento Experimental.....	83
4.2 – Resultados.....	87
4.2.1 - Isotermas de pressão e potencial de superfície.....	87
4.2.2 - Filmes LB.....	87
4.2.3 - Birrefringência opticamente induzida	92
4.2.4 - Comparação com os resultados da literatura.....	102

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 – Conclusões.....	109
5.2 - Sugestões para trabalhos futuros.....	111
5.3 - Produção científica durante o período de elaboração da dissertação.....	112

Dos Santos Jr, D.S. *Filmes Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico*, 114 p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

RESUMO

Neste trabalho foram feitas as sínteses de dois poliuretanos utilizando-se o corante DR19 (4-(bis-N-2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenzeno), o DR19MDI-PU derivado do 4,4'-difetilmetano-diisocianato e o DR19IPDI-PU derivado diisocianato de isofurona. O corante foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis) e ressonância magnética nuclear de próton (HRMN). Os polímeros foram caracterizados por FTIR, UV-Vis, termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura. As massas molares, M_n e M_w , e a polidispersividade foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho. Um estudo sistemático foi realizado sobre as propriedades dos filmes de Langmuir destes polímeros. Monocamadas do DR19IPDI-PU puro apresentaram uma área maior por monômero, ao contrário do esperado porque sua unidade repetitiva é menor do que a do DR19MDI-PU. Entretanto, nos filmes mistos com estearato de cádmio (CdSt), na razão de 50:50% em massa, a área foi essencialmente a mesma para os dois polímeros, o que foi atribuído à influência do CdSt na agregação das macromoléculas. Isto foi confirmado pela forte interação entre CdSt e DR19MDI-PU que fez com que o potencial de superfície do filme misto fosse maior do que o dos filmes dos componentes puros. Apesar de os filmes de Langmuir dos polímeros puros serem estáveis, eles não eram passíveis de transferência para substratos sólidos, e por isso filmes Langmuir-Blodgett (LB) foram produzidos a partir dos filmes mistos com CdSt. Os filmes fabricados eram do tipo Y, com taxa de transferência próxima de 1. Medidas de espectroscopia óptica comprovaram a existência do CdSt e dos polímeros nos filmes LB e que a quantidade de material transferida em cada deposição foi a mesma. A agregação também afetou as propriedades dos filmes LB mistos, com os filmes de DR19MDI-PU/CdSt apresentando um espectro UV-vis. característico de agregação do tipo H, ao contrário do caso de filmes LB de outros azopolímeros, incluindo o DR19IPDI-PU. Nos filmes LB, os domínios de CdSt e do polímero estão separados, como indicado por medidas de difração de Raios X, que mostraram picos de Bragg intensos característicos de estruturas com um espaçamento de bicamadas muito próximo do valor encontrado para filmes de CdSt puro. A fotoisomerização dos filmes LB foi investigada realizando-se ciclos de escrita-apagamento do processo de armazenamento óptico. A birrefringência induzida opticamente é estável, podendo ser eliminada com luz circularmente polarizada. Ela aumenta com a potência do laser de escrita, antes de atingir a saturação. A potência de saturação é maior para o DR19MDI-PU, provavelmente devido à agregação nestes filmes. Efeitos de agregação foram comprovados a partir de comparações dos resultados dos filmes LB com filmes obtidos

por centrifugação dos polímeros investigados. A birrefringência máxima nos filmes LB diminui com o número de camadas depositadas porque o grau de ordenamento diminui quando um grande número de camadas é depositado, analogamente ao observado em filmes LB e de outros azopolímeros.

Dos Santos Jr, D.S. *Filmes Langmuir-Blodgett de poliuretanos funcionalizados com azobenzenos e suas propriedades de armazenamento óptico*, 114 p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

Two polyurethanes have been synthesized with the functionalization with azobenzene dye, namely DR19 (4-(bis-N-2-hydroxyethyl)amino-4'-nitroazobenzene). The dye was also synthesized as part of the work, and its structure was confirmed by infrared spectroscopy (FTIR), Ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis) and proton nuclear magnetic resonance (H-RMN). The resultant polymers, DR19IPDI-PU and DR19MDI-PU, were characterized by FTIR, Uv-Vis providing results as expected from the anticipated molecular structures. Their molecular weights, M_n and M_w , and their polydispersity were determined by size-exclusion chromatography. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry were also employed. A systematic investigation was carried out on the monolayer properties of these polymers. While monolayers of pure DR19MDI-PU displayed a larger area per repeat unit, contrary to expected as its unit is smaller than DR19IPDI-PU, their mixed monolayers with cadmium stearate (CdSt) (50:50% in weight) had the same area as the mixed monolayers of DR19IPDI-PU. This was attributed to the influence of CdSt on the aggregation of DR19MDI-PU macromolecules, which was confirmed by the strong interaction between CdSt and DR19MDI-PU that led to a monolayer surface potential for the mixed monolayer which was higher than for the value of both separate components. Even though the Langmuir monolayers of the pure polymers were stable at the air/water interface, their transferability was poor and therefore Langmuir-Blodgett (LB) films were produced from the mixed monolayers with CdSt, leading to Y-type films with near unity transfer ratios. Optical spectroscopy measurements confirmed the presence of CdSt as well as the polymer in the LB films, and also that the amount of material deposited in each transfer step was the same. Aggregation also played an important role in the properties of the transferred mixed LB films, as films from DR19MDI-PU/CdSt displayed a UV-vis. spectrum characteristic of H-aggregates, unlike the case of LB films from other azobenzene-containing polymers, including DR19IPDI-PU. In the LB films, the domains of CdSt and polymer appear separately, as indicated by X-ray diffraction which showed intensive Bragg peaks which were characteristic of structures with a bilayer thickness very close to that of pure CdSt films. Photoisomerization of the LB films was investigated by performing writing-erasing cycles of optical storage processes. The photoinduced birefringence was stable, and could be eliminated by impinging circularly polarized light on the film. It increased with the power of the writing laser before reaching saturation. The power for saturation was higher for DR19MDI-PU, probably

due to the aggregation of these films. Effects from aggregation were confirmed upon comparing data for LB films with those from spin-coated films of the polymers investigated. The maximum birefringence in the LB films decreased with the number of layers because the degree of order decreases as a large number of layers are deposited, similarly to the observed with LB films of other azobenzene-containing polymers.

Figura 2.4 - Estrutura de uma amina terciária em diferentes pH.....	32
Figura 2.5 - Influência do pH na formação do sal de diazônio.....	32
Figura 2.6 - Reação de síntese do corante DR19.....	33
Figura 2.7 - Espectro de UV - VIS do Dr19 em solução clorofórmio/DMSO8:2.....	36
Figura 2.8 - Espectro de infravermelho do DR19.....	37
Figura 2.9 - Síntese do poliuretano.....	32
Figura 2.10 - Estrutura ressonante do grupo isocianato.....	39
Figura 2.11 - Reação entre isocianato e uretano a alta temperatura.....	40
Figura 2.12 - Reação entre o isocianato e a água.....	40
Figura 2.13 - Reação de síntese do polímero DR19IPDI – PU.....	42
Figura 2.14 - Montagem utilizada para a síntese dos polímeros DR19IPDI - PU e DR19MDI – PU.....	43
Figura 2.15 - Reação de síntese do DR19MDI – PU.....	43
Figura 2.16 - Espectro de UV-VIS para polímeros DR19MDI-PU e DR19IPDI- PU....	47
Figura 2.17 - Curva de calibração em 470 nm para soluções de DR19.....	47
Figura 2.18 - Espectro de FTIR para o DR19MDI – PU.....	48
Figura 2.19. - Espectro de FTIR para o DR19IPDI – PU.....	49
Figura 2.20 - Resultados de análise termogravimétrica.....	50
Figura 2.21 - Termograma de DSC para o DR19MDI - PUe DR19IPDI – PU.....	51
Figura 2.22 - Cromatografia de exclusão por tamanho para o DR19IPDI – PU.....	53
Figura 2.23 - Cromatografia de Exclusão por tamanho para o DR19MDI – PU.....	53
Figura 3.1 - Diferentes técnicas para obtenção de filmes orgânicos.....	57
Figura 3.2 - Desenho esquemático da Cuba de Langmuir.....	60

Figura 3.3 - Isoterma do ácido esteárico e diagramação das moléculas sobre a superfície da água.....	61
Figura 3.4 - Representação das orientações de uma monocamada de polímero sobre a superfície da água.....	62
Figura 3.5 - Possíveis conformações estruturais para uma molécula polimérica durante a compressão pelas barreiras da cuba de Langmuir.....	62
Figura 3.6 - Diagrama esquemático do método de corrente nula.....	66
Figura 3.7 - Representação esquemática de filmes LB formados por deposições do tipo Z,Y,X.....	67
Figura 3.8 - Isotermas de ácido esteárico puro e ácido esteárico contendo íons cálcio...	69
Figura 3.9 - Representação das estratégias utilizadas para a elaboração de filmes LB de polímeros.....	72
Figura 3.10 - Molécula com birrefringência opticamente induzida em filmes LB.....	74
Figura 3.11 - Estrutura do estearato de DR13.....	75
Figura 3.12 - Estrutura das moléculas que tiveram suas propriedades ópticas estudadas pela técnica de Langmuir.....	75
Figura 3.13 - Estrutura dos diferentes materiais contendo DR13 que foram estudados para armazenamento óptico por birrefringência induzida por luz em filmes LB mistos com estearato de cádmio.....	77
Figura 3.14 - Amplitude da birrefringência máxima (a) e tempo para alcançar 50% do seu valor em função da potência do laser de escrita para filmes LB misto de estearato de cádmio - polímero HPDR13(50 - 50% em massa) de 61 camadas.....	77

Figura 3.15 - Grades de superfície obtidas para filme LB (100 camadas) misto de HPDR13 e estearato de cádmio.....	78
Figura 3.16 - Amplitude máxima de birrefringência e tempo para alcançar 50% da amplitude de birrefringência em função da porcentagem em massa de corante nos copolímeros HPDR13 - HEMA em filmes mistos de CdSt (50/50% massa).....	79
Figura 3.17 - Variação da birrefringência remanescente em função da porcentagem em massa de corante nos copolímeros HPDR13 - Hema em filmes mistos de estearato de cádmio(50/50% massa).	79
Figura 4.1 - Montagem utilizada para determinação da birrefringência induzida.....	87
Figura 4.2 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19IPDI - PU sobre a água pura.....	88
Figura 4.3 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19MDI - PU sobre a água pura.....	89
Figura 4.4 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir misto de DR19IPDI - PU/estearato de cádmio.....	89
Figura 4.5 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19MDI - PU e estearato de cádmio.....	90
Figura 4.6 - Absorbância a 470 nm para filme misto DR19IPDI - PU/estearato de cádmio e DR19MDI - PU /estearato de cádmio em razão (50/50% em massa).....	93

Figura 4.7 - Espectro de UV vis para filme LB de DR19IPDI-PU/CdSt e DR19MDI- PU/CdST e das respectivas soluções utilizadas no espalhamento.....	94
Figura 4.8 - Espectro de FTIR do filme misto DR19IPDI - PU /estearato de cádmio, com 41camadas.....	95
Figura 4.9 - Picos de difração apresentados para filmes de 71 camadas de DR19IPDI – PU /CdSte e 21 camadas para DR19MDI - PU /CDSte (50/50% em peso).....	96
Figura 4.10 - Picos de difração apresentados para um filme estearato de cádmio de 21 camadas.....	96
Figura 4.11 - Variação na birefringência em função do tempo para os filmes mistos de DR19MDI - PU - DR19IPDI – PU.....	98
Figura 4.12–Variação da potência na birefringência máxima induzida para DR19IPDI - PU e DR19MDI - PU (50/50massa de CDST).....	99
Figura 4.13 - Variação da birrefringência em função do número de camadas para o DR19IPDI – PU.....	100
Figura 4.14 - Comparação das características do ciclo de escrita para os polímeros DR19IPDI - PU e DR19MDI – PU.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características físicas para molécula de azobenzeno.....	7
Tabela 2.1 - Características do deslocamentos do espectro de HRMN.....	35
Tabela 2.2 - Principais bandas do espectro de FTIR do DR19.....	36
Tabela 2.3 - Massa molar dos padrões de poliestireno(g/mol).....	45
Tabela 2.4 - Valores da concentração de corantes DR19 nos polímeros DR19MDI - PU e DR19IPDI – PU.....	47
Tabela 2.5 - Número de onda e designação das bandas para o FTIR do DR19MDI – PU.....	48
Tabela 2.6 - Número de onda e designação das bandas para o espectro de FTIR de DR19IPDI – PU.....	49
Tabela 2.7 - Massas molares para os polímeros sintetizados.....	53
Tabela 3.1 - Algumas técnicas utilizadas para a caracterização de filmes de Langmuir.....	63
Tabela 3.2 - Diferentes técnicas para caracterização de filmes LB.....	70
Tabela 3.3 - Informações relevantes podem ser obtidas através do valor da TR.....	71
Tabela 4.1 - Número de camadas depositadas nos filmes com CdSt (50/50% massa)....	93
Tabela 4.2-Armazenamento óptico de filmes obtidos por centrifugação.....	102
Tabela 4.3 - Diferentes azopolímeros, dos quais filmes mistos com CdSt (50:50%) em massa, foram estudados para armazenamento óptico por birrefringência induzida.....	103

APRESENTAÇÃO

Este trabalho teve como objetivo a síntese de poliuretanos derivados do DR19, a fabricação e caracterização de filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett destes polímeros e a análise das propriedades de birrefringência opticamente induzida dos filmes LB produzidos. O interesse nestes materiais advém de seu grande potencial de aplicações, como memórias ópticas [1], chaves ópticas [2], grades de difração para holografia [3], além da compreensão de propriedades fundamentais da fotoisomerização dos azobenzenos, da qual originam os efeitos mais interessantes.

A obtenção de um polímero funcionalizado com um cromóforo de azobenzeno, ao invés de uma simples mistura polímero + cromóforo (chamado sistema *guest-host*), é interessante porque as propriedades ópticas do material se tornam muito mais estáveis, pois os mecanismos de relaxação do cromóforo sofrem impedimentos quando este está covalentemente ligado à macromolécula polimérica. Polímeros contendo azobenzeno foram bastante investigados desde o início da década de 1990, quase sempre na forma de filmes obtidos por centrifugação (*spin-coating*), que é uma técnica simples e permite rápida fabricação de filmes. Entretanto, se for desejado um controle fino da espessura e da estrutura do filme, requer-se o emprego de uma técnica mais sofisticada, como a de Langmuir-Blodgett (LB) [4] ou automontagem [5]. No trabalho específico deste mestrado, o objetivo é produzir filmes LB de poliuretanos, com a incorporação do corante DR19. A escolha do corante foi devida a ele possuir características fotoquímicas adequadas para birrefringência induzida estável, enquanto os poliuretanos foram

escolhidos por terem versatilidade estrutural, além de que suas reações de síntese já foram amplamente estudadas.

Como polímeros funcionalizados com corantes não estão disponíveis comercialmente, o primeiro passo do trabalho foi a síntese e caracterização dos polímeros desejados. Por se tratar de materiais inéditos para a fabricação de filmes de Langmuir, foi necessário um estudo sistemático das condições de espalhamento e transferência dos filmes para substratos sólidos na forma de filmes LB. Como será mostrado no Capítulo 3, os filmes de Langmuir dos polímeros puros são estáveis, mas não são passíveis de transferência para substratos sólidos. Empregou-se, portanto, a abordagem de filmes mistos, em que o material de interesse é co-espalhado na superfície aquosa com um material anfifílico, bom formador de filmes LB. Em nosso caso empregamos estearato de cádmio, com resultados bastante satisfatórios. Os filmes LB assim produzidos foram analisados por diferentes técnicas experimentais, com ênfase nas medidas de birrefringência induzida.

A dissertação está dividida em 5 capítulos. As referências bibliográficas de cada capítulo encontram-se ao final dos mesmos, as figuras e tabelas são numeradas de acordo com o capítulo. O capítulo 1 descreve características gerais dos azocorantes, suas diferentes estratégias de síntese e algumas propriedades fotoquímicas, seguido da descrição de diferentes materiais poliméricos que contêm este grupo. É feita uma pequena revisão da aplicação de azopolímeros, dirigida principalmente ao fenômeno de birrefringência opticamente induzida em azopolímeros.

No capítulo 2 são descritos os mecanismos para a síntese de corantes azo através de acoplamento por sal de diazônio, seguido do procedimento experimental para síntese

e caracterização do corante DR19 e os resultados e discussões desta síntese. Segue-se uma introdução à química dos poliuretanos sendo descritas algumas aplicações de azopolímeros derivados de poliuretanos. O procedimento e os resultados da síntese e caracterização dos poliuretanos DR19IPDI-PU e DR19MDI-PU são descritos no final do capítulo.

O capítulo 3 descreve aspectos gerais da técnica de Langmuir incluindo a obtenção de filmes a partir de moléculas anfifílicas e polímeros, e sua caracterização com ênfase nas técnicas utilizadas neste trabalho. Trata-se em seguida da técnica de Langmuir Blodgett (LB), sua utilização e caracterização para moléculas anfifílicas e polímeros. É comentada a técnica de codeposição utilizando estearatos e faz-se uma revisão da aplicação de derivados de azobenzeno em filmes LB, mais aprofundada no efeito de birrefringência opticamente induzida.

O capítulo 4 traz a descrição dos procedimentos e dos resultados para a obtenção e caracterização dos filmes de Langmuir e LB utilizados nesta dissertação. Faz-se uma análise das propriedades de birrefringência opticamente induzida destes filmes e também de filmes obtidos pela técnica de centrifugação dos polímeros DR19IPDI-PU e DR19MDI-PU. Ao final deste capítulo são comparados os resultados obtidos com os existentes na literatura. O capítulo 5 mostra as conclusões gerais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Bibliografia

1.MENG, X., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Polymer, 38, 2677, 1997.

2. MAACK, J., AHUJA, R.C., MOBIUS, D., TACHIBANA, H., MATSUMOTO, M.,
Thin Solid Films, 242, 122, 1994.
3. TRIPATHY, S.K., KIM, D., LI, L., KUMAR, J., Chemtech, 28, 34, 1998.
4. OLIVEIRA Jr., O.N., RAPOSO, M., DHANABALAN, A., “*Langmuir-Blodgett (LB)*
and self-assembled polymeric films”, a ser publicado no *Handbook of Polymeric*
Materials.
5. ZUCOLOTTO, V., MENDONÇA, C.R., DOS SANTOS Jr., D.S., BALOGH, D.T.,
ZILIO, S.C., OLIVEIRA Jr, O.N., resultados ainda não publicados.

CAPÍTULO 1 - AZOBENZENOS

Neste capítulo são discutidos aspectos gerais sobre os corantes azobenzênicos, materiais derivados destes corantes e as propriedades fotoquímicas destes compostos.

1.1-Azocorantes

Os corantes azo foram descobertos em 1858 por Griess, sendo o corante amarelo de anilina produzido em escala industrial pela CH. Mené em 1861. Os azocorantes são os corantes mais produzidos no mercado e sua utilização industrial atualmente compreende uma vasta gama de aplicações na indústria têxtil e fotográfica [1]. Os corantes azoaromáticos possuem estrutura geral com uma ligação $N=N$ entre anéis aromáticos, geralmente fenila ou naftil. As modificações estruturais possíveis para esta classe de compostos são grandes, feitas geralmente em função das propriedades que se deseja explorar. Desta classe de moléculas, as que contêm grupos azo ligados a grupos fenila serão as mais enfatizadas nesta dissertação. Na nomenclatura utilizada pelo Chemical Abstracts os azocompostos são chamados diazenos. Por exemplo, o azobenzeno (figura 1.3) é chamado de difenil diazeno. Entretanto, os nomes comerciais dos corantes são amplamente utilizados na literatura. A síntese de tais materiais (figura 1.1) é feita usualmente por acoplamento do sal de diazônio, que será discutido no capítulo 2. Dentre os vários métodos de síntese há o acoplamento de nitrosobenzeno com anilinas, oxidação de grupos amina por agentes oxidantes como perborato de sódio, óxido de manganês, óxido de cobalto ou perborato de manganês [2,3,4]. Estas reações não são muito utilizadas por não abrangerem uma gama tão grande de produtos possíveis

ou por possuírem baixos rendimentos comparadas à síntese de acoplamento por sal de diazônio.

Figura 1.1 - Exemplo de reações de síntese do azobenzeno

1.1.2-Isomerização de azobenzenos

Em 1937, Hartley observou que a exposição do azobenzeno à luz comum produz isomerização para um estado cristalino, que se mantém estável no escuro. Por analogia aos isômeros geométricos das oleofinas, e baseado nas propriedades físicas como mudança no ponto de congelamento, ponto de fusão e momento de dipolo, concluiu sobre a existência de um isômero *trans* (E) e de um isômero *cis* (Z). As dimensões dos isômeros foram obtidas por raios X e são mostradas na figura 1.2 [5]. Os derivados de azobenzeno possuem

duas configurações moleculares com energias distintas, diferindo também em volume espacial, momentos de dipolo e características espectroscópicas como absorção no ultravioleta (tabela 1.1)[6].

Figura 1.2 - Isômeros Trans e cis para o azobenzeno, retirado da referência 5.

Tabela 1.1 - Características físicas para molécula de azobenzeno.

	Isômero <i>cis</i>	Isômero <i>trans</i>
Distância entre o carbono 4 e 4(nm)	0,31	0,5
Momento de dipolo(D)	0,56	1,00
Comprimento de onda das Transições π - π^* (nm)	280	330
Comprimento de onda das Transições n- π^* (nm)	430	450

A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, e portanto em temperatura e iluminação ambiente, os derivados de azobenzeno adotam predominantemente a forma *trans*. Entretanto, quando irradiados por luz em certos comprimentos de onda, seu equilíbrio é deslocado favorecendo o aparecimento de uma maior quantidade da forma *cis*. O processo de isomerização *cis-trans* é induzido tanto térmica como fotoquimicamente. A diferença de energia entre as formas *trans* e *cis* no caso do azobenzeno sem substituintes é de 56kJ/mol[7].

Dependendo da estrutura do azobenzeno, a velocidade com que a transformação fotoquímica *cis-trans* ou *trans cis* ocorre é diferente. Fez-se uma classificação das classes de azocorantes de acordo com as suas posições relativas energéticas dos estados $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, resultando em 3 classes [8]:

Azobenzenos: caracterizada espectroscopicamente por uma banda $n-\pi^*$ de baixa intensidade na região do visível e por uma banda $\pi-\pi^*$, de alta intensidade no ultravioleta. É possível o isolamento do isômero *cis*, pois a velocidade de isomerização térmica *cis-trans* é bem lenta (da ordem de horas). O espectro de absorção do isômero *cis* é deslocado para menores comprimentos de onda.

Aminoazobenzenos: sobreposição das bandas $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$. Estas moléculas possuem estrutura com grupos aminas na posição orto ou para em relação ao grupo azo. A velocidade da isomerização *cis-trans* é da ordem de milisegundos.

Pseudoestilbenos: Uma intensa banda $\pi-\pi^*$ em uma sequência de ($n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$) em ordem inversa como no estilbeno. São moléculas que possuem grupos doadores e receptores de

elétrons ligados ao azobenzeno. Os espectros de absorção dos isômeros *cis* e *trans* praticamente se sobrepõem. A velocidade de isomerização é da ordem de milisegundos.

O mecanismo da isomerização tem sido investigado desde 1950, quando dois diferentes mecanismos foram propostos. O primeiro é o de rotação da ligação N=N e o outro é o mecanismo de inversão, no qual um dos nitrogênios sofre um processo de hibridização tipo sp no estado de transição, como mostrado na figura 1.3. Mas o que se pode dizer em linhas gerais é que para o mecanismo térmico *cis-trans* o mecanismo de inversão é o mais aceito e nos processos fotoquímicos *trans-cis* e *cis-trans* podem aparecer os dois dependendo da classe do azobenzeno [7,9].

Figura 1.3 - Mecanismos de isomerização.

1.2-Azopolímeros

1.2.1-Azopolímeros lábeis

Pode-se classificar os polímeros contendo azo em duas classes principais, de acordo com o grupo ligado ao nitrogênio (azo), em azopolímeros de cadeia principal ou de cadeia lateral. Outra subdivisão classifica os polímeros azobenzênicos em lábeis e estáveis, em função da sua estabilidade térmica [10]. A classe dos azopolímeros de

cadeia lateral lábil e cadeia principal lábil (figura 1.4) tem baixa estabilidade térmica. São decompostos ao serem aquecidos, sendo utilizados principalmente como iniciadores em síntese de copolímeros em bloco ou polimerização por emulsão [10]. O termo azopolímero será utilizado nesta dissertação para os azopolímeros estáveis de cadeia lateral ou principal.

Figura 1.4 - Estrutura de azopolímeros lábeis

1.2.2 - Azopolímeros Estáveis

Os azopolímeros estáveis são divididos em azopolímeros de cadeia lateral, cadeia principal e azopolímeros conjugados (figura 1.5). A principal estratégia para a síntese de azopolímeros conjugados é pela reação de diaminas com agentes oxidantes como perborato de sódio [11] ou por oxidação com cloreto de cobre em presença de oxigênio [12]. A literatura mostra vários exemplos de azopolímeros de cadeia principal e lateral que possuem em suas cadeias grupos uretano [13], uréia [14], vinilícos [15], ésteres [16] entre outros. Dentre várias sínteses para a obtenção desta classe de polímeros três principais podem ser descritas :

Figura 1.5 - Estrutura dos azopolímeros estáveis

- 1) Síntese de monômeros (geralmente vinílicos) que possuem o corante azobenzênico e posterior polimerização por adição [15].
- 2) Síntese de corantes azobenzênicos contendo sítios ativos como aminas ou hidroxilas que possibilitam a polimerização por condensação [13,14].
- 3) Síntese dos polímeros que contenham grupos fenil substituídos com grupos doadores de elétrons e posterior reação com aminas para formação dos grupos azo por acoplamento por sal diazônio [17].

Os azopolímeros podem ainda possuir características líquido-cristalinas, o que geralmente necessita de grupos mesogênicos e conformações que permitam que estas formem domínios organizados. Os grupos azoaromáticos são utilizados como grupos mesogênicos[7]. Há duas formas para se obter azopolímeros líquido-cristalinos. O grupo azoaromático pode ser ligado a uma cadeia polimérica através da ligação de grupos flexíveis lateralmente resultando em polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral (figura 1.6). A cadeia polimérica pode ser simples hidrocarbonetos, ésteres, amidas, etc.

Pode-se ligar os polímeros azo na cadeia principal utilizando espaçadores flexíveis, como mostrado na figura 1.6 [7].

Figura 1.6 - Estrutura de azopolímeros líquidos cristalinos

1.2.3-Outros materiais derivados do azobenzeno

Há ainda na literatura azopolímeros que contêm complexos com metais, poliazometais (PAMS). São obtidos pela mistura de corantes azo contendo grupos amina ou hidroxila, com sais de metais de transição quelantes como cobre, níquel, ferro e boro, formando um polímero através da coordenação entre os metais e os corantes [18].

Os dendrímeros, ao contrário dos polímeros sintéticos convencionais, são moléculas fractais que possuem estrutura tridimensional bem definida e estreita faixa de distribuição de massas molares. Apesar de ser uma classe de moléculas só recentemente descoberta (1984), já existem na literatura 3 classes diferentes de azodendrímeros. Unidades de azobenzeno podem estar no interior das moléculas [19], na sua periferia em diferentes proporções [20] (Figura 1.7), ou ainda em toda sua estrutura [21].

Figura 1.7 - Dendrímeros contendo grupos azo no interior de sua estrutura e na periferia. Retirado das referências 19 e 20.

Outros materiais poliméricos que contêm azobenzenos são misturas utilizando uma matriz polimérica e corantes dispersos em sua estrutura, conhecido como guest-host. Tal abordagem é muito limitada pela baixa solubilidade dos corantes nas matrizes (menos de 10%) dependendo muito da polaridade da matriz e do corante utilizado [22]. Outra forma em que os azopolímeros podem aparecer é na forma de blendas, entretanto esta classe de material é pouco estudada [23].

1.3-Aplicações dos azopolímeros

O uso de azopolímeros estáveis tem sido investigado para diversas aplicações, em função de suas propriedades de isomerização, em estudos de mudanças conformacionais dinâmicas [24], membranas artificiais fotossensíveis [25], fotoviscosidade [26], e propriedades de efeito fotomecânico [27]. No campo da óptica física destaca-se a aplicação destes polímeros na criação de materiais não centrossimétricos que produzem efeitos de

optica não linear (geração de segundo harmônico e atividade eletrooptica) [9], na fabricação de grades de relevo e na birrefringência induzidas por luz, comentadas a seguir.

A fabricação de grades de relevo induzidas por luz tem sido muito explorada nos últimos anos [28]. Quando filmes contendo azopolímeros são expostos a um padrão de interferência de laser, de potência em torno de 180mW/cm^2 , ocorre uma migração molecular em larga escala o que leva à formação de grades de relevo na superfície do filme. Estas grades não podem ser apagadas opticamente, embora grades escritas com potências menores possam ser apagadas opticamente. Em qualquer caso, pode-se usar o aquecimento para tal finalidade. O mecanismo para o transporte de massa, que ocorre durante a exposição dos filmes a um padrão de interferência, ainda não é bem entendido, mas é geralmente aceita a hipótese de que tenha origem na fotoisomerização do grupo azobenzeno. Os dipolos moleculares interagem com o gradiente do campo elétrico da luz, resultando em um movimento como o de uma minhoca (worm like) movimentando as moléculas para as áreas escuras do padrão de interferência. As grades podem variar de 160 a 330nm, mudando-se a geometria do padrão de interferência. A profundidade da grade pode ser ajustada pela mudança da natureza do polímero e, até um limite, pelo aumento do tempo de exposição aos feixes de interferência, sendo revertidas quando aquecidas em temperaturas superiores a TG. A figura 1.8 mostra uma destas grades [29].

Figura 1.8 - Imagem de AFM da formação de grade de relevo em filme de azopolímero. Retirada da referência 30.

1.3.1-Anisotropia óptica induzida por luz

Nos sistemas de azopolímeros há inicialmente uma distribuição isotrópica dos cromóforos. Quando submetidos a uma luz laser linearmente polarizada em comprimento de onda absorvido pelos cromóforos, há a promoção das espécies para um estado excitado de energia. Uma das transformações possíveis de decaimento é a conversão para outro isômero geométrico *cis*. Visto que o estado fundamental *trans* é de menor energia que o isômero *cis*, qualquer espécie *cis* criada voltará para o estado *trans* fotoquímica ou termicamente [9]. Ao relaxar para a forma *trans*, o cromóforo pode adotar quaisquer direções, inclusive aquela em que o momento de dipolo da molécula fique perpendicular à direção de polarização do laser (campo elétrico do laser). Nesta orientação não haverá mais absorção e os cromóforos estarão "travados" nesta configuração perpendicular, não sendo mais afetados em ciclos posteriores de fotoisomerização. Assim, após vários ciclos existe uma quantidade maior de cromóforos com momento de dipolo perpendicular à direção de polarização. Efeitos de impedimento estérico não permitem que todos os cromóforos se alinhem na direção perpendicular ao feixe. O desordenamento das moléculas para o estado aleatório inicial pode ser feito com a

exposição do filme a luz laser circularmente polarizada por alguns segundos [9,7]. Estes efeitos são ilustrados na figura 1.9. O tempo de exposição não pode ser muito alto visto que pode gerar fotobranqueamento diminuindo a capacidade de escrita da amostra. Parte deste fotobranqueamento é resultado do alinhamento das moléculas no eixo de propagação do feixe de indução. Pode-se remover a anisotropia com o aquecimento da amostra [7].

Figura 1.9 - Orientação reversível fotoinduzida em grupos azobenzeno aleatoriamente distribuídos, provenientes de polímeros amorfos com alta Tg. A flecha verde indica a polarização do laser.

A eficiência do processo de orientação dos materiais que contêm o grupo azo é dependente de $A \cos^2 \phi$, onde A é proporcional à intensidade da luz do laser e ϕ é o ângulo entre a orientação do azobenzeno e a polarização da luz. Os azobenzenos que ficarem perpendiculares à polarização do laser permanecerão nesta posição, pois não poderão ser reativados como mostrado na figura 1.10 [7].

Figura 1.10 - Isomerização do azobenzeno.

A anisotropia é refletida em diferenças mensuráveis do índice de refração e da absorção, resultando em indução de birrefringência e dicroísmo, que sempre aparecem juntos (efeito Weigert) [9,31].

Há diferentes montagens para medidas de birrefringência opticamente induzida [9]. Para esta dissertação, utilizou-se o considerado mais simples, descrito a seguir. 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 absorptivo 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° , como será mostrado na figura 3.17 do capítulo 3. A figura 1.11 mostra a variação do sinal da transmissão entre os polarizadores cruzados em função do tempo, conhecido como ciclo de escrita, leitura, e apagamento de memórias [7].

Nenhuma transmissão é observada no filme entre os dois polarizadores enquanto o laser de escrita está 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 dos 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 é provavelmente causado por calor local associado à luz do laser que se dissipa no material após seu desligamento, assim desordenando os grupos cromóforos [7]. 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 à temperatura ambiente. Incidindo luz não polarizada em comprimento de onda absorptivo da molécula pode-se desorientar as moléculas voltando ao estado aleatório inicial, ponto D [7,9].

Figura 1.11 - Ciclo de escrita-apagamento de informações.

A orientação óptica induzida em azobenzenos foi primeiramente descrita por Todorov em 1984 com a utilização de poli(álcool vinílico) dopado com azo corantes (vermelho de metila e laranja de metila) em um sistema guest-host [32]. Este efeito foi muito instável, durando apenas décimos de segundo. Utilizando polímeros líquido-cristalinos, Wendorff [33] realizou experimentos de memória óptica através do alinhamento de moléculas dos azopolímeros com um laser linearmente polarizado. Os polímeros eram previamente orientados por um campo elétrico acima da T_g (temperatura de transição vítrea), e os dipolos do grupo azo alinhados pela luz. As informações gravadas eram mantidas por longos períodos de tempo, sendo estas apagadas por aquecimento das amostras acima da temperatura de transição nemático-isotrópica.

Em polímeros convencionais observou-se que apenas 35% da birrefringência opticamente induzida em polímeros metacrílicos dopados com o corante DR1 (guest-host) eram mantidos uma hora após o desligamento do laser, ao passo que para polímeros com os grupos azo ligados covalentemente 80% da birrefringência induzida era conservada [34]. Assim, as características líquido-cristalinas dos polímeros não são requisitos essenciais para a indução da birrefringência estável. Demonstrou-se que o mesmo efeito poderia ser obtido em polímeros amorfos com alta T_g , os quais têm a vantagem de o apagamento das informações poder ser feito tanto térmica quando opticamente, com o uso de luz circularmente polarizada.

1.3.2-Birrefringência opticamente induzida utilizando diferentes azopolímeros

A birrefringência opticamente induzida em azopolímeros com alta Tg foi feita pelo grupo de A. Natansohn. O comportamento da birrefringência opticamente induzida em polímeros foi modelado por dois processos: um rápido e um lento, tanto para escrita (equação 1.1.) quanto para a relaxação (equação 1.2), sendo parametrizados utilizando-se um modelo biexponencial .

$$\Delta n = A[1 - \exp(-k_a t)] + B[1 - \exp(-k_b t)] \quad (\text{equação 1.1})$$

Na equação 1.1. o Δn será a birrefringência máxima induzida, a constante A corresponde à birrefringência do processo rápido, e a constante B à do processo lento. A constante k_a , dependente da temperatura, está relacionada com o rendimento quântico de isomerização, as velocidades de isomerização *trans-cis-trans* e a mobilidade dos grupos azo, que por sua vez é dependente do tamanho do grupo azo, o volume livre em torno dele e da intensidade da interação entre os grupos azo e a cadeia polimérica. O k_b , também dependente da temperatura, é proveniente da interação de acoplamento dos grupos azo e a cadeia polimérica, além da mobilidade da cadeia polimérica, que é muito pequena no estado vítreo [35].

Para o processo de relaxação da birrefringência opticamente induzida (equação 1.2) , o Δn_r será a birrefringência remanescente, os termos D e C são as constantes para o processo lento e o rápido respectivamente. A constante k_c e k_d são constantes de velocidade dependentes da temperatura. O fator E é a fração de birrefringência remanescente nos filmes . Atribui-se a componente rápida do decaimento a uma componente rápida da isomerização *cis-trans* e a reorientação de dipolos. A componente

lenta a alguma movimentação da matriz polimérica e a contribuição lenta da isomerização *cis-trans* [34,37].

$$\Delta n_r = C \exp(-k_c t) + D \exp(-k_d t) + E \quad (\text{equação 1.2})$$

Baseados neste modelo e comparando-se os resultados obtidos utilizando as moléculas da figura 1.12, pode-se obter algumas conclusões importantes em relação à estrutura dos polímeros utilizados e o fenômeno de birrefringência opticamente induzida.

Figura 1.12 - Estrutura dos azopolímeros estudados para aplicação em armazenamento ótico. Retirada da referência 30.

Comparando-se os polímeros PDR1A e PDR13A, pode-se obter informações a respeito do efeito dos substituintes no grupo azobenzeno. Nestes casos a concentração de corante nos dois polímeros é similar, sendo a diferença estrutural entre os polímeros a presença de um cloro ligado ao grupo fenil. A saturação da birrefringência relativa foi de 105 unidades arbitrárias PDR13A, e 64 para o pdr1A. Atribuiu-se esta diferença ao máximo de absorbância 502 nm do PDR13A estar mais próximo de 632,8 (comprimento de onda do laser de escrita utilizado) do que o PDR1, pois este possui seu máximo de absorbância em 464nm. Para o polímero PDR13A o tempo para induzir 50% da birrefringência máxima (tempo de escrita) foi de 222ms e de 106ms para o PDR1A. Este resultado de maior tempo de escrita para o PDR13A foi atribuído a um ligeiro aumento na energia de ativação do processo para que ocorra a isomerização. Quando grupos estão ligados ao azobenzeno, no caso do DR13 há um átomo de cloro próximo ao grupo azo, haverá um decréscimo no rendimento quântico do processo de isomerização, necessitando assim um tempo maior para a escrita.[36]

Utilizando o polímero PNDR1M em comparação ao PDR1M, pode-se relacionar o tamanho do grupo azoaromático. A diferença está no grupo naftil ligado ao azobenzeno (PNDR1M), ao invés do fenil(PDR1M). Os polímeros apresentaram birrefringência similar, entretanto a velocidade de escrita foi mais lenta para o PDR1M. Os prováveis fatores para a menor velocidade de escrita para este polímero é a menor velocidade de isomerização do grupo naftil que pode diminuir o rendimento quântico de isomerização, como o ocorrido para o PDR13a em relação ao pDR1A. Outro fator seria o maior volume do grupo naftil que diminui o volume livre para a isomerização [37].

O polímero pDR19T apresenta diferentes estruturas morfológicas dependendo do processamento utilizado para fabricação de seus filmes. Filmes foram feitos pela técnica de centrifugação e apresentam estrutura amorfa. Entretanto, quando tratado termicamente em temperatura acima da T_g o polímero torna-se semicristalino e acima de T_c (185°C), o filme torna-se cristalino, voltando ao estado semicristalino após o resfriamento. A história térmica, a maneira como se resfriava o filme, mostrou não ter influência na composição final, resultando sempre em um polímero semicristalino. Este polímero apresentou um comportamento diferente depois de um ciclo de escrita, no qual ao invés de uma diminuição da birrefringência, com o desligamento do laser, houve um aumento em torno de 2%. Este aumento foi atribuído à mudança da estrutura para uma estrutura semicristalina que induz um ordenamento maior do que para um filme amorfo. Após o apagamento da informação com o uso de luz circularmente polarizada, um novo ciclo de escrita não mostra mais este efeito e não há um decaimento comparado ao polímero amorfo, além destes filmes apresentarem um tempo de apagamento 10 vezes maior que um filme de PDR1A [38].

A poliacrilamida PANPP apresentou birrefringência maior do que o PDR1A. O tempo para alcançar a birrefringência foi maior no PANPP. Atribuiu-se a resposta lenta e maior estabilidade da birrefringência à ligação entre a cadeia polimérica e o corante pelo grupo piperazina, que é mais rígida e impede a rotação livre do grupo azo. O polímero decompõe-se quando exposto ao laser limitando o uso deste material para aplicações em memórias ópticas [39].

O poliéster PMNAP foi estudado e mostrou possuir uma birrefringência menor do que o PDR1A, que foi atribuída à maior rigidez da cadeia polimérica e também à

presença de duas ligações entre o corante e a cadeia polimérica. Outros fatores que foram atribuídos a menor birrefringência foram as diferenças na fração de corante no polímero e a absorptividade do polímero no comprimento de onda do laser. O sinal residual foi maior do que no PDR1M, em torno de 85%. Este polímero também apresentou degradação após ciclos de escrita e apagamento de informações [16].

Em trabalhos recentes foram utilizados filmes automontados de copolímeros de ácido metacrílico e monômeros acrílicos contendo o corante DR13 (PDR13MMA), mostrado na figura 1.13, utilizando polialilamina como policação. Nestes sistemas a birrefringência máxima induzida foi da ordem de 10^{-3} , entretanto os tempos para alcançar a saturação do efeito foram de 1500s. Utilizando filme obtido por evaporação de solvente com os mesmos materiais o tempo para alcançar o valor de saturação foi de 150 segundos. Esta diferença ilustra a influência do método utilizado na fabricação de filmes de azopolímeros na indução da birrefringência, além da importância da estrutura do material a ser utilizado. Estes tópicos serão discutidos no capítulo 3 desta dissertação, com ênfase nos filmes obtidos pela técnica de Langmuir-Blodgett [40].

Figura 1.13 - Estrutura do polímero PDR13MMA.

Figura 1.14 - Variação na birefringência em função do tempo para os filmes de PDR13MMA/PAA com 20 bicamadas .

Referências

1. ZOLLINGER, H., "*Color Chemistry*", VCH, New York, 1991.
2. MUZART, J., *Synthesis-Stuttgart*, 11, 1325-1347, 1995.
3. MILOS, H., "*Oxidations in Organic Chemistry*", ACS Monographs, 1990.
4. SAUL, P., "*Chemistry of Amino group*", part 1, Interscience Publisher, 1968.
5. TABAK, D., "*The cis-trans isomerization in solutions of Polyamides containing azobenzene residues in chain Backbone*", Nova Iorque, Tese de doutorado, Polytechnic Institute of Brooklyn, University of Buffalo, 1975.
6. RAU, H., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 12, 3, 224-225, 1973.
7. XIE, S., NATANSOHN, A., ROCHON, P., *Chemistry of materials*, 5, 403-411, 1993.
8. RAU, H., "*Photocromism, Molecules and Systems*", capítulo 4, Elsevier, Amsterdã, 1990.
9. DELAIRE, J., NATANI, K., *Chemical Reviews*, 100, 1817-1845, 2000.
10. HERMAN, F. M., et al., "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*"; Vol 2, pg.158-175, John Wiley&Sons, New York, , 1985.
11. US Patent n° 44551492, 1985.
12. KUO, T., HALL Jr., H.K., *Synthetic Metals*, 22, 115-120, 1987.
13. WANG, N.P., LESLIE, T. M., WANG, S., KOWEL, S.T., *Chemistry of Materials*, 7, 185-191, 1995.
14. KUMAR, G.S., DEBRA, P., NECKERS, D.C., *Macromolecules*, , 17, 2463, 1984.
15. DHANABALAN, A., MENDONÇA, C.R., BALOGH, D.T., MISOGUTI, L., CONSTANTINO, C.J.L., GIACOMETTI, J. A.; ZILIO, S.C., OLIVEIRA Jr., O.N., *Macromolecules*, 32, 5277-5284, 1999.

- 16.MENG, X., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Journal of Polymer Science PartB- Polymer Physics, 34, 1461-1466, 1996.
- 17.WANG, X., BALASUBRAMANIAM, S. , KUMAR, J., TRIPATHY, S.K., LI, L., Chemistry of materials, 10, 1546-1553, 1998.
- 18.SUH, J., OH, E., Synthetic Metals, 39,177-181, 1990.
- 19.SCHENNING, A.P.H.J., ELISSEN-ROMAN, C., WEENER, J., BAARS, M.W.P.L., VAN DER GAAST, S.J., MEIJER, E.W. Journal of American Chemical Society, 120, 8199, 1998.
- 20.AINDA, T., JIANG, D., YASHIMA, E., OKAMOTO, Y., Thin Solid Films, 331, 254-258, 1998.
- 21-YOKOYAMA, S., NAKAHAMA, T., OTOMO, A., MASHIKO, S., Chemistry Letters, 117, 1997.
- 22.NATANSOHN, A., ROCHON, P., BARRET, C., HAY, A., Chemistry of Materials, 7, 1612, 1995.
- 23.BROWN, D., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Macromolecules, 28, 6116-6123, 1995.
- 24.KUMAR, G., NECKERS, D., Chemical Reviews, 89, 1915, 1989.
- 25.ANZAI, J.I., OSA, T., Tetrahedron, 50, 14, 4039-4070, 1994.
- 26.IRIE, M.,MENJU, A.,HAYASHI, K., Macromolecules, 12, 1176-1179, 1979.
- 27.SEKI,T., SEKIZAWA, H., FUKUDA, R., TAMAKI, T., YOKOI, M., ICHIMURA, Korean Polymer Journal, 28, 613, 1996 apud OLIVEIRA Jr., O.N., RAPOSO, M., DHANABALAN, A., “*Langmuir-Blodgett (LB) and self-assembled polymeric films*”, a ser publicado no *Handbook of Polymeric Materials*.

28. TRIPATHY, S.K., KIM, D., LI, L., KUMAR, J., Chemtech, 28, 34, 1998.
29. NATANSOHN, A., ROCHON, P., Advanced Materials, 11, 16, 1387-1391, 1999.
30. BIAN, S., LIU, W., WILLIAMS, J., SAMUELSON, J.K., TRIPATHY, S.K., Chemistry of Materials, 12, 6, 1585-1590, 2000.
31. MENDONÇA, C.R., DOS SANTOS Jr, D. S., DE BONI, L., BALOGH, D.T., ZILIO, S.C., OLIVEIRA Jr, O.N., Advanced Materials, 12, 15, 1126-1129, 2000.
32. TODOROV, T., NIKOLOVA, L., TOMOVA, N., Applied Optics, 23, 4309, 9, 1984.
33. EICH, M., WENDORFF, J.H., RECK, B., RIGNSDORF, H., Makrom. Chem. Rap. Com., 8, 59, 1987 apud DELAIRE, J., NATANI, K., Chemical Reviews, 100, 1817-1845, 2000.
34. DUMMOND, M., SEKKAT, Z., SPIE Proceedings, 188, 17749, 1992 apud DELAIRE, J., NATANI, K., Chemical Reviews, 100, 1817-1845, 2000.
35. Xu, Z.S., DRNOYAN, V., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 38, 2245-2253, 2000.
36. XIE, S., NATANSOHN, A., ROCHON P., Macromolecules, 25, 5531-5532, 1992.
37. HO, M.S., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Macromolecules, 28, 6125-6127, 1994.
38. NATANSOHN, A., ROCHON, P., PEZOTTEZ, M., AUDET, P., BROWN, D., TO, S., Macromolecules, 27, 2580-2585, 1994.
39. MENG, X. NATANSOHN, A., ROCHON, P., Supramolecular Science, 3, 207-213, 1996.
40. ZUCOLOTTI, V., MENDONÇA, C.R., DOS SANTOS Jr., D.S., BALOGH D.T., ZILIO., S.C and OLIVEIRA Jr, O.N., resultados não publicados.

CAPÍTULO 2 - SÍNTESE

Neste capítulo serão apresentadas as sínteses do corante DR19 e dos polímeros DR19IPDI-PU e DR19MDI-PU e sua caracterização.

2.1- Síntese do corante DR19

2.1.1-Introdução

As diferentes classes de corantes azobenzênicos, suas estruturas e propriedades já foram descritas no capítulo 1. O corante DR19 (4-(bis-N-2-hidroxietil)amino-4'-nitroazobenzeno) (figura 2.1) foi escolhido por pertencer à classe dos pseudoestilbenos e possuir dois grupos hidroxila (OH), que são sítios de reação para formação de polímeros por etapas, como o poliuretano.

Figura 2.1-Estrutura do corante DR19

A síntese dos azocorantes é feita principalmente por acoplamento azo [1]. Os dois passos necessários para esta síntese são a diazotação de amina aromática ou heteroaromática, resultando em sal de diazônio, seguida do acoplamento de um reagente aromático para a formação do grupo azo [2]. A diazotação de aminas alifáticas, mesmo a baixa temperatura, resulta na decomposição espontânea do sal de diazônio formado, liberando nitrogênio gasoso e diversos produtos secundários, limitando esta síntese a aminas aromáticas.

Normalmente, uma solução aquosa de uma amina aromática é convertida ao sal de diazônio pela reação com o ácido nitroso, formado *in situ* pela reação entre um ácido mineral e nitrito de sódio como mostra a figura 2.2. Com o uso de dois equivalentes de ácido mineral, pode-se obter uma reação suave para obtenção do diazônio para aminas aromáticas com alta basicidade, como a para-nitroanilina. A formação de sal de diazônio de aril aminas é feita em baixas temperaturas de 0 a 5°C, para que não ocorra a decomposição. O mecanismo de diazotação envolve vários passos como mostra a figura 2.2

Figura 2.2-Mecanismo de reação para formação do sal de diazônio

Na presença de ácido forte, o ácido nitroso dissocia-se produzindo o íon NO^+ . Este íon reage com o nitrogênio da amina para formar o instável íon N-nitrosamônio como intermediário. O intermediário perde um próton para formar a N-nitrosoamina, que em seguida tautomeriza por um deslocamento de próton para produzir o diazohidróxido em uma reação semelhante a uma tautomerização ceto-enólica. Na presença do ácido o diazohidróxido perde uma molécula de água resultando no íon diazônio [3]. No caso da utilização de aminas aromáticas secundárias e terciárias a síntese do cloreto de diazônio é impossibilitada, pois a reação cessa após a formação da n-nitrosoamina, não havendo a existência do próton na estrutura para a formação do hidróxido de diazônio. O segundo passo para a formação do azo por acoplamento por sal de diazônio é uma reação de substituição aromática eletrofílica.

Os sais de diazônio podem sofrer 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 2.3).

Figura 2.3-Reação de acoplamento por sal de diazônio

Caso o meio seja fortemente alcalino o sal arenodiazônio reagirá com o íon hidróxido, formando o diazohidróxido ou o íon diazoato que é pouco reativo (figura 2.4).

Figura 2.4 -Estrutura de uma amina terciária em diferentes pHs

O acoplamento com aminas terciárias deve ser feito em pH entre 5 e 7 pois nesta condição forma-se sal de diazônio e o meio altamente ácido poderia favorecer a formação do sal aminium, que é menos reativo que a amina para a reação de acoplamento (figura 2.5). O acoplamento na posição *para* é favorecido principalmente pelo impedimento estérico das aminas terciárias na posição *orto* [3,4].

Figura 2.5-Influência do pH na formação do sal de diazônio

2.1.2-Procedimento Experimental

Descreve-se a seguir o procedimento da síntese do corante DR19, cuja equação química está mostrada na figura 2.6. Recristalizou-se a para-nitroanilina (Reagen) em etanol comercial, filtrou-se a vácuo secando ao ar. A para-nitroanilina (1g, 0,007 mol) foi adicionada a uma solução de 1 mL de ácido sulfúrico 18M e 10 mL de água gelada (aproximadamente 10°C). A solução foi resfriada em banho de gelo a 5°C. Uma solução de nitrito de sódio (Merck) (0,5g, 0,007 mol) em 20 mL de água foi adicionada à solução

de sulfato de p-nitroanilínio com agitação, mantendo-se a temperatura da solução entre 0-5 °C. A mistura foi mantida sob agitação por 45 minutos. Uma solução de p-fenildietanolanilina (Merck) (1,34g, 0,007 mol) foi preparada utilizando como solvente uma mistura contendo N,N-dimetilformamida (0,5 mL) e hidróxido de sódio 10% (0,5 g em 5 mL de água). Esta solução foi adicionada gota a gota na solução de sulfato de p-nitrofenildiazônio à temperatura de 5 a 10°C. A mistura resultante foi acidificada com ácido acético até pH 5. O precipitado vermelho foi filtrado a vácuo sendo lavado várias vezes com água deionizada e sendo este recristalizado em n-propanol.

Figura 2.6-Reação de síntese do corante DR19

2.1.3 Caracterização

2.1.3.1-Espectroscopia infravermelho (FTIR)

Para a obtenção dos espectros de infravermelho utilizou-se um aparelho Bomem-MB102, operando na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram registrados a partir de pastilhas de brometo de potássio (KBr), em uma razão de 1,5 mg de amostra para 200 mg de brometo de potássio[5]. Estas medidas foram feitas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos/USP.

2.1.3.2-Espectroscopia Ultravioleta (UV-Vis)

As medidas foram realizadas em um aparelho Hitachi-U2001 com feixe duplo que opera na faixa entre 190 e 1100 nm.. O produto sintetizado foi solubilizado em solução clorofórmio/DMSO(dimetil sulfóxido) (8/2) e acondicionado em cubetas de quartzo de 10 mm de largura, obtendo-se os espectros de absorção nos comprimentos de onda entre 360 e 600nm. Utilizou-se como referência cubetas contendo os mesmos solventes das soluções dos materiais sintetizados. Estas medidas foram feitas no laboratório de química do grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos/USP.

2.1.3.3-Ressonância magnética nuclear de prótons (HRMN)

Os estudos de ressonância Magnética de Próton foram realizados em um aparelho Bruker-400 MHz do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, utilizando campo de 400 MHz. O corante foi solubilizado em DMSO deuterado (Merck).

2.1.4-Resultados e conclusões

O composto vermelho foi sintetizado com um rendimento aproximado de 46% após a recristalização. A tabela 2.1 mostra a multiplicidade dos sinais relativos aos acoplamentos entre os núcleos dos hidrogênios da molécula dos quais pode-se obter informações a respeito da estrutura molecular. Também é mostrado o deslocamento (em ppm) do qual se pode avaliar o “ambiente” estrutural do hidrogênio[5,6]. Através dos sinais de HRMN entre 8,4 e 6,9 ppm foi constatada a estrutura aromática com as substituições esperadas para esta molécula. A presença de um singlete em torno de 4,9

ppm caracteriza a presença de hidroxila, que foi confirmada através do espectro FTIR (figura 2.8), apresentando uma banda larga em 3262 cm^{-1} (tabela 2.2). Nesta estrutura os grupos nitro apresentam bandas no espectro de infravermelho em 1340 e 1510 cm^{-1} [5,6]. As demais bandas contidas no espectro estão descritas na tabela 2.2. O espectro UV-Vis (figura 2.7) apresenta absorção forte em 475 nm , proveniente de uma transição $\Pi-\Pi^*$, com valor semelhante ao encontrado na literatura [7].

Tabela 2.1- Características do deslocamentos do espectro de HRMN

Sinal (ppm)	Multiplicidade	Referente ao H da Figura
8,4	duplete	4 e 5
7,9	duplete	3 e 2
7,8	duplete	9 e 7
6,9	duplete	8 e 6
4,9	singlete	1
3,6	multiplete	10,11,12,13

Figura 2.7 - Espectro de UV-Vis do DR19 em solução clorofórmio/DmsO 8:2

Figura 2.8 - Espectro de FTIR do DR19

Tabela 2.2- Principais bandas do espectro de FTIR do DR19

Numero de onda (cm ⁻¹)	Ligação
3265	Estiramento OH
2911	Estiramento C-H aromático

1592	estiramento Ar(C=C)
1519	estiramento assimétrico ArNO ₂
1350	estiramento simétrico ArNO ₂
1065	estiramento OH
856	ArH deformação fora do plano do anel
812	deformação angular assimétrica do metileno

2.2-Síntese dos Polímeros

2.2.1-Introdução

Como comentado no capítulo 1, os azopolímeros podem possuir diferentes formas estruturais. Para este trabalho optou-se por utilizar azopolímeros estáveis com grupo lateral, escolhendo a classe dos poliuretanos. Poliuretanos provêm de uma polimerização por etapas[4] entre um diisocianato e um composto contendo dois ou mais grupos hidroxila (figura 2.9). Os poliuretanos são utilizados industrialmente para a produção de espumas flexíveis, espumas rígidas, elastômeros e adesivos [8,9]. O principal motivo para a escolha do poliuretano neste trabalho é a sua versatilidade estrutural. Pode-se obter polímeros lineares ou entrecruzados, com as mais variadas estruturas moleculares, além de possuírem Tg relativamente alta e boa estabilidade térmica para possíveis aplicações em altas temperaturas.

Figura 2.9 - Síntese do poliuretano

Os poliuretanos caracterizam-se por conterem o grupo ONHCO. A química do poliuretano pode ser resumida pela química dos isocianatos, umas das espécies mais reativas na química orgânica. O isocianato é um ótimo agente enxertante para a química de polímeros, podendo produzir poliuretanos e também poliuréias ou poliimidas. Possui uma estrutura ressonante, mostrada na figura 2.10, sendo a sua reatividade devida ao caráter positivo do carbono, na seqüência de ligações duplas do carbono e nitrogênio.

Figura 2.10 - Estrutura ressonante do grupo isocianato.

A carga negativa pode ser deslocalizada para o radical R, caso ele seja aromático, que é um dos principais fatores para a maior reatividade dos isocianatos aromáticos. Na reação de isocianatos com composto que contém hidrogênio ativo (substituíveis por sódio metálico), o hidrogênio deste composto é ligado ao nitrogênio do isocianato e o restante da molécula que contém o hidrogênio ativo é ligado ao carbono do isocianato formando o grupo uretano (figura 2.9) [8,9].

A funcionalidade dos reagentes nesta reação é um dos principais fatores que dão origem à polimerização e à estrutura do polímero. Para que haja reação de polimerização, as funcionalidades tanto do isocianato quanto do composto que contém o grupo OH devem ser no mínimo dois, para gerar um polímero linear. Se a funcionalidade do composto hidroxilado ou do isocianato for aumentada, haverá formação de redes das cadeias gerando um polímero reticulado. Diferentes métodos

podem ser utilizados para a variação da estrutura da cadeia, como a elaboração de um pré-polímero utilizando uma quantidade estequiométrica menor do composto hidroxilado, deixando os grupos NCO em excesso para posterior reação com outro composto que possui grupos OH terminais. Outro fator que pode influenciar na polimerização é a temperatura do meio reacional, pois em temperaturas entre 120 e 140°C o isocianato reage com o grupo uretano resultando em entrecruzamento pela formação de alofanatos (figura 2.11) [9].

Figura 2.11 - Reação entre isocianato e uretano a alta temperatura

Pode-se ainda utilizar um composto que contenha mais de 2 grupos OH para reticular a cadeia, mesmo a temperatura inferior a 120°C. Dentre as reações que podem interferir na formação do poliuretano está a reação do isocianato com água que leva à produção de uréia substituída e CO₂ (figura 2.12)[8,9].

Figura 2.12-Reação entre o isocianato e a água

Embora os isocianatos possibilitem diversas reações para obtenção de polímeros, eles apresentam a desvantagem de ser, em geral, altamente tóxicos. A inalação de IPDI (diisocianato de isofurona) ou TDI (2,4 tolueno diisocianato) em quantidades da ordem de ppm pode causar parada respiratória e este produto causa a morte. Por isto deve-se tomar precauções em relação ao manuseio e armazenagem destes produtos. Tais recomendações se encontram na referência 9.

2.2.2-Poliuretanos contendo grupos Azo

Encontra-se na literatura alguns trabalhos sobre poliuretanos ou copolímeros que contêm estes grupos azo para aplicação em óptica não linear. Dentre os polímeros sintetizados há polímeros lineares com os grupos azo na cadeia lateral [10], polímeros entrecruzados por aquecimento nos quais azocorantes que contêm o grupo lateral hidroxila reagem com isocianatos em excesso sendo entrecruzados a altas temperaturas [11] e também com a utilização de corantes azo contendo 3 grupos OH para o entrecruzamento com pré-polímero contendo isocianatos livres [12,13].

2.2.3-Procedimento experimental

Neste trabalho as sínteses dos polímeros utilizaram ciclohexanona como solvente, pois este possui alto ponto de ebulição e os polímeros podem ser posteriormente entrecruzados a altas temperaturas para uso em ótica não linear. Não se utilizaram catalisadores como dibutildilaureato de estanho (DBTL). Nas sínteses, o interesse foi obter polímeros lineares e para tal manteve-se a reação a 90 °C e utilizou-se

uma razão estequiométrica NCO/OH=1. As reações foram feitas em solução em concentração de 20% em massa. O fim da reação foi detectado por cromatografia em camada fina, entretanto foi pressuposto que em 2 dias a reação estaria terminada [10]. As purificações foram feitas através de precipitação e solubilização em solventes de diferentes polaridades.

2.2.3.1-Síntese do poliuretano DR19IPDI-PU

A equação química da reação de síntese é mostrada na figura 2.13. Em virtude de apresentar impurezas como água que interferem na reação, fez-se a destilação a vácuo da ciclohexanona sob cloreto de potássio, recolhendo-se o destilado em um frasco âmbar previamente seco em estufa por 12 horas [14]. Toda a vidraria foi seca em estufa 24 horas antes da síntese. Em um balão de fundo redondo de 3 bocas, em banho-maria com glicerina, provido de um termômetro, um tubo secante contendo carbonato de potássio e um purgador de nitrogênio, mostrado na figura 2.14, 1,4g (0,0042 mol) de DR19 foram dissolvidos em 20 mL de ciclohexanona. Purgou-se nitrogênio por 10 minutos e adicionou-se 0,9 mL (0,0042 mol) de diisocianato de isofurona (Aldrich), esperando por mais 10 minutos para cessar a adição de nitrogênio. A mistura foi aquecida a 90°C durante 2 dias sob agitação magnética, sendo o final da reação detectado através de cromatografia em camada fina, utilizando como eluente (Hexano/Metanol 3:1(v/v)). A mistura, após resfriamento, foi filtrada em um funil de vidro contendo fibra de vidro, sendo precipitada imediatamente em tolueno. Solubilizou-se o precipitado em tetraidrofurano, precipitando-o novamente em 2-propanol. O polímero foi lavado por mais 2 vezes em 2-propanol e caracterizado por espectroscopia na região do

infravermelho, espectroscopia no ultravioleta-visível, cromatografia por exclusão de tamanho, calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria

Figura 2.13 –Reação de síntese do polímero DR19IPDI-PU

Figura 2.14 –Montagem utilizada para a síntese dos polímeros DR19IPDI-PU e DR19MDI-PU

2.2.3.2-Síntese do Polímero DR19MDI-PU

No sistema mostrado na figura 2.14, fez-se a reação de polimerização do DR19MDI-PU, utilizando o 4,4' difenilmetano-diisocianato ao invés do diisocianato de isofurona mantendo-se as mesmas proporções molares. A purificação foi semelhante,

substitui-se apenas o 2-propanol pelo metanol. As caracterizações utilizadas também foram as mesmas. A equação química da reação de síntese é mostrada na figura 2.15.

Figura 2.15- Reação de síntese do DR19MDI-PU

2.2.4-Técnicas para caracterização dos polímeros

2.2.4.1-Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As amostras e as medidas de espectroscopia de infravermelho foram feitas pelo mesmo procedimento descrito no tópico 2.1.3.

2.2.4.2-Espectroscopia no ultravioleta (UV-Vis)

A aparelhagem utilizada está descrita no tópico 2.1.3.2. Soluções do corante DR19 solubilizado em clorofórmio/DMSO (8/2) com diversas concentrações tiveram seu espectro registrado utilizando-se o comprimento de onda de 470 nm para obtenção da curva de calibração. As amostras de DR19-MDIPU e DR19-IPDIPU foram solubilizadas no mesmo solvente.

A técnica de absorção na região do Ultravioleta-visível(UV-vis) possibilita obter informações quantitativas de moléculas que absorvam nesta região. Utilizou-se a equação de Beer-Lambert (equação 2.1) que relaciona a absorção em determinado comprimento de onda com a concentração. É necessário que se faça uma curva de

calibração, ou seja, um gráfico da quantidade de corante em função da absorção em um comprimento de onda, preferencialmente o de maior absorção [15]. Com uma solução de massa conhecida do polímero, pode-se através desta curva estimar a concentração do corante no polímero em porcentagem em massa.

$$A = \log I/I_0 = \epsilon \cdot d \cdot c$$

I = Intensidade do feixe de luz que passa pela amostra

I_0 = Intensidade da luz de referencia

(Equação 2.1)

ϵ = absorptividade molar

d = Tamanho da célula

c = Concentração da amostra

2.2.4.3-Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se um aparelho Shimatzu DSC-50 com rampa de 10 °C/min entre as temperaturas de 25 a 200 °C. As amostras foram acondicionadas em micropanelas de alumínio e as medidas realizadas sob atmosfera de nitrogênio. As análises foram feitas submetendo-se as amostras a 3 ciclos de aquecimento.

2.2.4.4-Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um aparelho Shimatzu Twi50, com rampa de 10 °C/min entre 25 e 950° C. As amostras foram acondicionadas em micropanelas de platina. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste.

2.2.4.5-Cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC)

Utilizou-se um cromatógrafo Shimatzu, utilizando padrões de poliestireno. As soluções dos polímeros foram feitas com tetraidrofurano (THF) em concentração de aproximadamente 1 mg/mL, nas seguintes condições:

Fluxo: 1ml/min

Coluna: PLgel: $10^3 \text{ \AA}$ ($5\mu\text{m}$)+ $500 \text{ \AA}$ ($10\mu\text{m}$)+ $100 \text{ \AA}$ ($10\mu\text{m}$)

Detector: Índice de refração

Volume de injeção: 40 μL .

A tabela 2.3 mostra a massa molar dos padrões de poliestireno.

Tabela 2.3 - Massa molar dos padrões de poliestireno(g/mol):

770000	3770
450000	1800
330000	1050
195000	580
68000	210 (benzila)
50000	106(etilbenzeno)
28000	
12500	
7600	

2.2.5- Resultados e discussão

A síntese dos dois polímeros resultou em um material vermelho carmim para o DR19MDI-PU e vermelho escuro para o DR19IPDI-PU ambos na forma de pó. A figura 2.16 mostra os espectros UV-Vis para os polímeros. O máximo de absorção para o DR19IPDI-PU foi em 460nm e para o DR19MDI-PU em 470nm. Há apenas um pequeno deslocamento dos picos de absorção em relação ao espectro do corante DR19 (480nm) utilizando o mesmo solvente. Através da curva de calibração mostrada na figura 2.17, pode-se calcular a concentração em massa do corante nos polímeros e os valores (tabela 2.4) mostram que a concentração real esta bem próxima da calculada.

Figura 2.16-Espectro de UV-Vis para os polímeros DR19MDI-PU e DR19IPDI-PU

Figura 2.17–Curva de calibração em 470 nm para soluções de DR19

Tabela 2.4-Valores da concentração de corantes DR19 nos polímeros DR19MDI-PU e DR19IPDI-PU

	Valor calculado(%)	Valor Experimental (%)
DR19IPDI-PU	57 %.	47 %
DR19MDI-PU	52%	43 %

Os espectros FTIR dos polímeros mostram o aparecimento da banda de carbonila (1712 cm^{-1}) resultante dos poliuretanos. Nota-se ainda que as principais bandas do DR19 continuam no espectro (dados com asterisco nas tabelas 2.5 e tabela 2.6). A ausência de DR19 livre no polímero após a reação foi verificada pela cromatografia em camada fina. O espectro do DR19MDI-PU mostrado na figura 2.18 apresenta um alargamento na banda de 3397 cm^{-1} que pode ser devida à umidade da amostra, obtida por pastilha de KBr. Para o DR19IPDI-PU (figura 2.19) a banda em 2884 cm^{-1} caracteriza a presença dos grupos CH de alcanos cíclicos [5,6].

Figura 2.18- Espectro de FTIR para o DR19MDI-PU

Tabela 2.5 –Número de onda e designação das bandas para o FTIR do DR19MDI-PU

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3397,54	Estiramento NH
1715,43	Estiramento C=O
*1597,57	Estiramento ArC=C
*1517,58	Estiramento assimétricoArNO ₂
1412,19	Estiramento C-N
1384,52	Estiramento C-C anel benzênico
*1333,71	Estiramento simétricoArNO ₂
1223,06	Deformação angular NH
1105,14	Estiramento C-O-C
1068,75	Deformação angular no plano do anel ARH
857,58*	ArH deformação fora do plano do anel
822,36*	Deformação angular assimétrica do metileno

Figura 2.19 - Espectro de FTIR para o DR19IPDI-PU

Tabela 2.6–Número de onda e designação das bandas para o espectro de FTIR de DR19IPDI-PU

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
3294	Estiramento N-H
2884	Estiramento C-H-não aromático
1712	Estiramento C=O
*1596,39	Estiramento ArC=C
*1514,65	Estiramento assimétrico ArNO ₂
1421,48	Estiramento C-N
*1333,06	Estiramento simétrico ArNO ₂
1232,49	Deformação N-H
1100,75	Estiramento C-O-C
*854,89	Ar-H deformação fora do plano do anel
*821,81	Deformação angular assimétrica do metileno

O comportamento térmico dos polímeros, segundo a análise termogravimétrica (TGA) (figura 2.20), mostra que o polímero DR19IPDI-PU tem uma pequena perda de massa entre 30 e 220°C, provavelmente devido à presença de solvente residual ou

umidade na amostra. Em 230°C as duas amostras mostram uma maior perda de massa, perdendo de 80 a 65% da sua massa, em um comportamento semelhante ao ocorrido para copolímeros metacrílicos com corante DR13 [16]. Um tratamento térmico até 200°C pode ser feito em filmes destes polímeros sem que sua estrutura seja significativamente afetada. O polímero DR19MDI-PU é mais estável termicamente comparado ao DR19IPDI-PU [17].

Figura 2.20 - Resultados de análise termogravimétrica. DR19IPDI-PU e DR19MDI-PU.

A figura 2.21 mostra o terceiro ciclo de aquecimento para os polímeros DR19MDI-PU e DR19IPDI-PU. A temperatura de transição vítrea foi determinada da mudança da inclinação da linha de base tomando-se o ponto médio[17]. A temperatura de transição vítrea é de 145 e 138°C para o DR19MDI-PU e DR19IPDI-PU, respectivamente.

Figura 2.21 - Termograma de DSC para o DR19MDI-PU (azul) e DR19IPDI-PU (preto).

Os cromatogramas de HPSEC são mostrados nas figuras 2.22 e 2.23. A linha diagonal representa a curva padrão utilizada. Há 3 principais frações de massas moleculares para os polímeros. A primeira, entre 8 e 10 minutos, representa cerca de 25% do total para o DR19IPDI-PU e menos que 10% para o DR19MDI-PU, correspondendo a uma faixa de massas moleculares entre 10^5 e 10^6 g/mol. A segunda é a que apresenta a maior diferença para os dois polímeros, sendo maior para o DR19IPDI-PU, 80% da massa máxima, e cerca de 20% para o DR19MDI-PU, em massas

moleculares entre 5×10^5 e 8×10^4 g/mol. O pico principal para ambos os polímeros compreende moléculas entre 8×10^4 e 10^3 g/mol. Estas diferenças levarão aos diferentes valores de massa molecular média em número (MN) e massa molecular média em massa (MW) mostrados na tabela 2.7, resultando na maior polidispersividade do DR19IPDI-PU comparada ao DR19MDI-PU (tabela 2.7) [18]. A massa molecular Mn do IPDI-DR19-pu está bem próxima da descrita na literatura [10]. Não existem dados referentes ao DR19MDI-PU pois a síntese de polímeros semelhantes a este ainda não foi relatada.

Figura 2.22 - Cromatografia de exclusão por tamanho para o DR19IPDI-PU.

Figura 2.23 - Cromatografia de Exclusão por tamanho para o DR19MDI-PU.

Tabela 2.7 - Massas molares para os polímeros sintetizados.

Polímero	Tempo de retenção (min.)	Mn(g/mol)	Mw(g/mol)	Polidispersividade MW/MN
IPDI -DR19pu	9,72-16,01	2100	87000	4,1
MDI -DR19pu	9,72-16,01	16000	57000	3,6

MN=Massa molecular média em número

MW=Massa molecular média em massa

Bibliografia

- 1.ZOLLINGER, H., “*Color Chemistry*”, VCH, New York, 1991.
- 2.VOGEL, A. I., “*Química Orgânica*”, EDUSP, 1971.
- 3.MARCH, J., “*Advanced Organic Chemistry*”, John Wiley, Toronto, 1992.
- 4.SOLOMONS, T.W.G., “*Organic Chemistry*”, John Wiley, Toronto, 1992.
- 5.SILVERTEIN, R.M.,BASSLER, G.C, MORRIL, T.C., “*Spectroscopy identification of organic compounds*”, 5 edição, John Wiley and Sons, Toronto, 1991.
- 6.SHRINER, R.L., FUSON, R.C, CURTIN, D.Y., MORRIL, T.C., “*Identificação Sistemática dos Compostos Orgânicos*”, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.
- 7.KITIPICHAJ, P., LA PERUTA, R., KORENOWSKI, G.M, WNEK, G.E, Journal of Polymer Science, part A, Polymer Chemistry, 31, 1365-1375, 1993.
- 8.OERTEL, G., ABELE, L., “*Polyurethane Handbook*”, Verlag, 1985.
- 9.SAUNDERS, J.H., “*Polyurethanes Chemistry and technology*”, Interscience, 1967.
- 10.WANG, N.P., LESLIE, T.M., WANG, S., KOWEL, S.T., Chemistry of Materials, 7, 185-191, 1995.
- 11.LIANG, Z. , YANG, Z., SHAJING, S., WU, B., DALTON, L.R., Chemistry of Materials 8, 2681-2685, 1996.
- 12.MAO, S.S.H., YOUNSOO, R., GUO, L., ZHANG, C., DALTON, L.R., CHEN, A., GARNER, S., STEIER, W.H., Chemistry of Materials 10,146-155, 1998.
- 13.CHEN, M., DALTON, L.R., YU, L.P., STEIER, W.H., Macromolecules, 25, 4032, 1992.

-
14. PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F., PERRIN, D.R., *"Purification of laboratory chemicals"*, 2ª edição, Pergamon Press, New York, 1980.
15. SKOOG, D.A., LEARY, J.J., *"Principles of Instrumental Analysis"*, Saunders, New York, 1992.
16. RIBEIRO, P.A., *"Caracterização Dielétrica e Eletroóptica do Copolímero Acrílico funcionalizado com o Cromóforo 4-{N-etil-N-(2-hidroxietil)amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno}"*, São Carlos, Tese (Doutorado), Interunidades Engenharia e Ciência dos materiais USP, 1999.
17. HATEKEYAMA, T., QUIAN, F.X., *"Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science"*, John Wiley and Sons, Toronto, 1994.
18. COLLINS, E.A., BARES, J., BILLMEYER Jr., F.W., *"Experiments in Polymer Science"*, John Wiley and Sons, Toronto, 1973.

CAPÍTULO 3- FILMES LANGMUIR-BLODGETT DE AZOPOLÍMEROS

Neste capítulo serão comentados os aspectos gerais sobre os filmes de Langmuir, a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) e o uso desta técnica para polímeros que contêm o grupo azo.

3.1-Introdução

As técnicas mais utilizadas para deposição de filmes orgânicos são as de centrifugação (*spin coating*), *dip coating*, automontagem e Langmuir-Blodgett (figura 3.1). A técnica de *spin coating* baseia-se na deposição de filmes através da evaporação de solvente por rotação do substrato a altas velocidades. A técnica de *dip coating* consiste em mergulhar o substrato em uma solução que contém as moléculas com posterior secagem dos filmes ao ar. A técnica de automontagem, através de interações específicas físicas e químicas decorrentes da imersão em diferentes soluções, possibilita a formação de filmes estáveis com um certo grau de organização [1,2]. A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) possibilita um grande controle da espessura e da organização estrutural em filmes de até centenas de camadas, através da transferência de monocamadas formadas na interface ar-água. Filmes LB são ainda interessantes para estudos fundamentais visando um controle molecular [1,2].

Figura 3.1 - Diferentes técnicas para obtenção de filmes orgânicos. As flechas pretas indicam o movimento do substrato e as flechas brancas as forças de cisalhamento. Retirado da referência 1.

Há interesse para a aplicação de filmes LB em uma variedade de campos como eletrônica molecular, optoeletrônica e biotecnologia. Isto pode ser atribuído a uma série de propriedades únicas que são resultado de um controle de espessura, até a ordem de ângstrons, com um alto grau de homogeneidade. Estas propriedades possibilitam a construção de montagens de camadas moleculares com diferentes arquiteturas tanto da camada quanto da estrutura química. A possibilidade de controle da orientação e das interações das moléculas em filmes organizados tornou possível o uso destes filmes em memórias ópticas, que têm como princípio de funcionamento básico a codificação binária de informações para utilização em processos digitais. O armazenamento óptico em filmes LB, segundo Chechel [3], é dividido em duas classes: a classe de orientação e a classe química. O processo químico consiste na deposição de moléculas monoméricas (contendo acrilamida, por exemplo) na forma de filmes LB que passam por um processo químico irreversível, como uma polimerização ou dimerização induzida por luz. Os monômeros são distintos dos polímeros em suas características físicas possibilitando uma diferenciação no filme. O outro processo é conhecido como o de orientação, que é reversível. Pode ser localmente reversível, sendo a informação gravada sobre a anterior, ou não localmente reversível, no qual a nova informação será escrita somente após apagar a informação anterior.

Os azobenzenos são moléculas que sofrem mudanças de características físico-químicas após a isomerização induzida por luz, como descrito no capítulo 1. Estas modificações podem gerar memórias ópticas não localmente reversíveis pela transformação do isômero *trans* para o isômero *cis* (efeito fotocrômico) ou também pelo

mecanismo de anisotropia induzida por luz, que produz áreas nos filmes com diferentes índices de refração, gerando memórias com alta estabilidade temporal.

3.2-Técnica de Langmuir e Langmuir-Blodgett

3.2.1-Introdução

Em 1917 Irving Langmuir, trabalhando nos Laboratórios da empresa General Electric, nos Estados Unidos, e baseando-se em estudos anteriores de Benjamin Franklin, John Shields e Agnes Pockels, montou a aparelhagem necessária e reuniu dados experimentais e teóricos que descreveram as características de filmes monomoleculares sobre a superfície da água. Os primeiros estudos da transferência das monocamadas para substratos foram feitos em conjunto com a colaboradora Katherine Blodgett. Os filmes resultantes desta técnica de deposição são conhecidos como Filmes Langmuir-Blodgett (LB) [4]. O equipamento necessário para obtenção de filmes de Langmuir e LB é denominado cuba de Langmuir. Consiste de um recipiente de material inerte como Teflon, que contém um líquido (subfase), na qual são espalhadas as moléculas em estudo e pelo movimento de uma ou duas barreiras móveis ocorre a compressão dos filmes. Anexados à cuba estão os acessórios utilizados para a caracterização dos filmes, como uma eletrobalança, para a medida da pressão de superfície, um imersor, utilizado para deposições, e um medidor de potencial de superfície (figura 3.2). O acondicionamento da cuba de Langmuir em ambiente que não contenha partículas em suspensão no ar e a utilização de água de altíssima pureza são requisitos para se obter resultados reprodutíveis, pois partículas de poeira ou presença de íons em pequenas quantidades alteram as isotermas de pressão [5].

Figura 3.2 - Desenho esquemático da Cuba de Langmuir.

3.2.2-Filmes de Langmuir

Filmes de Langmuir são formados por monocamadas insolúveis, depositados na interface ar-água. A preparação de uma amostra para a técnica de Langmuir consiste na solubilização de um composto em solvente orgânico (clorofórmio ou tolueno por exemplo) em concentração da ordem de 0,1% em massa e o espalhamento desta solução sobre uma subfase aquosa (geralmente água ultrapura). Após a evaporação do solvente executa-se a compressão do material sobre a superfície da água pelas barreiras móveis que propiciam o alinhamento das moléculas perpendicularmente à superfície da água, no caso de moléculas anfifílicas como os ácidos graxos de cadeia longa. Moléculas anfifílicas são moléculas ideais, embora os experimentos possam ser feitos com moléculas não anfifílicas. Um exemplo clássico é mostrado na figura 3.3, com a isoterma da pressão de superfície versus área por molécula, para o ácido esteárico.

O diagrama da figura 3.3 representa esquematicamente o comportamento das moléculas, que inicialmente se encontram na chamada fase gasosa, onde as moléculas apresentam pouca interação entre si. Aumentando-se a pressão de superfície ocorre a

fase líquido-expandida onde as moléculas já interagem consideravelmente. Para maiores pressões aparece a fase condensada, na qual as moléculas encontram-se organizadas. Se a compressão for continuada além da fase condensada, haverá um colapso da monocamada, resultando em um desordenamento das moléculas. O comportamento de uma monocamada de um mesmo material varia em função de diferentes parâmetros como por exemplo pH, quantidade de íons e temperatura da subfase [6].

Figura 3.3 - Isoterma do ácido esteárico e diagramação das moléculas sobre a superfície da água.

3.2.3 Filmes de Langmuir de Polímeros

Os polímeros quando espalhados na superfície da água possuem um empacotamento que é determinado principalmente pelas forças coesivas da cadeia com a água. Quando espalhado na água o polímero assume uma conformação 2d-3d (figura 3.4) mostrando um comportamento bem diferente das moléculas anfifílicas [7].

O tratamento analítico das fases das isotermas é prejudicado pela polidispersividade (diferentes tamanhos de cadeia das macromoléculas) e pelas diferentes estruturas terminais que as cadeias podem possuir, resultando em uma

composição não homogênea do sistema. Além disto, existe a possibilidade de os grupos laterais da cadeia polimérica formarem estruturas diferenciadas, como ilustrado na figura 3.5, dependendo da compressão lateral, o que dificulta a estimativa da área por molécula. Utiliza-se normalmente a massa do monômero como a unidade para os cálculos da área somente para padronização dos experimentos [7].

Figura 3.4 - Representação das orientações de uma monocamada de polímero sobre a superfície da água.

Figura 3.5-Possíveis conformações estruturais de uma molécula polimérica na compressão (com diferentes pressões Π) pelas barreiras da cuba de Langmuir.

3.2.4- Caracterização dos filmes de Langmuir

Várias técnicas podem ser utilizadas para obter informações relativas às monocamadas, sendo algumas delas mencionadas na tabela 3.1 [2,8,9]. No decorrer do capítulo serão descritas somente as que foram utilizadas para a caracterização das monocamadas dos materiais estudados nesta dissertação.

Tabela 3.1 - Algumas técnicas utilizadas para a caracterização de filmes de Langmuir.

Caracterização	Informações
Pressão superficial	Informação sobre a pressão exercida pelas moléculas na interface água/ar e mudanças de fase (compressibilidade).
Potencial de superfície	Informação sobre a orientação dos dipolos moleculares, e das transições de fase associadas à orientação molecular das monocamadas.
Microscopia no Ângulo de Brewster	Informação visual de domínios formados nas monocamadas.
Microscopia por Fluorescência	Informação visual de domínios das monocamadas, principalmente em materiais que formam platôs entre a região condensada e líquido-expandida.
Raios X de baixo ângulo	Informações a respeito da estrutura cristalina do filme e resultante orientação das monocamadas.

3.2.4.1-Pressão de superfície(Π)

A presença de uma monocamada na superfície da subfase pode ser detectada *in situ* através da pressão de superfície, que é determinada pela diferença entre a tensão superficial da água pura e a tensão superficial na presença da monocamada (equação 3.1). A pressão sempre tem um valor positivo, uma vez que a adsorção de moléculas na superfície abaixa a tensão superficial.[5]

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

$$\begin{array}{l} \Pi = \text{Pressão de superfície} \\ \gamma_0 = \text{tensão superficial da água pura} \\ \gamma = \text{tensão superficial modificada pela} \\ \quad \text{monocamada} \end{array} \quad (3.1)$$

A pressão é usualmente medida com o método de Wilhelmy, em que uma balança de precisão é ligada a um sensor de material hidrofílico (papel) que intercepta a superfície da água, permitindo a medida da força exercida pela monocamada. O método de Wilhelmy tem a sensibilidade de $5 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$. Entretanto, o erro inerente a uma medida de pressão de superfície é de cerca de $0,1 \text{ mN/m}$, devido a flutuações da subfase [5].

3.2.4.2-Potencial de superfície

A medida do potencial de superfície da monocamada possibilita obter informações a respeito da orientação dos dipolos das moléculas e sobre as transições de fase associadas à orientação molecular das monocamadas durante a compressão. O potencial de superfície é resultante da diferença entre o potencial da superfície coberta pela monocamada e o potencial da água limpa. A medida pode ser feita através de dois

métodos: de Kelvin ou por uma prova radioativa. O método de Kelvin consiste em colocar uma placa vibrante, de ouro ou outro metal nobre, a uma distância da ordem de 1 mm acima da superfície a ser estudada. Uma segunda placa metálica é submersa na subfase para servir de referência para a medida do potencial de superfície do filme. A placa superior e a subfase formam, então, um sistema de capacitor vibrante de placas paralelas. A vibração da placa (200 Hz) acima da subfase produz uma variação na capacitância entre a placa e a superfície, gerando uma corrente alternada na frequência de 200 Hz, ou seja, uma corrente elétrica de deslocamento gerada pela vibração da placa. O diagrama esquemático do método de Kelvin, adaptado para cuba de Langmuir, é mostrado na figura 3.6. A tensão da fonte V_0 corresponde ao potencial de superfície do filme e V é uma tensão ajustável através do divisor resistivo r . O capacitor C representa a capacitância da placa vibrante/subfase e R é um resistor no qual se pode observar a passagem da corrente elétrica. A medida do potencial do filme é realizada ajustando-se a tensão V até que a corrente em R seja nula. Quando esta condição for atingida a voltagem V será igual ao potencial V_0 do filme. A resolução de medida do equipamento que acompanha a cuba KSV é da ordem de 0,1 mV [5,10]. Nos filmes de Langmuir esta resolução é maior que a flutuação do potencial, da ordem de 10 mV, da monocamada.

Figura 3.6 - Diagrama esquemático do método de corrente nula

3.3-Filmes Langmuir-Blodgett

A transferência de monocamadas sobre a superfície de líquidos para substratos sólidos (vidro, mica, silício, etc.) é feita com um imersor que desloca o substrato verticalmente, imergindo-o e retirando-o da subfase aquosa na cuba de Langmuir (figura 3.2). Além deste método vertical, existe uma variante (também chamado método Langmuir-Schaeffer) no qual o substrato é abaixado horizontalmente até tocar a superfície, transferindo a monocamada para a superfície do substrato. O segundo método tem a desvantagem de não fornecer informações da quantidade de material que foi depositada no substrato, pois não é possível averiguar o recobrimento total do substrato pelo filme.

Durante a deposição a primeira camada não possui as características das camadas posteriores, pois apresenta uma interação direta com o substrato que já não existe (ou é menor) nas camadas posteriores. Estas podem apresentar 3 tipos diferentes de deposição, chamadas deposição do tipo X, Y ou Z (figura 3.7). Os filmes do tipo Z são depositados apenas na retirada do substrato, enquanto os filmes X são depositados nas imersões, e para os filmes tipo Y, a deposição ocorre tanto na imersão quanto na retirada [6,8].

Figura 3.7 - Representação esquemática de filmes LB formados por deposições do tipo Z,Y,X.

A deposição é energeticamente favorável caso o movimento do substrato tiver o mesmo sentido do menisco formado pela água no próprio substrato. Se o substrato for hidrofóbico o menisco será para baixo e a deposição será favorável na descida do substrato, enquanto para hidrofílico o menisco estará dirigido para cima e a deposição será favorecida na retirada do substrato. Estas informações são de grande valia para o início das deposições. Para deposição do tipo Y, caso o substrato seja hidrofílico o número de camadas deverá ser ímpar, para que a deposição termine com o substrato para fora da subfase, enquanto para um substrato hidrofóbico o número de camadas será par [6].

Uma deposição satisfatória dependerá de fatores como a estrutura das moléculas, pH da subfase, presença de íons na subfase e a conseqüente estabilidade da isoterma de Langmuir do material escolhido. Durante o processo de deposição pode-se variar outros parâmetros como natureza do substrato, velocidade de imersão, o tempo em que o substrato ficará imerso na subfase e o tempo para a secagem do filme, sendo estes parâmetros geralmente otimizados de forma empírica. Para se conseguir uma deposição satisfatória, primeiramente o filme deve ser estável sobre a subfase líquida e um fator de

extrema importância é que durante todo o processo de deposição a pressão mantenha-se constante, sendo este valor de pressão escolhido empiricamente em uma região condensada do filme. Quanto maior a estabilidade da monocamada na fase condensada, maior será a chance de deposição, a não ser que ela seja extremamente rígida.

3.3.1-Codeposição com estearato de cádmio (CdSt)

A deposição de moléculas que formam monocamadas nem sempre pode ser feita de forma direta em virtude de estas não possuírem características aderentes para formação de películas sobre substratos sólidos. A codeposição é uma alternativa para tais moléculas podendo-se utilizar moléculas como estearatos de cálcio, cádmio ou ferro. Sais metálicos dissolvidos na subfase aquosa de uma cuba de Langmuir mudam a forma da isoterma deixando o filme mais condensado. Estes efeitos foram primeiramente observados para sais de cálcio em isotermas de ácido esteárico [9]. A complexação do íon divalente torna a camada mais estável pois cada íon se liga a duas moléculas. Isso deixa a camada mais condensada (a área para um certo aumento de pressão é menor) facilitando assim a transferência. Na figura 3.8 são mostradas duas isotermas, a azul para o estearato de cálcio e a vermelha para o ácido esteárico. Observa-se um decréscimo na área da fase líquido-condensada, na presença de cálcio, mesmo em baixas concentrações, possibilitando assim uma deposição com menos oscilações. A faixa de pH com maior condensação para o cálcio é de 8-10 enquanto para o cádmio está entre 5-7. O cádmio é mais utilizado devido à faixa de pH ser mais neutra, não influenciando muito nas propriedades do material a ser codepositado. Entretanto, apresentada as desvantagens da toxicidade (Doença de Minimata) e poluição ambiental [9].

Figura 3.8 - Isotermas de ácido esteárico puro (vermelho) e ácido esteárico contendo íons cálcio (azul). Da referência 9.

3.3.2- Caracterização dos Filmes LB

As técnicas empregadas para caracterização de filmes LB são muito variadas, mas se baseiam principalmente em técnicas de microscopia, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X e elipsometria [11]. A tabela 3.2 sumaria algumas das informações obtidas por estas técnicas.

Tabela 3.2 - Diferentes técnicas para caracterização de filmes LB.

Análise	Informações
Espectroscopia infravermelho de transmissão	Informações sobre grupos químicos presentes na estrutura do filme
Espectroscopia infravermelho por reflexão atenuada total (ATR)	Orientação de grupos moleculares no substrato
Medidas de microscopia no Ângulo de Brewster	Domínios para filmes que apresentam anisotropia gerada por inclinação (tilt) das monocamadas
Microscopia de varredura por sonda	Técnicas como microscopia de força atômica (AFM), microscopia por tunelamento (STM) e força de fricção lateral (FFM) dão informações morfológicas de até 100 μm
Difração de raios X(XRD)	Informações da estrutura cristalina de filmes LB
Difração de raios X de baixo ângulo (SAXS)	Informação sobre a espessura das camadas e sua organização nos filmes LB .
Difração de raios X de ângulo rasante(GIXD)	Informação do empacotamento das monocamadas e dos ângulos de inclinação das camadas.
Elipsometria	Determinação da espessura

A deposição de um filme pode também ser caracterizada pela taxa de transferência (TR) que é um parâmetro definido pelo decréscimo da área da monocamada espalhada na superfície da água (ΔA) dividida pela área do substrato que é imersa na interface ar/água (A). A TR é definida na equação 3.2.

$$TR = \Delta A/A \quad (3.2)$$

A tabela 3.3 mostra a relação entre a TR e a qualidade da deposição. Embora os valores de TR forneçam uma boa noção do desenvolvimento e qualidade de uma

deposição, estes valores são baseados em um modelo ideal que desconsidera defeitos como incorporação de água e agregação dos filmes. Tem a vantagem, também, de ser uma medida *in situ*. Caracterizações posteriores são sempre necessárias para avaliar a qualidade da deposição [12].

Tabela 3.3 - Informações relevantes podem ser obtidas através do valor da TR.

Valor da TR	Informação
0	Não houve deposição
>0	Houve deposição e/ou perda de filme
1	Área depositada é igual à área do substrato, deposição efetiva
<0	O material já depositado passou para a subfase.
>1	Houve perda do filme para subfase e provavelmente alguma deposição

3.3.3-Filmes LB de polímeros

A possibilidade oferecida pela técnica de LB para a obtenção de filmes com espessura controlada e variadas arquiteturas levou vários pesquisadores a estender esta técnica a moléculas semi-anfifílicas ou não anfifílicas, como os polímeros. Estes estudos são particularmente importantes para o entendimento das propriedades dos materiais de uma maneira mais reprodutiva em relação a parâmetros como a espessura. Sendo os polímeros na maioria das vezes amorfos, os seus filmes LB geralmente não possuem organização comparável aos filmes LB de moléculas anfifílicas. Entretanto, a técnica LB proporciona maior controle de deposição que qualquer outra técnica. Diferentes estratégias são utilizadas para processamento de materiais poliméricos, como mostrado no esquema da figura 3.9 [7]

Figura 3.9 - Representação das estratégias utilizadas para a elaboração de filmes LB de polímeros.

O esquema A-B-C (figura 3.9) é um dos possíveis métodos para a obtenção de filmes LB de polímeros. Consiste no espalhamento do monômero na subfase, formação dos filmes de Langmuir (A) e pela irradiação com UV ou por métodos eletroquímicos ocorre a reação de polimerização (B) na interface ar-água, que é seguida da deposição dos filmes LB (C). Este método foi desenvolvido por Tredgold para a síntese de copolímeros vinílicos de anidrido maleico, sendo posteriormente aplicado para vários polímeros como polialquilanilinas, polipirrol e polidiacetilenos. O método a-b-c diferencia-se do método ABC na polimerização que é feita com o monômero já depositado na forma de Filme LB [7].

O método representado pela sequência I-II-III na figura 3.9 envolve a solubilização do polímero pré-formado, seguida da formação do filme de Langmuir e da deposição do filme LB. A utilização deste método é dificultada porque, ao contrário dos

materiais monoméricos anfifílicos, os polímeros geralmente apresentam baixa solubilidade nos solventes utilizados para o espalhamento de filmes LB. Há várias possibilidades para melhorar a processabilidade do polímero, como a derivatização com longas cadeias alquílicas. Uma alternativa mais simples é o uso de misturas de solventes como N-metilpirrolidona, N,N'-dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida ou dimetilsulfóxido (DMSO) com clorofórmio. A precipitação destas soluções após alguns dias geralmente é observada e a preparação das soluções imediatamente antes do uso é recomendada, pois soluções envelhecidas podem apresentar microagregados que geram resultados não reprodutíveis [7].

3.3.4-Filmes LB de Azocompostos anfifílicos e azopolímeros (Revisão da Literatura).

Esta revisão fornecerá uma série de resultados experimentais, muitos dos quais serão comparados com os resultados obtidos nesta dissertação. Por isso, a revisão é relativamente extensa.

Encontram-se na literatura vários trabalhos sobre azobenzenos e azopolímeros com aplicação em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Há vários artigos de revisão, como o de Blinov que relata as propriedades fotoquímicas de azopolímeros em filmes LB [13]. Anzai escreve sobre as aplicações de filmes de moléculas de azobenzeno em simulação de membranas biológicas [14]. Ulman no capítulo 5 da referência 2 faz uma revisão sobre aplicações de monocamadas de moléculas anfifílicas para geração de efeitos de segunda ordem. Tsuruk e Ichimura revisam a utilização de azopolímeros em filmes LB como agentes fotoativos em filmes finos, na modificação em sistemas que

contêm cristais líquidos, conhecidas como superfície de comando [1,15]. Oliveira et al revisam os recentes avanços da técnica de LB aplicados a azopolímeros e moléculas anfifílicas de azobenzenos na referência 7. Abaixo são comentados alguns trabalhos com foco mais dirigido a azopolímeros e moléculas anfifílicas de azobenzenos utilizados para armazenamento óptico.

Os primeiros relatos de birrefringência e dicroísmo induzido em moléculas anfifílicas (figura3.10) foram de Kozenkov [16]. Filmes tipo X foram depositados sobre vidro e apresentaram birrefringência induzida por luz laser linearmente polarizada da ordem de 0,2. Este fenômeno foi observado em uma faixa de temperatura entre 100 e 350K. Um fator importante para a ocorrência de birrefringência induzida é o volume livre necessário para os ciclos de isomerização. Por exemplo, em filmes LB mistos de éster esteárico do corante DR13 (DR13estearato) (figura3.11) e estearato de cádmio não se detectou a birrefringência induzida, ao passo que filmes em um sistema “*guest host*” de policarbonato com a mesma molécula, obtidos por técnica de evaporação de solvente, apresentaram a birrefringência. Isto ocorreu porque no filme LB de estearato de DR13 não havia o volume livre necessário para os ciclos de isomerização *trans-cis-trans*, impossibilitando o aparecimento da birrefringência induzida [17].

Figura 3.10 - Molécula estudada para birrefringência opticamente induzida em filmes LB

Figura 3.11 - Estrutura do estearato de DR13.

A resposta fotoquímica, que é completamente reversível, foi estudada pela variação da área da monocamada quando exposta à luz. A resposta foi mais rápida para as monocamadas de polímero contendo azobenzeno, em comparação com os azobenzenos anfifílicos ilustrados na figura 3.12, possivelmente devido à agregação. Outra observação foi que no caso do azobenzeno anfifílico, quando este encontrava-se ionizado ou complexado com cádmio, tinha uma resposta fotoquímica ainda mais lenta [18].

Figura 3.12 - Estrutura das moléculas que tiveram suas propriedades ópticas estudadas pela técnica de Langmuir na referência 18.

A birrefringência em filmes LB de azopolímeros líquido-cristalinos derivados de corantes azobenzênicos foi induzida através de ciclos de isomerização *trans-cis* por luz

UV . Com o uso de luz branca linearmente polarizada, filmes “*casting*” de copolímeros estireno-anidrido maleico com diferentes grupos azobenzênicos apresentaram birrefringência induzida. Entretanto, um filme LB de 500 camadas deste material em superfícies hidrofóbicas não apresentou birefringência ou dicroísmo induzido [19].

A formação de monocamadas estáveis e transferíveis de polímero metacrílico pré-formado contendo azocorante da classe dos pseudoestilbenos (HPDR13, figura 3.12), sem substituintes alquílicos de cadeia longa, foi feita por nosso grupo. O corante DR13 e os monômeros metacrílicos (figura 3.13) não formavam monocamadas na água devido a sua solubilidade, mas foi possível depositar filmes homogêneos do polímero de até 30 camadas em uma deposição tipo Z [20]. Entretanto, com a codeposição utilizando estearato de cádmio pode-se depositar filmes tipo Y com até 100 camadas, dos quais foram estudados índices de refração não lineares pela técnica de Z-scan [21]. Estes filmes mistos também foram estudados quanto à propriedade de anisotropia induzida por luz. A birrefringência máxima diminui com o número de camadas possivelmente devido à melhor organização nos filmes com menor número de camadas. Observou-se também que a potência do laser de escrita para a indução da birrefringência afeta a birrefringência máxima e o tempo para alcançar 50% do seu valor, como mostrado na figura 3.14. Há um comportamento de aumento da birrefringência e diminuição do tempo para alcançá-la com o aumento da potência do laser, ocorrendo um patamar de saturação na potência de 2mW para um feixe de 6mm. A partir dos filmes LB de HPDR13, construiu-se pela primeira vez para um filme LB, uma grade de relevo que pôde ser observada por microscopia de força atômica (AFM) como mostra a figura 3.15. Observou-se que a potência requerida para formar uma grade em um filme LB é muito

menor do que para um filme por centrifugação, sendo $10\text{mW}/\text{cm}^2$ em comparação a $180\text{mW}/\text{cm}^2$. No filme LB o espaçamento das grades foi de $2,6\mu\text{m}$ e a distância pico vale estava na faixa de $50\text{-}60\text{nm}$. As imagens de fase de AFM mostraram que os domínios de estearato de cádmio moveram-se junto com as moléculas de HPDR13 (figura 3.15) [22].

Figura 3.13 - Estrutura dos diferentes materiais contendo DR13 que foram estudados para armazenamento óptico por birrefringência induzida por luz em filmes LB mistos com estearato de cádmio.

Figura 3.14 - Amplitude da birrefringência máxima (a) e tempo para alcançar 50% do seu valor (b) em função da potência do laser de escrita para filmes LB misto de estearato de cádmio- polímero HPDR13 (50-50% em massa) de 61 camadas. Retirado da referência 22.

Figura 3.15 - Grades de relevo obtidas para filme LB (100 camadas) misto de HPDR13 e CdSt. Retirado da referência 22.

O estudo da influência da quantidade de corante nas propriedades de birrefringência induzida foi realizado em copolímeros HEMA (hidroxi-etil-metacrilato) e HPDR13 (figura 3.13) em diferentes porcentagens em massa (6, 29, 37, 57 e 77%) de corante, na forma de filmes LB mistos com estearato de cádmio (50/50% em massa) [23]. Fixou-se um número de 15 camadas e observou-se um aumento da amplitude da birrefringência em função da diminuição da quantidade de corante no polímero. Para menores quantidades de corante, a birrefringência dependente da orientação aumentou linearmente com a concentração de corante. Entretanto, para altas concentrações há um maior aquecimento da amostra, devido à maior absorção, que começa a influenciar na orientação dos grupos cromóforos provocando um desvio da linearidade. Isto é ilustrado na figura 3.16. O tempo para alcançar 50% da máxima birrefringência induzida diminui

com o aumento da concentração de corante, sendo este comportamento atribuído ao aumento na absorção que proporciona uma maior mobilidade aos grupos azo para a isomerização. O efeito térmico também é evidenciado quando se analisa a birrefringência remanescente nos filmes, a qual diminui com a diminuição na quantidade de corante. Com o desligamento do laser as amostras com maior absorção estarão mais aquecidas e consequentemente haverá uma maior relaxação e isto é mostrado na figura 3.17 [23].

Figura 3.16 - Amplitude máxima de birrefringência e tempo para alcançar 50% da amplitude de birrefringência em função da porcentagem em massa de corante nos copolímeros HPDR13-HEMA em filmes mistos de estearato de cádmio (50/50%massa). Retirado da referência 23.

Figura 3.17 - Variação da birrefringência remanescente em função da porcentagem em massa de corante nos copolímeros HPDR13-HEMA em filmes mistos de estearato de cádmio (50/50%massa). Da referência 23.

Bibliografia

1. TSUKRUK, V.V., BLIZNYUK, V.N., Progress in Polymer Science, 22, 1089-1131, 1997.
2. ULMAN, A., “*An introduction to Ultrathin Organic Films-from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*”, Academic Press Inc., 1991.
3. CHECHEL, O.V; NIKOLAEV, E.N., Russian Chemical Review 59, 11, 1888-1903, 1990.
4. OLIVEIRA Jr., O.N., Taylor, D.M., Ciência Hoje, 12, 19, 1990.
5. RIUL, A., “*Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina processada com ácidos funcionalizados*”, São Carlos, Tese (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, USP, 1995.
6. CONSTANTINO, C.J.L., “*Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas*”, São Carlos, Dissertação(Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, USP, 1995.
7. OLIVEIRA, O.N. Jr., RAPOSO, M., DHANABALAN, A. “*Langmuir-Blodgett (LB) and self-assembled polymeric films*”, a ser publicado no *Handbook of Polymeric Materials*.
8. ROBERTS, G.G., “*Langmuir-Blodgett Films*”, Plenum Press, New York, 1990.
9. Nima Technology- Web site- <http://www.warwick.ac.uk/nima/index.htm>.
10. CAVALLI, A., “*Condutância lateral em filme de Langmuir e filmes mistos de fármacos com fosfolipídios*”, São Carlos, Tese (doutorado), Interunidades Engenharia e Ciência dos materiais, USP, 1997.
11. SCHWARTZ, D.K., Surface Science Reports, 27, 241-334, 1997.
12. MELLO, S.V., “*Síntese e Caracterização de Poli(o-etoxianilina) e seu Processamento pela Técnica de Langmuir-Blodgett*”, São Paulo, Tese (Mestrado),

Instituto de Química de São Carlos”, USP, 1994.

13.BLINOV, L.M., Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 5,2,165-187, 1996.

14.ANZAI, J.I., OSA, T., Tetrahedron , 50, 14, 4039-4070, 1994.

15.ICHIMURA, K., Chemical Reviews,100, 5, 1847-1873, 2000.

16.KOSENKOV, V.M, YUDIN, S.G., KATYSHEV, E.G., PALTO, S.P, BARACHEVISKY, V.A., Pisma Zh.Tekh.Fiz.12, 1267(1986) apud BLINOV, L.M., Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 5, 2, 165-187, 1996.

17.DOS SANTOS, D.S. Jr., MENDONÇA, C.R., BALOGH, D.T., DHANABALAN, A., CAVALLI, A., MISOGUTI, L., GIACOMETTI, J.A. , ZILIO, S.C., OLIVEIRA Jr., O.N., Chemical Physics Letters, 317, 1-5, 2000.

18.SEKI, T., ICHIMURA, K., FUKUDA. R., TAMAKI, T., Thin Solid Films, 284-285, 365, 1996.

19.TREDGOLD, R.H., ALLEN, R.A., HODGE, P., KHOSHDEL, E., Journal of Physics D: Appl. Phys, 20, 1385-1388, 1987.

20.DHANABALAN, A.; BALOGH, D.T.; RIUL Jr., A.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N., Thin solid films 323, 257-264, 1998.

21.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, 14, 3614-3619, 1998.

22.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, 32, 1493-1499, 1999.

23.DHANABALAN, A. MENDONÇA, C.R.; BALOGH, D.T; MISOGUTI, L.,
CONSTANTINO, C.J.L.; GIACOMETTI, J. A.; ZILIO, S.C, OLIVEIRA Jr., O.N.,
Macromolecules, 32, 5277-5284, 1999.

CAPÍTULO 4 - FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT DE POLIURETANOS CONTENDO O CROMÓFORO DR19

Este capítulo traz os resultados obtidos na preparação de filmes de Langmuir e LB dos poliuretanos, e no estudo de suas principais propriedades. Está organizado da seguinte maneira. Os procedimentos experimentais são descritos na Seção 4.1, seguidos dos resultados na Seção 4.2, que é bastante extensa pois são abordados quatro tópicos: os filmes de Langmuir sobre subfases aquosas, os filmes LB caracterizados por espectroscopia UV-vis. e FTIR e difração de Raios X, os filmes LB agora estudados com relação às suas propriedades de birrefringência induzida, e no final uma comparação com os resultados publicados na literatura.

4.1- Procedimento Experimental

Todos os experimentos para a fabricação de filmes de Langmuir e LB foram executados utilizando uma Cuba KSV 5000 em sala limpa classe 10000, em temperatura de 22°C, utilizando água Milli-Q fornecida pelo sistema de purificação Millipore. Maior detalhamento sobre a acomodação das cubas, sala limpa, procedimentos em sala limpa e sistema de purificação de água pode ser obtido na referência 1. Previamente aos experimentos de isotermas e deposição de filmes Langmuir-Blodgett, fez-se a limpeza da cuba pela retirada da água contida na cuba e limpeza com papel absorvente contendo clorofórmio, seguido da lavagem da cuba com água Milli-Q por duas vezes.

As soluções estudadas continham massa de aproximadamente 2,0 mg de polímero dissolvidos em 10 mL de uma mistura DMSO/clorofórmio 8:2 em volume. As

soluções utilizadas para o estudo das isotermas com estearato de cádmio foram feitas utilizando aproximadamente 1,5mg de ácido esteárico (Aldrich) e 1,5 mg de polímero na mesma mistura de solvente. O volume de solução depositada sobre a subfase foi de 100µL e a velocidade das barreiras 10mm/min. Para os cálculos de área por molécula utilizou-se para os filmes dos polímeros a massa da unidade repetitiva e a sua concentração, enquanto para os filmes mistos foram empregadas a massa e a concentração do ácido esteárico.

A pressão de superfície foi medida com uma eletrobalança acoplada a um sensor de Wilhelmy de papel de filtro com dimensões de 10X20 mm, sendo os dados automaticamente gravados pelo software de aquisição da cuba. O potencial de superfície das monocamadas foi medido por uma prova de potencial (capacitor vibrante) colocada a aproximadamente 1 mm da superfície da água na cuba, sendo estas medidas gravadas pelo software de aquisição da cuba.

O processo utilizado para a limpeza das lâminas sobre as quais foram depositados os filmes LB foi o método RCA [2]: as lâminas de vidro BK7 foram previamente limpas utilizando etanol. Fez-se uma solução contendo cinco partes em volume de água Milli-Q, uma parte em volume de hidróxido de amônio 29%, uma parte em volume de peróxido de hidrogênio(30%). Adicionaram-se as lâminas de vidro BK7 na solução ainda fria e aqueceu-se a solução a 80°C por dez minutos. Retiraram-se as lâminas, que foram enxaguadas com água Milli-Q durante um minuto. Deixaram-se as lâminas por mais dez minutos mergulhadas em água Milli-Q. Fez-se uma solução contendo seis partes em volume de água Milli-Q, uma parte de ácido clorídrico 37%, uma parte em volume de água oxigenada 30%. As lâminas foram colocadas na solução

após o aquecimento a 80°C, por 15 minutos, e depois novamente lavadas com água Milli-Q por um minuto. Deixaram-se as lâminas por mais quinze minutos mergulhadas em água Milli-Q. Após este tratamento as lâminas foram guardadas em um recipiente tampado contendo água Milli-Q.

Os filmes Langmuir-Blodgett dos polímeros puros foram obtidos utilizando as soluções descritas acima. A obtenção dos filmes mistos com estearato de cádmio foi feita *in situ* através da dissolução de 90mg de cloreto de cádmio (4×10^{-4} M) e 70mg de bicarbonato de sódio (5×10^{-5} M) na subfase aquosa (cuba de 1200mL), com pH de aproximadamente 6. O ácido esteárico foi dissolvido juntamente com o polímero. O volume de solução utilizado foi de 200µL. A pressão para a deposição foi de 31 mN/m e a velocidade das barreiras 10mm/min. A velocidade de subida e descida do imersor foi de 3mm/min com tempo de espera de 5 minutos. A deposição dos filmes na cuba KSV5000 é feita através de sucessivas imersões do substrato na subfase aquosa e a razão de transferência foi calculada automaticamente pelo software LB5000.

As medidas de espectroscopia na região ultravioleta visível dos filmes Langmuir-Blodgett foram obtidas entre os comprimentos de onda 350 a 600 nm utilizando como referência o ar. O espectrofotômetro utilizado foi o mesmo descrito no Capítulo 2. A uniformidade da deposição foi averiguada em função do número de camadas e a absorbância no comprimento de onda de 470 nm. Para medidas de espectroscopia de infravermelho os filmes LB foram depositados sobre janelas de seleneto de zinco e o equipamento utilizado descrito no capítulo 2. Utilizou-se um difratômetro Rigaku-Rotaflex modelo RU 200 B na faixa de 2θ de 3 a 20° utilizando-se cobre como alvo para medidas de difração de Raios X (XRD). Filmes com 31 camadas de DR19IPDI-PU/CdSt

e 61 camadas de DR19MDI-PU/CdSt sobre vidro BK7 foram analisados.

Foram feitos filmes pela técnica de centrifugação (*spin coating*) dos mesmos polímeros utilizando THF (tetrahidrofurano) como solvente em concentração em massa dos polímeros de 10% sobre vidro BK7 limpo pelo método RCA. Utilizou-se um aparelho Headway Reserch, com velocidade de 4000 rpm. As medidas de espessura foram feitas com um perfilômetro Taylor-Hobson. Esta técnica consiste na diferença de nível entre a superfície do filme e um rasgo feito no filme utilizando um bisturi.

As medidas de birrefringência opticamente induzida foram realizadas no Laboratório de Óptica Não Linear do Grupo de Óptica do IFSC, com a colaboração do doutorando Cleber Renato Mendonça, de acordo com a montagem da figura 4.1. Um laser de Nd/YAG 532 nm (Coherent DPSS 532) (laser de escrita) com um ângulo de polarização de 45°, com relação à orientação do feixe de leitura, incidia sobre o filme LB. A potência do laser de escrita foi 6.8mW para um feixe de 2mm de diâmetro. Um feixe de laser de baixa potência He-Ne 632.8 nm (Opto Eletrônica) (laser de leitura) era passado por um polarizador de calcita cruzado com a finalidade de medir a birrefringência. A detecção da intensidade da luz foi feita por um fotodetector FND 100 acoplado a um sistema de aquisição de dados conectado a um computador (figura 4.1). Nos experimentos que utilizaram luz circularmente polarizada, uma lâmina de quartzo de 1/4 de onda foi colocada antes da amostra. O anteparo é utilizado para evitar que a luz do laser de escrita chegue ao detector [3].

Figura 4.1 - Montagem utilizada para determinação da birrefringência induzida.

4.2-Resultados

4.2.1-Isotermas de pressão e potencial de superfície

A isoterma do DR19IPDI-PU da figura 4.2 mostra um aumento da pressão na isoterma que começa em uma área de $90 \text{ \AA}^2$, com o crescimento de até 8 mN/m em $55 \text{ \AA}^2$ que pode ser considerada uma região líquido-expandida. Há um crescimento desta região até 28 mN/m ocorrendo o colapso, denotado por uma ligeira mudança na inclinação da isoterma (figura 4.1). A área mínima obtida através da extrapolação da região líquido-condensada para uma região de pressão zero foi de $60 \text{ \AA}^2$.

Figura 4.2 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19IPDI-PU sobre a água pura.

A isoterma do DR19MDI-PU da figura 4.3 mostra um início do crescimento em torno de $50 \text{ \AA}^2$, sendo a sua região líquido-expandida não tão bem definida quanto a do DR19IPDI-PU. A área mínima extrapolada, obtida pela extrapolação da região líquido-condensada, é de aproximadamente $45 \text{ \AA}^2$ com um colapso em torno de 28 mN/m . A pressão de colapso foi sendo obtida pela derivada da área dividida pela pressão na região compreendida entre as pressões de 15 e 30 mN/m .

O polímero DR19IPDI-PU parece possuir maior afinidade pela água, pois sua área mínima é maior que o DR19MDI-PU, possivelmente devido a um menor enovelamento na interface ar-água. A área mínima do DR19MDI-PU é menor que a esperada para a área da molécula; além disso, sua área deveria ser maior do que a DR19IPDI-PU em função do tamanho da unidade repetitiva, o que não acontece. A conclusão óbvia é que o DR19MDI-PU se enovela mais do que o DR19IPDI-PU, o que também tem consequências em outras propriedades dos filmes, como veremos depois.

Figura 4.3 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19MDI-PU sobre a água pura.

As isotermas da monocamada mista DR19IPDI-PU/CdSt da figura 4.4 mostram um crescimento inicial em torno de $55 \text{ \AA}^2$, com o crescimento da pressão até 10 mN/m , compreendendo a região líquido-expandida, seguido da região líquido-condensada que termina com o valor da pressão de colapso em 65 mN/m .

Figura 4.4 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir misto de DR19IPDI-PU/estearato de cádmio.

A isoterma do DR19MDI-PU/CdSt mostrada na figura 4.5 tem um aumento da pressão em torno de $55 \text{ \AA}^2$, possuindo uma região líquido-expandida não muito bem definida similarmente ao filme do polímero puro. A região líquido-condensada se estende até 59 mN/m onde ocorre o colapso. Para os dois filmes mistos de Langmuir o aumento da pressão começa antes de $20 \text{ \AA}^2$ (área para o ácido esteárico) mostrando que o polímero encontra-se na interface ar-água juntamente com o ácido esteárico, além da maior pressão de colapso para ambos os filmes. As áreas mínimas para o DR19MDI-PU e DR19IPDI-PU são muito próximas, ou seja o enovelamento dos polímeros é afetado pelo estearato de cádmio. Enquanto o enovelamento do DR19MDI-PU era maior no filme puro, agora as áreas são praticamente iguais, o que indica que o DR19MDI-PU pode estar até menos enovelado – pois tem uma unidade repetitiva maior.

Figura 4.5 - Isoterma de pressão e potencial de superfície para filme Langmuir de DR19MDI-PU e estearato de cádmio.

Sabe-se que não é possível analisar o potencial de superfície de polímeros de uma forma quantitativa, pois não se pode calcular as contribuições dipolares de uma macromolécula. As isotermas de potencial podem, todavia, ser úteis por 3 motivos: i)

uma reorientação abrupta das moléculas durante a compressão pode levar a mudanças significativas no potencial de superfície. ii) a formação de agregados em grandes áreas por molécula faz com que o potencial de superfície seja não nulo e não reprodutível. iii) a comparação de isotermas de sistemas semelhantes pode fornecer informações acerca de agregação e participação de grupos funcionais com grandes momentos de dipolo [4]. No caso dos polímeros investigados aqui, as isotermas de pressão indicaram diferenças nas características de enovelamento das cadeias. Isso acabou se refletindo nas medidas de potencial.

A monocamada de DR19IPDI-PU apresentou um máximo de potencial em 300mV (figura 4.2), enquanto a monocamada mista com estearato de cádmio tem potencial máximo em torno de 200 mV, como mostrado na figura 4.4. O filme de DR19MDI-PU apresenta um potencial máximo de 150 mV (figura 4.3) e sua monocamada mista 250mV (figura 4.5). O potencial de superfície para a monocamada do estearato de cádmio puro é de 120 mV [5]. O potencial máximo do filme misto DR19IPDI-PU/CdSt está em um valor intermediário entre o do filme do polímero puro e do estearato de cádmio, o que é o esperado em filmes mistos. Entretanto, o filme de DR19MDI-PU/CdSt possui um valor maior que o do polímero e do CdSt puro, resultado surpreendente que só pode ser explicado se houver uma forte interação entre os dois componentes. Tais diferenças podem ser atribuídas a uma diferente organização dos filmes DR19MDI-PU em relação ao DR19IPDI-PU na interface ar-água, possivelmente resultante da agregação. Como observado nas medidas de pressão de superfície, a área mínima do DR19MDI-PU é menor do que a área do DR19IPDI-PU, porque o DR19MDI-PU está mais enovelado. Já nos filmes mistos a área mínima era

essencialmente a mesma para os dois polímeros, o que indica que o grau de enovelamento de um dos dois polímeros foi afetado. O mais provável é que o enovelamento do DR19MDI-PU tenha sido substancialmente afetado, fazendo com que a contribuição da componente polimérica para o potencial de superfície seja maior no filme misto do que no filme de DR19MDI-PU puro. De fato, um menor enovelamento do DR19MDI-PU deve gerar uma contribuição dipolar maior, uma vez que há menos cancelamento das contribuições dipolares dos diversos grupos que compõem a macromolécula.

Em suma, os resultados de pressão e potencial de superfície indicam que o estearato de cádmio afeta fortemente o enovelamento das moléculas do polímero DR19MDI-PU, o mesmo não ocorrendo para o DR19IPDI-PU. Isso também evidencia que as características de enovelamento dos dois polímeros são diferentes, o que será confirmado nos filmes depositados LB, discutidos a seguir.

4.2.2-Filmes LB

A deposição dos filmes de DR19IPDI-PU utilizando pressão de 15mn/mm resultou em filmes com TR muito baixa e filmes não uniformes. A tentativa de deposição do DR19MDI-PU não foi possível em virtude de este ser instável mesmo a pressões de 10 e 15mN/m, sendo estes resultados obtidos por medidas de variação da pressão em função do tempo (15 minutos). Utilizou-se então a codeposição com estearato de cádmio a pressão de 31mN/m. Os filmes depositados tiveram TR de aproximadamente 1 na subida e na descida resultando em uma deposição do tipo Y. Todos os filmes foram depositados em duplicata e o número de camadas é mostrado na

Todos os filmes foram depositados em duplicata e o número de camadas é mostrado na tabela 4.1. A figura 4.6 mostra que a absorção dos filmes em 470nm cresceu linearmente com o aumento do número de camadas, demonstrando que a quantidade de material depositado foi a mesma em cada processo de transferência.

Tabela 4.1 - Número de camadas depositadas nos filmes mistos com CdSt (50/50% massa).

Polímero misto com estearato cádmio	DR19IPDI-PU	DR19MDI-PU
Número de camadas depositadas	11,23,31,45,61	19,45,51,61

Figura 4.6 - Absorbância a 470 nm para filme misto DR19IPDI-PU/CdSt e DR19MDI-PU /CdSt na proporção 50/50% (em massa).

Foram obtidos os espectros de UV-Vis para os filmes mistos de ambos os polímeros e das soluções utilizadas na fabricação dos filmes LB. Através destas análises

podem ser obtidas informações a respeito das agregações existentes no filme LB. Para o filme DR19IPDI-PU/CdSt (figura 4.7) houve um deslocamento para o vermelho de 10nm, que provavelmente é devido a uma agregação do tipo J dos grupos cromóforos no filme LB [6]. Os filmes DR19MDI-PU/CdSt (figura 4.7) apresentaram um deslocamento de 5nm para o azul sendo este efeito possivelmente proveniente de agregação do tipo H (agregação paralela) [6]. Outros filmes estudados de HPDR13 apresentaram agregação tipo J e copolímeros com HEMA (agregação antiparalela) e o copolímero com 6% em peso de corante não apresentaram deslocamento da banda [3,7]. Este último resultado era esperado porque a baixa concentração de cromóforo desfavorecia a agregação que causa deslocamento no pico de absorção. Note também que o filme DR19MDI-PU/CdSt é o único dos sistemas que apresenta agregação do tipo H. Essa deve ser a origem da interação com estearato de cádmio, que faz com que o potencial de superfície para os filmes de Langmuir seja maior no filme misto do que no filme de DR19MDI-PU puro.

Figura 4.7 - Espectro de UV vis para filme LB de DR19IPDI-PU/CdSt e DR19MDI-PU/CdST e das respectivas soluções utilizadas no espalhamento.

carboxilato e bandas em 2916 e 2849 cm^{-1} relativas a vibrações de estiramento CH_2 das cadeias alifáticas e dos grupos metilênicos. A banda em 1710 cm^{-1} não pode ser atribuída ao ácido esteárico não ionizado, pois outros filmes com estearato de cádmio obtidos nestas condições não apresentaram picos nesta região [8,9]. O padrão de absorção na região entre 1500-1000 é semelhante ao encontrado para o DR19IPDI-PU em KBr.

Figura 4.8 - Espectro de infravermelho do filme misto DR19IPDI-PU /CdSt, com 41 camadas.

Analisou-se o empacotamento entre o estearato de cádmio e os polímeros através da difração de Raios X (XRD). Os filmes de DR19IPDI-PU/CdSt e DR19MDI-PU/CdSt apresentaram picos de difração bem intensos, como mostrado na figura 4.9. Através de cálculos pela Lei de Bragg [10], obteve-se para ambos os casos uma distância equivalente a uma bicamada de aproximadamente $50 \pm 0,5 \text{ \AA}$, que é semelhante ao

apresentaram picos de difração bem intensos, como mostrado na figura 4.9. Através de cálculos pela Lei de Bragg [10], obteve-se para ambos os casos uma distância equivalente a uma bicamada de aproximadamente $50 \pm 0,5 \text{ \AA}$, que é semelhante ao obtido para o estearato de cádmio puro (figura 4.10). Isto indica que os domínios de estearato de cádmio estão separados dos domínios de polímeros. Em ambos os casos também foi notado um alargamento e uma diminuição da intensidade dos picos, pois os domínios do material polimérico dispersos na matriz de CdSt fazem com que a ordem nesta última seja diminuída [5].

Figura 4.9 - Picos de difração para filmes mistos de 71 camadas de DR19IPDI-PU /CdSt e 21 camadas para DR19MDI-PU /CdSt (50/50% em massa).

Uma série de experimentos foi realizada com filmes LB mistos de estearato de cádmio e dos dois poliuretanos investigados nesta dissertação, em que a birrefringência opticamente induzida era medida utilizando o arranjo experimental da figura 4.1. A birrefringência foi calculada a partir da diferença de transmissão de um feixe de leitura que passa por dois polarizadores cruzados.

Uma medida típica da transmissão desse feixe é mostrada na Figura 4.11 para filmes DR19MDI-PU/CdSt e DR19IPDI-PU/CdSt, que é essencialmente do mesmo tipo da apresentada na Figura 1.11, correspondendo a um ciclo de escrita. A potência do laser de escrita foi a de saturação (ver abaixo a influência da potência do laser). O sinal transmitido é normalizado a 1 para melhor comparação entre os polímeros. Nenhuma transmissão foi observada no filme entre os dois polarizadores enquanto o laser de escrita estava desligado (ponto A), indicando a orientação aleatória dos cromóforos no filme. Entretanto, quando ligado o laser de escrita, o sinal transmitido cresceu nos filmes alcançando 50% do valor de saturação em 0,8 segundo para o DR19IPDI-PU e 2,8 segundos para o DR19MDI-PU. Quando o laser é desligado (ponto B), a transmissão cai, no caso do DR19IPDI-PU reduzindo a 70% do sinal inicial, enquanto para o DR19MDI-PU o sinal cai para 78% (ponto C).

Filmes de ambos os polímeros, quando expostos a um feixe de luz circularmente polarizado, voltaram ao estado aleatório dos cromóforos resultando no mesmo sinal do início do ciclo de escrita (não mostrado na figura). Isto equivaleria a apagar a informação. O comportamento dos ciclos de escrita e apagamento foi semelhante ao de filmes de azopolímeros amorfos obtidos por centrifugação e por filmes LB mistos de azopolímeros amorfos com CdSt [11, 7].

azopolímeros amorfos com CdSt [11, 7].

Figura 4.11 - Variação na birrefringência em função do tempo para os filmes DR19IPDI-PU/Cd St e DR19MDI-PU/CdSt.

A birrefringência foi calculada através da variação de intensidade no laser de leitura (He-Ne 632.8 nm), após passagem pelos polarizadores cruzados, usando a equação 4.1. Os resultados dos filmes descritos nesta dissertação são comparados com os encontrados na literatura, conforme a tabela 4.3.

$$\Delta n = \sqrt{\frac{I}{I_0}} \cdot \frac{\lambda}{\pi D}$$

I_0 = intensidade do feixe
 I = intensidade do segundo polarizador
 λ = comprimento de onda do feixe de leitura
 D = espessura nos filmes LB, estimada a 20 Å por camada depositada

Equação (4.1)

Antes de discutir comparativamente os resultados, analisaremos como a birrefringência induzida máxima é afetada nos diferentes sistemas. Na Figura 4.12

$$\Delta n = \sqrt{\frac{I}{I_0}} \cdot \frac{\lambda}{\pi D} \quad \begin{array}{l} I_0 = \text{intensidade do feixe} \\ I = \text{intensidade do segundo polarizador} \\ \lambda = \text{comprimento de onda do feixe de leitura} \\ D = \text{espessura nos filmes LB, estimada a } 20 \text{ \AA por} \\ \text{camada depositada} \end{array} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Antes de discutir comparativamente os resultados, analisaremos como a birrefringência induzida máxima é afetada nos diferentes sistemas. Na Figura 4.12 mostramos que a amplitude máxima da birrefringência aumenta com a potência do laser de escrita (feixe de 6 mm de diâmetro) em um filme de 61 camadas de DR19IPDI-PU/CdSt (50-50% em massa), até atingir a saturação em cerca de 3mW. O crescimento da birrefringência em função da potência para o filme misto de DR19MDI-PU e estearato de cádmio de 61 camadas ocorreu até 8mW quando se atingiu a saturação.

Figura 4.12 - Variação da potência na birefringência máxima induzida para DR19IPDI-PU/CdSt e DR19MDI-PU/CdSt.

pequena em seus valores de T_g e quantidade de corante em relação ao DR19IPDI-PU. Portanto, o maior valor de potência necessário para sua saturação pode estar relacionado ao tipo de agregação, uma vez que a agregação é mais efetiva no DR19MDI-PU/CdSt, necessitando de uma potência maior para se atingir a máxima birrefringência induzida.

Os estudos da birrefringência máxima induzida foram feitos em filmes contendo diferentes números de camadas para o filme DR19IPDI-PU/CdSt, utilizando a potência de saturação. Notou-se que há uma diminuição da birrefringência (figura 4.13) quando se aumenta o número de camadas, provavelmente porque a ordem no filme LB é diminuída com o aumento do número de camadas, analogamente ao que ocorre com outros filmes mistos de azopolímero e CdSt [3,7].

Figura 4.13 - Variação da birrefringência em função do número de camadas para o DR19IPDI-PU/CdSt.

Uma vez que a influência do CdSt ficou clara para o DR19MDI-PU, decidimos investigar o que ocorre em filmes obtidos por centrifugação (*spin-coating*), que não

requer a presença do CdSt. O processo de escrita para estes filmes é mostrado na figura 4.1. Os resultados da tabela 4.2 mostram que a birrefringência máxima (Máximo Δn) para o DR19IPDI-PU foi maior do que a dos filmes de DR19MDI-PU, utilizando uma potência 7,5 mW em um feixe de 6 mm. A comparação com os resultados da tabela 4.3 (DR19IPDI-PU e DR19MDIPU) com os filmes obtidos por centrifugação fica prejudicada, porque nestes últimos filmes a potência utilizada não foi a de saturação (a influência da potência do laser não foi investigada neste caso). Todavia, fica claro que a birrefringência máxima em filmes LB é maior no DR19MDI-PU, mas nos filmes *spin-coated* é menor do que para o DR19IPDI-PU, como mostrado na figura 4.14. Isso mostra que a agregação diferenciada do DR19MDI-PU, na presença de estearato de cádmio, afeta a birrefringência de maneira significativa. Resultados da literatura [11], mostram que no caso de cadeias poliméricas contendo metil bifenilas (pNMNA, figura 1.2) houve uma diminuição da birrefringência máxima induzida comparada ao polímero que contém apenas o grupo metacrilato de metila (pDR1A, figura 1.12) e uma birrefringência remanescente maior nos polímeros contendo o grupo metil bifenila. Estes dados nos levam a concluir que a agregação nos filmes com estearato de cádmio exerce um papel importante na indução da anisotropia do filme, seja isto resultante de um menor volume livre ou de interações intermoleculares entre o CdSt e os polímeros.

Figura 4.14 - Comparação das características do ciclo de escrita para os polímeros DR19IPDI-PU(preto) e DR19MDI-PU (azul).

A birrefringência remanescente nos filmes foi maior para os filmes de DR19MDI-PU, tanto para filmes obtidos por centrifugação quanto para LB mistos. Isso pode ser atribuído a uma menor mobilidade das cadeias poliméricas que contêm grupos rígidos, não possuindo uma influência da agregação dos filmes, como é observado para os filmes mistos durante o processo de escrita.

Tabela 4.2 - Características de armazenamento óptico dos filmes obtidos por centrifugação.

	Máximo Δn	$T_{50\%}^{\text{write}}$ (s)	Sinal residual	$T_{50\%}^{\text{relax}}$ (s)	T_g (°C)	Quantidade de cromóforo (% w/w)
DR19IPDI-PU	0.0417	3,4	0.74	3	138	59
DR19MDI-PU	0.0108	3,3	0.80	4,5	145	56

4.2.4-Comparação com os resultados da literatura

Os resultados da tabela 4.3 foram obtidos de medidas de armazenamento óptico

de filmes LB mistos contendo uma relação 50/50 % em massa de estearato de cádmio utilizando diferentes polímeros, contendo diferentes quantidades de corantes. As medidas ópticas foram obtidas para polímeros nas potências de saturação. As fórmulas dos polímeros citados na tabela encontram-se na figura 3.5. O número de camadas dos filmes foi de 61 e 15 para os copolímeros.

Tabela 4.3 - Diferentes azopolímeros, dos quais filmes mistos com estearato de cádmio (50:50%) em massa, foram estudados para armazenamento óptico por birrefringência induzida, retirado das referências 13.

	Máximo Δn	$T_{50\%}^{write}$ (s)	Sinal residual	$T_{50\%}^{relax}$ (s)	TG (°C)	Quantidade de cromóforo (% m/m)
HEMA-DR13	0.04	1.6	0.73	0.8	82	18
HEMA-DR13	0.05	0.9	0.64	0.7	79	24
HEMA-DR13	0.06	0.7	0.52	1.3	72	42
HEMA-DR13	0.07	0.5	0.48	1.6	64	64
HPDR13	0.12	1.0	0.35	3.0	56	83
DR19IPDI-PU	0.013	0.8	0.70	0.6	138	59
DR19MDI-PU	0.026	2.8	0.80	0.9	145	56

A diferença na estrutura dos corantes azo estudados pode ser refletida nas medidas de máxima birrefringência induzida (Máximo Δn (tabela 4.3), que mesmo em copolímeros com menor quantidade de DR13, é maior que os observados para polímeros derivados do corante DR19. Isto é provavelmente devido ao menor comprimento de onda na banda de absorção máxima do corante DR19 (475nm) comparada ao DR13 (490nm) que está mais próxima do comprimento de onda do laser utilizado para escrita (Nd/YAG 532 nm). Provavelmente exista uma maior indução de ciclos de isomerização *trans-cis-trans* resultando em maior birrefringência máxima. Este comportamento também foi observado para polímeros amorfos obtidos por centrifugação [11].

O tempo para alcançar 50% da saturação da birrefringência máxima ($T_{50\%}^{\text{write}}$) e tempo para alcançar 50% da relaxação ($T_{50\%}^{\text{relax}}$) não podem ser comparados entre os filmes LB mistos e os filmes obtidos por centrifugação, pois estes não foram estudados variando-se a potência do laser de escrita, conseqüentemente não é conhecida a potência para otimização da birrefringência máxima induzida e o menor tempo para atingi-la. Pode-se porém verificar que os tempos de relaxação seguem a mesma ordem para os filmes LB e de centrifugação, ou seja é possível que a agregação não influencie no processo de relaxação.

Como descrito no capítulo 1, o processo de escrita e relaxação consiste de um processo lento e um rápido. Os dados dos filmes mistos não foram parametrizados pelo modelo biexponencial para a escrita e relaxação, como os utilizados pelo grupo de Natanshon [12]. Utilizou-se o tempo para alcançar 50% da birrefringência máxima na escrita ($T_{50\%}^{\text{write}}$) e o tempo onde ocorre 50% da relaxação ($T_{50\%}^{\text{relax}}$) como comparação. Estes tempos não servem para distinguir o mecanismo rápido do lento, mas pode-se pressupor que este valor esteja relacionado diretamente com o tempo rápido tanto na escrita quanto na relaxação. Pode-se então relacionar estes tempos com ka da equação 1.1 com ($T_{50\%}^{\text{write}}$). Sabe-se que ka dependerá do rendimento quântico de isomerização, as velocidades de isomerização *trans-cis-trans* e a mobilidade dos grupos azo, que por sua vez é dependente do tamanho do grupo azo, o volume livre em torno dele e da intensidade da interação entre os grupos azo e a cadeia polimérica [12]. O filme DR19MDI-PU/CdSt apresenta o maior tempo dentre todos os filmes e isto possivelmente está relacionado a um menor volume livre devido à agregação das

moléculas de estearato de cádmio. O filme DR19IPDI-PU/CdSt possui um tempo relativamente semelhante aos copolímeros de DR13 com a mesma quantidade de corante.

O ($T_{50\%}^{\text{relax}}$) terá relação com o kc da equação 1.2, que é função da isomerização térmica *cis-trans* e da reorientação dos dipolos [12]. A velocidade de isomerização térmica *cis-trans* pode estar relacionada com a absorção dos corantes. Os filmes de copolímeros (HEMA-DR13/CdSt) com maior quantidade de corante apresentaram um maior tempo para relaxação, como descrito no item 3.4 desta dissertação [21]. Os poliuretanos apresentaram o menor tempo de relaxação, visto que absorvem menos luz no comprimento de onda de escrita e conseqüentemente aquecem menos. Por isso, se estabilizam com mais facilidade, desfavorecendo a isomerização térmica *cis-trans*, resultando em menores tempos de relaxação.

Os poliuretanos apresentaram as maiores porcentagens de birrefringência residual, mesmo em filmes obtidos por centrifugação. Entretanto, estes fatores podem estar associados à menor absorção dos corantes e menor absorção térmica e conseqüente conservação na birrefringência induzida final.

Entre os dois poliuretanos a maior rigidez do DR19MDI-PU pode ainda ter contribuído para a maior birrefringência remanescente encontrada, mas não se deve esquecer que efeitos de diferenças de massa molar e não homogeneidade da estrutura terminal das cadeias poliméricas possam exercer um papel importante. Estas variáveis são difíceis de analisar, todavia, devido à polidispersividade dos polímeros.

A T_g dos polímeros também pode influenciar as propriedades de birrefringência remanescente. Nos polímeros que estudamos, entretanto, uma comparação direta não é

possível, pois os poliuretanos têm estrutura bastante diferente dos outros polimetacrilatos. Ou seja, materiais com Tg próximas podem apresentar propriedades bastante diferentes, em vista das diferenças estruturais.

Bibliografia

1. BONARDI, C., “*Potencial de superfície de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett*”, São Paulo, Tese (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, USP, 1995.
2. KERN, W., Semiconductor International, 94-98, 1984.
3. 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, 32, 1493-1499, 1999.
4. OLIVEIRA Jr., O.N., RAPOSO, M., DHANABALAN, A., “Langmuir-Blodgett (LB) and self-assembled polymeric films, a ser publicado no *Handbook of Polymeric Materials*”.
5. RIUL, A., “*Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de polianilinas*”, São Carlos, Tese (Doutorado), Interunidades Engenharia e Ciência dos Materiais, USP, 1999.
6. VARNAVSKI, O., GOODSON, T., CHEM PHYS LETT, 320, 5, 688-696, 2000.
7. DHANABALAN, A. MENDONÇA, C.R., BALOGH, D.T; MISOGUTI, L., CONSTANTINO, C.J.L., GIACOMETTI, J.A.; ZILIO, S.C., OLIVEIRA Jr., O.N., Macromolecules, 32, 5277-5284, 1999.
8. SILVERTEIN, R.M., BASSLER, G.C, MORRIL, T.C., “Spectroscopy identification of organic compounds”, 5ª edição, John Wiley and Sons, Toronto, 1991.
9. CONSTANTINO, C.J.L., “*Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas*”, São

Carlos, Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, USP, 1999.

10.PETTY, M.C., *"Langmuir-Blodgett Films, An Introduction"*, capítulo 5, Cambridge Press, Cambridge, 1996.

11.MENG, X., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 34, 1461-1466, 1996.

12.XU, Z.S., DRNOYAN, V., NATANSOHN, A., ROCHON, P., Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry, 38, 2245-2253, 2000.

13.MENDONÇA, C.R., DOS SANTOS Jr., D.S., DHANABALAN, A., BALOGH, D.T., GIACOMETTI, J.A., ZILIO, S.C., OLIVEIRA Jr., O.N., submetido a Brazilian Journal of Physics.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As principais contribuições deste trabalho de mestrado estão no estudo sistemático de filmes de Langmuir e LB de poliuretanos com propriedades de armazenamento óptico, polímeros estes que foram sintetizados também como parte da pesquisa de mestrado. A partir da integração do trabalho realizado aqui em projetos conjuntos dos Grupos de Polímeros e de Óptica do IFSC, foi possível produzir artigos científicos dado o ineditismo das investigações [1,2]. Além disso, tal integração e os conhecimentos adquiridos no desenvolvimento do trabalho específico do mestrado permitiram realizar outros subprojetos – não relatados na dissertação – que também geraram artigos científicos [3,4,5,6,7,8,9]. As principais conclusões gerais dos resultados da dissertação são comentadas a seguir, após o que são listados os possíveis trabalhos de continuidade.

5.1-Conclusões

O corante DR19 foi sintetizado e caracterizado por FTIR, UV-Vis e HRMN, comprovando a estrutura desejada. Os polímeros DR19IPDI-PU e DR19MDI-PU foram sintetizados com a estrutura proposta, caracterizada por espectroscopias de FTIR e UV-Vis. As análises de termogravimetria mostraram que os polímeros podem ser utilizados até 200°C sem sofrer degradação. Os polímeros apresentaram massas moleculares e polidispersividades dentro da média dos azopolímeros sintetizados na literatura.

O estudo das monocamadas demonstrou a formação de filmes de Langmuir dos polímeros sintetizados. Através das medidas de pressão e potencial de superfície notou-se que os polímeros apresentam diferentes conformações na interface ar-água. O

polímero DR19MDI-PU possivelmente está em uma conformação mais enovelada do que o polímero DR19IPDI-PU. Nos filmes mistos as moléculas de ácido esteárico estão presentes na interface ar-água junto aos polímeros e estes apresentaram conformações inversas em relação aos filmes puros. Uma observação interessante foi a de que a interação entre o estearato de cádmio e as moléculas de DR19MDI-PU faz com que estas últimas fiquem menos enoveladas.

A deposição dos polímeros em sua forma pura não resultou em filmes visualmente uniformes (DR19IPDI-PU) ou não possuiu estabilidade para deposição (DR19MDI-PU). Utilizou-se a codeposição com estearato de cádmio em uma razão 50/50% em massa. O espectro de infravermelho para o filme de DR19IPDI-PU e estearato de cádmio sobre ZnSe mostrou a existência do CdSt e do polímero no filme. Através de estudos de ultravioleta visível notou-se que a quantidade depositada por camada para ambos os filmes foi a mesma, em filmes com diferentes camadas. A agregação nos filmes foi diferente, como evidenciado através de análises dos espectros de UV-Vis do polímero em solução nas mesmas condições do espalhamento na cuba de Langmuir e dos filmes mistos LB. Um deslocamento para o vermelho foi observado no caso do filme de DR19IPDI-PU/CdSt e para o azul no filme de DR19MDI-PU/CdSt. Os filmes apresentam domínios separados de CdSt e polímeros. Os efeitos de agregação foram consistentes com os resultados dos filmes de Langmuir, em que uma interação diferenciada foi observada para o DR19MDI-PU.

Ambos os polímeros possuem propriedades de anisotropia opticamente induzida, tanto na forma de filmes LB mistos com estearato de cádmio quanto em filmes obtidos

pela técnica de centrifugação. A birrefringência induzida aumenta com a potência do laser de escrita até um valor de saturação, o qual depende do polímero empregado. Para o DR19MDI-PU, em particular, a potência de saturação é consideravelmente maior, provavelmente causado pelo efeito de agregação.

A importância da agregação nos filmes foi evidenciada na mudança de comportamento da birrefringência induzida comparando os resultados dos filmes *casting* e LB mistos de ambos os polímeros. A birrefringência foi maior para o filme DR19MDI-PU/CdSt do que DR19IPDI-PU/CdSt e observou-se um comportamento inverso a este para os filmes destes polímeros puros pela técnica de centrifugação.

O filme LB DR19MDIPU/CdSt apresentou a maior birrefringência remanescente já observada para filmes LB.

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros

A comparação dos resultados dos filmes LB de poliuretanos misturados com estearato de cádmio, com filmes obtidos de outros polímeros e filmes fabricados por centrifugação, evidenciou a importância de vários fatores determinantes para as propriedades de armazenamento óptico: agregação dos cromóforos, número de camadas, organização dos filmes, temperatura de transição vítrea (T_g), e eficiência da absorção. Apesar de várias conclusões terem sido possíveis, a elucidação completa da influência desses fatores depende de vários estudos sistemáticos que poderiam ser realizados, como segue:

1. Utilização de diferentes proporções de CdSt para os mesmos polímeros para a análise das isotermas de pressão e potencial de superfície dos filmes de Langmuir

mistos, verificando a possibilidade de fabricação de filmes LB e analisando o comportamento da birrefringência induzida e da agregação nos mesmos.

2. Medida da birrefringência induzida empregando lasers de diferentes comprimentos de onda, para conferir efeitos causados pela eficiência de absorção.

3. Análise do efeito da potência do laser para os filmes fabricados por *spin-coating* para completar a comparação que já foi feita entre filmes LB de polímeros diferentes.

4. Realização de experiências de armazenamento óptico em diferentes temperaturas, com o intuito de verificar a sensibilidade de filmes de polímeros com diferentes temperaturas de transição vítrea.

5. Por último, seria interessante investigar a possibilidade de produção de grades de relevo a partir dos filmes LB produzidos aqui.

5.3-Produção científica durante o período de elaboração da dissertação

1.Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of disperse red-19 isophorone polyurethane and cadmium stearate.

Dhanabalan, A., Dos Santos, D.S. Jr., Mendonça C.R., Misoguti L., Balogh D.T., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., Oliveira Jr, O.N.

Langmuir 15, 4560- 4564 (1999).

2.Optical Storage In Mixed Langmuir-Blodgett(Lb) Films Of Disperse Red-19

Dos Santos, D. S., Jr., Mendonça C. R., Balogh D.T., Dhanabalan, A., Giacometti, J. A., Zilio, S.C., Oliveira Jr., O.N.

Aceito para publicação na revista Synthetic Metals.

3. Optically induced birefringence and surface relief gratings in composite Langmuir-Blodgett (LB) films of poly[4'-[[2-(methacryloyloxy)-ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and cadmium stearate.

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, 32, 1493-1499 (1999).

4. Optical Storage in aniline oligomers

Dos Santos Jr., D.S., Mendonça, C.R., Balogh, D.T., De Boni, L., Zilio, S.C., Oliveira Jr., O.N.
Polym. Preprints., 730-731(1999).

5- Chromophore aggregation hampers photoisomerization in Langmuir-Blodgett films of stearyl ester of Disperse Red-13 (DR13St)

Dos Santos Jr., D.S., Mendonça, C.R., Balogh, D.T., Dhanabalan, A., Cavalli, A., Misoguti, L., Giacometti, J.A., Zilio, S.C., Oliveira Jr., O.N.
Chemical Physics Letters, 317, 1,1-5 (2000).

6- Dichroism induced by photoisomerization of aniline tetramers in polymeric films

Mendonça, C. R, Dos Santos Jr., D. S., De Boni, L., Balogh, D.T., Oliveira Jr., O.N., Zilio, S.C.
Advanced Materials 12, 15, 1126 (2000).

7- Dynamic Nonlinear Optical Properties In Dr13-Chloroform Solution

Mendonça C.R., dos Santos Jr, D.S., De Boni, L., Oliveira Jr, O. N., Zilio, S. C.
Aceito para publicação na revista Synthetic Metals.

8- Langmuir Monolayers From Model Amphiphilic Azobenzenes

Dhanabalan A., dos Santos Jr, D.S., Balogh, D.T., Giacometti, J.A., Oliveira Jr., O.N.
Submetido a Thin Solid Films.

9- Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate

Mendonça, C.R.; Dos Santos Jr., D.S.; Balogh, D.T., Giacometti, J.A, Oliveira Jr., O. N.,
Zilio S. C.

submetido para publicação em Brazilian Journal of Physics.