Estudo de birrefrigência fotoinduzida em filmes automontados de azopolímeros e azocorantes

Ângelo César Perinotto

USP/IFSC/SBI

8-2-001689

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

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

São Carlos – 2005

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

IFSC - SBI
CLASS. T e 1689
CUTTER.....
TOMBO. 5200 1689

Perinotto, Ângelo Cesar

"Estudo de birrefrigência fotoinduzida em filmes automontados de azopolímeros e azocorantes"
Ângelo César Perinotto – São Carlos, 2005

Dissertação (Mestrado) – Área de Física Aplicada do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo
2005 - Páginas: 69

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.
1. Azopolímeros; 2. Azocorantes

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13560-970 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 3373 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ANGELO CESAR PERINOTTO**, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29/04/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior(Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Dr. Carlos José Leopoldo Constantino – UNESP

Dr. Lino Misoguti – IFSC/USP

Dedicatória

A Deus por sempre me conduzir.

A minha família, base da minha vida.

A minha namorada por todo amor.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (Chu) pela orientação e também pelo exemplo profissional, dedicado e apaixonado pelo trabalho. Ao Xuxa por me "apresentar" aos filmes automontados e azocompostos, e todo aprendizado que me propiciou.

Aos demais professores do Grupo de Polímeros pela amizade. Ao professor Cleber R. Mendonça e ao Grupo de Fotônica do IFSC e ao professor José Alberto Giacometti e ao DFQB-Unesp pelas medidas de armazenamento óptico, pelas dúvidas esclarecidas e pela amizade. Ao professor Maurício Baptista do IQ-USP e sua aluna Tatiana Tumolo pelas medidas de SPR. À Débora Balogh pelas dúvidas esclarecidas e pela amizade.

Aos funcionários do Grupo de Polímeros pela amizade e pelo ótimo ambiente de trabalho. Aos demais funcionários do IFSC, por estarem sempre dispostos a nos atender da melhor forma possível.

Aos amigos do Grupo de Polímeros e do Grupo de Fotônica. Ao Diogo, Rudy e Marcelo pela hospedagem em Prudente. Ao Daniel, companheiro república no 1° ano pela amizade e, principalmente, pelo "tempo perdido" em longas conversas. Ao Junior e ao Luli pela amizade e pelos últimos meses de convivência. Às meninas das "Chinelas" e amigos por alguns momentos descontração aqui em São Carlos.

À Vó Ana pelas "marmitinhas" e pela preocupação. A todos os parentes que sempre me apoiaram.

À Celia por todo amor e carinho, estando sempre ao meu lado me apoiando ou apenas me ouvindo.

Aos meus pais que sempre incentivaram seus filhos a estudar e nunca economizaram esforços para que nós o fizéssemos. E a vocês meus irmãos, Xande (onde quer que você esteja) e Sú pelo amor que têm por mim.

Agradeço a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço à CAPES (1° ano) e ao CNPq (2° ano) pelo apoio financeiro.

Publicações Originadas desta Dissertação

GIACOMETTI, José Alberto, PERINOTTO, Angelo C., MENDONÇA, Cleber R., OLIVEIRA, Osvaldo N., ZUCOLOTTO, V., PacifiChem 2005 – Symposia: Azobenzene Containing Materials as Smart Structures, a ser apresentado: dez/2005

PERINOTTO, Angelo Cesar; ZUCOLOTTO, Valtencir; MENDONÇA, Cleber Renato; OLIVEIRA JR, Osvaldo Novais de, Photoinduced Birefringence in nanostructured layer-by-layer films comprising the azopolymer PS-119, XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos. Anais XXVIII ENFMC, 2005. p. 465

PERINOTTO, Angelo Cesar; ZUCOLOTTO, Valtencir; MENDONÇA, Cleber Renato; OLIVEIRA JR, Osvaldo Novais de., The Influence of the Cationic Polyelectrolyte on the Photoinduced Birefringence of Azobenzene-Containing Layer-by-Layer Films, III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2004, Foz do Iguaçu. Livro de Resumos do III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2004. p. 181.

PERINOTTO, Angelo Cesar; CARDOSO, Marcos Roberto; ZUCOLOTTO, Valtencir; MENDONÇA, Cleber Renato; OLIVEIRA JR, Osvaldo Novais de, Influência do Volume Livre na Cinética de Fotoindução de Birrefringência em Filmes Automontados de Azocorantes,XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004, Poços de Caldas. Anais XXVII ENFMC, 2004. p. 131

Sumário

Dedicatória i
Agradecimentos ii
Publicações Originadas desta Dissertação iv
Sumário v
Lista de Figuras vii
Lista de Tabelas x
Resumo xi
Abstract xii
1. Introdução 1
2. Filmes Automontados e Birrefringência Fotoinduzida 3
2.1 Técnicas de Fabricação de Filmes Poliméricos 3
2.1.1 Filmes preparados por derramamento, ou "casting" 3
2.1.2 Filmes preparados por centrifugação 4
2.1.3 Filmes preparados pela técnica de Langmuir-Blodgett 4
2.1.4 Filmes preparados por automontagem 5
2.2 A Técnica de Automontagem 5
2.3 Azobenzenos 8
2.4 Birrefringência Fotoinduzida 10
3. Experimental 12
3.1 Materiais 12
3.2 Fabricação dos Filmes Automontados 14
3.3 Caracterização dos Filmes Automontados 15
3.3.1 Espectroscopia na região do UV-VIS 15
3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho 16
3.3.3 Medidas de Ressonância da Banda Plasmônica (Surface Plasmon Ressonace - SPR) 16
3.3.4 Medidas de Espessura - Perfilometria 16
3.4 Medidas de Birrefringência Fotoinduzida 17
4. Resultados e Discussão 19
4.1 Resultados para Sistemas Policátion/PS-119 19
4.1.1 Fabricação dos Filmes Automontados 19
4.1.2 Espessura dos Filmes Automontados 29
4.1.3 Resultados de Birrefringência Fotoinduzida 31
Dependência da Birrefringência 31
Tempo de escrita 37
Birrefringência Residual 41
4.1.4 Conclusões para filmes com PS-119 44
4.2 Resultados dos Sistemas Policátion/BY 45
4.2.1 Fabricação dos Filmes Automontados 45
4.2.2 Espessuras dos Filmes Automontados 52
4.2.3 Resultados de Birrefringência Fotoinduzida 54
Dependência Birrefringência 54
Tempo de Escrita 57
Birrefringência Residual 60
4.2.4 Conclusões sobre filmes de BY 61
5. Conclusões 63
6. Sugestões para Trabalhos Futuros 65

7. Referências 66
Apêndice A I
Apêndice B III

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação estrutural de filmes LB e automontados depositados sobre substratos sólidos, como indicado. 5

Figura 2.2 – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem. 7

Figura 2.3 – Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma Z, sendo a forma *trans* chamada de forma E. 8

Figura 2.4 – Ilustração do processo de escrita e apagamento (foto-reorientação molecular) de cromóforos de azobenzeno. 11

Figura 3.1 – Estrutura química dos compostos utilizados na fabricação dos filmes automontados. 13

Figura 3.2 – Aparato experimental para medidas de birrefringência fotoinduzida. 18

Figura 4.1 – Espectro de absorção UV-VIS das soluções de PS-119 para os três valores de pH nos quais foram fabricados os filmes. 19

Figura 4.2 – Espectros de absorção UV-VIS para o sistema PAMAM/PS-119 fabricado a partir de soluções com pH 6. 20

Figura 4.3 – Curva de absorção no pico em função do número de bicamadas depositadas para os sistemas: (A) PAMAM/PS-119, (B) PAH/PS-119, (C) PDAC(HMW)/PS-119, (D) PDAC(MMW)/PS-119, (E) PDAC(LMW)/PS-119 e (F) PEI/PS-119 nos três pHs estudados. 21

Figura 4.4 – Dependência da absorbância na 10ª bicamada do pH da solução de partida e do policátion utilizado no sistema policátion/PS-119. (A) PAMAM, (B) PEI, (C) PDAC(LMW), (D) PAH, (E) PDAC(MMW), (F) PDAC(HMW). 22

Figura 4.5 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 4. 23

Figura 4.6 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 8. 24

Figura 4.7 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PDAC(MMW) e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 4. 25

Figura 4.8 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PDAC e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 8. 26

Figura 4.9 - Variação do índice de refração em função do número de bicamadas para os sistemas: (A) PAH/PS-119 e (B) PEI/PS-119 com soluções em pH 8. 28

Figura 4.10 – Curvas de birrefringência fotoinduzida com 4 valores de intensidade de escrita, em mW/cm^2, para o sistema PDAC(LMW)/PS-119 fabricado a partir de soluções em pH 4. 32

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Figura 4.11 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do laser de escrita para filmes de PS-119 fabricados a partir de soluções em pH 4 com (A) PEI, (B) PDAC(LMW), (C) PDAC(HMW), (D) PAH, (E) PDAC(MMW), (F) PAMAM. 33

Figura 4.12 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de PS-119 fabricados a partir de soluções em pH 6 com (A) PDAC(MMW), (B) PAMAM, (C) PAH, (D) PDAC(HMW), (E) PDAC(LMW), (F) PEI. 34

Figura 4.13 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes de PS-119 fabricados a partir de soluções em pH 8 com (A) PDAC(MMW), (B) PDAC(HMW), (C) PDAC(LMW), (D) PEI, (E) PAMAM, (F) PAH. 35

Figura 4.14 – Dependência da birrefringência máxima em função do pH das soluções a partir das quais foram fabricados os filmes de PS-119 com (A) PDAC(MMW), (B) PDAC(HMW), (C) PDAC(LMW), (D) PEI, (E) PAMAM, (F) PAH, para potência de escrita 166 mW/cm^2. 36

Figura 4.15 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do laser de escrita para filmes de PS-119 com (A) PAMAM, (B) PEI, (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(LMW), (E) PDAC(MMW), (F) PDAC(HMW) nos três pHs estudados. 38

Figura 4.16 – Dependência do tempo característico em função pH da solução de partida para intensidade do laser de escrita 166 mW/cm^2 para filmes a base de PS-119 com (A) PEI, (B) PAMAM, (C) PDAC(LMW), (D) PAH, (E) PDAC(HMW), (F) PDAC(MMW). 40

Figura 4.17 – Sinais de birrefringência para o sistema PAH/PS-119 fabricado a partir de soluções em pH 4. Chamam a atenção as curvas de 300 e 470 mW/cm^2 nas quais o sinal transmitido aumenta quando o feixe de escrita é interrompido. 43

Figura 4.18 – Espectro de absorção UV-VIS das soluções de BY para os três valores de pH nos quais foram fabricados os filmes. 45

Figura 4.19 – Espectros de absorção UV-VIS para o sistema PAH/BY para os 3 pHs estudados 47

Figura 4.20 – Curva de absorção UV-VIS em função do número de bicamadas depositadas para os sistemas: (A) PAH/BY, (B) PDAC(HMW)/BY, (C) PDAC(MMW)/BY, (D) PDAC(LMW)/BY e (E) PEI/BY para os respectivos pHs. 48

Figura 4.21 – Dependência da absorbância na 10ª bicamada do pH da solução de partida e do policátion utilizado no sistema policátion/BY. (A) PEI, (B) PDAC(LMW), (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(MMW) e (E) PAH. 49

Figura 4.22 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e BY e para o automontado PEI/BY com 20 bicamadas fabricados a partir de soluções com pH 4. 50

Figura 4.23 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e BY e para o automontado PEI/BY com 20 bicamadas fabricados a partir de soluções com pH 6. 51

Figura 4.24 – Variação do índice de refração em função do número de bicamadas para o sistema PAH/BY com soluções em pH 8. 52

Figura 4.25 – Curvas de birrefringência fotoinduzida com 4 valores de intensidade de escrita, em mW/cm^2, para os sistema PDAC(HMW)/BY fabricado a partir de soluções em pH 6. 54

Figura 4.26 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 4 com (A) PDAC(HMW), (B) PAH, (C) PDAC(MMW), (D) PEI e (E) PDAC(LMW). 55

Figura 4.27 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 6 com (A) PEI, (B) PAH, (C) PDAC(MMW), (D) PDAC(LMW) e (E) PDAC(HMW). 56

Figura 4.28 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 8 com (A) PDAC(MMW), (B) PDAC(HMW), (C) PAH e (D) PDAC(LMW). 56

Figura 4.29 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 4 com (A) PAH, (B) PEI, (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(LMW) e (E) PDAC(MMW). 57

Figura 4.30 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base BY fabricados a partir de soluções em pH 6 com (A) PEI, (B) PAH, (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(MMW) e (E) PDAC(LMW). 57

Figura 4.31 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 8 com (A) PAH, (B) PDAC(MMW), (C) PDAC(LMW) e (D) PDAC(HMW). 58

Figura 4.32 – Dependência do tempo de escrita característico em função do pH das soluções de partida para intensidade de escrita 158 mW/cm^2. (A) PAH, (B) PEI, (C) PDAC(MMW), (D) PDAC(LMW) e (E) PDAC(HMW). 60

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Massas molares dos materiais utilizados na construção dos filmes 13

Tabela 3.2 – Tempos de imersão dos substratos utilizados para cada sistema.....15

Tabela 4.1 – Valores de espessura dos filmes automontados de policátion/PS-119 e espessura por bicamada 30

Tabela 4.2 – Birrefringência máxima para os sistemas policátion/PS-119 fabricados a partir de soluções com pHs 4, 6 e 8 e obtido para as várias intensidades de escrita.....37

Tabela 4.3 – Birrefringência residual para os sistemas policátion/PS-119 fabricados a partir de soluções com pHs 4, 6 e 8 e obtido para as várias intensidades de escrita.....42

Tabela 4.4 – Valores máximos e mínimos de tempo característico, birrefringência máxima e residual e sistemas onde ocorreram. 44

Tabela 4.5 – Valores de espessura dos filmes automontados de policátion/BY e espessura por bicamada.....53

Tabela 4.6 – Birrefringência residual para os sistemas policátion/BY fabricados a partir de soluções com pHs 4, 6 e 8 e obtido para as várias intensidades de escrita.....61

Tabela 4.7 – Valores máximos e mínimos de tempo característico, birrefringência máxima e residual e sistemas onde ocorreram. 62

Resumo

Neste trabalho foi estudada a influência da arquitetura molecular e das condições de fabricação de filmes sobre a birrefringência fotoinduzida em filmes automontados de um azopolímero comercial PS-119 ou do corante *Brilliant Yellow* (BY) como espécies fotorreativas. Os filmes automontados foram fabricados a partir de seis policátions, a saber, poli(alilamina hidroclorada) (PAH), poli(cloreto de dodecildimetilamônio) (PDAC) (com 3 massas molares diferentes), poli(etileno imina) (PEI) e dendrímero poli(amidoamina) geração 4 (PAMAM-G4). No processo de fabricação o substrato era imerso alternadamente em solução aquosa de policátions e poliânions nos pHs 4, 6 e 8. O crescimento dos filmes foi monitorado por espectroscopia UV-VIS. após cada etapa de adsorção. Um aumento linear do pico em 480 nm, atribuído à transição π-π^*, indicou que a mesma quantidade de material era adsorvida em cada passo de deposição. A birrefringência foi opticamente induzida usando-se um laser de 532 nm Nd-YAG. Dentre as propriedades dos filmes automontados, a que mais variou de um sistema para outro foi o tempo de escrita característico, definido como o tempo necessário para atingir 50% da birrefringência máxima. Este tempo dependia do polieletrólito e do pH da solução de partida. Os filmes PEI/PS-119 em pH 8 e PDAC(HMW)/PS-119, em pH 4, PAH/BY em pH 8, e PDAC(HMW)/BY em pH 4, forneceram os seguintes tempos característicos: 34 min, 0,5 min, 10 min e 3 s, respectivamente. Estas grandes variações nos tempos de escrita estão relacionadas às diferenças nas estruturas dos policátions, que determinam a intensidade das interações entre os polieletrólitos. Os baixos tempos para PDAC, por exemplo, são atribuídos às menores interações com o poliânion, já que a carga do PDAC, um sal quaternário, sofre efeito de blindagem por grupos CH_3. Mencione-se que o tempo de escrita para os filmes automontados de PDAC/BY é o menor já relatado para filmes automontados, sendo da mesma ordem de grandeza dos filmes obtidos por *spin-coating* ou técnica de Langmuir-Blodgett (LB). A birrefringência residual, após o desligamento do laser de escrita, foi superior a 78% em todos os sistemas estudados, demonstrando a utilidade de filmes automontados para dispositivos de memória óptica permanente.

Abstract

This work was aimed at investigating the influence of the molecular architecture and film fabrication on the photoinduced birefringence of layer-by-layer (LbL) films containing the azopolymer PS 119® or the azodye Brylliant Yellow (BY) as photoreactive materials. The LbL films were produced with six polications, viz.: poly(allylamine hydrochloride) (PAH), poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) (with three different molecular weights), poly(ethyleneimine) (PEI) and generation 4 dendrimer poly(amidoamine) (PAMAM-G4). They were prepared via the alternate immersion of a substrate into the polycationic and polyanionic aqueous solutions, at concentrations of 0.5 mg/mL at three pHs: 4, 6 and 8. The assembly of multilayers was monitored after each adsorption step by UV-VIS spectroscopy. A linear increase was observed in the peak at 480 nm, assigned to the π-π^* transition of the azobenzene moiety, indicating that the same amount of material was deposited at each deposition step. Birefringence was optically induced in films using a 532 nm NdYAG laser. Among the LbL properties, the characteristic writing time - corresponding to the time to achieve 50% of maximum birefringence – was the quantity that most varied with the materials and experimental conditions employed. The writing time was estimated as 34 min. for PEI/PS-119 with solution at pH 8 films, 0.5 min. for PDAC(HMW)/PS-119, pH 4 films, ca. 10 min. for PAH/BY, pH 8 films and 3 s for PDAC(HMW)/BY, pH 4 films. These differences in writing times are probably related to the structural differences of the polycations, which determine the degree of interactions between polycation and polyanion. Indeed, interactions between polyanion and PDAC are expected to occur to a lesser extent (in comparison to the other films) due to the hindering promoted by the dimethyl group in the quaternary ammonium salt, minimizing the interaction with sulfonated groups from PS-119 or BY. With less interaction the azobenzene groups are more mobile, thus causing the writing time to be shorter for PDAC/polyanion films. It should be stressed that the writing time for PDAC/BY is the shortest ever reported for LbL films, being of the same order of magnitude of writing times in cast and Langmuir-Blodgett (LB) films. The residual birefringence, after the writing laser was switched off, was at least 78% for all systems, indicating that these LbL films are suitable for long-term optical memories.

1. Introdução

A capacidade de compreender e controlar as propriedades dos materiais no nível molecular tem sido desejada por um grande número de pesquisadores. Focalizando na escala nanométrica, geralmente definida de 1 a 100 nm, a nanociência e a nanotecnologia procuram utilizar-se de interações específicas dos materiais que só são observadas nesta escala para compreender e usufruir tais propriedades. Uma das formas de estudar materiais nesta escala é em filmes finos nanoestruturados, montados em camadas com espessuras nanométricas. Nos últimos anos diversos grupos de pesquisa têm se dedicado ao estudo desses filmes, incluindo o Grupo de Polímeros Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos, USP. Entre as técnicas utilizadas para construção e estudo das propriedades dos filmes nanoestruturados de materiais orgânicos estão a técnica de automontagem ou *Electrostatic Layer-by-Layer (ELbL)* e a técnica de Langmuir-Blodgett (LB). Ambas permitem grande controle de parâmetros como espessura e ordenamento molecular. A técnica de automontagem é particularmente interessante devido à simplicidade experimental, se comparada à LB, e também por permitir que sejam depositados em um único filme diferentes materiais.

A técnica de automontagem tem sido explorada para uma ampla variedade de sistemas, incluindo os que contêm azopolímeros e azocorantes. Estes materiais com grupos azobenzênicos têm sido estudados devido à sua possível aplicação em dispositivos de óptica não linear [1,2], chaveamento óptico [3], armazenamento óptico

[4,5], grades de relevo [6,7], hologramas [8] e moduladores ópticos [9]. O que possibilita essas aplicações é a propriedade de fotoisomerização reversível *trans-cis-trans* dos cromóforos de azobenzeno. Por exemplo, a birrefringência fotoinduzida ou armazenamento óptico, como também é conhecida, é obtida orientando-se os cromóforos em uma dada direção preferencial utilizando-se luz de comprimento de onda adequado e linearmente polarizada. É sabido que o processo de armazenamento óptico é altamente dependente das condições de preparação dos filmes automontados [10]. Esta dependência é acentuada em relação ao tipo de policátion utilizado e ao pH das soluções iniciais a partir das quais são feitos os filmes. Mudanças nesses parâmetros podem gerar alterações conformacionais significativas na estrutura de camada dos filmes automontados. Estas diferenças morfológicas, por sua vez, influenciam tanto a mobilidade quanto a habilidade de os cromóforos isomerizarem na presença de luz, afetando a cinética do processo de armazenamento.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência dos tipos de polieletrólitos formadores dos filmes automontados e do pH das soluções de partida na birrefringência fotoinduzida em filmes de azopolímeros e azocorantes.

Esta dissertação está dividida de seguinte forma: no segundo capítulo são apresentadas as principais técnicas de fabricação de filmes poliméricos, onde ênfase é dada à técnica de automontagem. É apresentada ainda uma revisão da literatura acerca dos materiais com azobenzeno e um breve resumo sobre birrefringência fotoinduzida. No capítulo 3 é descrita a parte experimental. No capítulo 4 mostramos os resultados e discussões. As conclusões são apresentadas no capítulo 5 e as sugestões para trabalhos posteriores estão no capítulo 6. As referências bibliográficas são mostradas no capítulo 7.

2. *Filmes Automontados e Birrefringência Fotoinduzida*

As propriedades de armazenamento óptico podem ser controladas em filmes ultrafinos de azobenzenos fabricados pela técnica de automontagem através do controle de parâmetros experimentais. Sendo possível controlar a quantidade e o tipo de interações entre as camadas formadoras do filme automontado [10], a mobilidade dos cromóforos de azobenzeno para que ocorra a indução de birrefringência também pode ser controlada neste tipo de filme.

Neste capítulo mostramos as principais técnicas de fabricação de filmes de materiais poliméricos, dando ênfase à técnica de automontagem. São apresentados os materiais azobenzênicos e o processo de birrefringência fotoinduzida nestes materiais.

2.1 Técnicas de Fabricação de Filmes Poliméricos

2.1.1 Filmes preparados por derramamento, ou "casting"

Conhecida por derramamento ou *casting*, esta técnica consiste em derramar a solução com o polímero dissolvido sobre um substrato sólido. O filme é obtido com a evaporação do solvente, que pode ser acelerada por aumento de temperatura ou utilizando-se vácuo. Esse procedimento não oferece bom controle da espessura dos filmes, que geralmente não é uniforme sobre todo o substrato. A espessura pode ser controlada, contudo, variando-se a concentração da solução ou a quantidade de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

solução sobre o substrato. Esta técnica é aplicada para obter filmes da ordem de vários micrometros de espessura.

2.1.2 Filmes preparados por centrifugação

Filmes preparados por centrifugação ou *spin-coating* são obtidos a partir do derramamento da solução polimérica sobre o substrato em rotação. Devido à rotação, a solução tende a se espalhar mais uniformemente sobre o substrato e o solvente evapora rapidamente. Esta técnica permite maior controle da espessura dos filmes, em comparação com a de derramamento, variando-se parâmetros como a concentração de polímero na solução e velocidade de rotação do substrato. É aplicada quando se desejam filmes mais finos, da ordem de centenas de nanômetros.

2.1.3 Filmes preparados pela técnica de Langmuir-Blodgett

Desenvolvida por Irving Langmuir em 1917 e aperfeiçoada por sua assistente Katharine Blodgett, esta técnica permite construir filmes com camadas muito finas, podendo chegar à escala de ângströns. Além da alta precisão na espessura, a uniformidade da superfície e o elevado ordenamento estrutural também são características deste tipo de filme. Os filmes LB são construídos camada a camada num equipamento conhecido como cuba de Langmuir. O composto é dissolvido num solvente orgânico volátil e esta solução colocada sobre a água. Na interface água-ar forma-se uma camada monomolecular do material que é mantida sob pressão constante através de barreiras móveis da cuba, durante o processo de deposição do filme. Através de imersões e emersões sucessivas, as camadas do material são depositadas sobre o substrato. Para que se possa construir um filme LB, as moléculas devem possuir caráter anfipático, ou seja, devem possuir uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica [11]. Uma ilustração de um filme LB é mostrada na figura 2.1.

2.1.4 Filmes preparados por automontagem

Imergindo-se alternadamente um substrato em soluções policatiônicas e aniônicas é possível adsorver em camadas ultrafinas um filme ao substrato (Figura 2.1). Esta técnica permite o ajuste de espessura e ordenamento molecular dos filmes. Uma descrição mais detalhada desta técnica é apresentada a seguir.

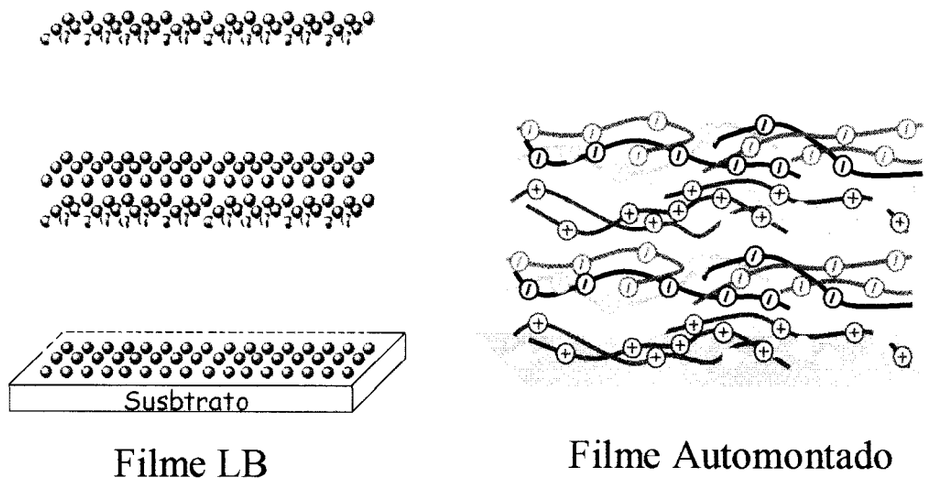


Figura 2.1 – Representação estrutural de filmes LB e automontados depositados sobre substratos sólidos, como indicado.

2.2 A Técnica de Automontagem

A técnica de automontagem ou *Electrostatic layer-by-layer* (ELbL) tem como principal vantagem a simplicidade dos aparatos experimentais utilizados na fabricação dos filmes. A princípio, a técnica pode ser utilizada para o recobrimento de superfícies de qualquer forma ou tamanho. A primeira técnica de automontagem foi descrita por Sagiv e colaboradores no início da década de 1980 [12,13], e aplicada à construção de sistemas denominados multicamadas, baseada em interações químicas (geralmente ligações covalentes) entre as camadas depositadas. Este processo, embora ainda utilizado, apresenta desvantagens, tais como a necessidade de síntese de moléculas com funcionalidades específicas para a construção das camadas, o que

é forte limitante do método. Para superar essas limitações, Decher e colaboradores [14-16] propuseram um novo método de obtenção de filmes finos por automontagem. Ao invés da adsorção química entre as camadas, a técnica descrita por Decher baseia-se em interações físicas (eletrostáticas) de camadas com cargas de sentido contrário. Desta forma, pode-se adsorver alternadamente polieletrólitos aniônicos e catiônicos sobre substratos sólidos. Ao contrário da técnica utilizada por Sagiv, nenhuma ligação covalente precisa ser formada na construção das bicamadas. Um substrato sólido carregado negativamente é imerso na solução catiônica, de maneira que uma camada do policátion adsorva na superfície do substrato. Em seguida, o substrato é imerso na solução aniônica, promovendo a adsorção do poliânion na camada previamente adsorvida de policátion. Obtém-se assim uma bicamada, sendo que a repetição do processo permite a fabricação de filmes finos compostos por quantas camadas forem desejadas. A Figura 2.2 ilustra o processo de adsorção das bicamadas em filmes automontados.

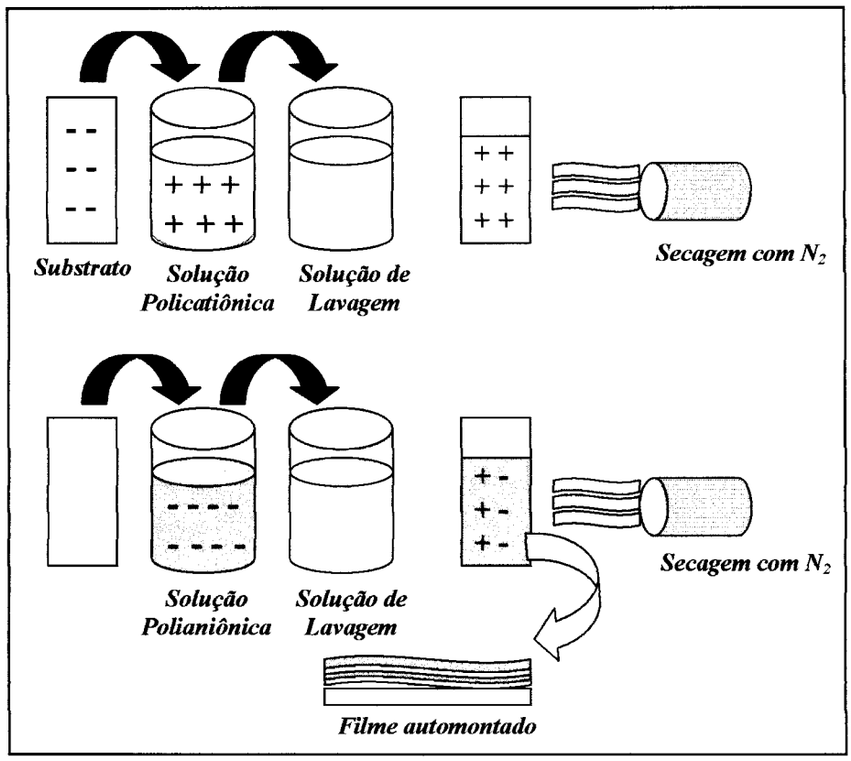


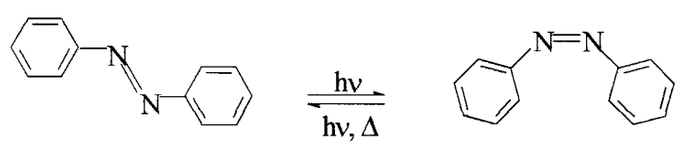
Figura 2.2 – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem.

A utilização de automontagem na fabricação de filmes finos de polímeros condutores iniciou-se na metade da década passada, quando Rubner e colaboradores [17-20] produziram filmes automontados com poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), para aplicações em diodos orgânicos emissores de luz. Outro avanço foram os trabalhos desenvolvidos por Cheung [21], na preparação de filmes automontados de polímeros condutores não carregados. Nesta nova abordagem, não há necessidade de empregar polímeros contendo grupos ionizáveis (policátions ou poliânions). As cargas positivas do polímero condutor não são criadas pela ionização de grupos laterais fixos, como no caso de polieletrólitos, mas simplesmente pela deslocalização parcial dos defeitos ao longo da cadeia polimérica, resultante do processo de dopagem.

Pode-se estimar o grande potencial de aplicação da técnica de automontagem pela variedade dos tipos de materiais empregados. Além dos materiais já mencionados, podem ser usados polímeros com corantes [22,23], materiais biológicos [24,25] e materiais cerâmicos[26,27].

2.3 Azobenzenos

O termo azobenzeno é usado para descrever uma ampla variedade de materiais que possuem, em comum, um cromóforo de azobenzeno na molécula. Uma das características do grupo azobenzeno e seus derivados é a de possuir duas conformações moleculares com energias distintas, as formas *cis* e *trans*, ilustradas na Figura 2.3. A forma *trans* é termodinamicamente mais estável, sendo portanto a de maior ocorrência à temperatura e luz ambiente. Contudo, se radiação de comprimento de onda apropriado é aplicada, o equilíbrio é alterado, e um número maior de isômeros *cis* é observado. Esses isômeros *cis* são estáveis a baixas temperaturas e no escuro, mas tendem a reverter lentamente à forma *trans* segundo uma cinética de primeira ordem. Este processo, denominado fotoisomerização dos cromóforos de azobenzeno, é a chave para o grande número de aplicações desses materiais.



Trans (*E*) Cis (*Z*)

Figura 2.3 – Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma Z, sendo a forma *trans* chamada de forma E.

Segundo Rau [28], os azocompostos, ou compostos contendo um grupo azobenzeno, podem ser divididos em três classes de acordo com o ordenamento energético das transições n-π* e π-π*, características desses materiais: i) compostos do tipo azobenzeno, ii) compostos do tipo aminoazobenzeno e iii) compostos do tipo dos pseudo-estilbenos. Os azobenzenos são caracterizados por uma banda de absorção correspondente à transição n-π*, de baixa intensidade, na região do visível, e uma banda de absorção π-π* de maior intensidade na região do UV. Os compostos do tipo aminoazobenzenos podem ser obtidos pela substituição *orto* ou *para* do grupo azobenzeno com um grupo amina. Esta substituição faz com que a banda de transição π-π* seja deslocada para a região do visível. Assim, estes compostos são caracterizados pela grande proximidade (e até mesmo sobreposição) das bandas das transições n-π* e π-π*, na região do violeta. Este efeito é devido a um aumento de energia do orbital π, juntamente com um decréscimo de energia do orbital π*. Se esta substituição ocorrer utilizando-se um grupo doador/receptor de elétrons, do tipo *push-pull*, obtém-se um composto denominado pseudo-estilbeno. Estes compostos são caracterizados por um aumento do caráter de transferência de carga da transição π-π*, deslocando a banda de absorção correspondente para a região do vermelho, "encobrindo" a banda de transição n-π*.

Um fato interessante no processo de isomerização dos azobenzenos é que a forma *cis* ocupa um volume maior que a forma *trans*, tornando-se necessário um "volume livre" ao redor dos cromóforos para que a isomerização ocorra em amostras no estado sólido. Uma das formas de se contornar este problema é a síntese química de polímeros com cromóforos ligados à cadeia principal, ou como grupos laterais [29]. Esta classe de polímeros possui um vasto campo de aplicações em dispositivos

ópticos e eletroópticos, como já mencionado no Capítulo 1. A quase totalidade dos estudos realizados em polímeros contendo azobenzenos é feita com materiais na forma de filmes finos, empregando as técnicas já mencionadas neste capítulo.

2.4 Birrefringência Fotoinduzida

A birrefringência oticamente induzida pode ser explorada em polímeros contendo cromóforos de azobenzeno, representando assim uma instância de armazenamento óptico. A técnica experimental consiste em incidir luz linearmente polarizada na amostra, induzindo orientação dos cromóforos do polímero. Quando luz de comprimento de onda adequado é aplicada sobre a amostra, os cromóforos que possuem componente do momento de dipolo paralela à polarização da luz absorvem e sofrem uma série de conversões *trans-cis-trans*, as quais são acompanhadas por reorientação molecular. Ao final, tem-se uma população líquida de moléculas orientadas na direção perpendicular à polarização da luz, pois nesta conformação a interação das moléculas com a luz incidente é mínima. Isso resulta em birrefringência da amostra, que é o processo de escrita. Quando a fonte de luz é desligada, ocorre relaxação molecular. Entretanto, um número considerável de moléculas mantém sua orientação, obtendo-se assim um padrão de birrefringência estável, ou seja, tem-se armazenamento de informação. A Figura 2.4 ilustra esquematicamente o processo de fotoindução da birrefringência. Esta birrefringência é detectada pela mudança na transmitância de um feixe de luz fraco (feixe de leitura), que passa através de polarizadores cruzados. O padrão de birrefringência induzido na amostra pode ser completamente apagado por aquecimento ou pela incidência de luz circularmente polarizada (apagamento).

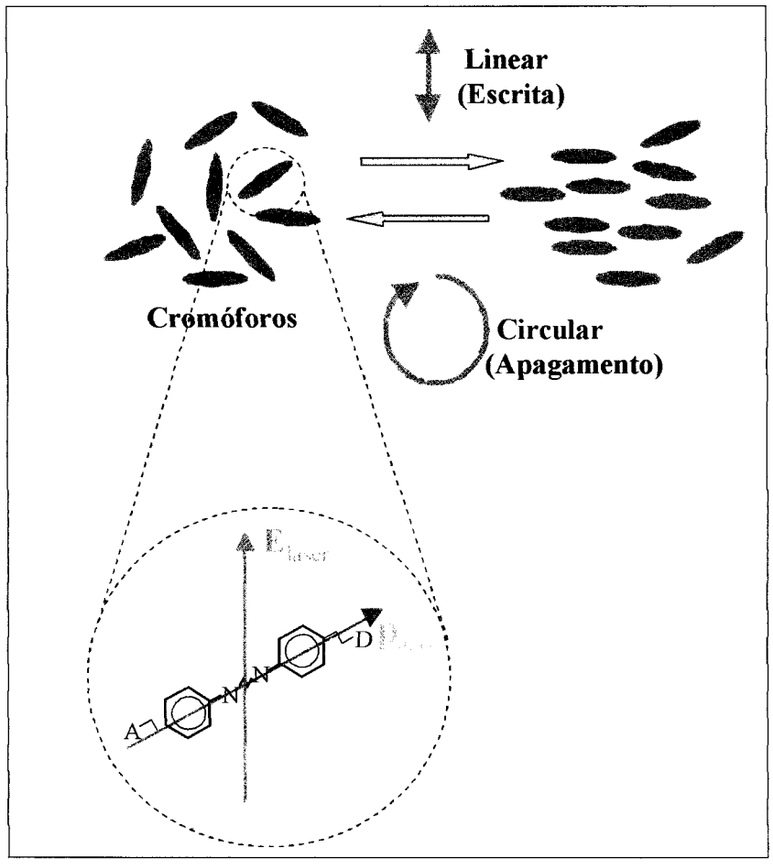


Figura 2.4 – Ilustração do processo de escrita e apagamento (foto-reorientação molecular) de cromóforos de azobenzeno.

3. *Experimental*

3.1 Materiais

Todos os filmes finos estudados foram fabricados a partir de polieletrólitos, azopolímero e corantes azobenzênicos, pela técnica de automontagem. Foram usados como policátions os seguintes materiais: poli(alilamina hidroclorada) (PAH), poli(cloreto de dodecildimetilamônio) (PDAC) com 3 diferentes massas molares, poli(etileno imina) (PEI) e dendrímero poliamidoamina (PAMAM-G4). Como espécies aniônicas foram utilizados o azocorante Amarelo Brilhante (*Brilliant Yellow*, ou BY) e o azopolímero PS-119. A tabela 3.1 mostra as massas molares dos polímeros. Todos estes materiais, cujas estruturas químicas estão na Figura 3.1, foram obtidos comercialmente e utilizados como recebidos. Após várias tentativas, verificou-se não ser possível fabricar filmes de PAMAM/BY (em qualquer pH), e PEI/BY em pH 8.

Tabela 3.1 – Massas molares dos materiais utilizados na construção dos filmes

Material	Massa Molar (g/mol)
PAH	65.000
PAMAM	14.215
PEI	25.000
PDAC - alta massa molar (HMW)	400.000 -500.000
PDAC - média massa molar (MMW)	200.000 -350.000
PDAC – baixa massa molar (LMW)	100.000 – 200.000
BY	624,56
PS-119	*

*Não fornecido pelo fabricante

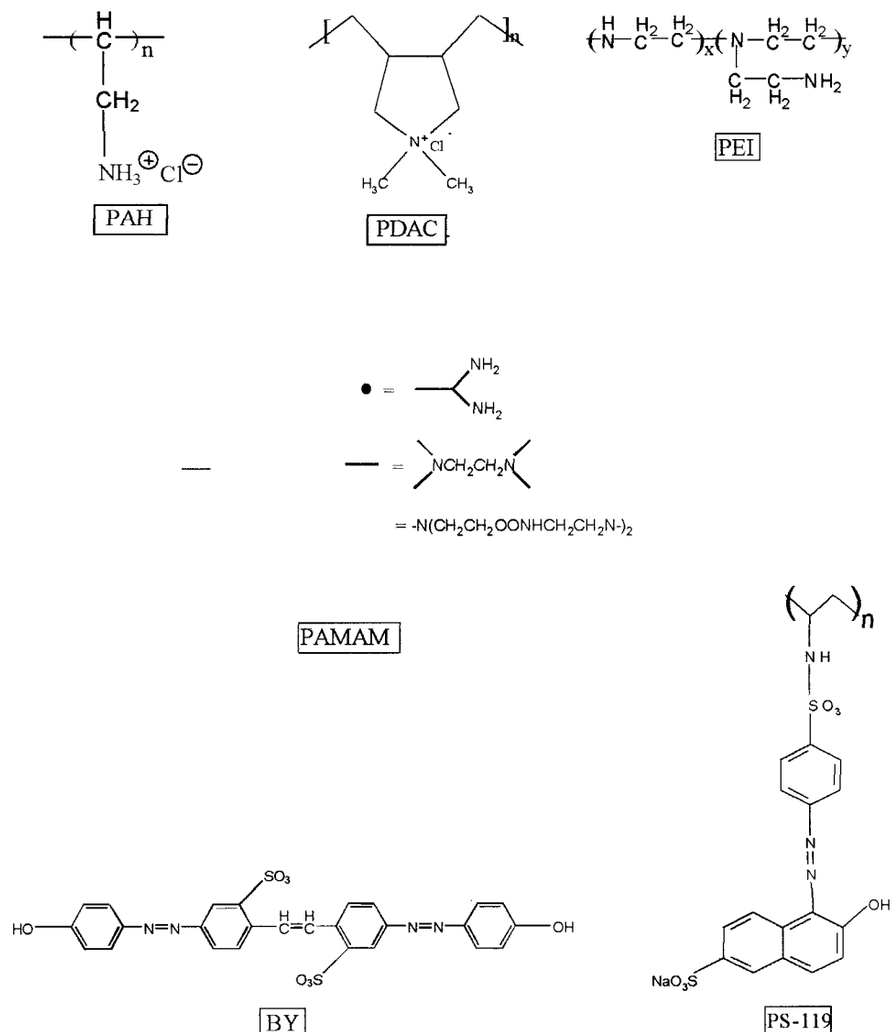


Figura 3.1 – Estrutura química dos compostos utilizados na fabricação dos filmes automontados.

3.2 Fabricação dos Filmes Automontados

Os filmes automontados foram fabricados sobre lâminas de vidro e silício. Os substratos de vidro foram previamente limpos e hidrofilizados utilizando-se o tratamento RCA [30], que consiste de um banho em meio básico a 80 °C por 10 min, seguido de banho em meio ácido nas mesmas condições. As lâminas de silício foram limpas em álcool isopropílico fervente por 10 min. Para os experimentos de *Surface Plasmon Ressonance* (SPR), que serão descritos adiante, a lâmina de ouro do sensor foi limpa usando-se ácido crômico (2% em etanol) seguido de lavagem com água corrente ultrapura. O processo de deposição foi realizado manualmente ou utilizando-se um sistema automatizado, *Dipping machine*, marca HMS Slide Stainer. Deve-se salientar que os filmes depositados manualmente eram de melhor qualidade, sendo verificado visualmente que eram depositados de forma mais homogênea sobre a superfície do substrato. A deposição das camadas foi feita imergindo-se o substrato nas soluções de policátion e poliânion respectivamente, seguida por secagem em fluxo de nitrogênio.

Todas as soluções empregadas na fabricação dos filmes foram preparadas com concentração de 0,5 mg/mL, em pHs 4, 6 e 8, usando os respectivos tampões. A tabela 3.2 mostra o tempo de imersão para os sistemas montados. Os tampões utilizados foram: para pH 4, ácido acético/acetato de sódio a 1 mM [31]; pH 6, solução tampão de Mcllavaine (fosfato dissódico/ácido cítrico) a 1 mM [31]; pH 8, Bis-Tris/ácido clorídrico [32].

Tabela 3.2 – Tempos de imersão dos substratos utilizados para cada sistema.

	Tempo de Imersão (min)			
Sistema	**Policátion**	**Lavagem**	**Poliânion**	**Lavagem**
Policátion/PS-119	4	1	4	1
Policátion/BY	0,5	0,5	4	1

3.3 Caracterização dos Filmes Automontados

De acordo com as condições experimentais descritas acima, foram preparados filmes contendo desde 4 até 62 bicamadas. Para possibilitar a comparação dos tempos de birrefringência de sistemas diferentes, foi assegurado que cada filme contivesse a mesma quantidade de material azobenzênico. Para isso, os filmes foram monitorados por espectroscopia no UV-VIS., de forma que todos apresentassem o mesmo valor de absorbância. É sabido que a espessura dos filmes, ou seja, a quantidade de material adsorvida a cada bicamada é dependente das condições de fabricação [33]. Por isso, para filmes de diferentes combinações de materiais e variações de pH houve variação no número de bicamadas e valores de espessura, mas todos os filmes estudados foram fabricados de modo que tivessem a mesma absorbância.

3.3.1 Espectroscopia na região do UV-VIS.

Foram realizadas medidas de espectroscopia no UV-VIS. na caracterização das soluções do azocorante e do azopolímero e no monitoramento do crescimento dos filmes durante o processo de deposição das bicamadas, efetuando-se uma medida a cada duas bicamadas depositadas. Foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi U-2001 nas medidas de absorbância.

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Foram realizadas análises por espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) em um equipamento Thermo-Nicolet Nexus 470, com resolução de 4 cm^{-1}.

3.3.3 Medidas de Ressonância da Banda Plasmônica (Surface Plasmon Ressonace - SPR)

Medidas de SPR foram realizadas com um SPR-EVM-Spreeta Evaluation Module, Texas Instruments, no laboratório do Prof. Maurício S. Baptista, do Instituto de Química da USP, em São Paulo. Nestas medidas um feixe de luz incide sobre uma das faces de uma fina lâmina de ouro, sendo o filme depositado na outra face. O filme altera as condições de reflexão do feixe na face oposta fazendo com que ele altere o ponto no qual incidia numa unidade de detecção. Através de medidas de *SPR* é possível obter dados sobre índice de refração ou espessura em função da quantidade de material adsorvido.

3.3.4 Medidas de Espessura - Perfilometria

Medidas de espessura dos filmes foram realizadas em um perfilômetro Talystep *Taylor-Hobson*. As medidas foram obtidas fazendo-se um sulco na superfície do filme, suficientemente profundo para se atingir a superfície do substrato. Durante a medida uma sonda percorre a superfície do filme medindo o desnível entre o sulco e a região vizinha que contém o filme, determinando a espessura do filme.

3.4 Medidas de Birrefringência Fotoinduzida

A birrefringência fotoinduzida foi obtida com o aparato experimental mostrado na figura 3.2. Inicialmente o feixe de leitura (vermelho) não atinge o detector devido aos polarizadores cruzados. Entretanto, ao se ligar o feixe de escrita (feixe verde), incidindo sobre o mesmo ponto da amostra e com polarização de 45° em relação à polarização do laser de leitura, ocorrem reorientações moleculares. Isso resulta em birrefringência, alterando a polarização do feixe de leitura, fazendo com que este seja detectado. A birrefringência fotoinduzida na amostra pode então ser calculada a partir da equação 3.1 [34].

$$\Delta n = \left(\frac{\lambda}{\pi d}\right) \sin^{-1} \sqrt{\frac{I}{I_0}} \tag{3.1}$$

onde I_0 é a intensidade do feixe de leitura incidente, I corresponde à intensidade do feixe no detector, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d é a espessura da amostra.

A birrefringência pode ser apagada usando-se luz circularmente polarizada ou por aquecimento da amostra. Como o laser de escrita utilizado fornece luz linearmente polarizada utilizou-se uma lâmina de quarto de onda para polarizar circularmente a luz do laser de escrita. Como feixe de escrita foi utilizado um laser de Nd-YAG em 532 nm e como feixe de leitura (laser vermelho) foi utilizado um laser He-Ne λ = 632,8 nm e potência de 1,5 mW.

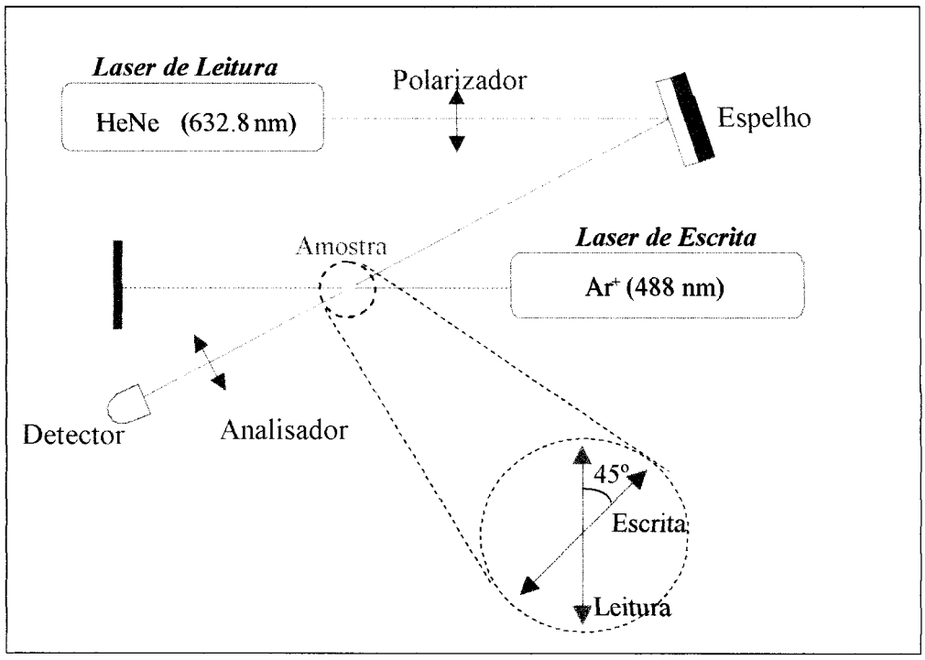


Figura 3.2 – Aparato experimental para medidas de birrefringência fotoinduzida.

4. *Resultados e Discussão*

Para maior clareza, a apresentação dos resultados e discussões será feita em duas partes, referentes aos sistemas contendo o azopolímero PS-119 (item 4.1), e contendo o corante BY (item 4.2).

4.1 Resultados para Sistemas Policátion/PS-119

4.1.1 Fabricação dos Filmes Automontados

A figura 4.1 mostra os espectros UV-VIS. das soluções de PS-119 para os três pHs estudados. O pico de absorção em 475 nm, correspondente à transição n-π* do grupo azobenzênico, não muda para os diferentes valores de pH. O pico em 310 nm, que também não se altera com mudanças no pH, é atribuído à transição do tipo π-π*.

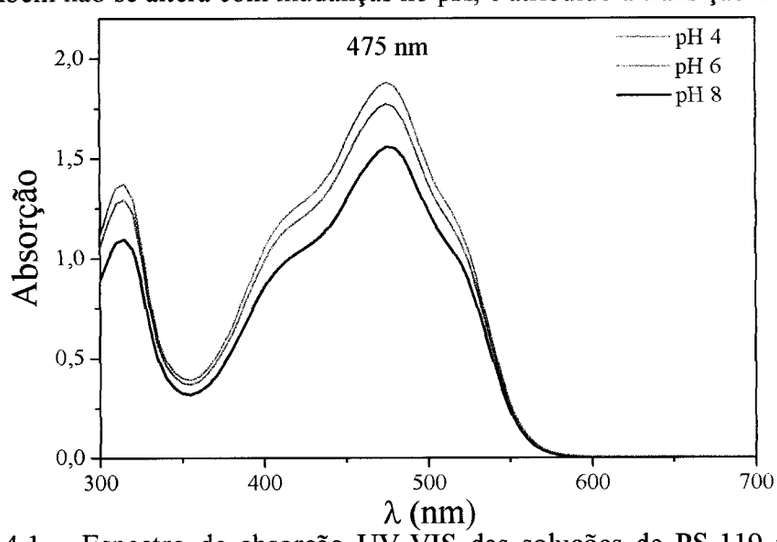


Figura 4.1 – Espectro de absorção UV-VIS das soluções de PS-119 para os três valores de pH nos quais foram fabricados os filmes.

O crescimento dos filmes foi monitorado por espectroscopia UV-VIS. Para não sobrecarregar a figura, apenas os espectros de absorção UV-VIS do sistema PAMAM/PS-119 fabricado a partir de soluções com pH 6 são mostrados na figura 4.2. Todos os outros sistemas apresentaram comportamento similar. Os policátions utilizados não possuem picos de absorção na região espectral mostrada, portanto a absorção corresponde somente ao poliânion. Foram realizadas medidas a cada duas bicamadas depositadas, como indicado no capítulo 3. Observamos que a banda de absorção apresenta o máximo em 475 nm, como no espectro das soluções, indicando que não são formados agregados no filme automontado, o que comumente ocorre para este tipo de filme [35]. Um comportamento semelhante foi observado para todos os sistemas estudados.

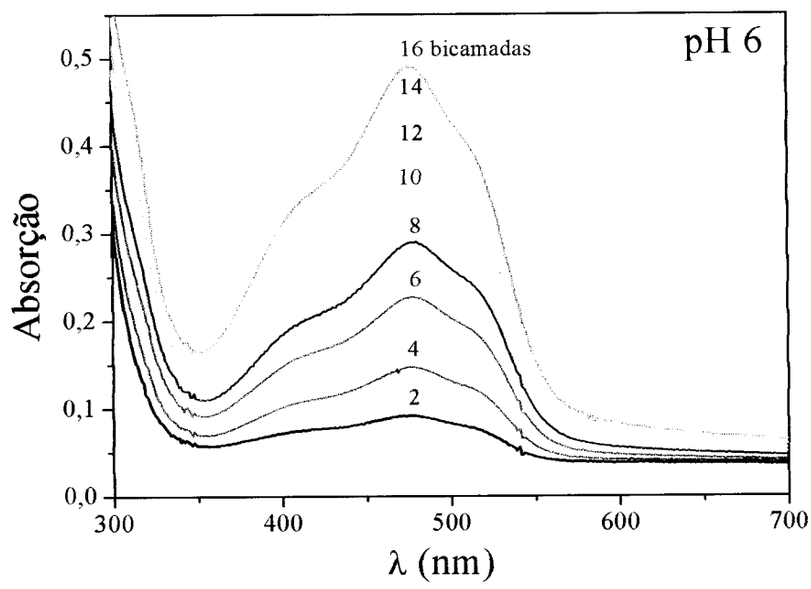


Figura 4.2 – Espectros de absorção UV-VIS para o sistema PAMAM/PS-119 fabricado a partir de soluções com pH 6.

As figuras 4.3-A a 4.3-F apresentam as curvas de crescimento dos filmes para os sistemas analisados. São apresentadas as intensidades da absorção máxima em função do número de bicamadas do filme. É observado o aumento linear da absorção

em função do número de bicamadas, o que sugere que uma mesma quantidade de material fotorreativo é adsorvida a cada camada depositada no filme automontado.

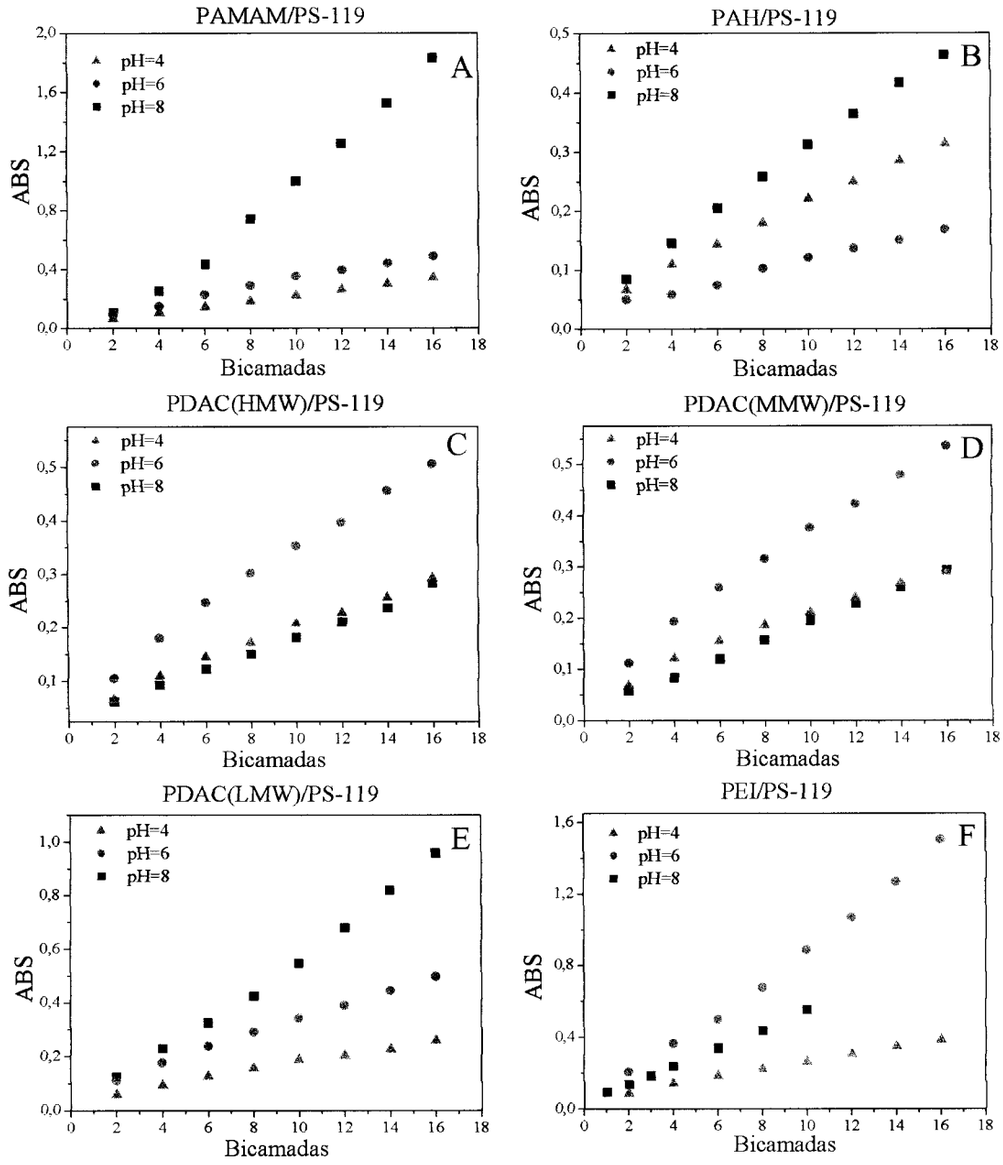


Figura 4.3 – Curva de absorção no pico em função do número de bicamadas depositadas para os sistemas: (A) PAMAM/PS-119, (B) PAH/PS-119, (C) PDAC(HMW)/PS-119, (D) PDAC(MMW)/PS-119, (E) PDAC(LMW)/PS-119 e (F) PEI/PS-119 nos três pHs estudados.

O crescimento é linear para todos os filmes, mas a figura 4.3 mostra que a quantidade de material adsorvida é fortemente dependente do policátion utilizado. Este comportamento é mais bem visualizado na figura 4.4, onde são mostrados os valores de absorbância em função do pH das soluções e do policátion utilizado. De acordo com a figura 4.4, menores quantidades de material são adsorvidas utilizando-se pH 4, independentemente do tipo de policátion utilizado. A adsorção é mais eficiente quando são utilizados PEI e PAMAM, em pHs 6 e 8, respectivamente.

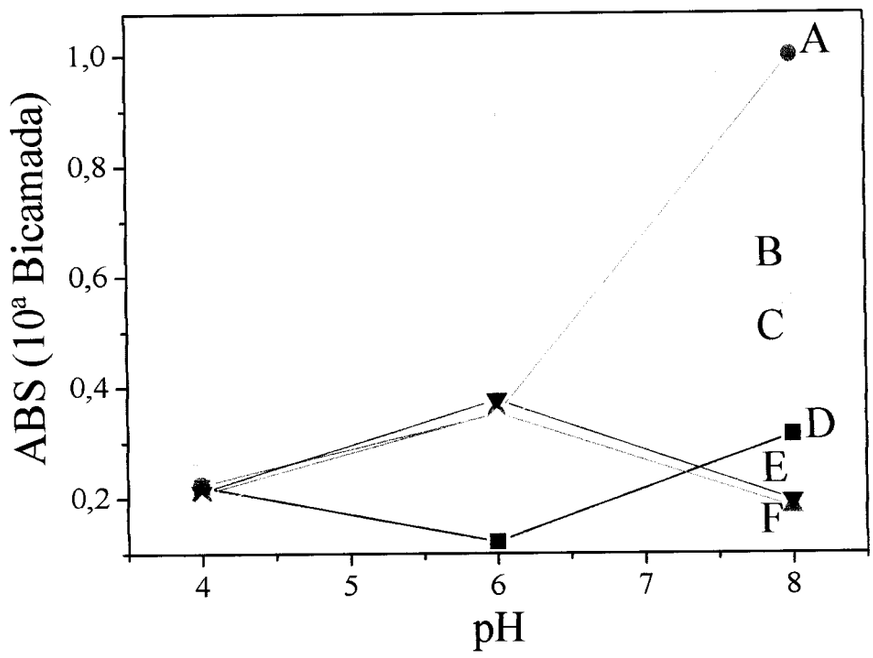


Figura 4.4 – Dependência da absorbância na 10ª bicamada do pH da solução de partida e do policátion utilizado no sistema policátion/PS-119. (A) PAMAM, (B) PEI, (C) PDAC(LMW), (D) PAH, (E) PDAC(MMW), (F) PDAC(HMW).

Os policátions PAH, PEI e PAMAM são considerados, de acordo com a literatura [10], polieletrólitos "fracos", pois o grau de ionização do grupo amina ao longo da cadeia é dependente do pH da solução. O pK_a do grupo amina é cerca de 9,7, portanto em pH 9,7 espera-se que 50% dos grupos amina estejam na forma de NH_3^+ (protonados). Baixando-se o pH, aumenta-se a quantidade desses grupos, e vice-versa. O policátion PDAC, no entanto, é pouco afetado pelo pH, pois apresenta

como grupo ionizável um sal quaternário de amônia, e por esta razão está ionizado independentemente do valor do pH da solução (polieletrólito "forte"). O poliânion PS-119 adquire carga pelo grupo sulfônico (SO_3^-), cujo pK_a está entre 1 e 1,5, ou seja, está completamente carregado na faixa de pH estudada.

Com base na discussão acima, poderíamos esperar que a adsorção fosse mais eficiente em pH 4, em que os policátions estão totalmente protonados, facilitando as interações eletrostáticas. Isso não foi verificado. Ao contrário, a adsorção é mais eficiente em pHs 6 e 8, em acordo com outros trabalhos publicados [10,36]. Uma possível explicação para a maior adsorção em pHs mais altos é que talvez seja fundamental ocorrer ligações de hidrogênio, além das interações eletrostáticas. Em pHs mais altos há mais grupos NH_2, capazes de formar pontes de hidrogênio.

A presença de interações entre as camadas do filme foi confirmada através de medidas de FTIR. A figura 4.5 ilustra os espectros de FTIR para um filme *cast* de PEI e de PS-119 e para um filme automontado PEI/PS-119 contendo 20 bicamadas.

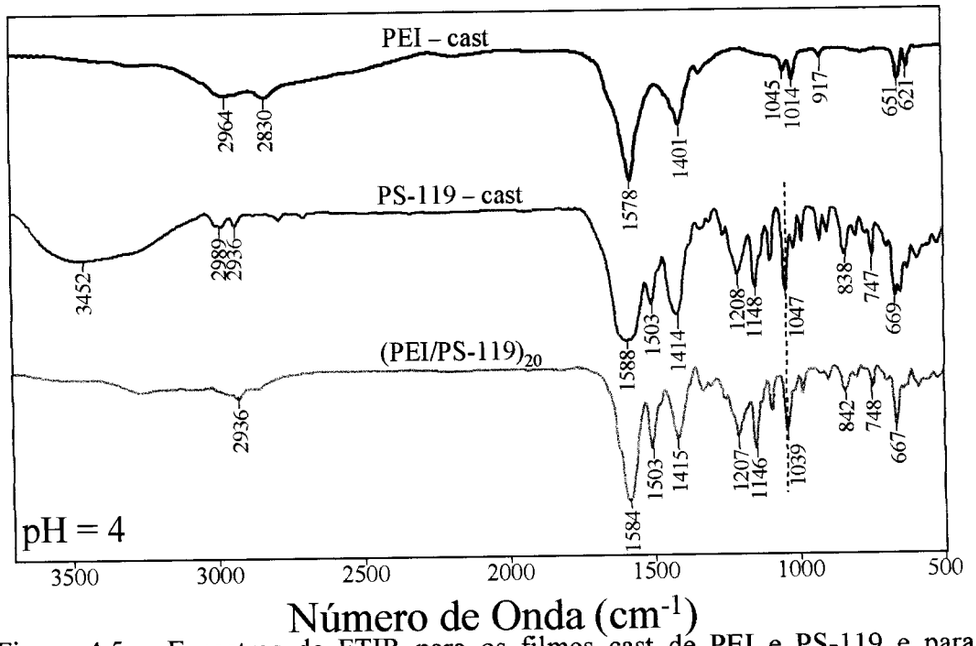


Figura 4.5 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 4.

Como mostrado na figura 4.5, a banda referente ao estiramento do grupo SO_3^- do PS-119 é deslocada de 1047 cm^{-1} no filme *cast*, para 1039 cm^{-1} no filme automontado. Esse deslocamento é devido à formação de ligações do tipo NH_3^+ -- SO_3^- entre PEI e PS-119 [37, 38]. Vale a pena ressaltar que em pH 4, a quase totalidade dos grupos amina do PEI estão protonados. Em pH 8, por outro lado, a quantidade de grupos amina ionizados do PEI é relativamente menor, sugerindo que menos ligações eletrostáticas são formadas. Isso é visualizado na figura 4.6, onde o deslocamento do grupo sulfônico foi menor, de 1037 cm^{-1} para 1036 cm^{-1} nos filme *cast* e automontado, respectivamente.

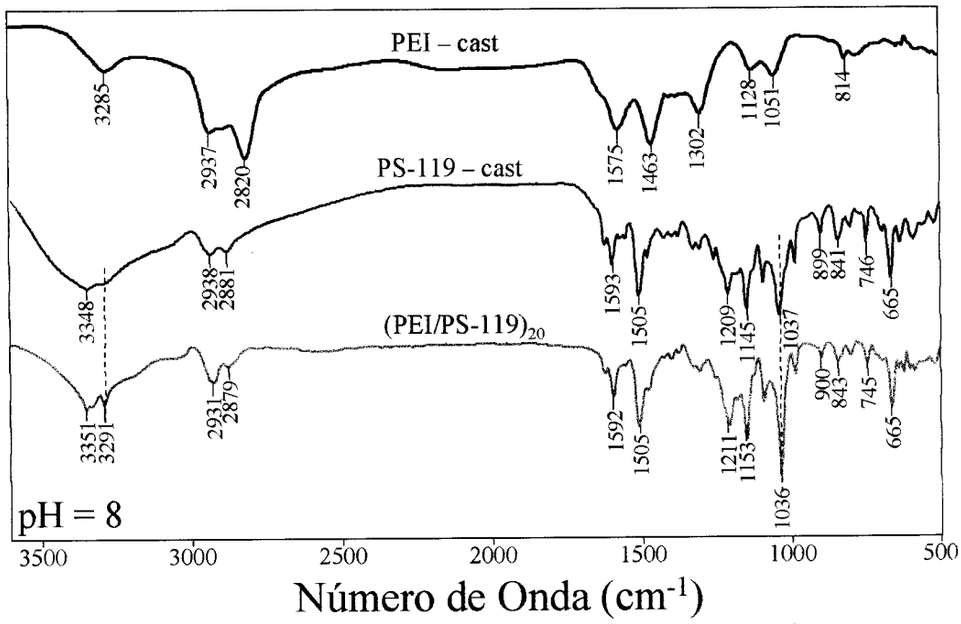


Figura 4.6 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 8.

Devemos salientar que é descrito na literatura [36,39] que as interações por pontes de hidrogênio podem ser verificadas nas regiões espectrais referentes aos grupos NH_2, nesse caso, do PEI. Contudo, podemos observar que o espectro do PS-119 cast domina todo o espectro do filme automontado, logo não podemos concluir a

partir das figuras acima a importância das pontes de hidrogênio para adsorção do filme, uma vez que o policátion provavelmente gera espectros de intensidade menor e assim não aparece no filme automontado.

Como discutido antes, o PDAC é um polieletrólito forte, portanto esperamos que as intensidades das interações eletrostáticas não variem com alterações de pH. Este fato pode ser observado comparando as figuras 4.7 e 4.8 nas regiões referentes aos estiramentos do SO_3^-. O deslocamento das bandas em ambos os casos é de 6 cm^{-1}, sugerindo que as interações eletrostáticas são de mesma magnitude.

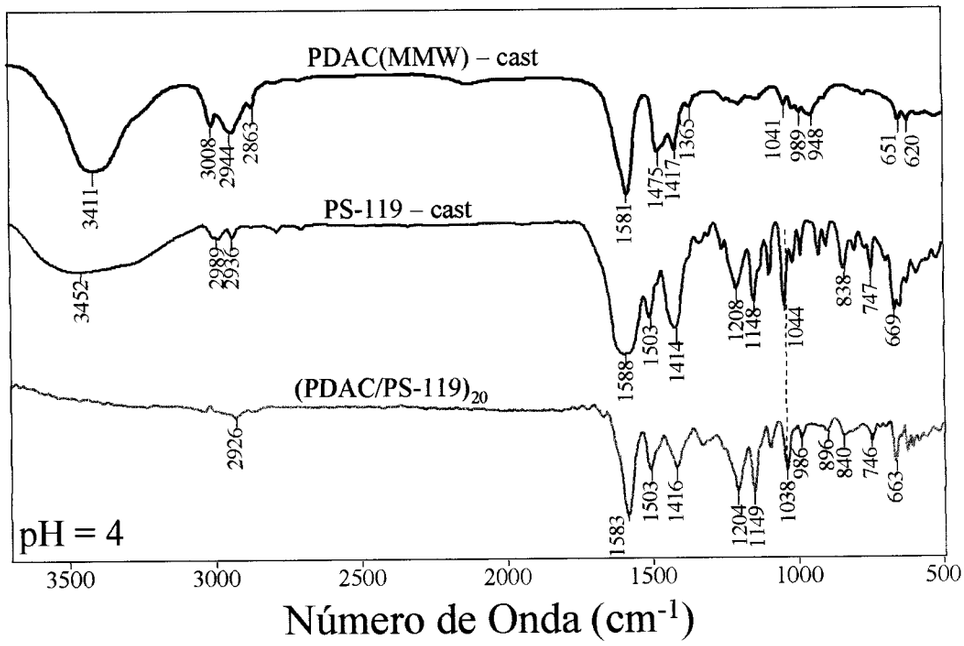


Figura 4.7 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PDAC(MMW) e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 4.

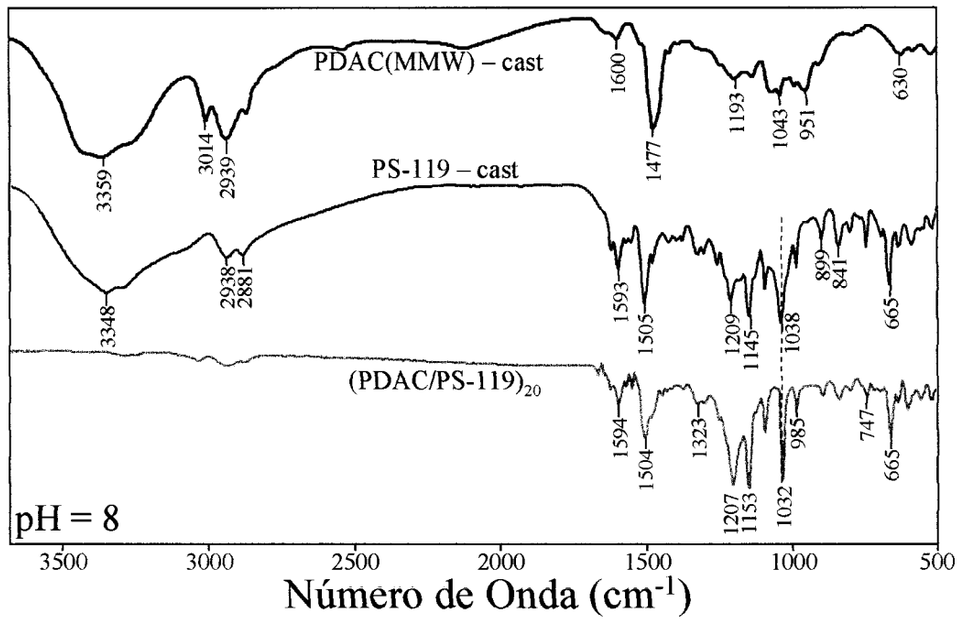


Figura 4.8 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PDAC e PS-119 e para o automontado fabricado com os mesmos polieletrólitos, todos fabricados a partir de soluções com pH 8.

A Tabela A.1 no apêndice A ilustra a atribuição das principais bandas de FTIR para todos os sistemas estudados.

O processo de crescimento dos filmes foi monitorado em tempo real utilizando-se SPR. Nesses experimentos, é possível monitorar o incremento da quantidade de material adsorvida em função do aumento do índice de refração efetivo η_{eff} [40], que se relaciona com a espessura através das equações 4.1 e 4.2:

$$d = -\left(\frac{l_d}{2}\right)\ln\left(1 - \frac{n_{eff} - n_s}{n_a - n_s}\right) \tag{4.1}$$

onde l_d é o comprimento de decaimento característico, η_a e η_s são o índice de refração da camada adsorvida e da solução, respectivamente. l_d pode ser calculado através da equação 4.2.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

$$l_d = \frac{\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)}{\mathrm{Re}\left[-n_{eff}^{\ 4}/\left(n_{eff}^{\ 2}+\varepsilon_m\right)\right]^{1/2}} \tag{4.2}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e ε_m é a constante dielétrica complexa do metal.

A figura 4.9 ilustra a etapa de crescimento dos filmes monitorada em tempo real pela variação do índice de refração efetivo (η_{eff}). Observamos que o índice de refração aumenta a cada camada de polieletrólito depositada. Esse aumento é sempre mais acentuado para a camada de PS-119 sobre a placa do sensor.

Devido à dificuldade de obtenção dos valores do índice de refração dos materiais puros (polieletrólitos e azopolímeros), os resultados de SPR não foram utilizados no cálculo da espessura dos filmes. Os experimentos de SPR foram úteis na determinação qualitativa da cinética de deposição dos filmes sobre o substrato, como mostrado na figura 4.9, para dois sistemas a base de PAH e PEI. Embora resultados de cinética de deposição possam ser obtidos com espectroscopia UV-VIS [39], a utilização de SPR é mais simples e precisa, pois determina-se a cinética de formação de filme em tempo real.

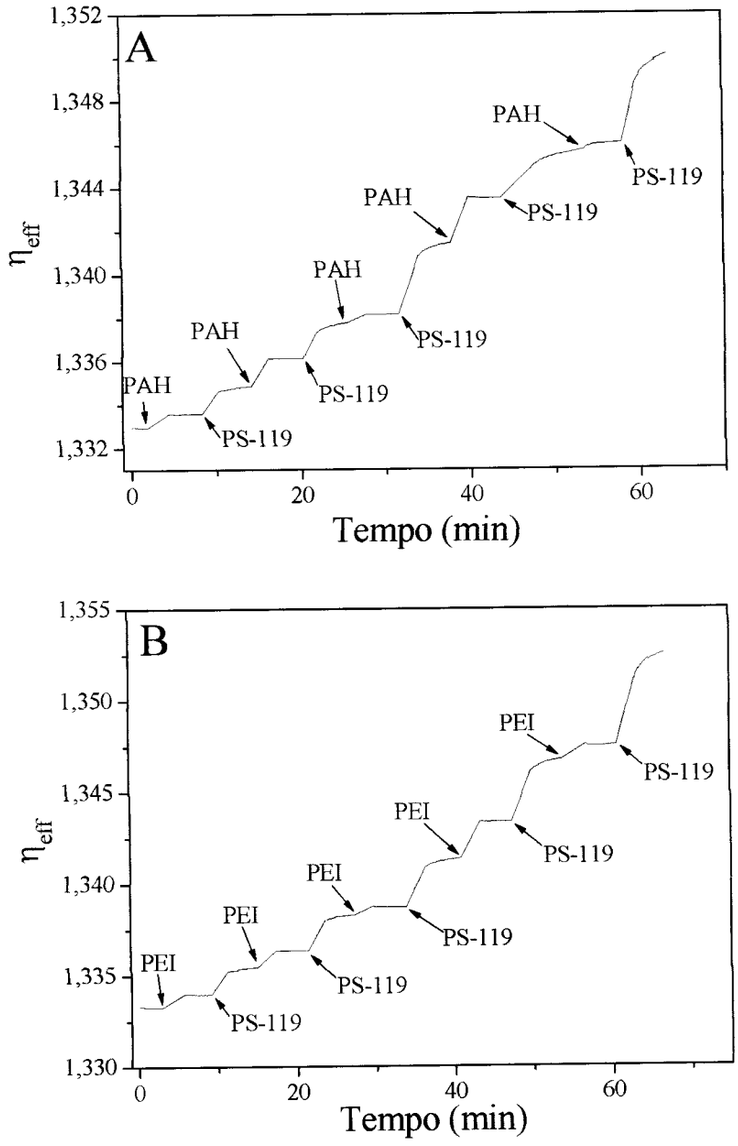


Figura 4.9 - Variação do índice de refração em função do número de bicamadas para os sistemas: (A) PAH/PS-119 e (B) PEI/PS-119 com soluções em pH 8.

Os resultados da figura 4.9 mostram a cinética do processo de adsorção, ou seja, o tempo necessário para que ocorra a saturação da adsorção de uma camada do polieletrólito. Neste caso, o tempo de adsorção para uma camada de PAH é de 4 min., e para o PS-119, 3,5 min. Estes experimentos não foram realizados para outros policátions.

4.1.2 Espessura dos Filmes Automontados

Com base em trabalhos anteriores da literatura [10,16,17], podemos afirmar que o valor da espessura sugere o tipo de conformação no qual se encontra a molécula adsorvida, sendo que esta conformação está relacionada ao grau de ionização da molécula. Quanto mais ionizada, maior será a repulsão eletrostática entre os grupos ionizados, fazendo com que as cadeias poliméricas adquiram uma conformação mais estendida. Se a molécula estiver menos ionizada, adquire conformação enovelada em solução, termodinamicamente mais estável. Essa conformação é mantida nos filmes [21].

A tabela 4.1 mostra os valores da espessura por bicamada e da espessura total do filme obtidos através da técnica de perfilometria, como descrito no capítulo 3. Ressalta-se que para obter a mesma quantidade de material fotorreativo no filme manteve-se o mesmo valor de absorbância para todos os sistemas policátion/PS-119.

Tabela 4.1 – Valores de espessura dos filmes automontados de policátion/PS-119 e espessura por bicamada

Policátion/PS-119	pH	Espessura do filme (nm)	Espessura por bicamada (nm)
PAH	4	85	2,9
	6	80	1,3
	8	78	3,8
PAMAM	4	76	2,9
	6	80	3,5
	8	100	14,3
PEI	4	70	3,0
	6	110	15,7
	8	80	8,0
PDAC(HMW)	4	92	3,0
	6	90	5,0
	8	68	1,9
PDAC(MMW)	4	100	2,9
	6	84	4,7
	8	64	1,9
PDAC(LMW)	4	90	2,6
	6	80	4,0
	8	80	5,7

Comparando os valores de espessura por bicamada com os dados fornecidos pelo gráfico da figura 4.4 notamos que absorbância e espessura estão relacionadas. Para pH 4 a espessura por bicamada é praticamente a mesma, para qualquer sistema, como ocorreu com a absorbância. O sistema PAH/PS-119 em pH 6 mostrou a menor espessura por bicamada. Os maiores valores de espessura e absorbância por bicamada foram observados para os sistemas PEI/PS-119 em pH 6 e PAMAM/PS-119 em pH 8. A espessura dos filmes variou consideravelmente em função do pH.

Esperávamos que essa variação fosse maior para os polieletrólitos fracos (PAH, PEI e PAMAM), contudo os filmes com PDAC também apresentaram variação.

4.1.3 Resultados de Birrefringência Fotoinduzida

Nesta seção são apresentados os resultados de birrefringência fotoinduzida em sistemas a base de PS-119. São analisadas as variações de tempo característico (tempo necessário para que se atinja metade do valor máximo de birrefringência), birrefringência máxima e a birrefringência residual.

Dependência da Birrefringência

A figura 4.10 mostra as curvas de birrefringência fotoinduzida para o sistema PDAC(LMW)/PS-119 fabricado a partir de soluções com pH 4, para 4 valores de intensidades do laser de escrita. Um comportamento semelhante ocorreu para todos os policátions utilizados e para os pHs 6 e 8. O ciclo completo de escrita e apagamento é ilustrado na curva referente à potência de 297 mW/cm^2, na figura 4.10. O laser de escrita (linearmente polarizado) é ligado no ponto A. Inicialmente não há sinal no detector devido aos polarizadores cruzados. Com a fotoindução da birrefringência no filme, os azocromóforos tendem a ficar perpendiculares à polarização do feixe de escrita, aumentando o sinal transmitido, até atingir saturação. No ponto B o laser de escrita é desligado e o sinal de leitura diminui. Esta diminuição é devida à relaxação dos cromóforos de azobenzeno, cujos momentos de dipolo estavam alinhados perpendicularmente à polarização do feixe (situação na qual não ocorre interação entre os cromóforos e o laser). Apesar da relaxação, um número considerável de moléculas permanece orientado, exibindo birrefringência residual em torno de 0,037. A partir do ponto C a amostra é irradiada com luz circularmente polarizada, fazendo com que os cromóforos assumam orientação

aleatória. Este processo de "apagamento" também pode ser realizado por aquecimento da amostra.

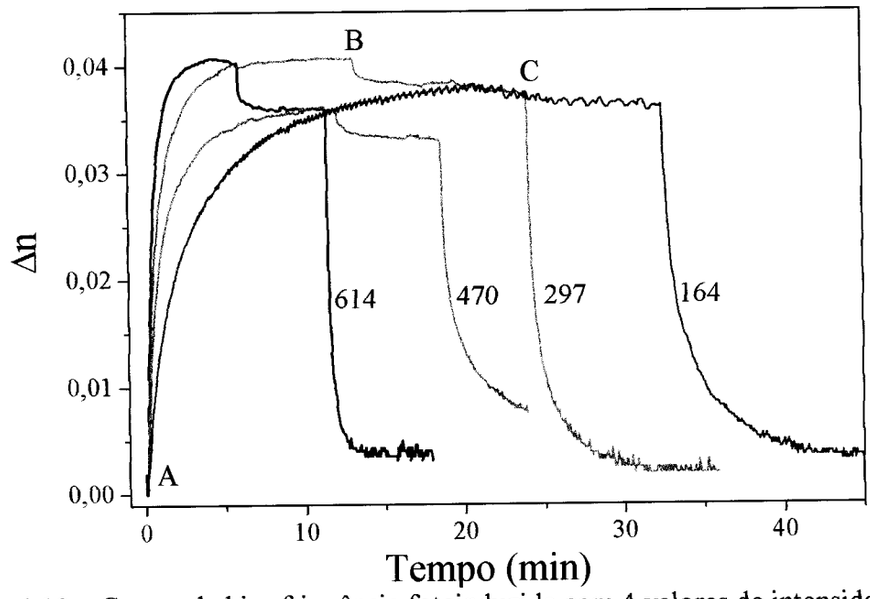


Figura 4.10 – Curvas de birrefringência fotoinduzida com 4 valores de intensidade de escrita, em mW/cm^2, para o sistema PDAC(LMW)/PS-119 fabricado a partir de soluções em pH 4.

As figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram a dependência da birrefringência máxima em função das intensidades de escrita para os sistemas com PS-119 em pHs 4, 6 e 8, respectivamente. A birrefringência foi calculada a partir da Eq. 3.1. Para pH 4 (figura 4.11) o sistema PAMAM/PS-119 apresenta os menores valores de birrefringência (após-saturação) para todas as intensidades de escrita. Os valores máximos de birrefringência não apresentam grande variação com a intensidade, exceto para o sistema PEI/PS-119 que teve um valor cerca de 25% maior para intensidade de 166 mW/cm^2.

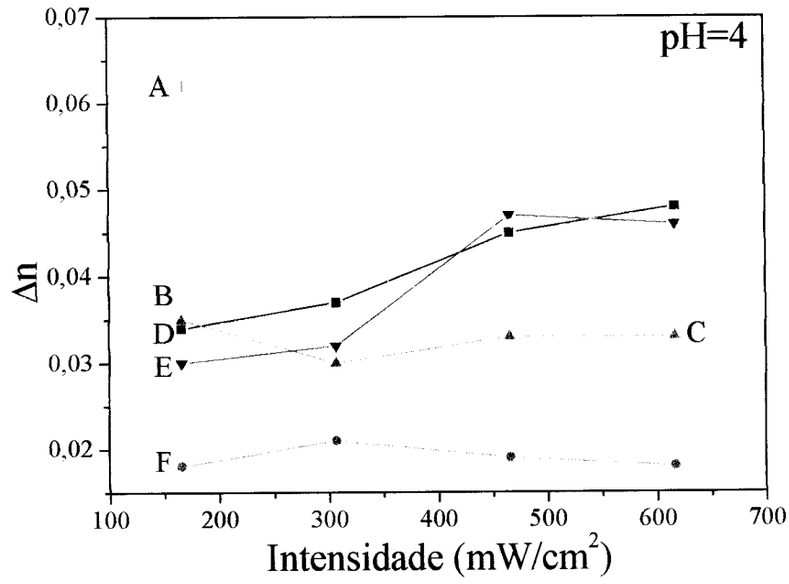


Figura 4.11 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do laser de escrita para filmes de PS-119 fabricados a partir de soluções em pH 4 com (A) PEI, (B) PDAC(LMW), (C) PDAC(HMW), (D) PAH, (E) PDAC(MMW), (F) PAMAM.

Em filmes fabricados em pH 6 (figura 4.12), não foi observada variação significativa da birrefringência em função da intensidade, para nenhum sistema. Ao contrário do que ocorreu em pH 4, o sistema PEI/PS-119 apresentou os menores valores de birrefringência (por volta de 0,026, para qualquer intensidade). Este fato deve estar relacionado às forças de interações entre as camadas do filme automontado. Este sistema apresentou a maior espessura por bicamada. As fortes interações responsáveis por permitir que grande quantidade de material seja adsorvida numa única bicamada também dificultam a mobilidade dos cromóforos, dificultando a indução de birrefringência. Nos sistemas fabricados a partir de soluções com pH 4, a espessura e a absorbância por bicamada não variaram de forma significativa como também não variaram os valores de birrefringência.

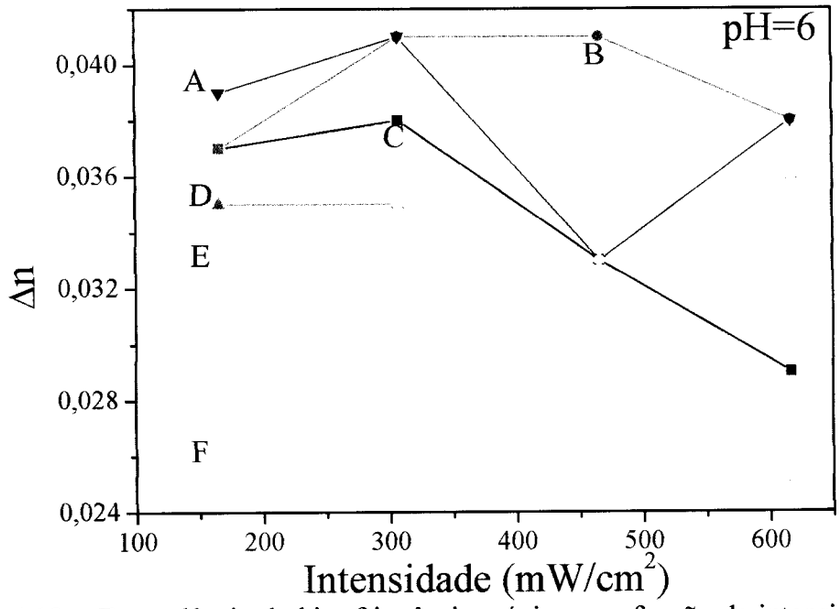


Figura 4.12 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de PS-119 fabricados a partir de soluções em pH 6 com (A) PDAC(MMW), (B) PAMAM, (C) PAH, (D) PDAC(HMW), (E) PDAC(LMW), (F) PEI.

Dentre os filmes fabricados a partir de soluções de pH 8 (figura 4.13), PDAC(MMW) e PDAC(HMW) apresentaram os maiores valores de birrefringência Isto pode ser atribuído às menores intensidade de interações entre as bicamadas que formam o filme. A intensidade das interações pode ser relacionada à espessura já que menos material é adsorvido a cada bicamada. Os outros sistemas apresentaram valores próximos de birrefringência, e sem variações com a intensidade.

Trabalhos já publicados [41] mostram dependência da birrefringência com a intensidade de escrita. Entretanto, a partir de determinados valores de intensidade (valores de saturação), esta dependência desaparece e mesmo que se aumente a potência do laser os valores de birrefringência não variam mais. Acreditamos que os valores de potência usados neste trabalho estavam próximos aos valores de saturação, e por isso não apresentaram tal dependência.

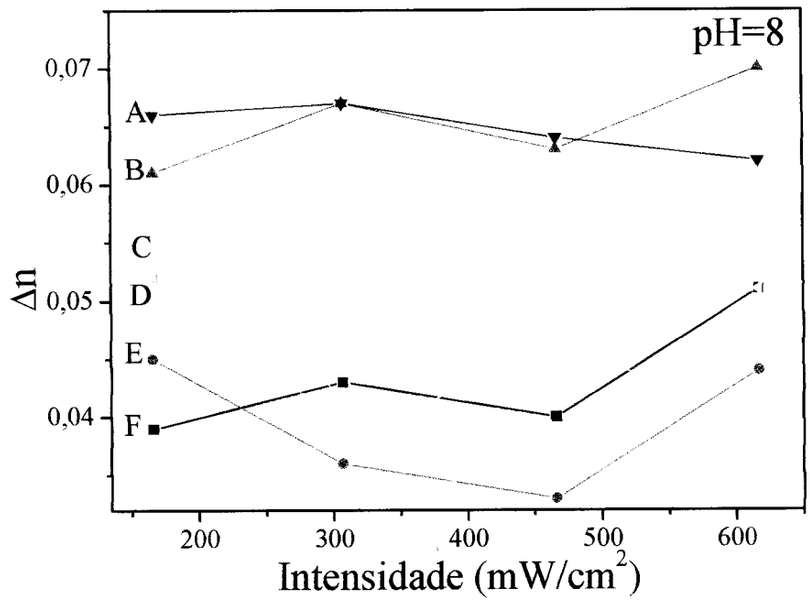


Figura 4.13 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes de PS-119 fabricados a partir de soluções em pH 8 com (A) PDAC(MMW), (B) PDAC(HMW), (C) PDAC(LMW), (D) PEI, (E) PAMAM, (F) PAH.

A figura 4.14 mostra a dependência da birrefringência máxima em função do pH das soluções para filmes de PS-119. Observamos que, exceto para o PEI, a birrefringência aumenta com o aumento do pH. O sistema construído com PEI apresenta o máximo de birrefringência em pH 4 e o mínimo em pH 6.

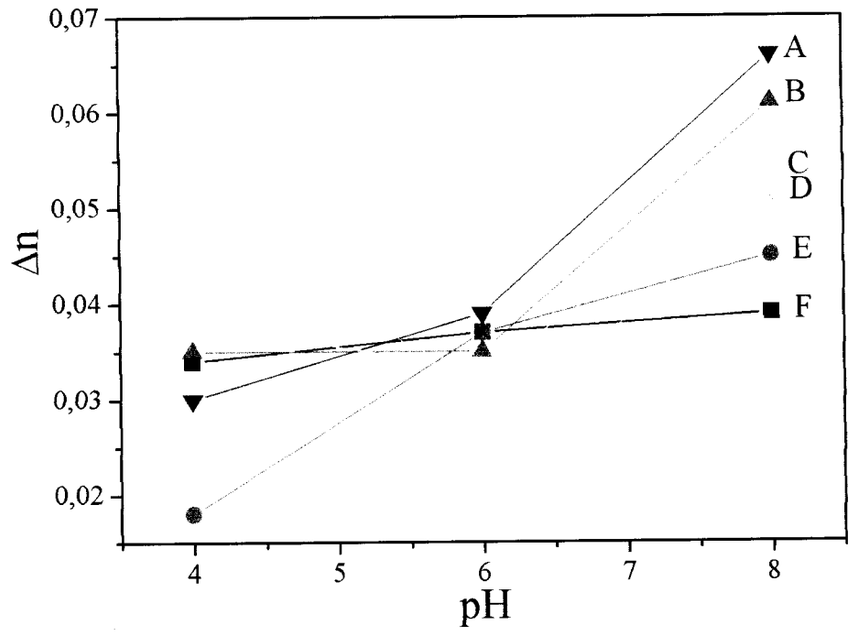


Figura 4.14 – Dependência da birrefringência máxima em função do pH das soluções a partir das quais foram fabricados os filmes de PS-119 com (A) PDAC(MMW), (B) PDAC(HMW), (C) PDAC(LMW), (D) PEI, (E) PAMAM, (F) PAH, para potência de escrita 166 mW/cm^2.

A tabela 4.2 mostra a birrefringência máxima para os quatro valores de intensidade de escrita nos quais foram realizados os experimentos de armazenamento óptico. Estes valores vão desde 0,018, para PAMAM em pH 4, até 0,070, para PDAC(HMW) em pH 8.

Tabela 4.2 – Birrefringência máxima para os sistemas policátion/PS-119 fabricados a partir de soluções com pHs 4, 6 e 8 e obtido para as várias intensidades de escrita.

		Birrefringência Máxima			
Sistema		**Intensidade (mW/cm^2)**			
Policátion/PS-119	**pH**	**166**	**307**	**466**	**617**
PAH	4	0,034	0,037	0,045	0,048
	6	0,037	0,038	0,033	0,029
	8	0,039	0,043	0,040	0,051
PAMAM	4	0,018	0,021	0,019	0,018
	6	0,037	0,041	0,041	0,038
	8	0,045	0,036	0,033	0,044
PEI	4	0,062	0,042	0,046	0,047
	6	0,026	0,026	0,025	0,025
	8	0,051	0,036	0,042	0,052
PDAC(HMW)	4	0,035	0,030	0,033	0,033
	6	0,035	0,035	0,033	0,036
	8	0,061	0,067	0,063	0,070
PDAC(MMW)	4	0,030	0,032	0,047	0,046
	6	0,039	0,041	0,033	0,038
	8	0,066	0,067	0,064	0,062
PDAC(LMW)	4	0,038	0,041	0,036	0,041
	6	0,033	0,035	0,033	0,036
	8	0,053	0,039	0,045	0,042

Tempo de escrita

Os resultados referentes à dependência do tempo de escrita com a intensidade do laser para os filmes de PS-119 são mostrados na figura 4.15, para todos os policátions utilizados, em 3 valores de pH diferentes.

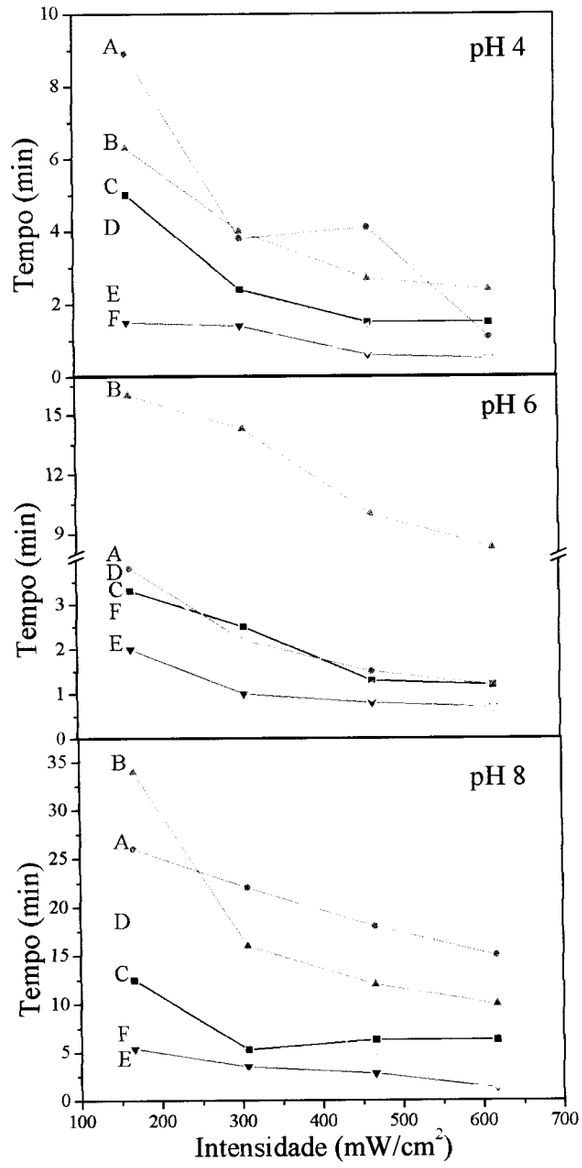


Figura 4.15 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do laser de escrita para filmes de PS-119 com (A) PAMAM, (B) PEI, (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(LMW), (E) PDAC(MMW), (F) PDAC(HMW) nos três pHs estudados.

O tempo característico de escrita variou de 30 s a 35 min, diminuindo com a intensidade do laser, como mostrado na figura 4.15. Uma explicação para esse comportamento é de que com o aumento da potência mais moléculas são excitadas por unidade de tempo, levando à saturação do processo mais rapidamente. Essa

dependência foi a mesma para os 3 valores de pH estudados. Contudo, pode-se notar que os menores tempos foram obtidos em filmes preparados em pHs 4 e 6. Para qualquer pH utilizado, os filmes de PDAC apresentam os menores valores de tempo de escrita. Além disso, com exceção dos filmes contendo PEI, todos os filmes fabricados em pH 6 apresentaram tempo de escrita menores, abaixo de 4 min. para qualquer potência, em comparação aos filmes obtidos em pH 4 ou 8. Os sistemas formados por PAMAM e PEI apresentam os tempos de escrita mais longos. Uma possível explicação para os menores tempos de escrita dos sistemas contendo PDAC é a de que nesse polieletrólito, a carga positiva não está na forma de um grupo amina, e sim como um sal quaternário de amônia, ligado a dois carbonos e a dois grupos CH_3 (ver figura 3.1). É possível que os grupos CH_3 exibam um efeito de blindagem, diminuindo a magnitude das interações entre o grupo SO_3^- do PS-119 com o grupo N^+ do PDAC. Devido à menor magnitude destas interações, as moléculas de PS-119 possuem maior "mobilidade", e são mais facilmente orientadas pela incidência do laser.

A figura 4.16 mostra a variação do tempo de escrita com o pH das soluções de partida, com dados referentes à intensidade de 166 mW/cm^2. Este comportamento foi o mesmo para os outros valores de potência. Os dados completos para todos os sistemas são mostrados na tabela B.1, no Apêndice B.

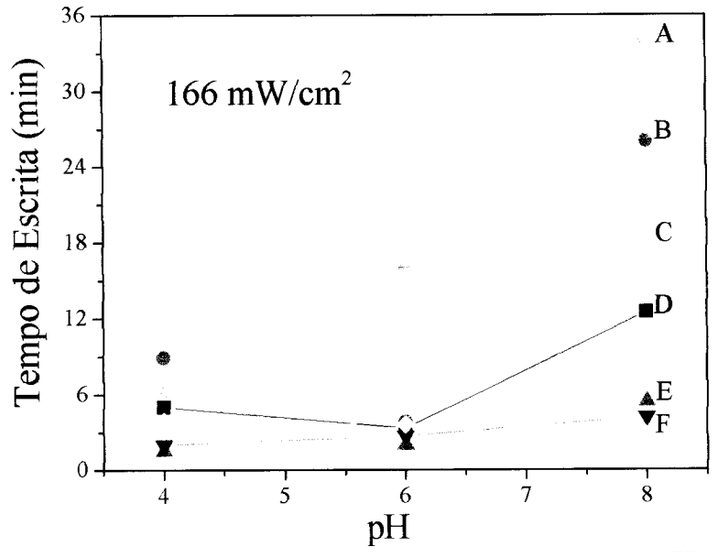


Figura 4.16 – Dependência do tempo característico em função pH da solução de partida para intensidade do laser de escrita 166 mW/cm^2 para filmes a base de PS-119 com (A) PEI, (B) PAMAM, (C) PDAC(LMW), (D) PAH, (E) PDAC(HMW), (F) PDAC(MMW).

O comportamento do tempo de escrita em função do pH é bastante interessante: Para a maioria dos sistemas, os tempos são maiores em pH 8 ou pH 4, apresentando valores mínimos em pH 6. Do ponto de vista da quantidade de carga presente em cada polieletrólito, podemos inferir que em pH 4, quase 100% dos grupamentos amina estão protonados, com predominância de interações eletrostáticas entre as camadas do filme. Em pH 8, um grande número de grupos amina está desprotonado, na forma de NH_2. Estes grupos podem formar ligações de H com o PS-119. Os resultados apresentados aqui sugerem que para se obter tempos de escrita curtos, é necessário que haja um "balanço" entre a quantidade de interações eletrostáticas e de pontes de H. Na faixa de pH estudada, este balanço é atingido por volta de pH 6. Ressalta-se ainda que a presença de pontes de H deixa o sistema mais rígido, aumentando o tempo de escrita, uma vez que os tempos de escrita em pH 8 foram consideravelmente maiores que em pH 4. Este resultado está de acordo com a

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

literatura [10], onde filmes de PAH/PS-119 fabricados em pH 10 (acima do pK_a do grupo amina) apresentaram tempo de escrita por volta de 100 min.

Ressaltamos que os filmes com maior espessura por bicamada, ou seja, aqueles com maior quantidade de material adsorvido numa bicamada apresentaram maiores tempos característicos. Como esperado, as interações responsáveis pela maior adsorção de material a cada etapa de deposição diminuem a mobilidade dos cromóforos durante a fotoindução de birrefringência.

Birrefringência Residual

A dependência da birrefringência residual com o tipo de policátion e pH é mostrada na tabela 4.3. Em comparação com filmes de azopolímeros preparados por outras técnicas, como casting [42], ou LB [43,44], os filmes automontados de PS-119 possuem altos valores de birrefringência residual, que variaram de 78 até 100%. Assim como no caso do tempo de escrita. Isto é devido à presença de fortes interações entre as camadas do filme, que impedem relaxação térmica após o desligamento do laser de escrita. Do ponto de vista da aplicação tecnológica, filmes com maior sinal residual são promissores para armazenamento óptico. Como os filmes mantêm cerca de 80% (mínimo) da birrefringência fotoinscrita, estes podem ser usados para armazenar dados permanentemente. Pela tabela 4.3, observamos que não há dependência da intensidade da birrefringência residual com o pH ou com a potência. Os filmes contendo PAMAM apresentaram, em média, os maiores valores de birrefringência residual.

Tabela 4.3 – Birrefringência residual para os sistemas policátion/PS-119 fabricados a partir de soluções com pHs 4, 6 e 8 e obtido para as várias intensidades de escrita.

		Birrefringência Residual (%)			
		Intensidade (mW/cm^2)			
Sistema	**pH**	**166**	**307**	**466**	**617**
PAH	4	97	108	102	92
	6	97	97	82	120
	8	95	91	98	90
PAMAM	4	100	86	100	78
	6	92	93	98	97
	8	93	94	97	88
PEI	4	98	93	104	108
	6	96	96	96	96
	8	96	88	79	94
PDAC(HMW)	4	89	100	88	91
	6	94	97	94	97
	8	95	92	98	90
PDAC(MMW)	4	97	88	96	96
	6	95	95	106	89
	8	94	96	95	95
PDAC(LMW)	4	95	93	92	88
	6	97	94	97	94
	8	92	97	89	90

A figura 4.17 ilustra um fato interessante, observado durante os experimentos de birrefringência para os sistemas contendo PAH e PAMAM (em pHs 4, 6 e 8), PEI, (pH 4) e PDAC(MMW), (pH 6). Como pode ser visto nos pontos indicados pelas setas, não ocorre diminuição do sinal devido à relaxação molecular após o desligamento do laser de escrita. Ao contrário, o sinal apresenta um leve aumento e permanece constante (por esta razão, em alguns casos a birrefringência residual era

maior que 100%). Este efeito, já relatado na literatura [35], pode ser devido à agregação do azopolímero. Enquanto o laser está ligado, os cromóforos fotoisomerizam e tendem a se alinhar paralelamente entre si (numa direção perpendicular à direção de polarização do laser). Este alinhamento é favorável à agregação dos cromóforos, interagindo através das nuvens eletrônicas do anel benzênico, ou *π-stacking*. Contudo, efeitos térmicos e o processo de fotoisomerização contribuem de modo a minimizar esta agregação. Ao se desligar o laser, qualquer efeito térmico antes presente é retirado, e como as moléculas já estão alinhadas preferencialmente na direção induzida pelo laser, ocorre a agregação. Esta agregação poderia intensificar o efeito de orientação e contribuir para o aumento do sinal.

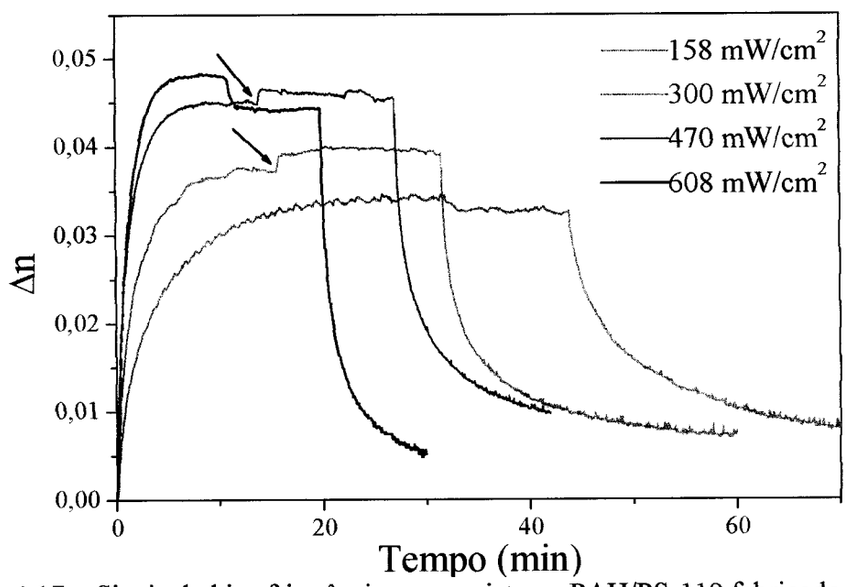


Figura 4.17 – Sinais de birrefringência para o sistema PAH/PS-119 fabricado a partir de soluções em pH 4. Chamam a atenção as curvas de 300 e 470 mW/cm^2 nas quais o sinal transmitido aumenta quando o feixe de escrita é interrompido.

4.1.4 Conclusões para filmes com PS-119

Foram fabricados filmes contendo o azopolímero comercial PS-119, obtendo-se 18 combinações a partir de 6 policátions e variando o pH das soluções de partida em 4, 6 e 8, com o objetivo de estudar a birrefringência fotoinduzida. As medidas de birrefringência fotoinduzida permitiram verificar variações nos valores de tempo característico, birrefringência máxima e residual entre os sistemas. A tabela 4.4 mostra os sistemas que apresentaram valores máximo e mínimo destas três grandezas.

Tabela 4.4 – Valores máximos e mínimos de tempo característico, birrefringência máxima e residual e sistemas onde ocorreram.

	Tempo Característico **Sistema/pH Intensidade**	**Birrefringência Máxima** **Sistema/pH Intensidade**	**Birrefringência Residual (%)** **Sistema/pH Intensidade**
Máximo	34 min PEI / 8 166 mW/cm^2	0,070 PDAC(HMW) / 8 / 617 mW/cm^2	98% PAMAM/ 6 / 466 mW/cm^2
Mínimo	30 s PDAC(HMW) / 4 617 mW/cm^2 PDAC(MMW) / 4 617 mW/cm^2	0.018 PAMAM / 4 166 mW/cm^2 e 617 mW/cm^2	78% PAMAM / 4 617 mW/cm^2

As variações estão relacionadas às intensidades das interações entre as camadas formadoras dos filmes automontados. De fato, os filmes com maior espessura por bicamada apresentaram também maiores birrefringência residual e tempos de escrita. Por exemplo, o policátion PDAC apresenta um átomo de nitrogênio com carga positiva "blindado" por grupos CH_3. Isto pode diminuir a intensidade de interações eletrostáticas, apresentando maior mobilidade dos cromóforos, com tempo de escrita menor.

4.2 Resultados dos Sistemas Policátion/BY

4.2.1 Fabricação dos Filmes Automontados

A figura 4.18 mostra os espectros UV-VIS. das soluções de BY para os três pHs estudados. Não ocorre variação da posição da banda em 260 nm (transição π-π*). Entretanto, a banda correspondente à transição n-π*, de maior intensidade, desloca consideravelmente para a região do vermelho, com máximo em 480 nm para pH 8, mantendo um ombro em 410 nm onde também se encontram os máximos de absorção para as soluções de pHs 4 e 6. Este deslocamento também foi verificado nos filmes.

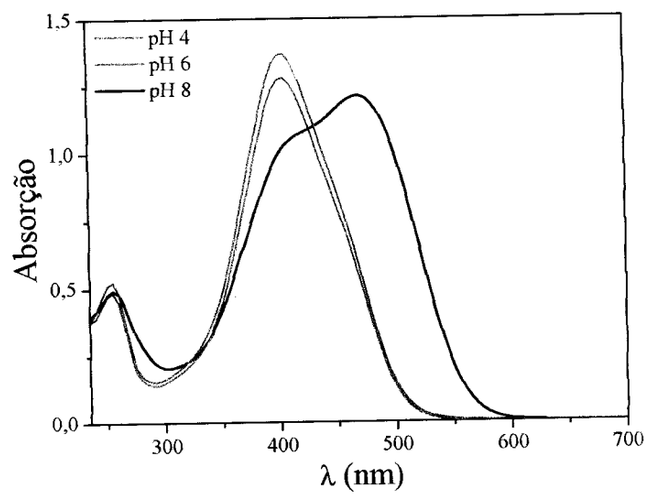


Figura 4.18 – Espectro de absorção UV-VIS das soluções de BY para os três valores de pH nos quais foram fabricados os filmes.

A mudança de cor do BY, em especial, não é citada na literatura, mas mudanças de cor são verificadas em outros corantes, alguns deles utilizados como indicadores de pH. De acordo com a literatura [45, 46] tais corantes têm suas cores alteradas quando ocorre variação de pH da solução devido a mudanças na

distribuição eletrônica da molécula, que a modificam estruturalmente, geradas pelas alterações nas cargas de grupos ionizáveis. No caso do BY, estes grupos são o sulfônico e o fenol. Na faixa de pH estudada o grupo sulfônico está totalmente carregado (SO_3^-), portanto somente o fenol poderia gerar alterações na distribuição eletrônica molecular quando ocorressem variações de pH. De fato é isto que ocorre. O pK_a do fenol é próximo de 10 [47], logo em pHs 4 e 6 seu OH não está carregado e todas as moléculas possuem a mesma configuração eletrônica, exibindo a mesma coloração como pode ser observado nos espectros das soluções. Em pH 8, parte das moléculas perde o H do grupo fenólico deixando seu oxigênio carregado (O^-) e esta mudança de carga altera a configuração eletrônica molecular.

A etapa de crescimento dos filmes foi monitorada por espectroscopia UV-VIS. A figura 4.19 mostra os espectros de absorção dos filmes formados por PAH/BY, fabricados a partir de soluções com pH 4, 6 e 8.

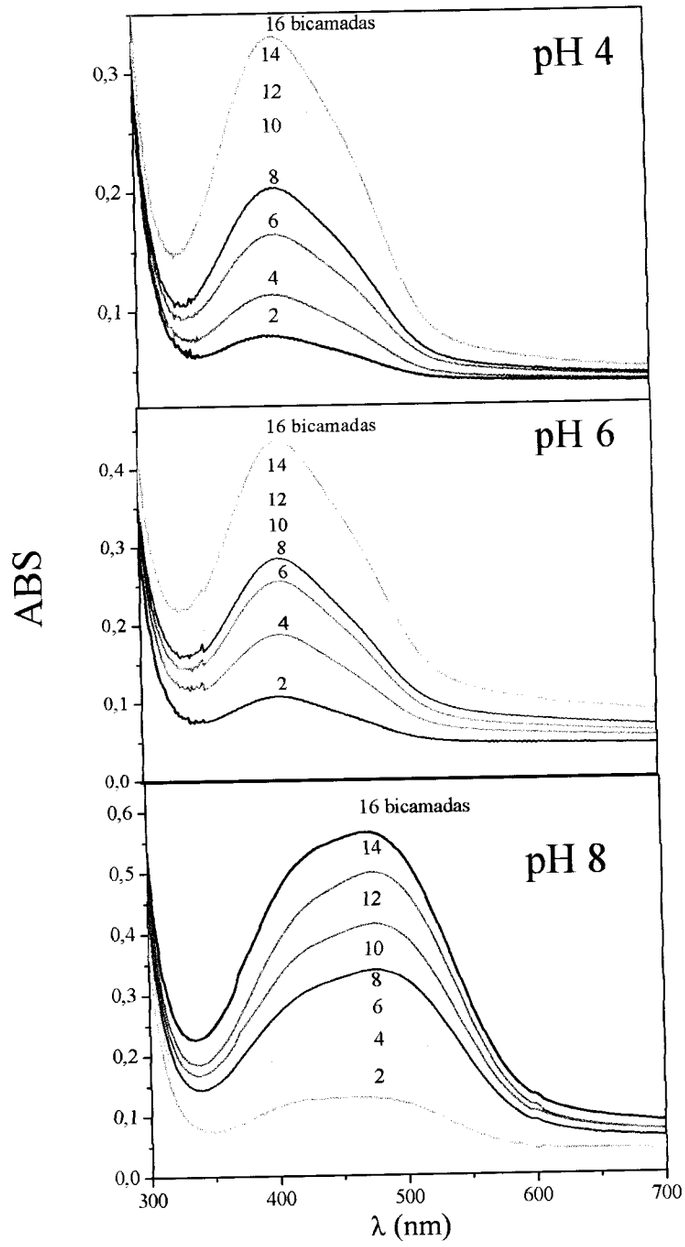


Figura 4.19 – Espectros de absorção UV-VIS para o sistema PAH/BY para os 3 pHs estudados

As bandas de absorção mostradas correspondem ao BY. A banda de absorção dos filmes apresenta o mesmo comportamento daquele mostrado nas soluções. Nos pHs 4 e 6 a absorção máxima ocorre em 410 nm. Em pH 8, a máxima absorção ocorre em 480 nm, com um ombro em 410 nm. Este comportamento foi verificado

para todos os policátions utilizados com BY, cujos espectros para vários números de bicamadas não são mostrados aqui.

As figuras 4.20-A a 4.20-E apresentam as curvas de crescimento para todos os sistemas analisados, com gráficos das intensidades de absorção máxima em função do número de bicamadas. Para a maioria dos sistemas, a relação da absorbância com o número de bicamadas é linear.

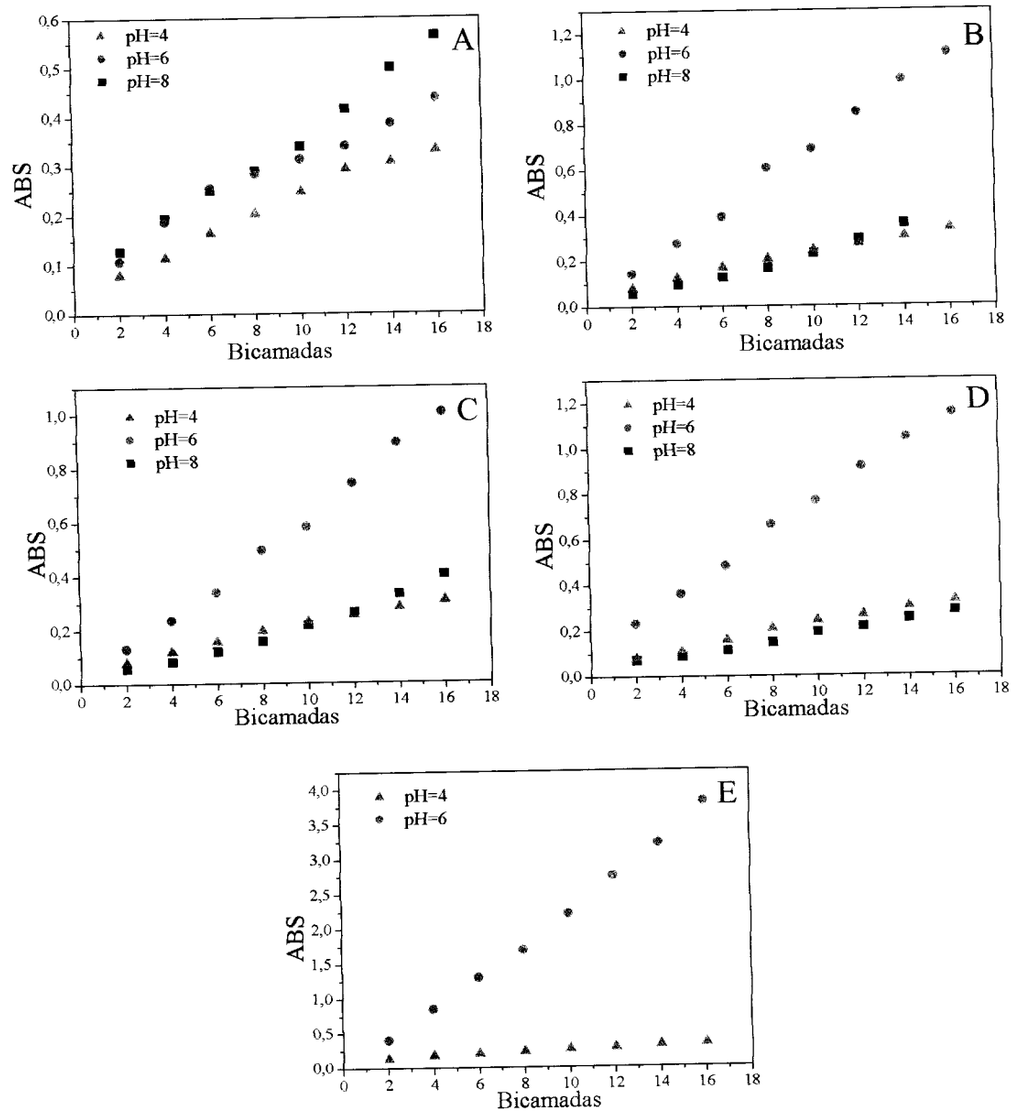


Figura 4.20 – Curva de absorção UV-VIS em função do número de bicamadas depositadas para os sistemas: (A) PAH/BY, (B) PDAC(HMW)/BY, (C) PDAC(MMW)/BY, (D) PDAC(LMW)/BY e (E) PEI/BY para os respectivos pHs.

A quantidade de material adsorvido depende do tipo de policátion, como mostrado na figura 4.21, onde são mostrados os valores de absorbância na 10ª bicamada em função do pH das soluções e do policátion utilizado.

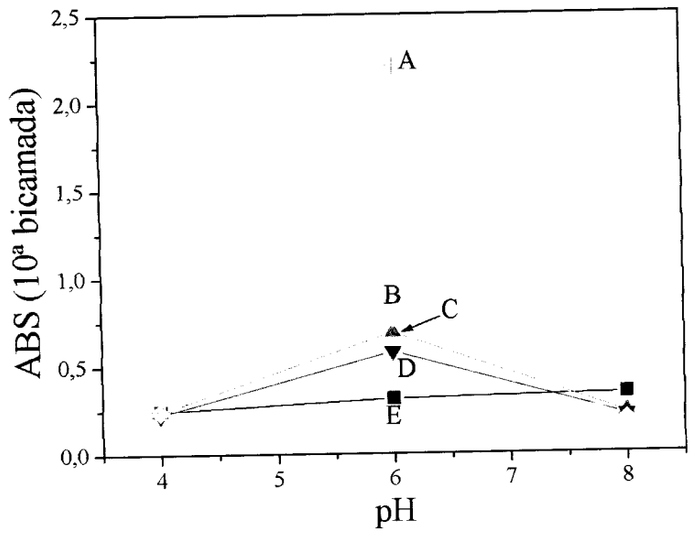


Figura 4.21 – Dependência da absorbância na 10ª bicamada do pH da solução de partida e do policátion utilizado no sistema policátion/BY. (A) PEI, (B) PDAC(LMW), (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(MMW) e (E) PAH.

O processo de adsorção é mais eficiente em pH 6, independentemente do policátion. Este efeito é mais marcante para filmes de PEI, que apresentaram a maior adsorção. Ao contrário do que ocorreu para os sistemas contendo PS-119, os filmes de BY produzidos em pH 4 apresentaram praticamente a mesma quantidade de material adsorvido, independentemente do policátion. Em pH 8, a quantidade de material adsorvido nos filmes contendo PDAC não variou significativamente com a massa molar. Ainda para pH 8, verificamos que os filmes fabricados com PAH apresentaram maior absorbância. É interessante notar que a quantidade de material adsorvido em filmes com PAH aumentou com o pH. Isto mostra a importância da

formação de pontes de H para o crescimento dos filmes uma vez que a quantidade de grupos NH_2 na PAH, capazes de formar ligações de H com o grupo OH do BY, aumenta com o pH. A presença de pontes de H também exerce grande influência nas propriedades ópticas, como será mostrado adiante.

Como na Seção anterior, escolhemos o sistema contendo PEI como representativo para ilustrar as interações entre as camadas dos filmes do BY, através de medidas de FTIR. A figura 4.22 mostra os espectros de FTIR de filmes de PEI e BY *cast* e de um filme automontado de PEI/BY com 20 bicamadas. Todos os filmes foram fabricados a partir de soluções com pH 4.

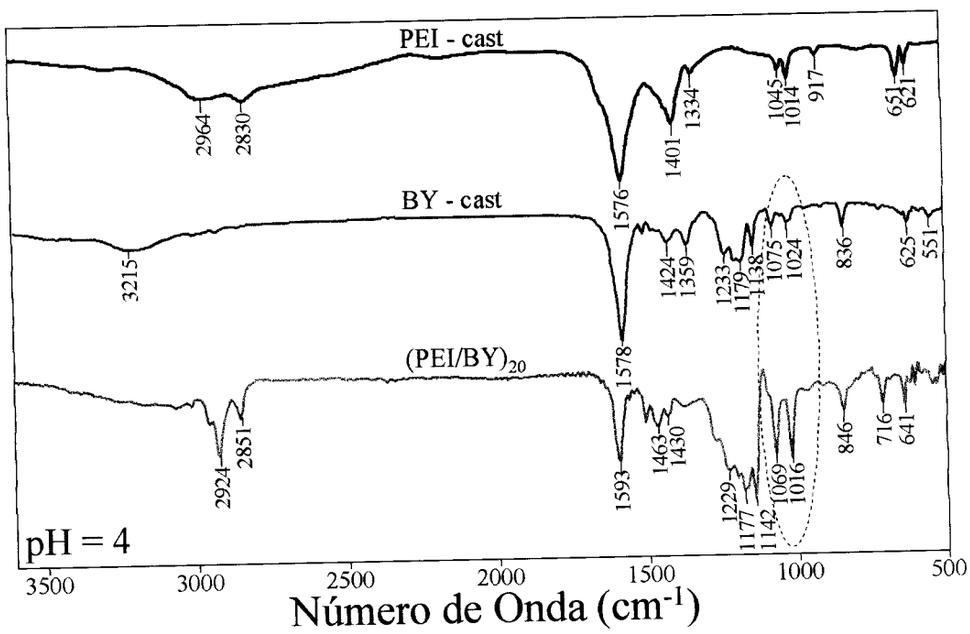


Figura 4.22 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e BY e para o automontado PEI/BY com 20 bicamadas fabricados a partir de soluções com pH 4.

Como ocorreu para os sistemas com PS-119, a formação de interações eletrostáticas entre as camadas do filme pode ser visualizada pelo deslocamento das bandas 1075 e 1024 cm^{-1} para 1069 e 1016 cm^{-1}, respectivamente, referentes ao estiramento do grupo SO_3^-, do BY. Em pH 6, no entanto, devido ao menor número de

grupos amina ionizados, são observadas variações menores das bandas destacadas quando, comparamos com os resultados para pH 4, como mostra a figura 4.23.

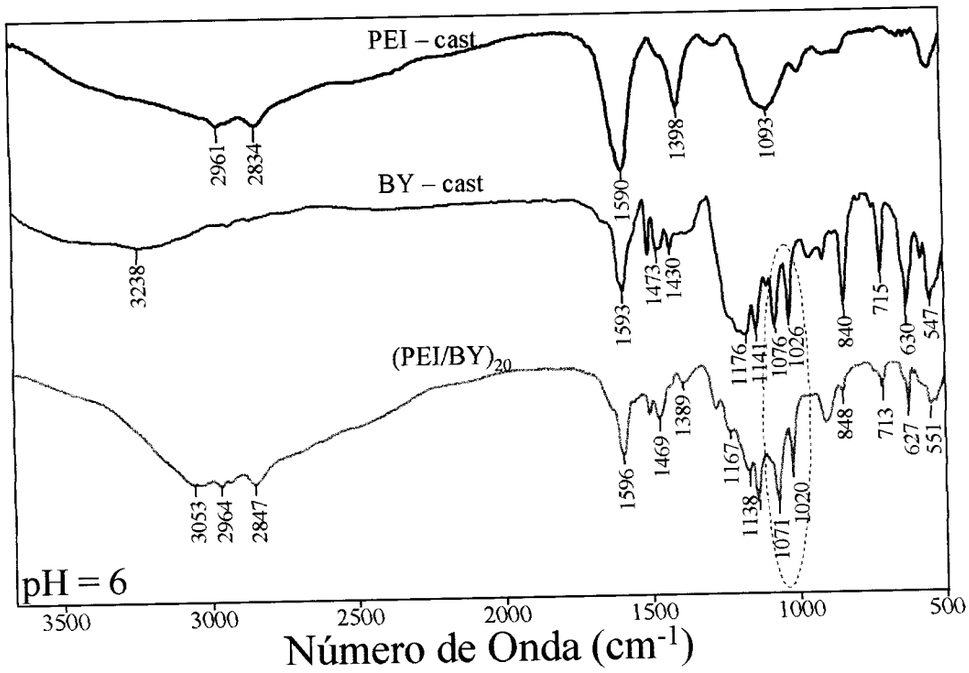


Figura 4.23 – Espectros de FTIR para os filmes cast de PEI e BY e para o automontado PEI/BY com 20 bicamadas fabricados a partir de soluções com pH 6.

Salientamos que os espectros dos sistemas PDAC/BY, que não são mostrados aqui, apresentaram comportamento semelhante ao observado nos sistemas PDAC/PS-119, onde variações no pH não levaram a mudanças nas bandas que indicariam eventuais alterações nas magnitudes das interações eletrostáticas. Isto já era esperado tendo em vista que o PDAC é um polieletrólito forte.

Como no caso do PS-119 as atribuições das principais bandas de FTIR estão mostradas no apêndice A [48,49].

O crescimento dos filmes foi monitorado em tempo real, utilizando-se SPR. A figura 4.24 ilustra a etapa de crescimento (cinética de formação) do filme PAH/BY em pH 8, onde é monitorado o índice de refração efetivo em função do tempo de deposição de PAH ou BY. O fato interessante observado por SPR é o processo de

dessorção das moléculas de BY, após o filme ser imerso na solução de PAH (como indicado na figura, referente à 3ª bicamada).

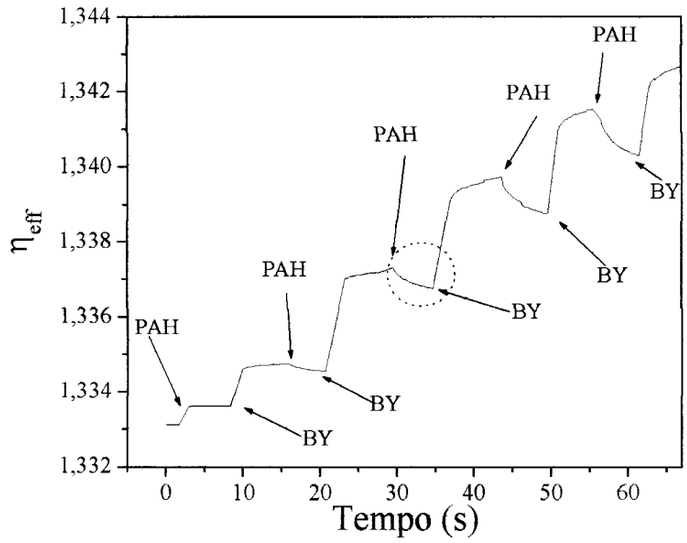


Figura 4.24 – Variação do índice de refração em função do número de bicamadas para o sistema PAH/BY com soluções em pH 8.

A dessorção do BY é visualizada por SPR pela diminuição do índice de refração efetivo do filme. Este fato nos levou a reduzir o tempo de deposição dos policátions de 4 minutos para 30 segundos, possibilitando o crescimento dos filmes de BY. Durante a fabricação dos filmes, a dessorção das moléculas de BY durante a imersão na solução de PAH pôde ser verificada visualmente.

4.2.2 Espessuras dos Filmes Automontados.

A tabela 4.5 mostra os valores da espessura por bicamada e da espessura total do filme. Deve-se lembrar que para obter a mesma quantidade de material fotorreativo no filme, foi mantido o mesmo valor de absorbância para todos os filmes.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Tabela 4.5 – Valores de espessura dos filmes automontados de policátion/BY e espessura por bicamada

Policátion/BY	pH	Espessura (nm)	Espessura/bicamada (nm)
PAH	4	56	1,6
	6	64	2,0
	8	72	4,5
PEI	4	56	1,9
	6	64	16,0
PDAC(HMW)	4	40	1,4
	6	50	5,0
	8	50	1,9
PDAC(MMW)	4	44	1,4
	6	40	4,0
	8	32	1,2
PDAC(LMW)	4	52	1,7
	6	50	3,8
	8	170	4,5

Para pH 4 observam-se os menores valores de espessura por bicamada, com pouca variação em função do policátion utilizado, em acordo com resultados da literatura [10, 21]. Os maiores valores de espessura por bicamada e absorbância ocorreram para o sistema PEI/BY em pH 6. Diferentemente do esperado, houve pouca variação de absorbância para os sistemas formados por PAH/BY, mas a variação na espessura foi acentuada, praticamente triplicando de pH 4 para 8, devido à adsorção da PAH em camadas mais espessas [10].

4.2.3 Resultados de Birrefringência Fotoinduzida

Nesta seção são apresentados os resultados de birrefringência fotoinduzida para os sistemas com BY. Como no caso do PS-119 são analisadas as variações de tempo característico e birrefringência máxima e residual.

Dependência da Birrefringência

O ciclo completo de escrita e apagamento de um filme de PDAC(HMW)/BY obtido a partir de soluções em pH 6 é mostrado na figura 4.25. As medidas foram feitas para quatro intensidades do laser de escrita. A birrefringência máxima aumenta discretamente em função da intensidade do laser. Este comportamento, no entanto, é particular para esse filme. A análise detalhada da birrefringência de cada sistema em função da intensidade do laser de escrita é mostrada a seguir.

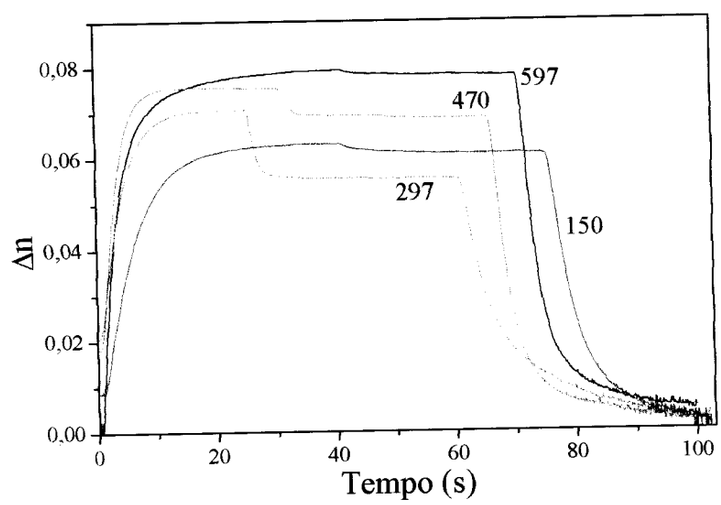


Figura 4.25 – Curvas de birrefringência fotoinduzida com 4 valores de intensidade de escrita, em mW/cm^2, para os sistema PDAC(HMW)/BY fabricado a partir de soluções em pH 6.

As figuras 4.26 a 4.28 mostram a dependência da birrefringência máxima em função da intensidade de escrita para todos os filmes com BY em pHs 4, 6 e 8. A

birrefringência foi calculada usando-se a Eq. 3.1. Em pH 4, (figura 4.26), a variação da birrefringência com a intensidade do laser dependente fortemente do policátion utilizado. Por exemplo, a birrefringência dos filmes com PDAC(LMW) e PEI aumentou em 15% e 50%, respectivamente, com a intensidade do laser. Por outro lado, os filmes contendo PAH e PDAC(HMW) apresentaram decréscimo da birrefringência para potências mais altas. Os sistemas PDAC(HMW) e PAH apresentaram queda de 35% e 15% no valor da birrefringência, com o aumento da intensidade.

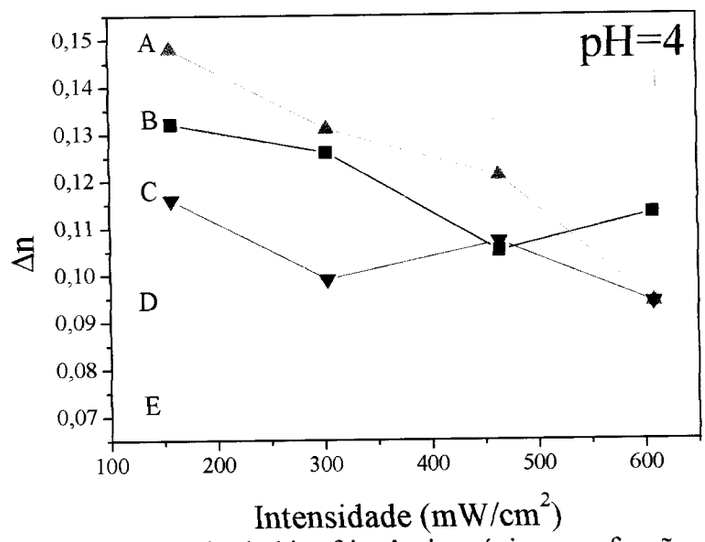


Figura 4.26 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 4 com (A) PDAC(HMW), (B) PAH, (C) PDAC(MMW), (D) PEI e (E) PDAC(LMW).

Em pH 6 (figura 4.27), os maiores valores de birrefringência são obtidos para os filmes fabricados com PEI, ao passo que os menores valores são observados no sistema com PDAC(LMW). Diferentemente dos sistemas construídos a partir de soluções com pH 4, não há nenhum sistema que mostre somente aumento ou diminuição do máximo de birrefringência com aumento de intensidade.

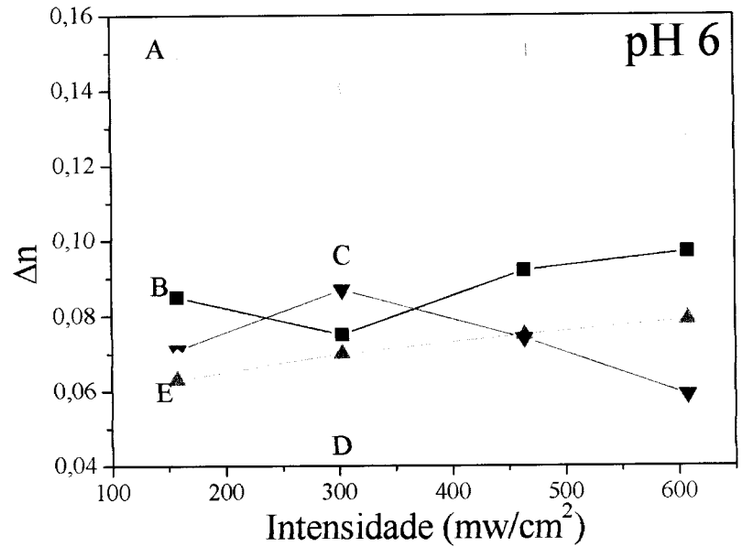


Figura 4.27 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 6 com (A) PEI, (B) PAH, (C) PDAC(MMW), (D) PDAC(LMW) e (E) PDAC(HMW).

Em pH 8, o sistema com PDAC(LMW) exibiu os menores valores de birrefringência máxima e o sistema com maior birrefringência foi PDAC(MMW). Neste pH a variação no valor da birrefringência não foi significativa para cada policátion.

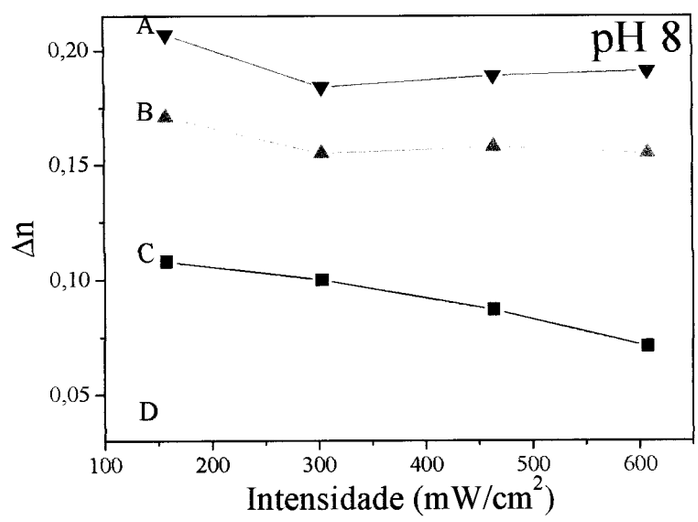


Figura 4.28 – Dependência da birrefringência máxima em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 8 com (A) PDAC(MMW), (B) PDAC(HMW), (C) PAH e (D) PDAC(LMW).

Tempo de Escrita

As figuras 4.29-4.31 mostram o tempo de escrita da birrefringência versus intensidade do laser, para os filmes de BY, para os pHs 4, 6 e 8.

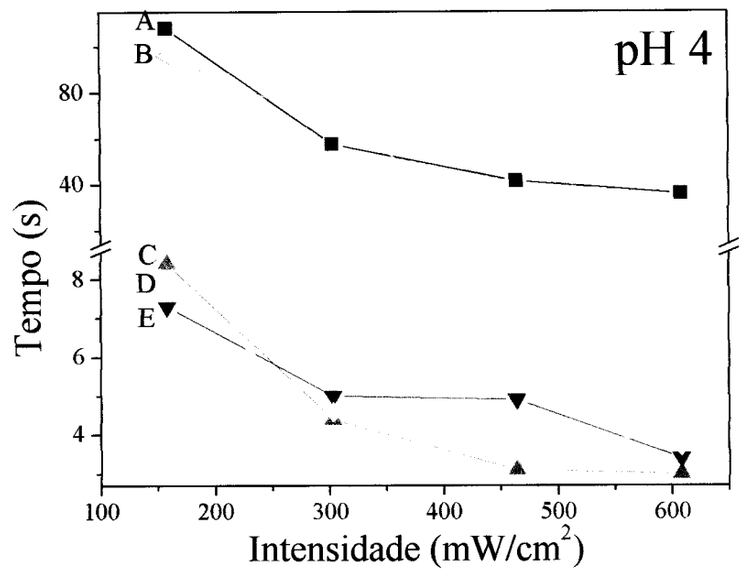


Figura 4.29 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 4 com (A) PAH, (B) PEI, (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(LMW) e (E) PDAC(MMW).

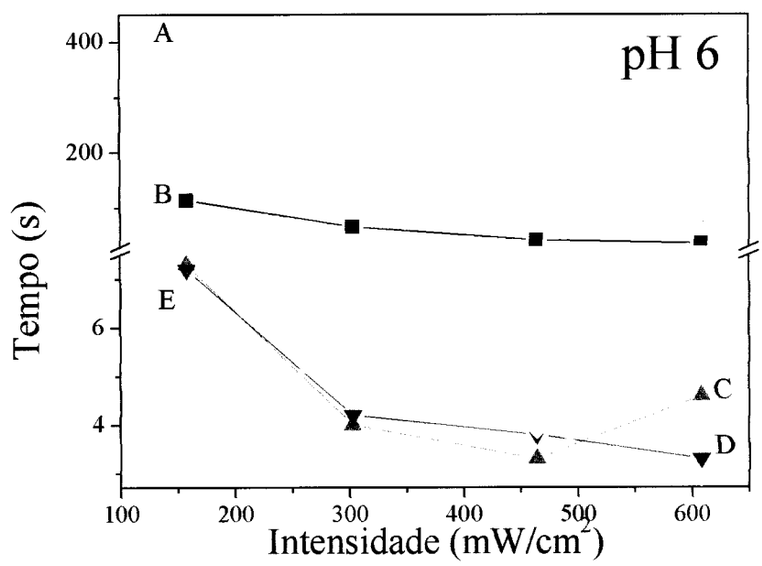


Figura 4.30 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base BY fabricados a partir de soluções em pH 6 com (A) PEI, (B) PAH, (C) PDAC(HMW), (D) PDAC(MMW) e (E) PDAC(LMW).

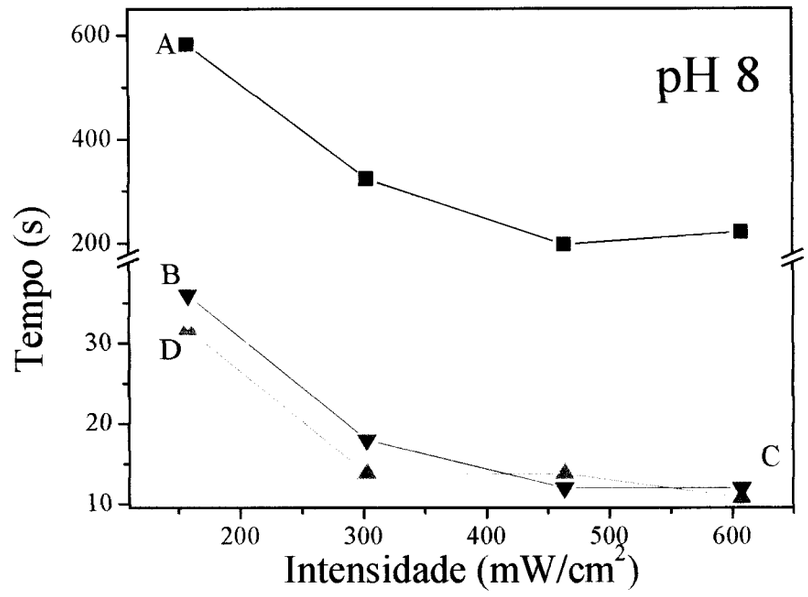


Figura 4.31 – Dependência do tempo característico em função da intensidade do de laser de escrita para filmes a base de BY fabricados a partir de soluções em pH 8 com (A) PAH, (B) PDAC(MMW), (C) PDAC(LMW) e (D) PDAC(HMW).

Os tempos de escrita para os filmes de BY são consideravelmente menores do que aqueles apresentados pelos filmes contendo PS-119. Por exemplo, o maior tempo de escrita nos filmes com BY foi do sistema PAH/BY, em pH 8, e corresponde a cerca de 600 s. Para filmes com PS-119 contendo PEI, em pH 8, por outro lado, o tempo de escrita foi de 2000 s. Uma possível explicação para este fato é que as moléculas de BY, de baixo peso molecular, exigem menor volume livre ao seu redor para a fotoisomerização e reorientação. Além disso, as macromoléculas de PS-119 podem apresentar enovelamento/entrelaçamento e requerem maior volume livre para a fotoisomerização, aumentando o tempo de escrita. Uma tabela de valores de tempo de escrita característico para com todos os sistemas a base de BY se encontra no apêndice B.

Similarmente aos filmes com PS-119, o tempo característico dos filmes com BY diminui com o aumento da potência do laser de escrita. Este comportamento foi

observado para todos os policátions utilizados, em qualquer valor de pH. A explicação é a mesma apresentada no item anterior, ou seja, quanto maior a potência, maior o número de moléculas excitadas que se reorientam, por unidade de tempo. Outro ponto em comum com o sistema contendo PS-119 é de que os menores tempos característicos foram apresentados pelos filmes fabricados com PDAC. Este resultado corrobora a suposição de que o nível de interações que ocorre entre policátion e espécie aniônica é minimizado para os filmes de PDAC, devido ao impedimento estérico dos grupos CH_3 do sal quaternário de amônia.

O sistema composto por PAH/BY não apresentou variações consideráveis no tempo de escrita, para pHs 4 e 6. No entanto, filmes preparados em pH 8 apresentaram um aumento de aproximadamente 4 vezes no tempo de escrita. Isto é devido ao maior número de possíveis sítios para formação de ligações de H na PAH, em pH 8, devido ao maior número de grupos amina não-protonados (NH_2). Como foi visto no caso do PS-119 e na literatura [10], a presença de ligações de H aumenta consideravelmente o tempo de escrita em filmes automontados. Este efeito é mais bem visualizado na figura 4.32, onde é mostrada a variação do tempo de escrita com o pH das soluções. Os dados fornecidos por esta figura foram obtidos com intensidade de escrita 158 mW/cm^2. Com outros valores de potência, os sistemas apresentaram comportamento semelhante. Devemos ressaltar ainda o fato de que não houve influência significativa da massa molar do PDAC no tempo de escrita.

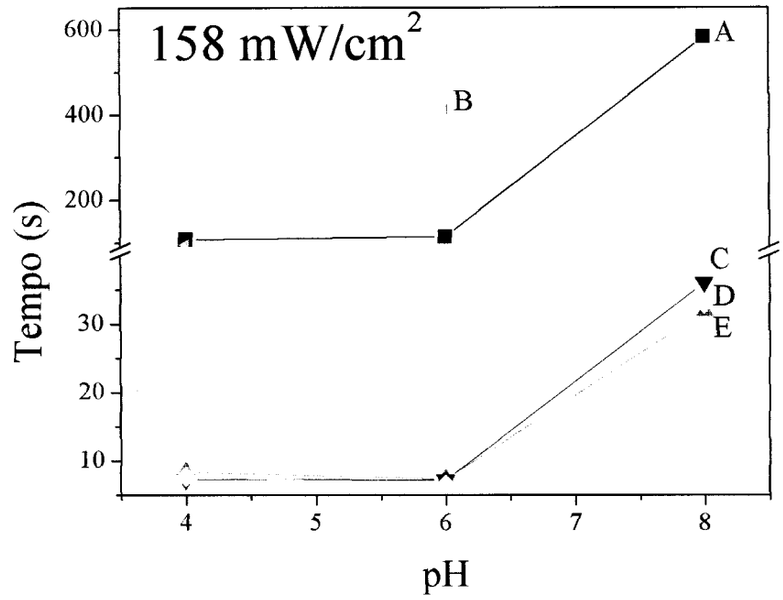


Figura 4.32 – Dependência do tempo de escrita característico em função do pH das soluções de partida para intensidade de escrita 158 mW/cm^2. (A) PAH, (B) PEI, (C) PDAC(MMW), (D) PDAC(LMW) e (E) PDAC(HMW).

Birrefringência Residual

A tabela 4.6 mostra a dependência da birrefringência residual com o tipo de policátion e pH das soluções de partida. Os valores da birrefringência residual variaram desde 79% até 100%, para os filmes automontados a base de BY. É importante ressaltar que esse valores são consideravelmente maiores do que aqueles obtidos em filmes poliméricos fabricados por *casting* ou LB. Similarmente ao ocorrido com PS-119, os altos valores de birrefringência residual se devem as fortes interações entre as camadas dos filmes automontados, permitindo que estes sistemas sejam usados em armazenamento óptico. Da tabela 4.6, observamos não haver dependência do valor da birrefringência residual com a potência de escrita. Os filmes formados por PAH e por PEI apresentaram, em média, os maiores valores de

birrefringência residual e os menores valores foram apresentados pelos filmes formados por PDAC.

Tabela 4.6 – Birrefringência residual para os sistemas policátion/BY fabricados a partir de soluções com pHs 4, 6 e 8 e obtido para as várias intensidades de escrita.

		Birrefringência Residual (%)			
Sistema		**Intensidade (mW/cm^2)**			
Policátion/BY	**pH**	**158**	**303**	**464**	**608**
PAH	4	98	100	96	99
	6	96	99	98	97
	8	98	96	97	97
PEI	4	99	97	98	99
	6	99	100	97	98
PDAC(HMW)	4	93	95	95	95
	6	97	79	92	99
	8	89	89	87	87
PDAC(MMW)	4	96	94	94	96
	6	96	97	92	97
	8	91	88	87	87
PDAC(LMW)	4	96	95	93	95
	6	96	94	94	92
	8	93	90	89	92

4.2.4 Conclusões sobre filmes de BY

Filmes contendo o azocorante comercial BY foram fabricados utilizando-se diferentes policátions e diferentes condições experimentais. De maneira geral, os filmes apresentaram qualidade óptica inferior à dos filmes contendo PS-119. Além disso, vários policátions utilizados com PS-119 não formaram filmes com BY, devido à dessorção de moléculas de BY, como revelado por SPR.

Os tempos característicos para inscrição da birrefringência dos filmes contendo BY foram consideravelmente menores que aqueles apresentados nos filmes contendo PS-119. Isto é devido à maior facilidade de isomerização e reorientação das moléculas de BY quando excitadas, pois possuem baixa massa molar, necessitando de menor "volume livre". A tabela 4.7 mostra os valores máximo e mínimo destas grandezas e em quais sistemas ocorreram.

Tabela 4.7 – Valores máximos e mínimos de tempo característico, birrefringência máxima e residual e sistemas onde ocorreram.

	Tempo Característico **Sistema/pH Intensidade**	**Birrefringência Máxima** **Sistema/pH Intensidade**	**Birrefringência Residual (%)** **Sistema/pH Intensidade**
Máximo	582 s PAH / 8 158 mW/cm^2	0,207 PDAC(MMW) /8 158 mW/cm^2	100 PAH /4 / 303 mW/cm^2
Mínimo	3,0 s PDAC(HMW) / 4 / 608 mW/cm^2	0,037 PDAC(LMW) / 8 608 mW/cm^2	79 PDAC(HMW) / 6 /303 mW/cm^2

As variações do tempo característico e birrefringência residual são atribuídas à presença de interações entre as camadas formadoras do filme. Os filmes de PDAC apresentaram menor intensidade de interação devido à "blindagem" dos grupos CH_3 sobre o sal quaternário de amônia, que é o grupo ionizável. Para os filmes de PAH e PEI, que possuem os grupos ionizáveis nas extremidades das ramificações das cadeias, as interações são maiores, diminuindo a mobilidade das cadeias de BY e conseqüentemente, tornando mais lentos os processos dependentes de fotoorientação e reorientação, como o armazenamento óptico.

5. *Conclusões*

Filmes finos nanoestruturados contendo moléculas com grupos azobenzênicos foram fabricados pela técnica de automontagem com o objetivo de verificar a influência dos polieletrólitos e do pH das soluções de partida no processo de fotoindução de birrefringência. As propriedades dos filmes relacionadas ao processo de adsorção, como espessura e absorbância, mostraram-se altamente dependentes do tipo de polieletrólito e do pH das soluções de partida. Essa dependência é devida às mudanças de conformação das moléculas do policátion, em função do pH. Para pHs baixos, os policátions PAH, PEI e PAMAM (polieletrólitos fracos) possuem a quase totalidade dos grupos amina ionizados. Esse alto grau de carga faz com que as moléculas adotem uma conformação mais estendida, que é transferida para o filme na forma de camadas muito finas. Em pHs altos, por outro lado, existem menos grupos ionizados e a molécula pode adotar uma conformação mais enovelada (termodinamicamente mais estável), adsorvendo na forma de camadas muito espessas.

A dependência com policátion e pH também foi verificada para as propriedades ópticas. Por exemplo, os filmes fabricados com PAH, PEI e PAMAM em pH 8, apresentaram os maiores valores de tempo característico, devido à menor mobilidade dos cromóforos de azobenzeno. Neste caso, no entanto, sugerimos que a menor mobilidade dos cromóforos seja devida à presença de ligações de H entre as

camadas do filme, além de que moléculas mais enoveladas propiciam maior interpenetração entre as camadas, aumentando o grau de interação.

Destacam-se também os baixos tempos característicos para os sistemas PDAC/BY, que são da ordem de segundos, tempos comparáveis aos dos filmes de azopolímero puros, fabricados por *casting* ou LB. Devemos ressaltar, no entanto, que a utilização da técnica de automontagem fornece vantagens no controle da espessura e arquitetura molecular dos filmes.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugerimos um estudo detalhado da formação de filmes contendo azobenzenos, utilizando-se a técnica de *SPR*, inclusive com a determinação dos parâmetros ópticos (índice de refração) e espessura dos filmes. Sugere-se também a realização de um estudo sistemático acerca da influência do policátion e das condições experimentais no processo de fotoinscrição de grades de relevo superficiais, semelhante ao que foi feito neste trabalho para a birrefringência fotoinduzida.

7. Referências

[1] – Okada, S., Matsuda, H., Masaki, A., Nakanishi, H., Abe, T., Ito, H., Jpn J. Appl. Phys. 31, p. 365, 1992.

[2] – Chen, M., Yu, L., Dalton, L. R., Shi, Y., Steier, W. H., Macromolecules 24, p. 5421, 1991.

[3] – Maack, J., Ahuja, R.C., Mobius, D., Tachibana, H., Matsumoto, M., Thin Solid Films 242, p. 122, 1994.

[4] – Natansohn, A., Rochon, P., Barret, C., Hay, A., Chem. Mater. 7, p. 1612, 1995.

[5] – Ho, M., Natansohn, A., Rochon, P., Macromolecules 29, p. 44, 1996.

[6] – Lee, T. S., Kim, D. Y., Jiang, X.L., Li, L., Kumar, J., Tripathy, S. K., Macromol. Chem. Phys., 198, p. 2279, 1997.

[7] – Bian, S., Williams, J. M., Kim, D.Y., Li, L., Balasubramanian, S., Kumar, J., Tripathy, S.K., J. Appl. Phys. 86: (8), p. 1, 1999.

[8] – Itoh, M., Harada, K., Matsuda, H., Ohnisni, S., Parfenov, A., Tamaoki, N., Yatagai, T., J. Phys. D, Appl Phys, 31, p. 463, 1998.

[9] – Saibi, R. L., Nakatani, k., Delaire, J.A., Dumont, M., Sekkat, Z., Chem. Mater. 5, p. 229, 1993.

[10] – Zucolotto,V , Strack, P.J., Santos, F.R., Balogh, D.T., Constantino, C.J.L., Mendonca, C.R., Oliveira Jr., O.N. , Thin Solid Films, 453, p.110, 2004

[11] – Oliveira Jr., O.N., Taylor, D.M., Ciência Hoje,12, p. 19, 1990

[12] – Netzer, L and Sagiv, J., J. Am. Chem. Soc., 105, p. 674, 1983.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

[13] – Netzer, L., Iscovici, R. and Sagiv, J., Thin Solid Films, 99, p. 235, 1983.

[14] – Decher G., J. D. Hong and J. Schmitt, Thin Solid Films, 210/211, p. 831, 1992.

[15] – Lvov, Y., Haas H., Decher,G. and Möhwald, H., J. Phys. Chem. 97, p. 12835, 1993.

[16] – Lvov, Y., Decher,G. and Möhwald, H., Langmuir 9, p. 481, 1993.

[17] – Ferreira M.,and. Rubner, M.F., Macromolecules 28, p. 7107, 1995.

[18] – Fou, A.C. and Rubner, M. F., Macromolecules 28, p. 7115, 1995.

[19] – Fou, A. C., Onitsuka, O., Ferreira, M., Rubner, M. F. and Hsieh, B. R., J. Appl. Phys. 79 (10), p. 7501, 1996

[20] – Onitsuka, O., Fou, A. C., Ferreira, M., Hsieh, B.R. and Rubner, M. F. J. Appl. Phys. 80 (7), p. 4067, 1996.

[21] – Cheung, J. H., Fou, A. F., Rubner, M.F., Thin Solid Films 244, p. 985, 1994.

[22] – Ariga, K., Lvov, Y. and Kunitake, T., J. Am. Chem. Soc. 119, p. 2224, 1997.

[23] – He, J.A., Samuelson, L., Li, L., Kumar, J. and Tripathy, S.K., Langmuir 14, p. 1674, 1998.

[24] – Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I. and Kunitake, T., Thin Solid Films, 284, p. 797, 1996.

[25] – Onda, M., Lvov, Y., Ariga, K., and Kunitake, T., Jpn J. Appl. Phys 2, 36, L1608, 1997.

[26] – Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I. and Kunitake, T., Langmuir 12, p. 3038, 1996.

[27] – Lvov, Y., Ariga, K., Onda, M., Ichinose, I. and Kunitake, T., Langmuir 13: (23), p. 6195, 1997.

[28] – Rau, H. In Photochromism; Dürr, H., Ed.; *Elsevier Science Publishers* B.V.: Amsterdam, The Netherlands, Chapter 4, 1990.

[29] – Meng, X., Natansohn, A., Rochon, P., J. Polym. Sci., Part-B: Polym. Phys. 34, p. 1461, 1996.

[30] – Kern, W., RCA Laboratories, Princeton, NJ in semiconductor International, 1984

[31] – Assumpção, R. M. V., Morita T., Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação e Purificação, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, p.273, 1968

[32] – Harris, E. L. V., Gal, S., A., Protein Purufication Methods

[33] – Yoo, D., Shiratori, S.S., Rubner, M.F., Macromolecules, 31, p. 4309, 1998.

[34] – Zucolotto, V., Mendonça, C. R., dos Santos Jr., D. S. , Balogh, D. T., Zilio, S. C., Oliveira Jr., O. N., Constantino, C. J. L., Aroca, R. F., Polymer, 43, p.4645, 2002

[35] – Zucolotto, V., Barbosa Neto, N.M., Rodrigues Jr., J.J., Constantino, C.J.L., Zílio, S.C., Mendonça, C.R., Aroca, R.F., Oliveira Jr, O.N., J. Nanosci. Nanotech, 4, p. 855, 2004,

[36] – Stockton, W.B., Rubner, M.F., Macromolecules, 30, p. 2717, 1997

[37] – Li, D. Q.; Lutt, M.; Fitzsimmons, M. R.; Synowicki, R.; Hawley, M. E.; Brown, G. W., J. Am. Chem. Soc., 120 , p. 8797, 1998

[38] – Zucolotto, V., Ferreira, M., Cordeiro, M. R., Constantino, C. J. L., Balogh, D. T., Zanata, A. R., Moreira, W. C., Oliveira Jr, O. N., J. Phys Chem. B, 107, p. 3733, 2003

[39] – Raposo, M., Oliveira Jr, O. N., Langmuir, 18, p. 6866, 2002

[40] – Jung, L.S., Campbell, C.T., Chinowsky, T.M., Mar, M.N., Yee, S.S, Langmuir, 14, p. 5636, 1998

[41] – Camilo, C. S., dos Santos, D. S., Rodrigues Jr, J. J., Veja, M. L., Campana Filho, S. P., Oliveira Jr, O. N., Mendonça, C. R., Biomacromolecules, 4, p. 1583, 2003

[42] – Barret, C., Natansohn, A., Rochon, P., Chem. Mater., 7, p. 899, 1995

[43] – Mendonça, C. R., Dhanabalan, A., Balogh, D. T., Misoguti, L., dos Santos, D. S. Jr., Pereira-da-Silva, M. A., Giacometti, J.A., Zílio, S. C., Oliveira Jr., O. N., Macromolecules, 32, p. 1493, 1999

[44] – Dhanabalan, A., dos Santos, D. S. Jr., Mendonça, C. R., Misoguti, L., Balogh, D. T., Giacometti, J.A., Zílio, S. C., Oliveira Jr., O. N., Langmuir, 15, p. 4560, 1999

[45] – Baccan, N., Andrade, J. C., Godinho, O. E. S., Barone, J. S., Química Analítica Quantitativa Elementar , Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, Capítulo 4, 1979.

[46] – Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J., Denney, R. C., Vogel – Análise Química Quantitativa, JC Editora, Rio de Janeiro, Brasil, Capítulo 10, 1992.

[47] – Olasz, A., Mignon, P., De Proft, F., Veszprémi, T., Geerlings, P., Chemical Physical Letters, 407, p. 504, 2005

[48] – Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3 third edition, *Academic Press*, London, 1990

[49] – Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979

Apêndice A

Tabela B.1 - Atribuição das principais bandas de FTIR de todos os sistemas (em cm^{-1}).

	PAH	PAMAM	PEI	PDAC	PS-119	BY
Deformação SO_3^-						547
Deformação SO_3^-						625
Def. angular. C – H fora do plano do anel					665	
Def. angular. C – H fora do plano do anel					747	
Def. angular. C – H fora do plano do anel					838	
Def. Axial C – C			917			
Def. Axial C – C			1014			
Def. Axial SO_3^-						1024
Def. Axial C – C			1045			
Def. Axial SO_3^-					1045	
Def. Axial SO_3^-						1047
Def. Axial C – N			1093			
Def. Angular C – H					1140	
Def. Angular C – H						1141
Def. Axial SO_3^-						1176
Def. Axial SO_3^-						1202
Def. Axial SO_3^-					1208	
Def. Angular C – H			1302			
Def. Angular C – H			1398			
Def. Angular C – H	1401					
Def. Angular C – H			1405			
N = N					1418	
Def. Angular C – H		1432				
N = N						1433
Def. Axial C – C - anel					1470	
Def. Axial C – C - anel						1471
Def. Angular C – H				1475		
Def. Angular C – H				1478		

	PAH	PAMAM	PEI	PDAC	PS-119	BY
Def. Angular C – C					1505	
Def. Angular N – H	1514					
Def. Angular N – H	1550					
Def. Angular N – H			1576	1576		
Def. Angular N – H		1578				
Def. Axial C – C - anel						1580
Def. Angular N – H				1581		
Def. Angular N – H					1583	
Def. Axial C – C - anel						1590
Def. Angular N – H			1592			
Def. Angular N – H	1604					
Def. Angular N – H	1608					
Def. Angular N – H (amida I)		1648				
Def. Axial Simétrica CH_2			2820			
Def. Axial Assimétrica CH_2			2930			
Def. axial N – H			3285			
Def. O – H (umidade)			3300			

Apêndice B

Tabela B.1: Tempos característicos dos sistemas a base de PS-119.

		Tempo Característico (min)			
Sistema		**Intensidade (mW/cm^2)**			
Policátion/PS-119	**pH**	**166**	**307**	**466**	**617**
PAH	4	5,0	2,4	1,5	1,5
	6	3,3	2,5	1,3	1,2
	8	12,5	5,3	6,3	6,3
PAMAM	4	8,9	3,8	4,1	1,1
	6	3,8	2,2	1,5	1,2
	8	26,0	22,0	18,0	15,0
PEI	4	6,3	4,0	2,7	2,4
	6	16,0	14,3	10,0	8,3
	8	34,0	16,2	12,7	10,5
PDAC(HMW)	4	1,5	1,4	0,6	0,5
	6	2,0	1,0	0,8	0,7
	8	5,4	3,5	2,8	1,3
PDAC(MMW)	4	2,0	1,1	0,7	0,5
	6	2,7	1,4	0,9	0,7
	8	4,2	2,7	1,7	1,5
PDAC(LMW)	4	3,9	1,1	1,4	0,7
	6	18,0	11,0	4,5	3,2
	8	3,6	2,2	1,2	1,0

Tabela B.2: Tempos característicos dos sistemas a base de BY.

		Tempo Característico (s)			
Sistema		**Intensidade (mW/cm^2)**			
Policátion/BY	**pH**	**158**	**303**	**464**	**608**
PAH	4	108	57,6	41,4	36,0
	6	114	66,0	42,0	36,0
	8	582	324	198	222
PEI	4	96	66	24	18
	6	414	222	138	78
PDAC(HMW)	4	8,4	4,4	3,1	3,0
	6	7,3	4,0	3,3	4,6
	8	31,8	13,8	13,8	10,8
PDAC(MMW)	4	7,3	5,0	4,9	3,4
	6	7,2	4,2	3,8	3,3
	8	36	18	12	12
PDAC(LMW)	4	7,7	4,6	4,3	3,7
	6	2,9	3,9	4,5	6,5
	8	33	24	18	15

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo