

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

**Síntese de Monômeros e Copolímeros para Aplicação em  
Dispositivos Ópticos**

Márcia Regina Becker

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

2007  
Porto Alegre

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEM

**Síntese de Monômeros e Copolímeros para Aplicação em  
Dispositivos Ópticos**

Márcia Regina Becker  
Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS e no *Max Planck Institut für Polymerforschung*, Alemanha, na forma de doutorado sanduíche, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

2007  
Porto Alegre

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e Co-Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte

Co-Orientador: Prof. Dr. Valter Stefani

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen - Depto. de Física/UFPR

Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia – Depto. de Física/IF/UFRGS

Prof. Dr. César Petzhold – Depto. de Química Orgânica/IQ/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Aos meus pais, Ivo e Marlene, e aos meus  
grandes amigos Cristina, José e Paulo.

## AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

À Profa. Dra. M Madalena M C Forte pela orientação deste trabalho e por sua amizade.

Ao Prof. Dr. Valter Stefani pelo comprometimento e co-orientação desta tese.

Ao Prof. Dr. Cristoph Bubeck do *Max-Planck Institute für Polymerforschung* pela orientação na preparação e caracterização de filmes finos.

À Profa. Dra. Dione Silva Corrêa pela colaboração no pedido da bolsa Sanduíche Brasil-Alemanha.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, em especial a Micheli Haack, Ana Paula, Fernanda Cunha, Letícia Socal, Sheila Leal, Cristina Cordella e Anderson Ritter pela colaboração e amizade.

Aos amigos do Laboratório K-204 pela amizade e colaboração, especialmente: Alex Cardoso, Rosane Santos, Leandra Campo, Fabiano Rodembusch, Gisele Lins, Eliezer Jäger, Alexandro Jäger, Nalva Faleiro, Ângela Inácio, Marcelo Kuplich e Umberto Kober.

Aos amigos do *Max-Planck Institute für Polymerforschung* pela acolhida e colaboração, especialmente Mohamad Jahja, Rodrigo Cordeiro, Asmorom Kibrom, Detlef-Walter Scholdei, Gabi Herrmann, Hansjörg Menges e Kaloian Koinov.

A todos os professores da Escola de Engenharia e do Instituto de Química da UFRGS que me oportunizaram o conhecimento através de suas disciplinas.

Ao Instituto de Química da UFRGS pela colaboração no trabalho experimental.

A empresa Forti – Chapas Acrílicas pela doação de amostras.

À toda a comunidade que, pagando seus impostos, me permitiu estudar em uma universidade pública.

Ao CNPq pela bolsa de Doutorado no Brasil e na Alemanha.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos em periódicos na área:

1. M. R. Becker, V. Stefani, M. M. C Forte. Novel fluorescent copolymers of styrene with benzoxazole chromophores. *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 1664-1669.

2. M. R. Becker, M. Jahja, C. Bubeck, V. Stefani, M. M. C. Forte. Waveguide optical properties of *p*-nitroaniline derivatives doped poly (styrene). Em preparação.

3. M. R. Becker, M. Jahja, C. Bubeck, V. Stefani, M. M. C. Forte. "Molecular weight dependence of birefringence of thin films of Poly (N-vinylcarbazole)." Em preparação.

## TRABALHOS EM ANAIS E EVENTOS

1. Becker, M. R.; Stefani, V.; Forte, M. M. C. "Synthesis and characterization of novel fluorescent copolymer of styrene with benzazole chromophores". X International Macromolecular Colloquium, 10-13 abril/2005, Gramado - RS
2. Becker, M. R., Campo, L. F., Stefani V.; Forte M. M. C. "Synthesis and characterization of novel fluorescent copolymers of glycidyl and/or methyl methacrylate with benzoxazole chromophore." IX Simposio Latino Americano de Polímeros e VII Congresso Iberoamericano de Polímeros, 2004, Valência – Espanha.
3. Becker, M. R.; Correa, D.; Stefani, V.; Forte, M. M. C. "Synthesis and thermal evaluation of a copolymer to nonlinear optical device." IX Simposio Latino Americano de Polímeros e VII Congresso Iberoamericano de Polímeros, 2004, Valência – Espanha.

# ÍNDICE GERAL

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	XI
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	XIV
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	XVI
<b>RESUMO</b> .....	XVIII
<b>ABSTRACT</b> .....	XX
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 Materiais Orgânicos que Emitem Fluorescência por Transferência Protônica Intramolecular no Estado Eletrônico Excitado (ESIPT).....	7
2.2 Características dos Polímeros para Utilização em Sistemas Ópticos Integrados.....	10
2.2.1 Índice de Refração.....	10
2.2.1.1 Birrefringência.....	11
2.2.1.2 Dependência da Temperatura.....	12
2.2.2 Atenuação Óptica.....	12
2.2.3 Processabilidade e Propriedades Mecânicas.....	13
2.3 Tipos de Polímeros em Sistemas Ópticos Integrados.....	13
2.4 Incorporações de Cromóforos em Matrizes Poliméricas.....	16
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	21
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	22
4.1 Solventes e Reagentes.....	22
4.2. Caracterização dos Corantes e Polímeros.....	22
4.2.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	23
4.2.2 Teste de Inchamento.....	23
4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	23
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	24



4.2.6 Espectroscopia UV-vis.....	24
4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho.....	24
4.2.8 Espectroscopia de Fluorescência.....	25
4.2.9 Preparação de Filmes Finos.....	25
4.2.10 Análise da Espessura e Rugosidade dos Filmes Finos.....	27
4.2.11 Espectroscopia de Transmissão e Reflexão dos Filmes Finos.....	27
4.2.12 Análise por Acoplamento de Prisma dos Filmes Finos.....	28
4.2.13 Análise da Atenuação Óptica das Guias de Onda.....	30
4.3 Sínteses dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis.....	31
4.4 Sínteses dos Monômeros Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis.....	32
4.5 Sínteses dos Corantes (Monômeros) <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>10</b> e <b>11</b> ).....	33
4.6 Sínteses dos Polímeros Metacrílicos e Estirênicos.....	33
4.6.1 Sínteses dos Polímeros Metacrílicos com os Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazola ( <b>4</b> ) ou com seu Derivado ( <b>8</b> ).....	34
4.6.2 Sínteses de Polímeros Metacrílicos com Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis ( <b>6</b> ou <b>7</b> ).....	35
4.6.3 Síntese de Polímeros Estirênicos com Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis ( <b>6</b> ou <b>7</b> ).....	36
4.6.4 Síntese de Polímeros Metacrílicos com o Derivado da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>11</b> ).....	37
4.6.5 Síntese de Polímeros Metacrílicos com os Derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>10</b> ou <b>11</b> ).....	38
4.6.6 Síntese de Polímeros Estirênicos com os Derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>10</b> ou <b>11</b> ).....	39
4.7 Misturas de PS com Derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>10</b> ou <b>11</b> ).....	40
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>42</b>
5.1 Características e Propriedades dos Polímeros Metacrílicos com os Corantes Fluorescentes Benzazólicos.....	43

5.1.1 Polímeros Metacrílicos com Corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazola (4) ou seu Derivado (8).....	43
5.1.2 Polímeros Metacrílicos com Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (6 ou 7).....	47
5.2 Características e Propriedades dos Polímeros Estirênicos com Corantes Fluorescentes Benzazólicos.....	47
5.3 Características e Propriedades dos Polímeros Metacrílicos com Corantes Derivados da <i>p</i> -nitroanilina.....	52
5.3.1 Monômeros Derivados da <i>p</i> -nitroanilina.....	53
5.3.1.1 Caracterização do corante <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina (10).....	53
5.3.1.2 Caracterização do corante <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina (11)....	53
5.3.2 Polímeros Metacrílicos com o Corante <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina (11).....	53
5.3.3 Polímeros Metacrílicos com os Derivados <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina (10) e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina (11).....	55
5.4 Características e Propriedades dos Polímeros Estirênicos com os Derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina (10) e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina (11).....	67
5.5 Características e Propriedades de Misturas Físicas de Poli (estireno) com os Derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina (10) e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina (11).....	79
5.6 Características e Propriedades da Poli ( <i>N</i> -vinil carbazola) com diferentes massas molares.....	83
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>92</b>

## **ANEXOS**

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Princípio de uma guia de onda (a) e estrutura de guia de onda planar (b) e de canal (c).....	6
Figura 2: Esquema da representação da ESIPT para um derivado da 2-(2-hidroxifenil) benzazola.....	9
Figura 3: Fórmula estrutural do derivado do tipo 2'-(2-hidroxifenil) benzazola.....	9
Figura 4: Morfologia do filme e birrefringência.....	12
Figura 5: Estrutura química de alguns polímeros empregados em dispositivos ópticos.....	14
Figura 6: Dependência da massa molar no índice de refração e na birrefringência em filmes finos de MEH-PPV medido por acoplamento de prisma a 1064 nm usando polarização TE e TM.....	16
Figura 7: Tipos de sistemas poliméricos onde os corantes são representados pela parte vermelha e as cadeias poliméricas pelas linhas pretas.....	17
Figura 8: Diagrama do sistema de ligações $\pi$ - doador - receptor da <i>p</i> -nitroanilina.....	18
Figura 9: Estrutura química dos cromóforos Lofine 1 e DR1.....	19
Figura 10: Esquema de um aparelho <i>spin coater</i> para produção de filmes finos.....	26
Figura 11: Esquema das medidas de transmitância (a) e refletância (b) de filmes finos.....	28
Figura 12: Esquema de um acoplador de prisma.....	29
Figura 13: Fotografia do equipamento acoplador de prisma e suas partes principais: (1) feixe de luz incidente sobre o prisma, (2) suporte onde o prisma é fixado e (3) parafuso que pressiona o substrato e o filme contra a base do prisma.....	29
Figura 14: Esquema de um acoplador de prisma para medir a atenuação óptica da onda guiada.....	30
Figura 15: Esquema da síntese dos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis.....	31
Figura 16: Esquema da síntese dos monômeros vinílicos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis a partir do (a) cloreto de acrilóila ou (b) etoximetilenomalonato de dietila.....	32

Figura 17: Esquema da síntese dos monômeros vinílicos da <i>p</i> -nitroanilina a partir da <i>p</i> -nitroanilina ( <b>9</b> ) com cloreto de acrilóila ( <b>a</b> ) ou etoximetilenomalonato de dietila ( <b>b</b> ).....	33
Figura 18: Esquema da síntese do MMA e GMA com corante <b>4</b> ou <b>8</b> .....	34
Figura 19: Esquema da síntese do MMA e/ou GMA com corante <b>6</b> ou <b>7</b> .....	35
Figura 20: Esquema da síntese dos polímeros de estireno com derivados dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidróxifenil) benzazóis ( <b>6</b> ou <b>7</b> ).....	36
Figura 21: Esquema da síntese do MMA e/ou GMA com <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>11</b> ).....	37
Figura 22: Esquema da síntese do MMA com os derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina <b>10</b> ou <b>11</b> .....	38
Figura 23: Esquema da síntese do St com os derivados <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina <b>10</b> ou <b>11</b> .....	39
Figura 24: Espectros de emissão normalizados dos polímeros metacrílicos com corante <b>4</b> (a) e com corante <b>8</b> (b). O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm à temperatura ambiente.....	44
Figura 25: Espectros de emissão não normalizados dos polímeros metacrílicos com corante <b>4</b> (a) e com corante <b>8</b> (b). O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm à temperatura ambiente.....	46
Figura 26: Fotografia dos polímeros submetidos à luz visível (a) e à luz UV (b).....	46
Figura 27: Espectro infravermelho do polímero PSA-6A e corante <b>6</b> (a) e do polímero PSA-7A e corante <b>7</b> (b).....	48
Figura 28: Espectros normalizados de absorção e emissão: corante <b>6</b> (—) e (-Δ-); PSA-6B em CHCl <sub>3</sub> (—) e (-○-) e estado sólido (-□-). Comprimento de onda de excitação de 342 nm à temperatura ambiente.....	51
Figura 29: Espectros normalizados de absorção e emissão: corante <b>7</b> (—) e (-Δ-); PSA-7A em CHCl <sub>3</sub> (—) e (-○-) e estado sólido (-□-). Comprimento de onda de excitação de 356 nm à temperatura ambiente.....	51
Figura 30: Curvas de TGA do corante <b>11</b> e dos polímeros PMC, PGC, PMC-11, PGC-11 e PMGC-11 medidos a taxa de aquecimento de 20 °C/min.....	55
Figura 31: Espectros de absorção do corante <b>10</b> (3,5 mg/L), PMD-10 (1,2 g/L) e PMD (4 g/L) em solução de acetato de etila (a) e do corante <b>11</b> (5,3 mg/L), PMD-11 (9,5 g/L) e PMD (4 g/L) em solução de clorofórmio.....	58
Figura 32: Espectros de absorção dos filmes de PMD e PMD-10 (a) ou PMD11 (b) com diferentes espessuras.....	64

Figura 33: Dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca dos filmes de PMD, PMD-10 e PMD-11 (a) e PME, PME-10 e PME-11 (b) descontadas as perdas por reflexão.....	65
Figura 34: Linhas correspondem à dispersão dos índices de refração ( $n_{TE}$ ) dos filmes de PMD, PMD-10 e PMD-11 (a) e PME, PME-10 e PME-11 (b) obtida por transmissão reflexão. Pontos correspondem aos índices de refração $n_{TE}$ e $n_{TM}$ de PMD (a) e PME (b) obtidos por acoplamento de prisma.....	66
Figura 35: Espectros de infravermelho de PSE-10 e corante 10 (a) e PSE-11 e corante 11 (b).....	68
Figura 36: Espectros de absorção do corante <b>10</b> (4,0 mg/L) e PSD-10 (3,0 g/L) em solução de acetato de etila (a) e do corante <b>11</b> (8,0 mg/L) e PSD-11 (3,0 g/L) em solução de clorofórmio.....	71
Figura 37: Espectros de absorção ( $\lambda$ ) dos filmes de PSE e PSE-10 (a) ou PSE-11 (b) com diferentes espessuras.....	74
Figura 38: Dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca ( $\lambda$ ) dos filmes de PSD, PSD-10 e PSD-11 (a) e PSE, PSE-10 e PSE-11 (b) descontadas as perdas por reflexão.....	75
Figura 39: Linhas correspondem à dispersão dos índices de refração ( $n_{TE}$ ) ( $\lambda$ ) dos filmes de PSD, PSD-10 e PSD-11 (a) e PSE, PSE-10 e PSE-11 (b) obtida por transmissão reflexão. Pontos e cruces correspondem aos índices de refração $n_{TE}$ e $n_{TM}$ de PSD (a) e PSE (b) obtidos por acoplamento de prisma.....	76
Figura 40: Intensidade da luz espalhada e/ou absorvida na guia de onda de filmes de PSD com luz polarizada TE (a) e TM (b) versus a distância percorrida pela onda.....	78
Figura 41: Dispersão do índice de refração $n$ ( $\lambda$ ) de filmes finos de PSD e PSD-10a-c (a) e PSD-11a-c (b) ( $d \approx 50$ nm) medidos por transmissão e reflexão.....	81
Figura 42: Dispersão do coeficiente de absorção intrínseca $\alpha$ ( $\lambda$ ) dos filmes finos de filmes de PSD e PSD-10a-c (a) e PSD-11a-c (b) ( $d \approx 50$ nm) medidos por transmissão e reflexão.....	82
Figura 43: Dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca dos filmes de PVK 69 e PVK 1100.....	86
Figura 44: Linhas correspondem à dispersão dos índices de refração ( $n_{TE}$ ) dos filmes de PVK 69 (a) e PVK 1100 (b) obtida por transmissão reflexão. Pontos correspondem aos índices de refração $n_{TE}$ e $n_{TM}$ de PVK 69 (a) e PVK 1100 (b) obtidos por acoplamento de prisma.....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades ópticas e térmicas de polímeros convencionais.....	14
Tabela 2: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA e/ou GMA com corante <b>4</b> ou <b>8</b> .....	35
Tabela 3: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA e/ou GMA com corante <b>6</b> ou <b>7</b> .....	36
Tabela 4: Teores de monômeros utilizados na síntese do estireno com corante <b>6</b> ou <b>7</b> .....	37
Tabela 5: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA e/ou GMA com o corante <b>11</b> .....	38
Tabela 6: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA com o corante <b>10</b> ou <b>11</b> .....	39
Tabela 7: Teores de monômeros utilizados na síntese do St com o corante <b>10</b> ou <b>11</b> .....	40
Tabela 8: Teores de corante <b>10</b> ou <b>11</b> adicionados ao homopolímero PSD.....	41
Tabela 9: Propriedades térmicas dos polímeros metacrílicos com o 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazola ou com seu derivado.....	44
Tabela 10: Valores médios da fração volumétrica do polímero na amostra inchada ( $V_r$ ) e o grau de inchamento ( $Q$ ) dos polímeros.....	46
Tabela 11: Características moleculares e propriedades térmicas dos polímeros....	49
Tabela 12: Características ópticas dos homo, copolímeros e corantes <b>6</b> e <b>7</b> .....	50
Tabela 13: Propriedades térmicas dos polímeros metacrílicos com <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina.....	54
Tabela 14: Características moleculares e propriedades térmicas dos polímeros metacrílicos com os derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina ( <b>10</b> ) e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>11</b> ).....	56
Tabela 15: Características ópticas dos homo, copolímeros e corantes <b>10</b> e <b>11</b> e teores de incorporação dos corantes nos copolímeros.....	57
Tabela 16: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com tolueno.....	61
Tabela 17: Valores médios de <i>a</i> e <i>b</i> para filmes de polímeros metacrílicos preparados a partir de solução de tolueno.....	61

Tabela 18: Valores médios de $d_0$ para filmes de polímeros metacrílicos preparados a partir de solução de tolueno.....	62
Tabela 19: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com MEK.....	63
Tabela 20: Dados ópticos lineares dos filmes finos dos polímeros metacrílicos.....	67
Tabela 21: Características moleculares e propriedades térmicas dos polímeros estirênicos com os derivados da <i>p</i> -nitroanilina <i>N</i> -acrilóil <i>p</i> -nitroanilina ( <b>10</b> ) e <i>N</i> -dietil metilenomalonato <i>p</i> -nitroanilina ( <b>11</b> ).....	69
Tabela 22: Características ópticas dos homo, copolímeros e corantes <b>10</b> e <b>11</b> e teores de incorporação dos corantes nos copolímeros.....	70
Tabela 23: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com tolueno.....	72
Tabela 24: Valores médios de <i>a</i> e <i>b</i> para filmes de polímeros estirênicos preparados a partir de solução de tolueno.....	73
Tabela 25: Valores médios de $d_0$ para filmes de polímeros estirênicos preparados a partir de solução de tolueno.....	73
Tabela 26: Dados ópticos lineares dos filmes finos dos polímeros estirênicos.....	77
Tabela 27: Propriedades térmicas do PSD e suas misturas com corantes <b>10</b> e <b>11</b> .....	80
Tabela 28: Características espectrais do homopolímero PSD e de suas misturas com os corantes <b>10</b> e <b>11</b> .....	83
Tabela 29: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com clorobenzeno.....	84
Tabela 30: Valores médios de <i>a</i> e <i>b</i> para os polímeros de PVK m solução de clorobenzeno.....	85
Tabela 31: Valores médios de $d_0$ para filmes de PVK preparados a partir de solução de clorobenzeno.....	85
Tabela 32: Dados ópticos lineares dos filmes finos de PVK.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $\alpha$  - Coeficiente de absorção intrínseca
- $\alpha_{gw}$  – Atenuação óptica da onda guiada
- AIBN – 2,2' – azo-bis (isobutironitrila)
- $\beta$  - Coeficiente de expansão térmica
- $\beta$ CD –  $\beta$ -ciclodextrina
- $CDCl_3$  – Clorofórmio deuterado
- d – Espessura do filme fino
- DMSO – Sulfóxido de dimetila
- DMSO – $d^6$  – Sulfóxido de dimetila deuterado
- DR1 – *Dispersed Red I* – 4-(N,N'-etil-etanol) amino – 4'-nitroazobenzeno
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* - Calorimetria Diferencial de Varredura
- ESIPT – Transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado
- E – Campo elétrico
- $\phi_{fl}$  – Rendimento quântico de fluorescência
- GMA – Metacrilato de glicidila
- IR – Infravermelho
- MEK – Etil metil cetona
- MEH-PPV - poli [2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi-1,4- vinileno fenileno)]
- MMA – Metacrilato de metila
- $M_n$  – Massa molar numérica média
- $M_w$  – Massa molar ponderal média
- MWD – *Molecular Weight Distribution* - Distribuição de massas molares
- $M_z$  – Massa molar média
- $n$  – Índice de refração
- $n_{ef}$  – Índice de refração efetivo
- NLO – Óptica não linear
- OLEDs - *Organic Light Emitting Devices* – Dispositivo orgânico emissor de luz
- p*-NA – *p*-nitroanilina
- P – Polarização induzida
- PGMA – poli (metacrilato de glicidila)
- PMMA – poli (metacrilato de metila)
- PS – poli (estireno)



PVK – poli (N-vinil carbazola)  
Q – Grau de inchamento  
RMN – Ressonância magnética nuclear  
SEC – Cromatografia de Exclusão por Tamanho  
SHG – Geração de segunda harmônica  
St - Estireno  
TE – Modo Elétrico Transverso  
TM – Modo Magnético Transverso  
TOC - Coeficiente termo-óptico  
 $T_d$  – Temperatura de decomposição  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
TGA – Análise termogravimétrica  
THF – Tetrahidrofurano  
Vr – Fração volumétrica do polímero na amostra inchada

## RESUMO

Novos copolímeros estirênicos fluorescentes com corantes 2-[(5'-*N*-acrilóil)-2'-hidroxifenil] benzoxazola ou 2-[(5'-*N*-acrilóil)-2'-hidroxifenil] benzotiazola foram sintetizados via radical livre. Os copolímeros obtidos, em massa, foram caracterizados por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), análise térmica (DSC, TGA) e espectrometria de UV-Vis e de fluorescência. As temperaturas de transição vítrea dos copolímeros fluorescentes foram similares à do homopolímero poli (estireno) e suas massas molares médias foram menores devido ao efeito de transferência de cadeia causado pelo corante benzazólico. Os valores máximos dos comprimentos de onda de emissão dos copolímeros em estado sólido ou em solução de clorofórmio foram semelhantes entre si. Os deslocamentos de Stokes apresentados pelos copolímeros estão de acordo com aqueles fluoróforos que emitem fluorescência pelo mecanismo de transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT).

Também foram sintetizados, via radical livre, novos copolímeros estirênicos ou metacrílicos com novos corantes *N*-acrilóil *p*-nitroanilina ou *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina e suas propriedades térmicas e ópticas foram avaliadas. As temperaturas de transição vítrea dos copolímeros obtidos foram similares à dos respectivos homopolímeros. Foram feitos filmes finos, produzidos pela técnica de *spin coating*, e neles avaliado o índice de refração e o coeficiente de absorção intrínseca sendo que, os copolímeros e seus respectivos homopolímeros não apresentaram diferenças, entre si, nessas propriedades. Além disso, o homopolímero poli (estireno) foi dopado com os corantes *N*-acrilóil *p*-nitroanilina ou *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina a fim de investigar as mudanças nas suas propriedades térmicas e ópticas. As temperaturas de transição vítrea das misturas foram menores que a do poli (estireno). Os valores de índice de refração foram maiores nas misturas, na faixa de comprimento de onda analisada.

Por fim, foi feito um estudo das propriedades óptica lineares do polímero comercial poli (*N*-vinil carbazola) e foram relacionadas com sua estrutura. Quanto maior a massa molar do polímero, mais os segmentos de molécula carbazola tendem a se orientar no sentido perpendicular ao plano do filme. Foi ainda avaliada, na poli (*N*-vinil carbazola), a influência de diferentes espessuras dos seus filmes,

produzidos pela técnica de *spin coating*, no seu índice de refração e na sua birrefringência. Filmes produzidos com diferentes espessuras não apresentaram diferenças em seus valores de índices de refração ou birrefringência.

## ABSTRACT

Novel green fluorescent copolymers of styrene and 2-[(5'-*N*-acryloyl)-2'-hydroxyphenyl] benzoxazole or 2-[(5'-*N*-acryloyl)-2'-hydroxyphenyl] benzothiazole were synthesized by radical polymerization. The copolymers were characterized by size exclusion chromatography (SEC), thermal analyses (DSC, TGA), UV-Vis and fluorescence spectrophotometry. The glass transition temperatures of the fluorescent copolymers were similar to that of the parent polystyrene (PS) and the average molecular weight was lower due to the chain transfer effect of the benzazole dyes. The maximum fluorescence emission wavelength of the copolymers in the solid state or in chloroform solution accessed by fluorescence spectrophotometry was also similar and the Stokes shift of the styrene-benzoxazole or -benzothiazole copolymers was similar to those presented by fluorochromes that exhibit an excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism.

New copolymers of styrene with *N*-acryloyl *p*-nitroaniline or *N*-diethyl methylenemalonate *p*-nitroaniline new chromophores were synthesized and their thermal and optical properties were evaluated for application as a waveguide. The refractive index profile, into the thin films produced by spin coating method, was evaluated. The TE wave of probing radiation (with the electric vector parallel to the waveguide film) and TM wave (with the electric vector virtually perpendicular to the waveguide film) were investigated using the measured mode spectrum. Furthermore, poly (styrene) was doped with these *p*-nitroanilines derivatives in order to relate their optical properties with their amount into the matrix.

Finally, it was related the structure of the polymer commercial poly (*N*-vinyl carbazole) with its linear optical properties. Furthermore, it was evaluated the influence of its films thicknesses, produced by *spin coating* method, on the refractive index of it.

# 1 INTRODUÇÃO

A produção de dispositivos ópticos, como sensores, sondas, guias de onda, chaves ópticas e duplicadores de frequência são de fundamental importância na indústria eletrônica, constituindo a base de um dos setores econômicos mais dinâmicos, promissores e importantes do mundo. Como consequência, o grau de desenvolvimento da indústria eletrônica desempenha um papel importante na economia do país. Inserir o Brasil na rota dos investimentos mundiais da indústria eletrônica deve ser uma das prioridades da política industrial. Hoje em dia a incorporação de novas tecnologias aos produtos brasileiros utilizados nessa área tem ocorrido pela importação massiva de componentes ou mesmo dos próprios dispositivos, contribuindo para o aumento do déficit da balança comercial. Apesar da importância tecnológica deste setor estratégico, o país ainda não possui conhecimentos consolidados na área de desenvolvimento de novos materiais orgânicos para utilização na indústria eletrônica. Somente agora, nos últimos anos, têm sido feitos alguns investimentos na indústria microeletrônica na forma de incentivos fiscais como a redução de impostos sobre importação de maquinário e insumos utilizados na produção desses dispositivos. Levantamento feito em 2003 pelo Departamento da Indústria Eletrônica do BNDES sobre o montante de recursos que esse segmento envolve mostrou que somente a indústria de semicondutores movimenta US\$ 240 bilhões por ano no mundo, dos quais apenas US\$ 3 bilhões são no mercado brasileiro. Além disso, o Brasil importa US\$ 2 bilhões anuais em semicondutores [1].

Muitos desses dispositivos ópticos são produzidos a partir de novos materiais orgânicos ou poliméricos, já que alguns desses podem apresentar propriedades ópticas lineares ou não linearidade, baixa constante dielétrica e boa processabilidade. Por outro lado, são de fácil processamento, de baixo custo, possuem boa flexibilidade e transparência, apresentam boa compatibilidade com componentes semicondutores e, ainda, a possibilidade de controle de algumas de suas propriedades.

As mudanças nas propriedades desses polímeros, para atender ao fim que se destinam, podem ser obtidas pela alteração de sua estrutura com corantes. Assim,

novos corantes têm sido sintetizados para esse fim sendo que a adição deles aos polímeros pode ser através de ligação covalente ou de mistura física. Cada uma dessas formas de incorporação de corante em uma matriz polimérica apresenta vantagens e desvantagens. A incorporação por mistura é um processo simples, mas o corante disperso no meio pode formar sítios ou mesmo migrar para superfície. Além disso, as propriedades térmicas dessas misturas tendem a ser uma desvantagem. Já na incorporação através de ligações químicas a distribuição do corante na matriz polimérica é mais homogênea, mas a desvantagem é que é necessário encontrar uma rota sintética adequada para que ocorra a incorporação.

Os corantes utilizados para modificar as propriedades desses polímeros podem ser moléculas com sistemas de elétrons  $\pi$  conjugados, com grupos doadores e receptores de elétrons em lados opostos sendo uma das mais conhecidas a *p*-nitroanilina e seus derivados. Esse corante apresenta propriedades ópticas lineares e não lineares, o que muito interessa para aplicação de dispositivos ópticos como guias de ondas, sondas, duplicadores de frequência, e, também serve de base para estudos da incorporação de seus derivados, através de ligações covalentes, em matrizes poliméricas. Além dos derivados da *p*-nitroanilina, destaca-se os derivados benzazólicos que apresentam propriedades fluorescentes e são bastante promissores na utilização de sondas e dispositivos de segurança.

Considerando o grande potencial para fabricação de componentes eletrônicos no Brasil e a fim de contribuir na geração de conhecimento tecnológico nesta área, neste trabalho se buscou o desenvolvimento de materiais poliméricos com corantes para potencial aplicação em dispositivo óptico para sistemas eletrônicos integrados, sondas e sensores, duplicadores de frequência, detectores e guias de onda.

Assim, foi estudada a síntese de copolímeros estirênicos e metacrílicos com corantes conhecidos, derivados da benzazola, corante fluorescente, e, avaliada suas propriedades térmicas e ópticas.

Também foram sintetizados corantes derivados da *p*-nitroanilina e de seus respectivos copolímeros com monômeros metacrílicos ou estirênicos. Esses copolímeros apresentam potencial aplicação em sistemas eletrônicos integrados como guias de onda, sensores termo-ópticos ou duplicadores de frequência.

Além da copolimerização dos derivados da *p*-nitroanilina com monômeros metacrílicos ou estirênicos, esses corantes foram misturados com o poli (estireno) a fim de avaliar suas propriedades térmicas e as propriedades ópticas de suas guias de onda.

Também foram confeccionadas guias de onda com os polímeros sintetizados e comerciais, pelo método de *spin coating*, e caracterizadas quanto as suas propriedades ópticas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo apresenta aplicações de materiais poliméricos em dispositivos ópticos, com ênfase nas guias de onda, os principais tipos de polímeros e de corantes utilizados para modificar as propriedades desses polímeros. Alguns desses materiais, polímeros e corantes, podem produzir luminescência, o que os torna extremamente interessantes na utilização de alguns desses dispositivos ópticos. Assim, as aplicações, propriedades e características de corantes que emitem fluorescência serão apresentadas separadamente dentro desse capítulo.

Materiais poliméricos têm sido extensivamente estudados para aplicação em dispositivos ópticos devido ao seu largo espectro de aplicação em sistemas de processamento e transmissão de dados [2-4]. Eles têm se tornado, nas últimas décadas, atraentes para a produção desses dispositivos ópticos, pois apresentam vantagens comparativamente a outros materiais, como os cristais de niobato de lítio, tais como baixa constante dielétrica, tempo de resposta em picosegundos, facilidade de processamento associado a baixo custo. Além disso, eles são flexíveis, apresentam transparência numa larga faixa do espectro, possuem estabilidade química, resistência à radiação, calor, choque e, ainda, algumas de suas propriedades são passíveis de serem controladas. Esses polímeros encontram aplicação em dispositivos fotônicos tais como modulador eletro-óptico e termo-ópticos, duplicadores de frequência [5] e chaves ópticas [6] e guias de onda.

Avanços tecnológicos nessa área também têm sido feitos no estudo dos polímeros condutores e dispositivos orgânicos que emitem luz quando submetidos à corrente elétrica como, por exemplo, os OLEDs (*Organic Light Emitting Devices*) [7-9]. Para essa aplicação, a possibilidade de fabricar dispositivos, que emitem cores primárias, já é uma realidade [10].

Estudos com células fotovoltaicas poliméricas, dispositivos que transformam energia elétrica em luz, apontam para a viabilidade de um produto alternativo na geração de energia de custo baixo, produção mais simples e, principalmente, menor impacto ambiental. Células solares de polímeros, que utilizam um corante foto sensibilizador (composto de rutênio) e óxido de titânio estão sendo considerados os mais promissores substitutos às células fotovoltaicas de silício.



Considerável interesse tem sido demonstrado, nas últimas décadas, na utilização de polímeros em guias de onda ópticas [11-13]. A tecnologia em ondas luminosas, para fins de comunicação teve forte impacto com o advento do laser em 1960 sendo que quantidades enormes de informação – sinais de telefonia, vídeo, dados digitais - puderam ser rápida e eficientemente transmitidas por longas distâncias, de um lugar para outro, na forma de onda luminosa, através de guias de onda ópticas. As guias de onda são também utilizadas como conexões em dispositivos ópticos planares e, com essa configuração, já provaram ser eficientes em frequências superiores a das microondas. A transmissão de dados, na forma de luz, através de uma guia de onda envolve a manipulação de um feixe confinado em um meio, por reflexão interna total nas interfaces da guia. A Figura 1 mostra um típico sistema de guias de onda onde o feixe de luz pode se propagar em qualquer direção paralela à superfície da guia de onda, que deve apresentar índice de refração maior que o meio em que se encontra (Fig. 1a). Um sistema de guia de onda é constituído, basicamente, de três camadas onde um filme polimérico fino, de índice de refração maior, é depositado em uma superfície com índice de refração menor. A terceira camada pode ser o ar ou uma cobertura aplicada sobre o filme (Fig. 1b e 1c). As guias de onda podem ser de feitas de várias formas sendo as mais comuns, aquelas obtidas a partir de uma solução. Técnicas como *spin coating* que será detalhada mais adiante; imersão (*deeping*) que consiste em mergulhar um substrato em uma solução polimérica ou deposição (*casting*) que consiste em pressionar uma solução polimérica sobre um substrato ou dentro de um molde são muito utilizadas para fazer filmes com boa uniformidade em grandes áreas superficiais. Guias de onda envoltas por uma capa podem ser obtidas pela técnica de fotolitografia. A fotolitografia direta, por exemplo, é um método simples onde o polímero que forma a guia de onda deve ter propriedade fotossensível, isto é, deve formar uma rede polimérica insolúvel ou se decompor através de uma foto reação. Na fotolitografia direta o polímero é depositado sobre um substrato, uma máscara é colocada sobre o filme e, então, este é exposto à luz UV. A parte exposta, após ser decomposta pela luz pode ser, a seguir, removida por um solvente.

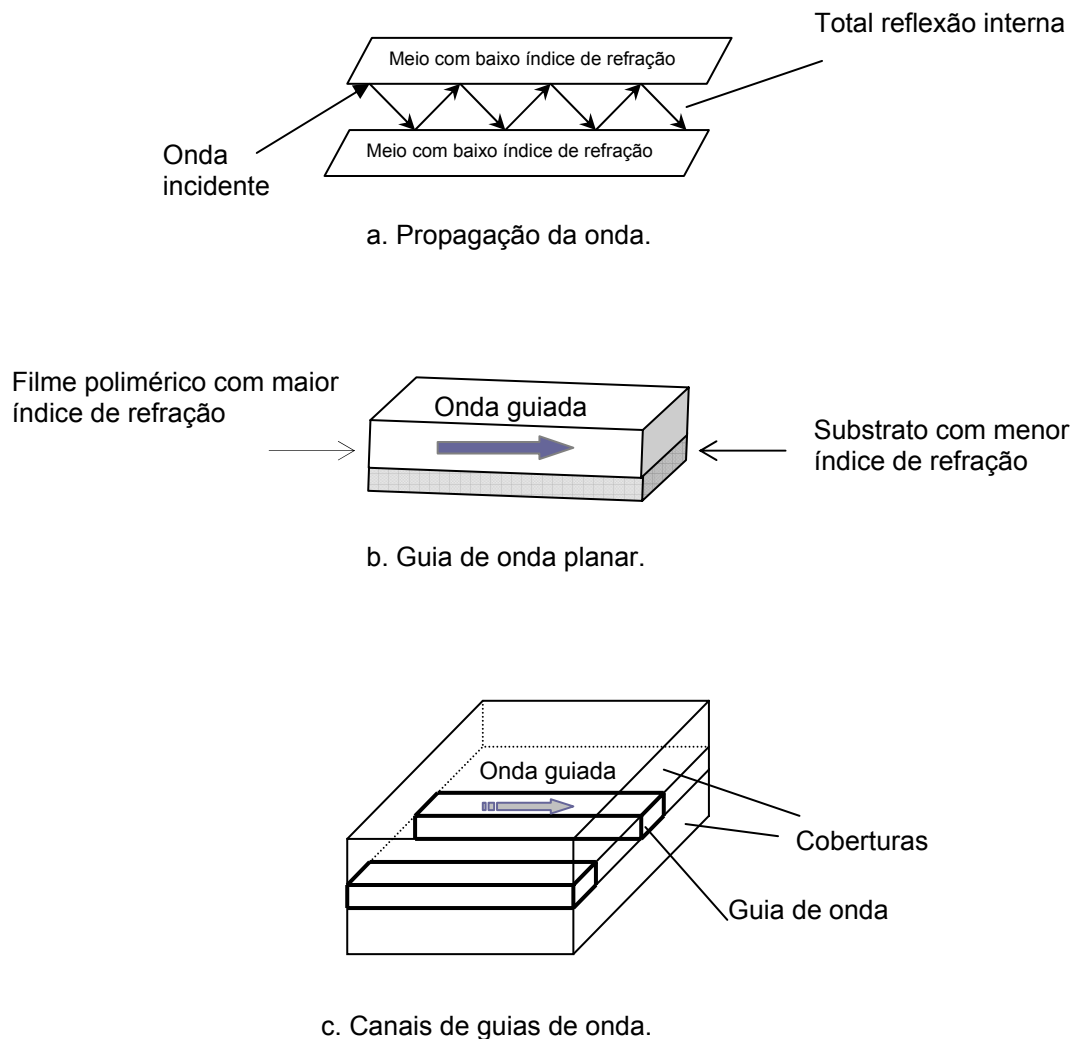


Figura 1: Princípio de uma guia de onda (a) e estrutura de guia de onda planar (b) e de canal (c).

J. S. Koo e colaboradores [14] sintetizaram e caracterizaram copolímeros de metacrilato de metila e metacrilato de hidróxi etila variando a composição dos comonômeros. Os copolímeros, através do grupo hidroxila pendente, foram então funcionalizados com anidrido metacrílico. Pela técnica de *spin coating*, um filme foi depositado sobre um substrato de vidro e posteriormente reticulados pela ação de calor. Utilizando luz UV, canais foram demarcados no filme formando a guia de onda de boa qualidade óptica e com perdas na propagação da onda inferiores a 1dB/cm na faixa de comprimento de onda do infravermelho próximo.

## 2.1 Materiais Orgânicos que Emitem Fluorescência por Transferência Protônica Intramolecular no Estado Eletrônico Excitado (ESIPT)

Materiais orgânicos fluorescentes, poliméricos ou não, encontram um vasto campo de aplicação na produção de dispositivos ópticos como sensores, sondas analíticas (indicadores que mudam a intensidade da fluorescência quando em contato com o analito) [15-17] ou OLEDs. Esses materiais podem ser polímeros fluorescentes [18, 19] ou matrizes poliméricas com um cromóforo orgânico fluorescente ligado covalentemente ao polímero [20, 21] ou disperso no meio [22].

Existem diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais luminescentes [23, 24]. Entre esses, algumas classes vem sendo mais estudadas: poli (*p*-vinilenofenilenos); poli (fluorenos), poli (*N*-vinilcarbazóis), poli (tiofenos), polímeros derivados das fenotiazinas, derivados das triazinas e outros. Esses polímeros apresentam algumas propriedades interessantes para essa finalidade destacando-se, entre elas, grande estabilidade química, térmica e oxidativa; alto rendimento quântico de fluorescência tanto em solução quanto no estado sólido. A cor da emissão depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos  $\pi$ - $\pi^*$  do polímero conjugado, e decorre de vários fatores, incluindo-se a estrutura química, o comprimento da conjugação, a morfologia do material no caso de sólidos ou, a concentração da solução. A estrutura química do material tem forte influência sobre a região espectral da emissão, justamente porque a partir dela se definem os níveis de energia para absorção e emissão. A cor da emissão é controlada pela diferença de energia entre a banda de condução e a de valência sendo caracterizada por uma transição eletrônica entre o LUMO e um orbital molecular preenchido de maior energia, o HOMO.

A matriz polimérica é um meio sólido onde o corante sólido fica incorporado. A incorporação do corante na matriz polimérica pode ser obtida por copolimerização deste com o monômero da matriz. Poli (metacrilato de metila) é uma matriz freqüentemente utilizada no estudo de corantes podendo ainda ser à base de estireno ou de cloreto de vinila [25-29]. Essas matrizes apresentam transparência na região espectral do visível. Embora tenha sido alcançado considerável progresso na polimerização destes monômeros e na alta eficiência na emissão de luz, a fotodegradação de corantes orgânicos incorporados em uma matriz polimérica sólida

é ainda muito mais acentuada do que aquelas do mesmo corante em solução líquida. Resultados indicam que para se obter uma melhor eficiência e fotoestabilidade de um sistema corante/matriz polimérica, um balanço entre a resistência óptica da matriz e do corante deve ser obtido pela variação da composição do copolímero. Embora matrizes poliméricas ofereçam grandes possibilidades de variações nas propriedades dos materiais obtidos, esse campo ainda permanece inexplorado para muitas aplicações.

Existem diversos corantes fluorescentes sendo estudados academicamente e industrialmente entre eles destacam-se os derivados de diamina ou oxidiazola [30], de benzazolas [31-33], de perileno [34, 35], de naftalimida [36] e de salicilatos [37, 38].

No que diz respeito aos derivados de benzazolas, os referidos cromóforos orgânicos são fluoróforos (fragmentos estruturais ou moléculas que apresentam fluorescência) que emitem luz através de um mecanismo fotoquímico de transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (ESIPT) [39] em uma faixa espectral específica e de forma muito rápida (na ordem de femtosegundos). Conforme pode ser visto na Figura 2, no estado fundamental o tautômero enol representa a estrutura mais estável ( $E_0$  - Enol). Esta apresenta uma forte ligação intramolecular entre o hidrogênio fenólico e o nitrogênio azólico. A excitação molecular com luz ultravioleta produz o tautômero enol em nível vibracional mais elevado ( $E_1$  - Enol\*) que, a fim de eliminar o excesso de energia, é convertido a uma forma tautomérica ceto pela transferência do próton fenólico ao nitrogênio azólico ( $K_1$  - Ceto\*). O tautômero ceto em estado excitado emite fluorescência e torna-se mais estável ( $K_0$  - Ceto). A partir dessa estrutura, retorna ao estado fundamental ( $E_0$  - Enol) sem qualquer alteração fotoquímica. De outra forma, a mudança na distribuição eletrônica, ocasionada pela absorção de luz, aumenta a acidez do fenol ao mesmo tempo em que o nitrogênio heterocíclico torna-se mais básico. Sendo assim, a transferência do hidrogênio é facilitada pelo maior caráter ácido-básico no estado excitado do que no estado fundamental e a forma ceto ( $K_1$  - Ceto\*) é a espécie predominante no estado excitado [40-41].

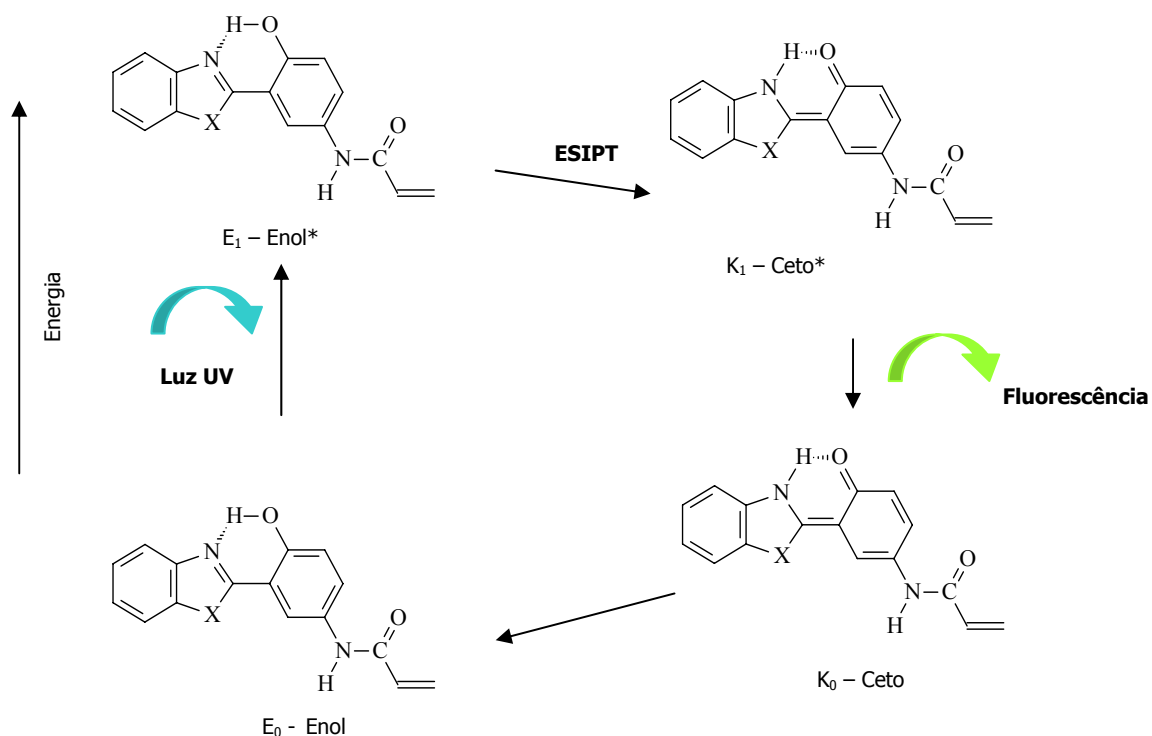


Figura 2: Esquema da representação da ESIPIT para um derivado da 2-(2-hidroxifenil) benzazola.

Os espectros de emissão dos compostos que emitem fluorescência, especificamente as benzazolas, sempre são deslocados para comprimentos de onda mais altos em relação ao espectro de absorção. Esse deslocamento é chamado de deslocamento de Stokes e é um parâmetro importante que assegura que houve a ESIPIT quando na faixa de 70 – 100 nm.

Alguns compostos do tipo azola como a 2- (2'-hidroxifenil) benzazola (Figura 3) apresentam fluorescência na faixa espectral do UV.

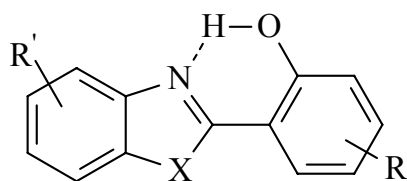


Figura 3: Fórmula estrutural do derivado do tipo 2'-(2-hidroxifenil) benzazola.

Na estrutura do derivado de benzazola o R corresponde aos grupos polimerizáveis ou ao hidrogênio e R' aos grupos que afetam a transferência protônica, ou seja, a fluorescência do corante orgânico (fluoróforo). O heteroátomo X pode ser o S, O ou NH<sub>2</sub>, sendo os compostos obtidos denominados de benzotiazola, benzoxazola e benzimidazola, respectivamente, e absorvendo em comprimentos de ondas diferentes.

## **2.2 Características dos Polímeros para Utilização em Sistemas Ópticos Integrados**

A utilização de materiais em sistemas ópticos requer o controle de algumas propriedades e características para que eles atendam aos fins a que se destinam. A seguir são apresentadas algumas dessas propriedades e características.

### *2.2.1 Índice de Refração*

Baseado em dispositivos utilizados como guias de onda, o índice de refração ( $n$ ), uma de suas principais características, deve apresentar valor maior que a cobertura (casca) da guia de onda. A diferença ideal entre o valor do índice de refração da guia e de sua cobertura, tanto para guias com um ou com mais modos guiados, está fortemente relacionada com a dimensão da mesma e do comprimento de onda da fonte de luz incidente.

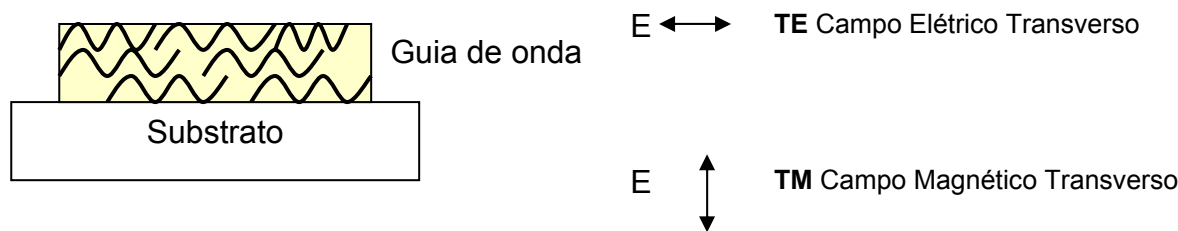
O índice de refração de um polímero está relacionado ao seu volume livre (densidade de empacotamento), a sua polarizabilidade e a diferença entre o seu comprimento de onda máximo de absorção e o comprimento de onda durante sua utilização [42]. Usualmente, um maior empacotamento das cadeias do polímero ou uma larga polarizabilidade resulta em um incremento do índice de refração. Três tipos de polarizabilidade contribuem para a polarização total do material: eletrônica, atômica e orientação do dipolo. A polarização eletrônica é a mudança quase imperceptível na distribuição de um equilíbrio eletrônico relativo a um núcleo positivo aos quais estes elétrons estejam associados. Como a polarização eletrônica envolve somente movimento de elétrons, esse processo pode ocorrer muito rapidamente, ou seja, em tempos de  $10^{-15}$  s. A polarização atômica resulta de um rearranjo do núcleo em resposta a um campo elétrico onde os núcleos positivos são atraídos pelo pólo

negativo do campo aplicado. Entretanto, o movimento desses pesados núcleos são mais difíceis de iniciar, comparados aos elétrons, e, por isso, não respondem da mesma maneira a campos elétricos de altas frequências. A polarização por orientação do dipolo resulta da distribuição de cargas quando um grupo de átomos, com momento dipolo, reorienta-se no espaço, em resposta a um campo elétrico.

Comparativamente, esse último processo é usualmente mais lento que a polarização eletrônica ou atômica e, mesmo em fase gasosa, ocorrerá em tempos na ordem de  $10^{-9}$  s. Em geral, polímeros aromáticos apresentam maior índice de refração que os alifáticos devido ao seu melhor empacotamento e polarizabilidade eletrônica. Analogamente, a incorporação de corantes com ligações  $\pi$  conjugadas aumenta os valores de índice de refração. A incorporação de átomos de flúor no polímero também pode afetar o índice de refração de três maneiras, simultaneamente. A primeira é aumentando o volume livre, já que o átomo de flúor é maior que o átomo de hidrogênio, e, causando um decréscimo no índice de refração. Também, a polarizabilidade eletrônica das ligações carbono-flúor é sempre menor que a das ligações carbono-hidrogênio. Por fim, a maior diferença entre os comprimentos de onda de uso e o de absorção (deslocado para o azul quando átomos de flúor estão presentes) também contribui para a diminuição nos valores de índice de refração.

#### 2.2.1.1 Birrefringência

A birrefringência ( $n_{TE} - n_{TM}$ ), que está relacionada à diferença entre os índices de refração do material em um campo elétrico transversal (TE), paralelo ao plano do filme, e a um campo magnético transversal (TM), perpendicular ao plano do filme, indica o grau de anisotropia do material (Figura 4). Alguns polímeros aromáticos, tais como poliimidas, exibem altos valores de birrefringência, acima de 0,24, que é atribuído a forte preferência dos anéis aromáticos se alinharem orientados paralelamente ao plano do filme. Por outro lado, a birrefringência pode ser extremamente baixa ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ ) em polímeros se estes apresentarem pouca orientação paralela ao plano durante o processamento da guia de onda. Polímeros tridimensionais (redes de polímeros) são bem característicos quanto aos seus baixos valores de birrefringência.



Se as cadeias se orientam paralelas ao substrato, então  $n_{TE} > n_{TM}$

Figura 4: Morfologia do filme e birrefringência.

### 2.2.1.2 Dependência da Temperatura

Uma diferença fundamental entre os materiais poliméricos e outros convencionais, como o vidro, com aplicação em dispositivos ópticos é que seus índices de refração variam mais rapidamente com a temperatura, isto é, apresentam elevado coeficiente termo-óptico (TOC), dado pela relação  $dn/dT$ . Os índices de refração dos polímeros decrescem a uma taxa de  $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ , sendo essa ordem de magnitude maior que a do vidro, por exemplo. Essa característica, de apresentar TOC negativo, pode ser útil na construção de guias de onda onde se deseje um material termo independente. Nesse tipo de dispositivo o efeito positivo do TOC de uma guia, por exemplo, de vidro, pode ser cancelado por um revestimento de polímero com TOC negativo. Também esses materiais podem funcionar como chaves termo-ópticas de baixo consumo de energia.

### 2.2.2 Atenuação Óptica

Existem muitas fontes de atenuação óptica na transmissão de luz através das guias de onda incluindo absorção, espalhamento, reflexão, radiação e acoplamento da fibra óptica.

Nos materiais poliméricos as absorções eletrônicas e vibracionais são fontes de atenuação óptica apresentando elevados valores na região do UV. A absorção é o processo pelo qual as impurezas existentes na guia de onda absorvem parte da energia do sinal óptico e a dissipa em forma de calor. Impurezas com uma concentração de uma parte por bilhão já são suficientes para introduzir uma pequena atenuação. Essa absorção significativa tende a ser na faixa de 200 – 400 nm para polímeros com anéis aromáticos e para polímeros fluorados tendem a



apresentar absorções na região UV de mais alta energia. Em geral, a absorção eletrônica em polímeros não contribui significativamente para atenuação óptica de guias de onda utilizadas na faixa de trabalho das telecomunicações (1300 – 1550 nm). A atenuação por espalhamento é atribuída à inclusão de partículas, vazios, defeitos e bolhas no material sendo que a esses defeitos são considerados significativos quando maiores que 1 $\mu$ m de diâmetro. Já a atenuação óptica por radiação é atribuída à geometria, dimensões e alinhamento da guia de onda, sendo que, curvaturas muito acentuadas aumentam a perda por radiação da guia.

### 2.2.3 Processabilidade e Propriedades Mecânicas

Polímeros podem ser utilizados na fabricação de dispositivos ópticos flexíveis de grandes áreas superficiais, de boa compatibilidade com semicondutores eletrônicos, que suportam nanocompostos e com baixo custo. Para produzir esses dispositivos utilizam-se técnicas relativamente simples como *spin coating* e processamentos a baixa temperatura. Uma grande variedade de substratos, rígidos ou flexíveis, pode ser utilizada incluindo vidro, quartzo, silício revestido com óxido e filmes de poliimida flexível. Pelo controle das concentrações, do tipo de solvente e da velocidade de rotação da centrífuga é possível obter filmes com boa qualidade óptica e espessura controlada na faixa de 0,05 – 100  $\mu$ m.

## 2.3 Tipos de Polímeros em Sistemas Ópticos Integrados

A utilização de polímeros na produção de dispositivos ópticos teve início na década de 70 [43] sendo o mais convencional o poli (metacrilato de metila) (PMMA) [44-46], o poli (estireno) (PS) [47-49], o policarbonato (PC) [50, 51] o poliuretano (PU) [52, 53] e a resina epóxi [54, 55]. Esses polímeros apresentam diferentes estruturas entre si como, por exemplo, o PMMA com cadeia principal alifática e substituintes ésteres, o PC com anel aromático e carbonato na cadeia principal. Como resultado destas diferenças estruturais suas propriedades ópticas e térmicas, descritas detalhadamente a seguir variam significativamente. A Tabela 1 [42] apresenta as características de índice de refração ( $n$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e perda na propagação da onda destes polímeros.

Tabela 1: Propriedades ópticas e térmicas de polímeros convencionais.

Polímero	Índice de Refração ( $n$ )	T <sub>g</sub> [°C]	Perda [dB/cm]
PMMA	1,49	105	0,2 (850 nm)
PS	1,59	100	<0,5 (633 nm)
PC	1,58	145	0,6 (1550 nm)
PU	1,56	150	0,8 (633 e 1064 nm)
Resina epóxi	1,58	150	0,3 (633 nm); 0,8 (1064 nm)

Nos últimos 20 anos muitos outros tipos de polímeros para aplicação em dispositivos ópticos têm sido produzidos industrialmente [56]. Dentre eles pode-se destacar os poliácridatos deuterados e halogenados [57], as poliimidas fluoradas [58, 59] os derivados de poliariléter fluorado [60-62] os polímeros conjugados [63, 64] e também os derivados de policarbazola [65, 66], com estruturas químicas mostradas na Figura 5.

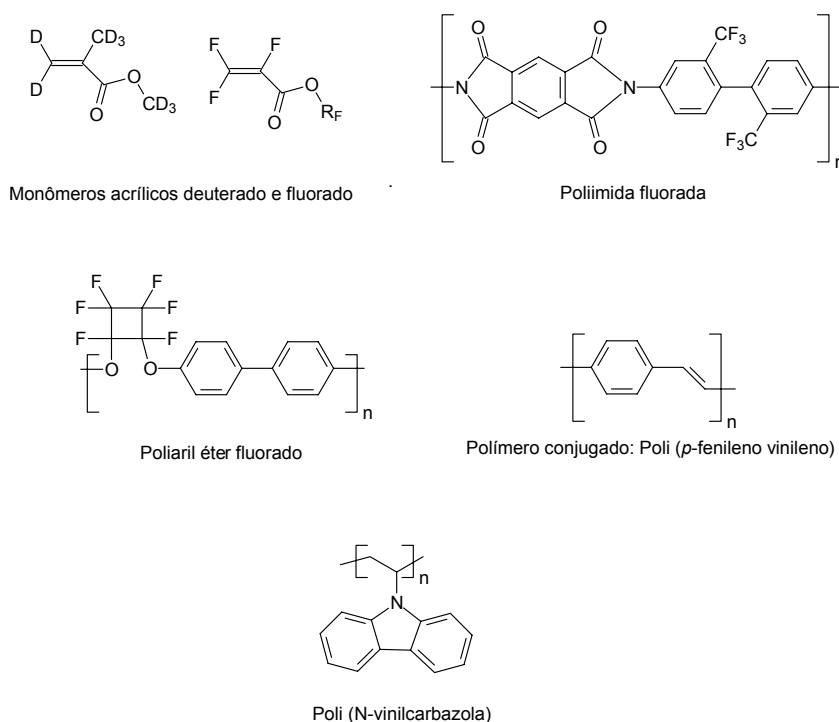


Figura 5: Estrutura química de alguns polímeros empregados em dispositivos ópticos.

Xiang, L. e colab. [43], a fim de obter um polímero para ser utilizado em um dispositivo termo-óptico, doparam PMMA com diferentes concentrações do cromóforo N - etil-N- (2-hidroxietil) - 4- (-4-nitrofenilazo) anilina, o corante vermelho disperso 1 (DR1), e avaliaram seu coeficiente termo-óptico (TOC), dado pela relação  $dn/dT$ . Os resultados mostraram que os valores do TOC dos filmes de DR1/PMMA não aumentam proporcionalmente a concentração de DR1 no PMMA. Isto foi atribuído a dois fatores que exercem influência combinada sobre a propriedade TOC do DR1/PMMA, um é o efeito de plastificação do polímero ao ser dopado com DR1, o qual aumenta expansão térmica do mesmo e conseqüentemente seu TOC; outro é o efeito da isomerização térmica do cromóforo que restringe a expansão térmica do polímero. Assim, nas concentrações menores de DR1 no PMMA o efeito da plastificação é predominante e o TOC aumenta, entretanto, quando a concentração de DR1 aumenta o TOC decresce. O valor máximo absoluto do TOC foi obtido com uma concentração de 8% de DR1 em PMMA.

Sharma, S. K. e colab. [48] estudaram o efeito do tratamento térmico na atenuação da propagação da onda em guias feitas com PS. As guias de onda foram preparadas a 50 °C e, então, mantidas à temperatura de 100, 120, 140 ou 160 °C por 3 horas. Os valores da atenuação na propagação da onda nos filmes mantidos a 100 e 120 °C foram de 1,97 e 1,45 dB/cm, respectivamente, indicando que a 120 °C houve uma redução no estresse na superfície do material melhorando a qualidade da guia. Já a 140 °C foi observado um aumento no valor da atenuação e, a 160 °C, os modos guiados da onda não foram mais observados indicando que as altas temperaturas causam uma certa turbidez no material, com conseqüente perda na qualidade óptica da guia.

Giordano, M. e colab. [67] prepararam um sensor baseado na propriedade de sorção de filme de PS sindiotático para a detecção de traços de clorofórmio em fase vapor. A sorção do clorofórmio pelo PS provoca forte mudança de índice de refração do polímero e pode ser detectada por refratometria.

Koynov, K e colab. [63] relacionaram a dispersão do índice de refração  $n_{TE}(\lambda)$  e  $n_{TM}(\lambda)$  com a massa molar do poli [2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi-1,4-vinileno fenileno)] (MEH-PPV), em filmes com 400 a 800 nm de espessuras, por acoplamento de prisma (Figura 6).

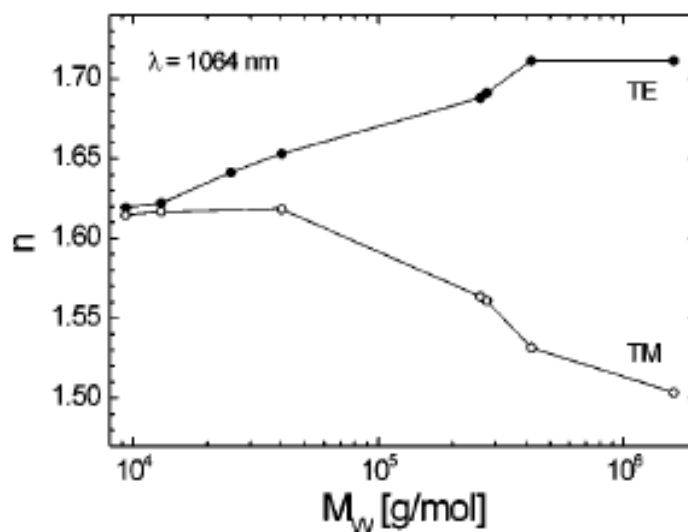


Figura 6: Dependência da massa molar no índice de refração e na birrefringência em filmes finos de MEH-PPV medido por acoplamento de prisma a 1064 nm usando polarização TE e TM.

Enquanto os filmes de MEH-PPV com massa molar superior a  $2,76 \times 10^5$  g/mol apresentaram birrefringência, os filmes do mesmo polímero, com massa molar de  $1,3 \times 10^4$  g/mol apresentaram índice de refração quase isotrópico, ou seja, birrefringência nula. Isso indica que a birrefringência está relacionada com a orientação das cadeias do polímero o qual depende significativamente de sua massa molar. Polímeros com maior massa molar ( $2,76 \times 10^5$  g/mol) formam filmes finos com a maioria de seus segmentos de cadeia orientados paralelamente ao plano do filme (grande birrefringência) enquanto que polímeros com menor massa molar ( $1,3 \times 10^4$  g/mol) formam filmes finos com seus segmentos de cadeia orientados randomicamente (pequena birrefringência). Os autores também avaliaram, para um MEH-PPV de mesma massa molar, o  $n_{TE}(\lambda)$  em filmes finos com  $\approx 50$  nm de espessura por espectrometria de transmissão e reflexão. Os valores de  $n_{TE}(\lambda)$  obtidos nas duas técnicas, acoplamento de prisma e espectroscopia de transmissão e reflexão, foram muito semelhantes indicando que essa propriedade não depende da espessura do filme, ao menos para filmes de 50 a 800 nm de espessura.

#### 2.4 Incorporações de Cromóforos em Matrizes Poliméricas

Considerável interesse tem sido demonstrado na modificação das propriedades de polímeros, para aplicação em óptica, pela adição de cromóforos a um polímero. A adição pode ser uma mistura física [68] do corante na matriz polimérica ou na sua cadeia principal através de ligação covalente [69]. Nas misturas físicas o corante fica solto nos interstícios da matriz polimérica (*guest host*). Já nos sistemas onde o corante está ligado covalentemente ao polímero pode ocorrer a formação dos seguintes sistemas: *side-chain* onde o corante é ligado lateralmente à cadeia polimérica; sistema *main-chain* onde o corante é ligado ao longo da cadeia principal ou ainda ter as cadeias entrecruzadas (*crosslinked*). A Figura 7 ilustra os tipos de sistemas citados onde as elipses vermelhas representam os cromóforos.

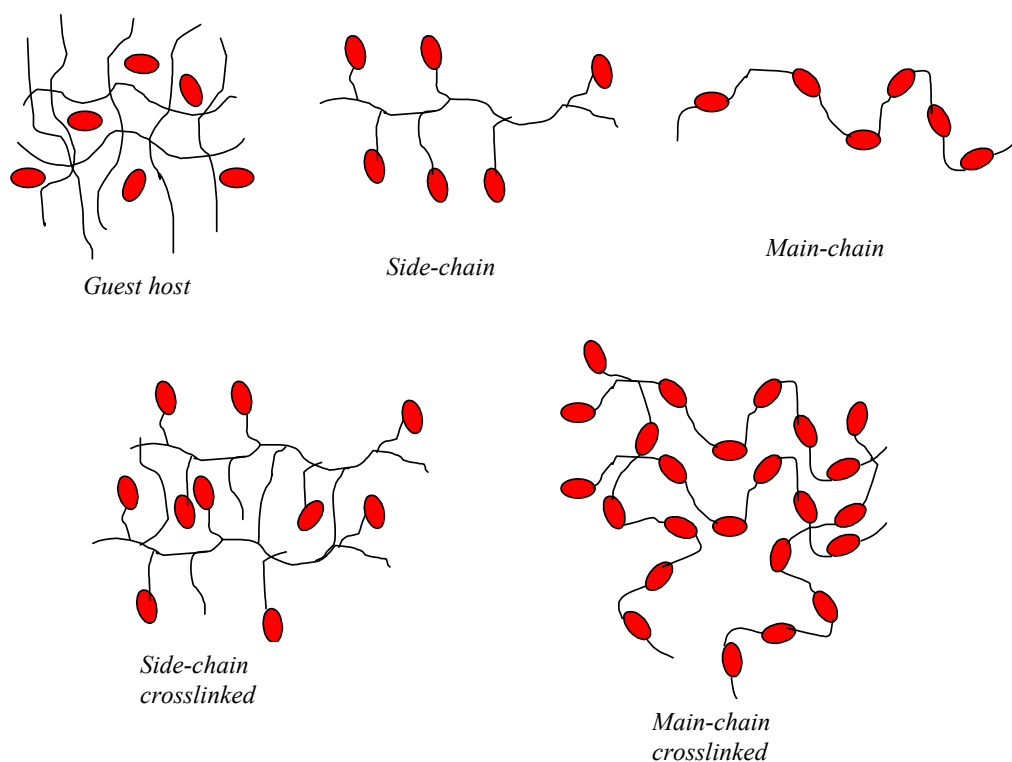


Figura 7: Tipos de sistemas poliméricos onde os corantes são representados pela parte vermelha e as cadeias poliméricas pelas linhas pretas.

Com a adição de cromóforos é possível controlar propriedades como anisotropia, índice de refração ou hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) do material. A hiperpolarizabilidade é uma importante propriedade relacionada à geração da segunda harmônica (SHG), sendo que, quanto maior seu valor, maior a possibilidade de ser utilizado em materiais duplicadores de frequência. Cada um desses

processos de adição de um corante ao polímero, por mistura física (dopagem) ou por ligação covalente com a cadeia principal, apresenta vantagens e desvantagens. A dopagem é um processo simples e rápido que consiste apenas em misturar o corante ao polímero, entretanto pode ocorrer a segregação de fases polímero-corante. Já a incorporação por ligação química permite uma distribuição mais homogênea do corante no polímero, sem a formação de cristais, de gradientes de concentração ou segregação das fases. Além disso, no caso de corantes polarizáveis, a relaxação, após a polarização, é muito mais lenta quando está ele ligado à cadeia principal. Outra vantagem é que, na maioria das vezes, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é substancialmente mais elevada que nos sistemas de dopagem para uma mesma concentração de corante. A desvantagem de incorporar covalentemente o corante à cadeia é que esse sistema requer uma rota sintética específica.

Uma grande variedade de corantes é utilizada para modificar as propriedades dos polímeros, sendo um dos mais convencionais os derivados da nitroanilina [70-73]. Estes compostos são conhecidos sistemas de elétrons  $\pi$  conjugados, com grupos doadores e receptores de elétrons em lados opostos da molécula. Esse sistema de ligações  $\pi$  - doador- receptor apresenta assimetria na distribuição de suas cargas fornecendo à molécula um elevado momento dipolo e forte ressonância na transferência de carga [74-76]. Um exemplo dessa estrutura é a *p*-nitroanilina (*p*-NA) (Figura 8) formada por um anel benzênico com um grupo doador  $\text{NH}_2$  e um receptor  $\text{NO}_2$  nas extremidades que induzem transferência intramolecular unidimensional de carga e conseqüentemente modificam o índice de refração ou a hiperpolarizabilidade do material. A *p*-NA, cromóforo com pequeno volume molar, apresenta maior mobilidade rotacional que outros sendo facilmente polarizável em qualquer polímero.

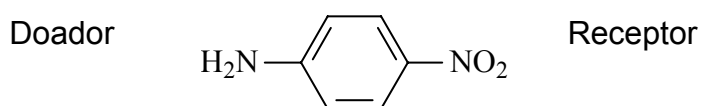


Figura 8: Diagrama do sistema de ligações  $\pi$  - doador - receptor da *p*-nitroanilina.

Corantes igualmente importantes são os derivados do imidazol, como os lofines (Figura 9) que formam um sistema ácido-base com transferência do próton entre os nitrogênios da molécula [77]. Esses cromóforos apresentam alta

hiperpolarizabilidade com significativo valor de momento dipolo, o que facilita a polarização da molécula. Além disso, são facilmente solúveis em uma grande variedade de polímeros, incluindo alguns para utilização em altas temperaturas. Outro corante de destaque é o DR1 (*Dispersed Red 1*), um derivado do grupamento diazônio substituído, que tem sido empregado tanto na dopagem de polímeros como na incorporação das cadeias dos polímeros [78, 79].

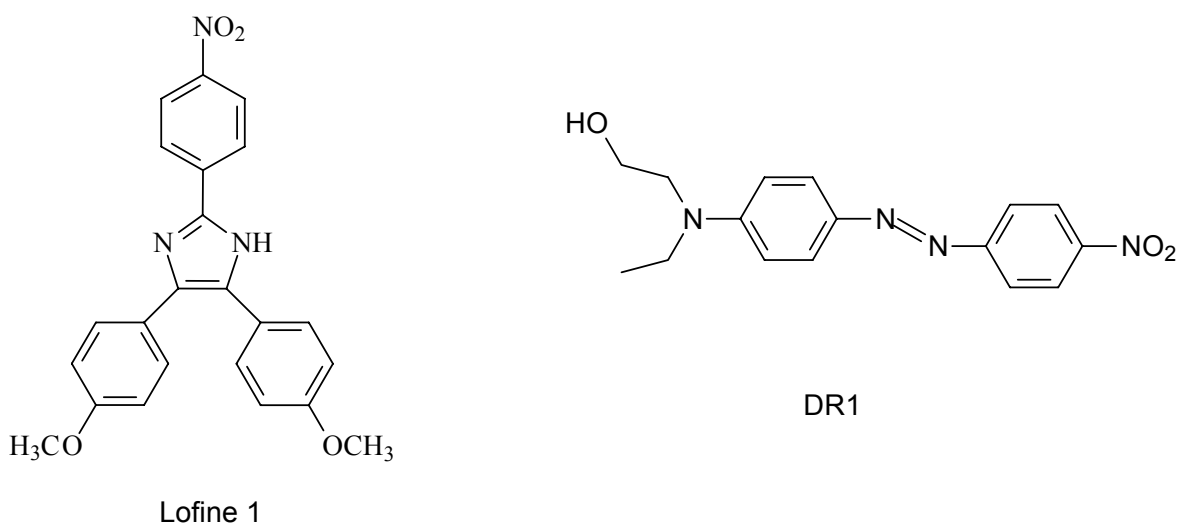


Figura 9: Estrutura química dos cromóforos Lofine 1 e DR1.

Tagaya e colab. [80] reportaram um método de dopagem do copolímero de metacrilato de metila com o metacrilato de benzila – poli (MMA-co-BzMA) - com cristais de carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) a fim de compensar a birrefringência positiva do copolímero e, ao mesmo tempo preservar sua transparência e termo-estabilidade.

Rashid e colab. [81] estudaram por RMN e por cristalografia o arranjo espacial do complexo de  $\beta$ -ciclodextrina com *p*-NA ( $\beta$ CD/*p*-NA). A análise da estrutura mostrou que a  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ CD) forma dímeros com as moléculas de *p*-NA encapsuladas dentro destes. As moléculas de *p*-NA encapsuladas em um dímero conseguem interagir com as moléculas de *p*-NA do dímero adjacente. O complexo  $\beta$ CD/*p*-NA formado é de proporção 2:3 com duas moléculas de *p*-NA inseridas na cavidade de um dos dímeros de  $\beta$ CD e uma terceira molécula de *p*-NA na interface com o dímero adjacente. Assim, por causa de suas distâncias e seus ângulos relativos ao eixo óptico essa terceira molécula de *p*-NA é que provém a maior fonte para a geração da terceira harmônica.





### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi sintetizar monômeros derivados da *p*-nitronilina e seus respectivos copolímeros metacrílicos ou estirênicos para aplicação em dispositivos ópticos e copolímeros metacrílicos ou estirênicos com benzazola heterocíclica fluorescente para aplicação em sondas, sensores e dispositivos de segurança.

Também foram objetivos específicos deste trabalho preparar filmes finos, com os copolímeros metacrílicos ou estirênicos a base de derivados de *p*-nitroanilina, por *spin coating*, aperfeiçoar os parâmetros de preparo e avaliar propriedades ópticas lineares destes copolímeros e avaliar a influência da massa molar e da espessura de filmes finos nas propriedades ópticas lineares do polímero comercial poli (*N*-vinil carbazola).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Solventes e Reagentes

Os compostos orgânicos comerciais *p*-nitroanilina, etoximetilenomalonato de dietila, cloreto de acrilóila, ácido 5-aminosalicílico, 2-aminofenol, *o*-aminotiofenol, metacrilamida, hidroquinona e cloreto de oxalila e, os inorgânicos ácido polifosfórico e carbonato de sódio foram utilizados sem purificação.

Os monômeros comerciais metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) foram passados através de uma coluna contendo óxido de alumínio 90 neutro (Merck) a fim de remover o inibidor de polimerização hidroquinona. O estireno comercial foi utilizado sem prévia purificação.

Foram utilizados dois polímeros comerciais (Aldrich) de poli (N-vinilcarbazola) (PVK) sendo um com massa molar ponderal média ( $M_w$ ) igual a 69 kg/mol e temperatura de fusão ( $T_f$ ) maior que 300 °C e outro com  $M_w$  igual a 1100 kg/mol, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) igual a 200 °C e  $T_m$  igual a 300 °C, sem purificação prévia.

Os solventes comerciais etanol, clorofórmio, éter etílico, acetato de etila, sulfóxido de dimetila (DMSO), tolueno e clorobenzeno foram utilizados sem purificação.

O iniciador de polimerização – 2,2' – azo-bis (isobutironitrila) (AIBN) foi recristalizado em metanol.

A Silicagel 60 (Merck) e óxido de alumínio 90 neutro (Merck) utilizados nas colunas de separação foram previamente ativados em estufa a 120 °C por 2 h.

### 4.2. Caracterização dos Corantes e Polímeros

Os corantes foram caracterizados quanto a sua estrutura química por ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de infravermelho, quanto ao seu comportamento térmico por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e

termogravimetria (TGA), quanto às propriedades ópticas por espectroscopia UV-vis e, aqueles que eram fluorescentes, por espectroscopia de fluorescência.

Os polímeros reticuláveis foram caracterizados quanto ao seu grau de inchamento pelo teste de inchamento, quanto ao seu comportamento térmico por DSC e TGA e, aqueles que eram fluorescentes, por espectroscopia de fluorescência.

Os polímeros não reticuláveis (metacrílicos e estirênicos) foram caracterizados pelas suas massas molares médias por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), quanto ao seu comportamento térmico por DSC e TGA, quanto a sua estrutura química por espectroscopia de infravermelho e quanto a suas propriedades óptica por espectroscopia de UV-vis e fluorescência.

Foram preparados filmes finos pela técnica de *spin coating*. Os filmes finos foram caracterizados quanto a sua espessura e rugosidade com o perfilômetro, quanto aos seus coeficientes de absorvidade intrínseca ( $\alpha$ ) em um espectrofotômetro de transmissão e reflexão, quanto aos seus índices de refração por espectroscopia de transmissão e reflexão e por acoplamento de prisma e, finalmente, quanto à atenuação da onda na guia de por acoplamento de prisma.

#### 4.2.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Os valores de massa molar média ( $M_z$ ), massa molar ponderal média ( $M_w$ ), massa molar numérica média ( $M_n$ ) e distribuição de massa molar (MWD) calculados através da relação  $M_w / M_n$  foram obtidos por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em um cromatógrafo Waters, modelo 515 HPLC PUMP, equipado com um detector de índice de refração. As amostras foram dissolvidas em tetrahydrofurano (THF), e analisadas em 3 colunas de poliestireno reticulado da Water tipo PLgel da Polymer Laboratories. As massas molares foram determinadas utilizando-se uma curva de calibração universal obtida com padrões de poliestireno.

#### 4.2.2 Teste de Inchamento

O teste de inchamento dos polímeros reticulados foi feito em clorofórmio a 35°C. As amostras foram colocadas em solvente e após, na estufa até atingirem o equilíbrio em suas massas. Ao atingirem o equilíbrio as amostras (inchadas) foram pesadas e, após, secas a 40 °C, em estufa, até peso constante. A fração volumétrica

do polímero na amostra inchada ( $V_r$ ) e o grau de inchamento ( $Q$ ) foram calculados conforme as equações (1) abaixo, onde  $V_1$  é o volume do solvente dentro do polímero inchado e  $V_2$  é o volume do polímero inchado:

$$V_r = \frac{V_2}{(V_1 + V_2)} \quad Q = \frac{1}{V_r} \quad (1)$$

#### 4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As  $T_g$  dos polímeros e  $T_f$  dos corantes sintetizados foram feitas em um calorímetro da TA Instruments DSC modelo 2920. As amostras, cerca de 5 mg, foram aquecidas, sob atmosfera de  $N_2$ , a taxa de 10 °C/min até 190 °C e, mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, estas foram resfriadas a uma taxa de 10 °C/min até 25 °C e, a seguir, novamente aquecidas à taxa de 10 °C/min até 190 °C. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

#### 4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As temperaturas de decomposição ( $T_d$ ) dos corantes e polímeros foram feitas em um analisador termogravimétrico da TA Instruments TGA modelo 2050. As amostras, cerca de 10 mg, foram aquecidas, sob atmosfera de  $N_2$ , a taxa de 20 °C/min ou 10 °C/min até 900 °C.

#### 4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton ( $^1H$ -NMR) foram obtidos em um espectrômetro Varian modelo VXR-200 usando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. DMSO- $d_6$  (Aldrich) ou  $CDCl_3$  (Merck) foram utilizados como solvente, à temperatura ambiente.

#### 4.2.6 Espectroscopia UV-vis

Os espectros de absorção dos polímeros ou corantes em solução foram obtidos em um espectrômetro UV-VIS da Shimadzu, modelo UV-1601 PC. A concentração dos corantes nos copolímeros foi estimada pela equação da Lei de

Lambert e Beer e utilizando uma curva de calibração construída com os próprios corantes em solução de clorofórmio ou acetato de etila.

#### 4.2.7 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos polímeros e corantes foram obtidos em um espectrômetro FT-IR Perkin-Elmer modelo 1000 em pastilhas de KBr.

#### 4.2.8 Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência e, as medidas de rendimento quântico ( $\phi_{fl}$ ) foram feitas em um espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500 à temperatura ambiente. As medidas de rendimento quântico foram calculadas relativas ao padrão de sulfato de quinina em solução 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\phi_{fl(p)} = 0,55$ ) [82] conforme a equação (2) [83, 84] onde  $\phi_{fl}$  corresponde ao rendimento quântico, A é o valor da absorbância no comprimento de onda de excitação, F é a área sob a curva do espectro de emissão (expressa em número de fótons) e  $n$  é o índice de refração dos solventes utilizados. Os termos “p” e “a” subscritos são valores referentes ao padrão e a amostra, respectivamente.

$$\phi_{fl} = (A_p/A_a) (F_a/F_p) (n_a/n_p)^2 \phi_{fl(p)} \quad (2)$$

#### 4.2.9 Preparação de Filmes Finos

Os filmes finos foram produzidos pela técnica de *spin coating* que consiste em centrifugar uma solução polimérica, depositada sobre a superfície de um substrato, a fim de obter uma fina camada perfeitamente homogênea do polímero (Figura 10). Os polímeros foram dissolvidos em tolueno, etil metil cetona (MEK) ou clorobenzeno e as soluções filtradas com filtros Millipore de 0,4 a 0,5  $\mu$ m antes de serem depositados nos substratos. Substratos de vidro ou quartzo (35 mm x 25 mm x 1 mm) foram limpos por 15 min em um banho ultra-sônico contendo solução de limpeza Hellmanex (KOH) 1 % e, lavados sucessivamente com água deionizada e com finalmente com etanol. Os substratos foram secos com jato de nitrogênio gasoso logo após serem retirados do etanol e mantidos em estufa a 50 °C até seu

uso. Para a preparação de filmes de alta qualidade, para aplicação em guias de onda, os parâmetros da técnica de *spin coating*, tais como, concentrações das soluções de polímero (equação (3)) e velocidade de rotação ( $\omega$ ) do *spin coater* foram variadas. Após a preparação dos filmes, estes foram mantidos em estufa a vácuo, a 50 °C, por 4 horas para remover o solvente residual.

$$C_w = m_p / (m_p + m_s) \quad (3)$$

Onde:  $C_w$  = concentração da solução

$m_p$  = massa do polímero

$m_s$  = massa do solvente

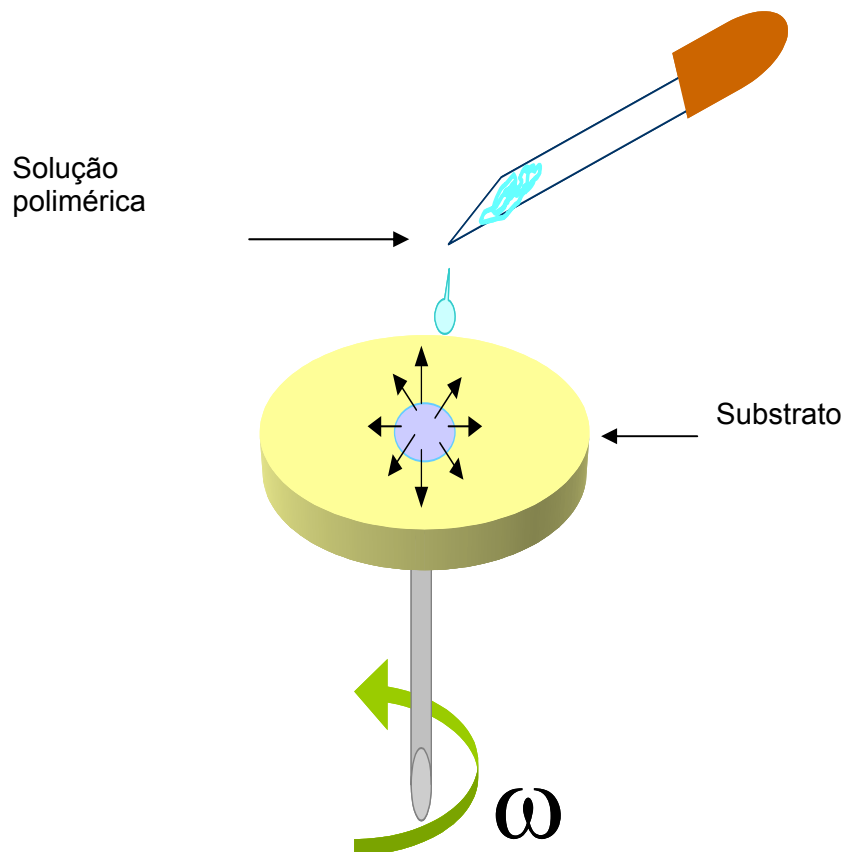


Figura 10: Esquema de um aparelho *spin coater* para produção de filmes finos.

#### 4.2.10 Análise da Espessura e Rugosidade dos Filmes Finos

Os filmes foram caracterizados quanto a sua espessura ( $d$ ), rugosidade de sua superfície ( $R_a$ ) e propriedades ópticas lineares. A espessura e rugosidade foram medidas em um perfilômetro modelo KLA-Tencor P-10. Esse perfilômetro possui um perfil com uma ponteira mecânica com diâmetro de 12,5  $\mu\text{m}$  que percorre a superfície do filme numa faixa de 1000 mm, a uma velocidade de 50.  $\mu\text{m/s}$  e pressão de 2 mg. A rugosidade foi calculada como sendo a média aritmética dos valores absolutos do desvio na altura média do perfil tendo como referência a uma linha de base central [85]. A espessura dos filmes foi determinada na região onde os mesmos foram riscados com uma agulha. Cada espessura reportada corresponde à média das medidas de 3 a 9 diferentes pontos no mesmo filme.

#### 4.2.11 Espectroscopia de Transmissão e Reflexão dos Filmes Finos

Os espectros de transmissão e reflexão dos filmes ( $d \approx 50 \text{ nm}$ ) foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 900. O esquema das medidas de transmitância e refletância é apresentado na Figura 11. As medidas de transmitância foram feitas com feixe de luz polarizada, paralela ao plano do filme, incidente à sua normal ( $I_o$ ) que significa que o vetor do campo elétrico foi paralelo ao plano do filme (Fig. 11(a)). Nas medidas de refletância (Fig. 11(b)) um feixe de luz incide a  $15^\circ$  da sua normal. Todas as medidas foram feitas utilizando substrato de quartzo como referência. O coeficiente de absorção intrínseca  $\alpha(\lambda)$  e a dispersão do índice de refração  $n(\lambda)$  foram calculados com um programa de computador que utiliza as equações de Fresnel como base [86, 87]. Os valores de  $\alpha(\lambda)$  foram obtidos depois das correções de perda por reflexão da luz na interface ar-filme, filme-substrato e substrato-ar. Os erros experimentais de  $\alpha(\lambda)$  e  $n(\lambda)$  são na ordem de 5% os quais são causados, principalmente, pela incerteza nas medidas de espessura com o perfilômetro.

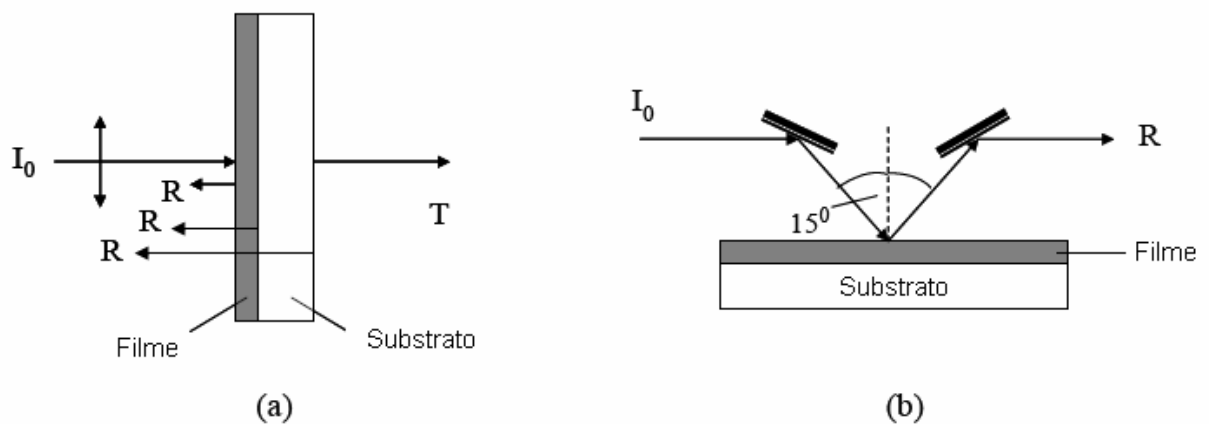


Figura 11: Esquema das medidas de transmitância (a) e refletância (b) de filmes finos.

#### 4.2.12 Análise por Acoplamento de Prisma dos Filmes Finos

O índice de refração efetivo ( $n_{ef}$ ) das guias de onda também foi medido pela técnica de acoplamento de prisma (*prism coupling*) com um acoplador de prisma (*prism-coupler*). Para isso, uma fonte de luz coerente (laser) polarizada de He-Ne (632,8 nm) foi acoplada a guia de onda usando um prisma simétrico de vidro de alto índice de refração (LaSFN18,  $n_p = 1,9077$ ). O filme ( $1000\text{nm} < d < 5000$ ) foi pressionado contra a base plana de um prisma, montado em uma mesa rotatória (Figuras 12 e 13). O prisma foi colocado sobre o filme fino e separado deste por um pequeno vão de ar. Nas medidas de  $n_{ef}$  um feixe de luz incide na base do prisma e é totalmente refletido. O feixe de luz na base do prisma é então acoplado ao filme fino através do campo evanescente no vão de ar. O ângulo de acoplamento é ajustado até que a onda de luz guiada (modo guiado) percorra a guia de onda. A onda de luz guiada pode espalhar-se em outros modos ( $m=1, 2, 3, \dots$ ), no plano do filme, sendo acoplada novamente para fora, através do prisma, produzindo linhas verticais brilhantes, linhas- $m$ , visíveis a olho nu quando um anteparo escuro é colocado em frente ao detector.



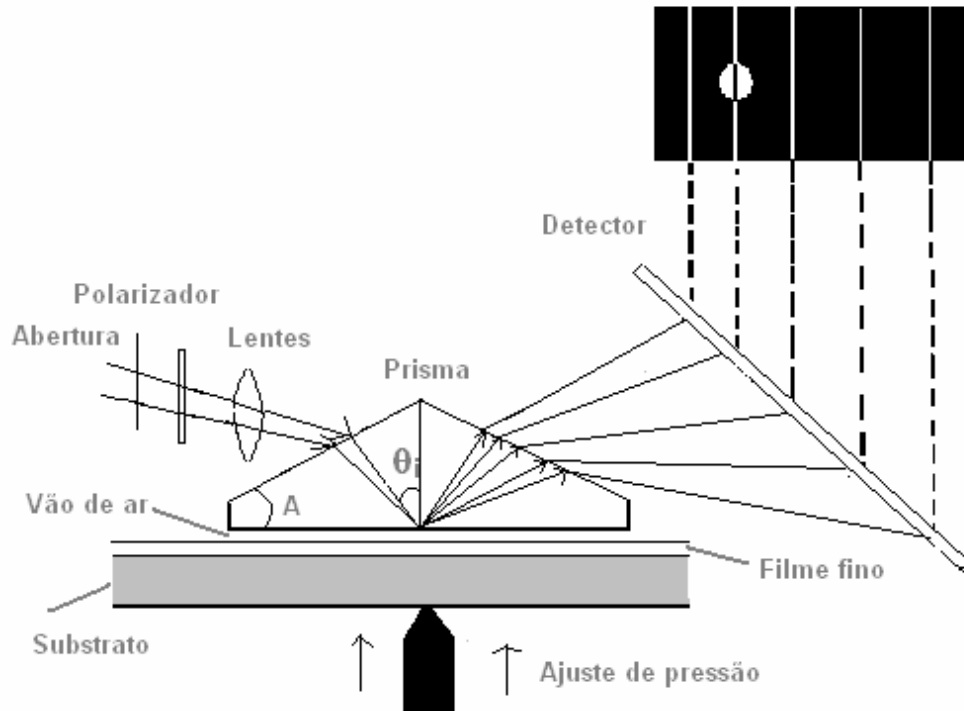


Figura 12: Esquema de um acoplador de prisma.

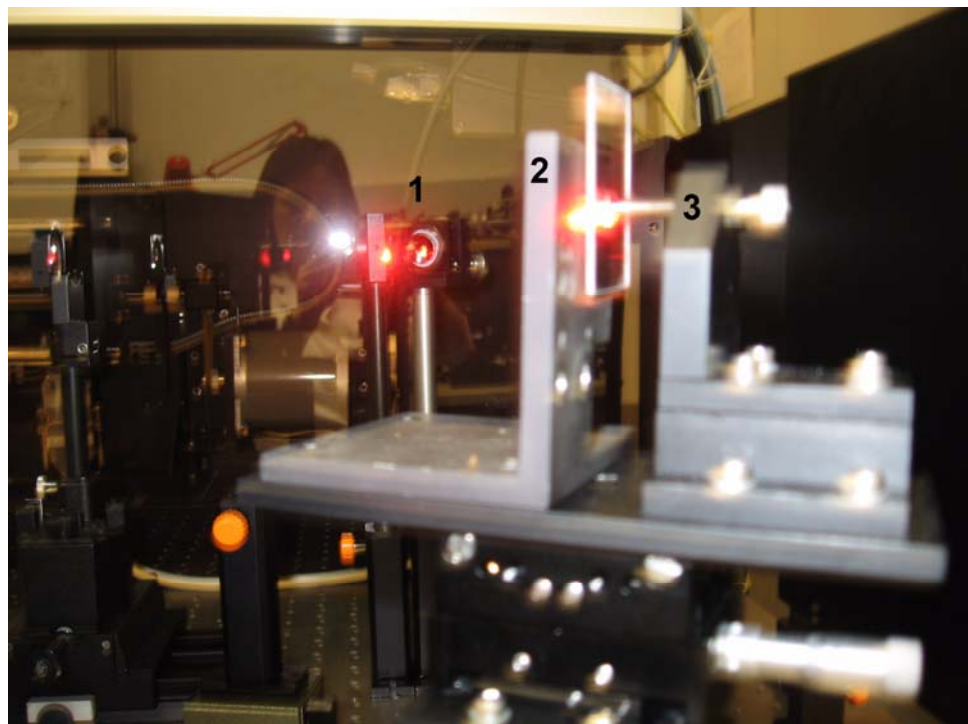


Figura 13: Fotografia do equipamento acoplador de prisma e suas partes principais: (1) feixe de luz incidente sobre o prisma, (2) suporte onde o prisma é fixado e (3) parafuso que pressiona o substrato e o filme contra a base do prisma.

O  $n_{ef}$  foi calculado pelos ângulos de incidência da luz sobre a base do prisma ( $\theta_i$ ) seguindo o método de Ulrich e Torge [88]. O  $\theta_i$  está relacionado ao  $n_{ef}$ , de forma simplificada, de acordo com a equação (4)

$$n_{ef} = n_p \sin \left[ A + \sin^{-1} \left( \frac{\sin \theta_i}{n_p} \right) \right] \quad (4)$$

onde  $n_p$  é o índice de refração do prisma e  $A$  é o ângulo do prisma. Para a técnica de acoplamento de prisma foram preparados filmes com espessuras capazes de suportar ao menos um modo guiado, isto é, filmes com  $d \geq 1000$  nm.

#### 4.2.13 Análise da Atenuação Óptica das Guias de Onda

A atenuação óptica da onda guiada ( $\alpha_{gw}$ ) foi feita utilizando acoplamento conforme indicado na Figura 14.

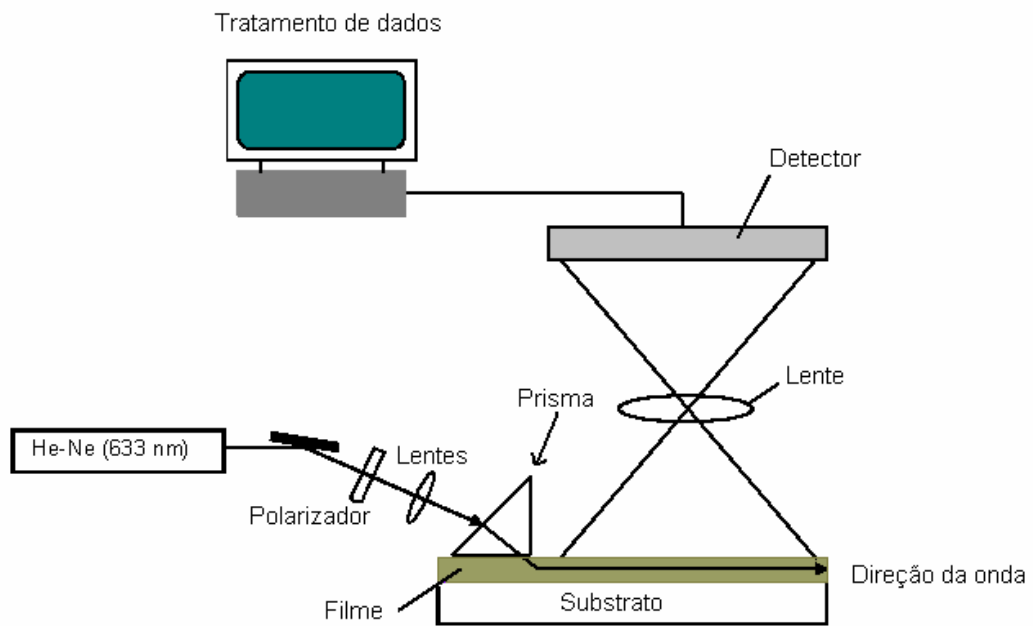


Figura 14: Esquema de um acoplador de prisma para medir a atenuação óptica da onda guiada.

A atenuação óptica da onda guiada foi avaliada pela medida do espalhamento da luz dos modos guiados ao longo da guia de onda. Para tanto, um feixe de luz foi acoplado em uma das extremidades da guia e foi medida a sua intensidade na outra

extremidade. A  $\alpha_{\text{gw}}$  foi determinada traçando o gráfico do semilogarítimo da intensidade da luz espalhada através da guia de onda (equação (5)).

$$\alpha_{\text{gw}} [\text{dB/cm}] = \frac{10}{X} \log [I_0 / I_{(X)}] \quad (5)$$

onde  $I_0$  é a medida da intensidade de luz incidente,  $I$  é a medida da intensidade da luz de que chega ao detector e  $X$  é a distância percorrida pela onda na guia. O limite de detecção desse método está na ordem de  $\alpha_{\text{gw}} \approx 0,5 \text{ dB/cm}$ .

### 4.3 Sínteses dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis

A síntese dos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis, representada na Figura 15, já é bem conhecida [89]. A reação consistiu na condensação do ácido 5-aminosalicílico (**1**) com uma fenilamina *orto*-substituída (**2** ou **3**), em presença de ácido polifosfórico a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas sob atmosfera inerte. Após, o meio reacional foi vertido em água gelada para promover a precipitação do heterocíclico 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazol (**4** ou **5**). O precipitado foi filtrado, lavado com uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10% e seco em estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . A seguir, o produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando clorofórmio como eluente.

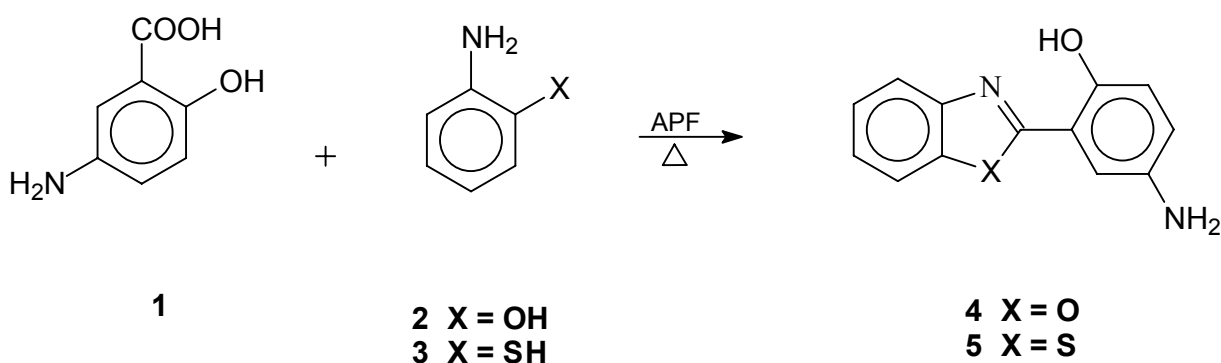


Figura 15: Esquema da síntese dos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis.

#### 4.4 Sínteses dos Monômeros Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis

Foram sintetizados os monômeros vinílicos (**6**, **7** e **8**) derivados dos heterocíclicos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (**4** ou **5**) conforme representado na Figura 16. A reação consistiu na condensação equimolar do 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazol (**4** ou **5**) com o cloreto de acrilóila ou etoximetilenomalonato de dietila em clorofórmio, banho de gelo e refluxo por 2 h. O precipitado foi filtrado e lavado com clorofórmio. Após, o produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel, utilizando clorofórmio como eluente.

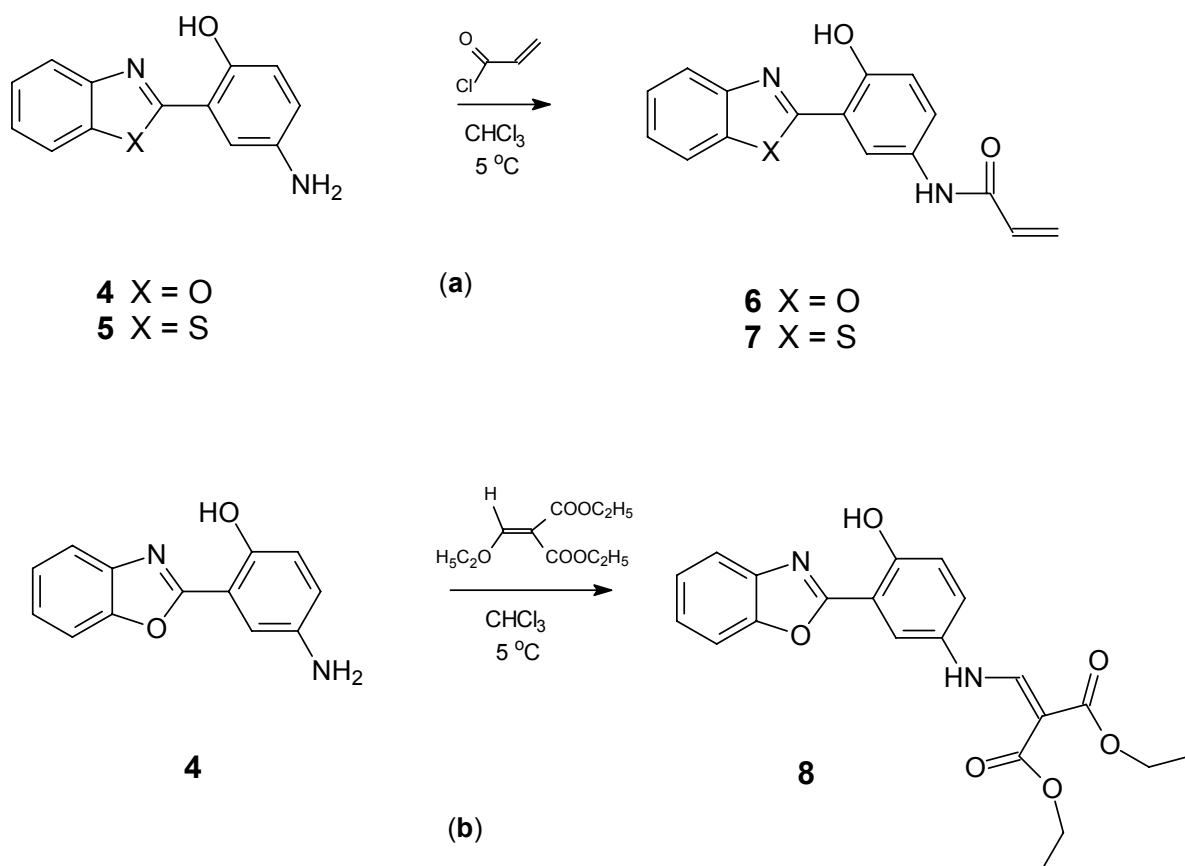


Figura 16: Esquema da síntese dos monômeros vinílicos 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis a partir do (a) cloreto de acrilóila ou (b) etoximetilenomalonato de dietila.

#### 4.5 Sínteses dos Corantes (Monômeros) *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (10 e 11)

As sínteses das *p*-nitroanilinas substituídas *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (10 e 11) estão representadas na Figura 17. As reações consistiram na condensação da *p*-nitroanilina (9) com cloreto de acrilóila ou com etoximetilenomalonato de dietila em etanol por 30 minutos a 40 °C. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com etanol e seco à temperatura ambiente.

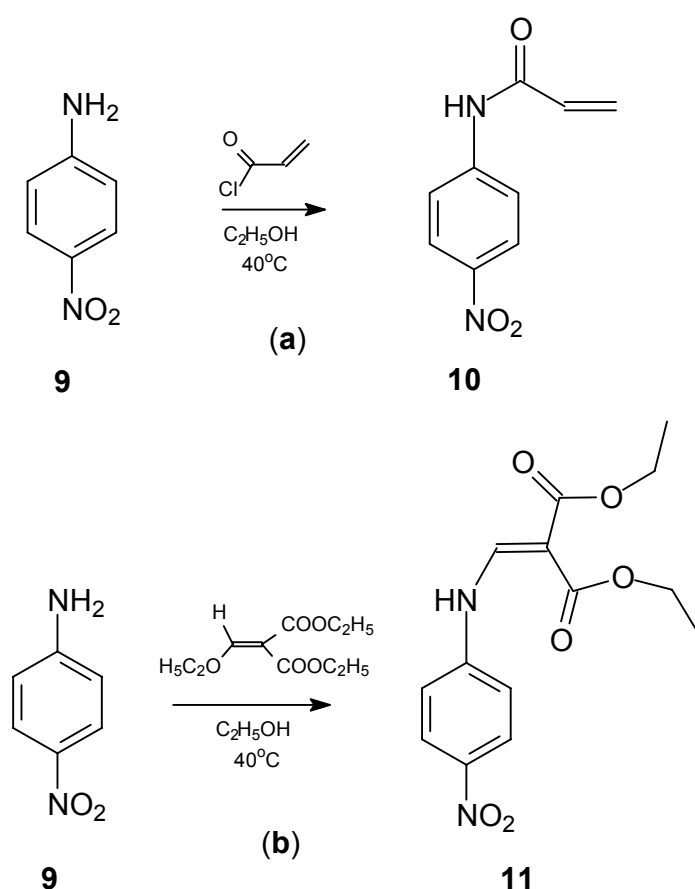


Figura 17: Esquema da síntese dos monômeros vinílicos da *p*-nitroanilina a partir da *p*-nitroanilina (9) com cloreto de acrilóila (a) ou etoximetilenomalonato de dietila (b).

#### 4.6 Sínteses dos Polímeros Metacrílicos e Estirênicos

Em um tubo de 5 mL selado, quantidades específicas de cada corante foram adicionadas aos monômeros metacrílicos ou estirênicos. Todas as polimerizações foram feitas utilizando 16 mg (0,1 mmol), 32 mg (0,2 mmol) ou 64 mg (0,4 mmol) de AIBN como iniciador. Os tubos foram selados usando nitrogênio como gás inerte e

inseridos em um banho isotérmico. A reação de polimerização foi mantida em temperaturas e tempos específicos para cada síntese. Após resfriar, os polímeros foram dissolvidos em solvente apropriado. As soluções foram filtradas e os polímeros precipitados em éter etílico ou etanol para purificação e remoção de oligômeros. Os polímeros precipitados foram secos ao ar.

#### 4.6.1 Sínteses dos Polímeros Metacrílicos com os Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazola (**4**) ou com seu Derivado (**8**)

Polímeros de MMA e/ou GMA com 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazola (**4**) ou com 2-[(5'-*N*-metilenomalonato dietil)-2'-hidroxifenil] benzoxazola (**8**) foram obtidos conforme esquema da Figura 18.

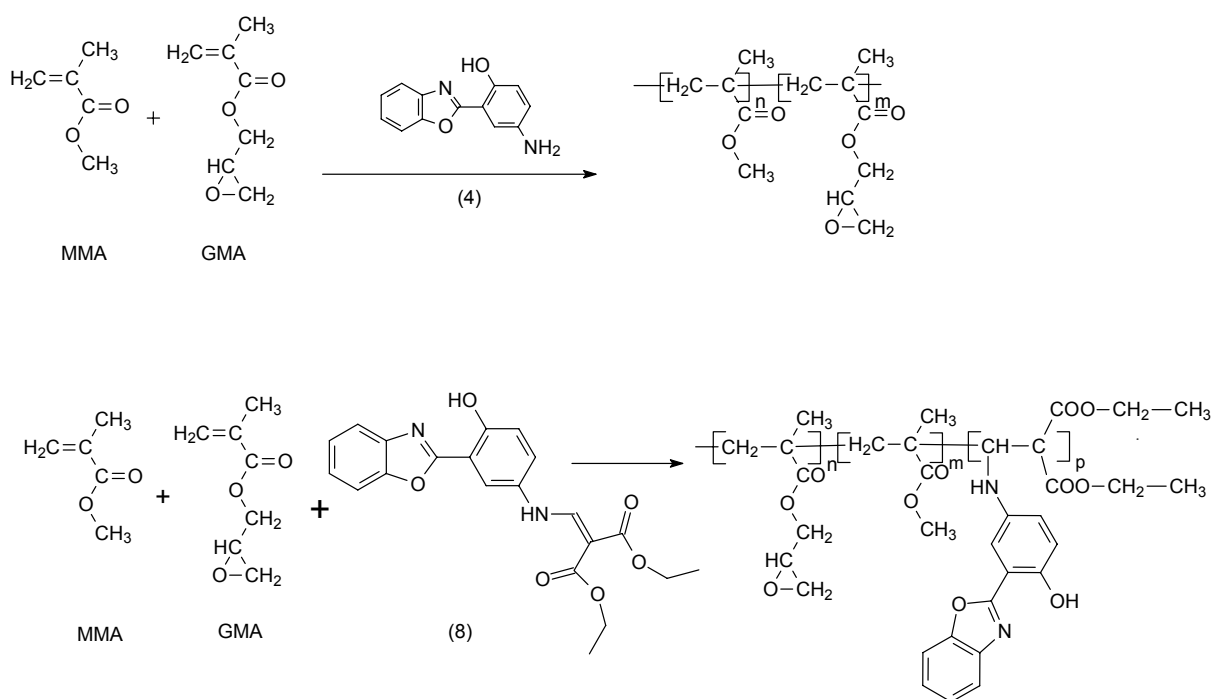


Figura 18: Esquema da síntese do MMA e GMA com corante **4** ou **8**.

A proporção de monômeros metacrílicos utilizados está descrita na Tabela 2. As polimerizações foram feitas conforme o item 4.6, utilizando 16 mg (0,1 mmol) de AIBN como iniciador, monômeros metacrílicos e 2,0 mg ( $9,52 \times 10^{-3}$  mmol) do corante **4** ou 2,0 mg ( $5,0 \times 10^{-3}$  mmol) do corante **8**. Os tubos contendo os reagentes foram mantidos a 40 °C durante 7 dias, após a temperatura foi elevada durante 2

dias até atingir 60 °C e, foi mantida assim por 22 h. Finalmente a temperatura foi elevada até 70 °C e mantida por mais 2 h.

Tabela 2: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA e/ou GMA com corante **4** ou **8**.

Polímeros metacrílicos	Corante	Teor MMA:GMA	MMA (mmol)	GMA (mmol)
PMA	-	1:0	25	-
PGA	-	0:1	-	25
PMA-4	<b>4</b>	1:0	25	-
PGA-4	<b>4</b>	0:1	-	25
PMGA-4	<b>4</b>	1:1	12,5	12,5
PMA-8	<b>8</b>	1:0	25	-
PGA-8	<b>8</b>	0:1	-	25
PMGA-8	<b>8</b>	1:1	12,5	12,5

#### 4.6.2 Sínteses de Polímeros Metacrílicos com Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (**6** ou **7**)

A fim de se obter polímeros de MMA/GMA com derivados dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (**6** e **7**) solúveis e de otimizar o tempo de polimerização foi feita uma nova rota sintética para obtenção destes conforme indicado na Figura 19.

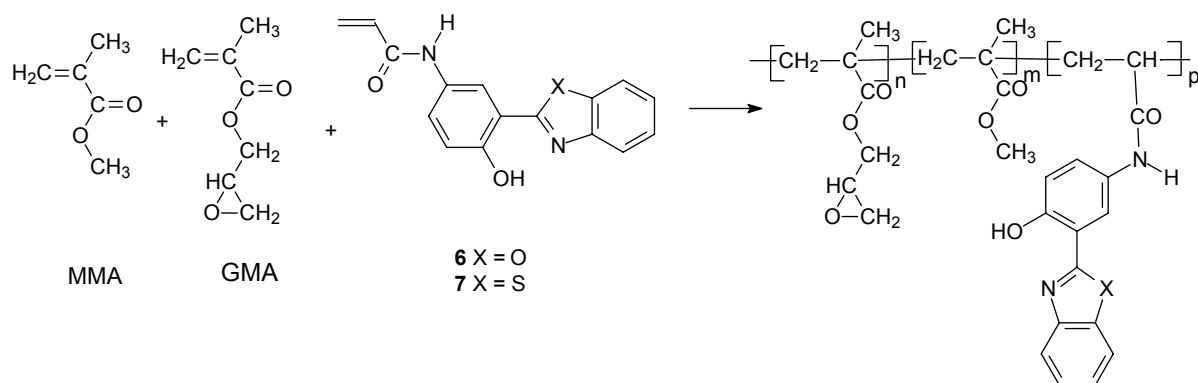


Figura 19: Esquema da síntese do MMA e/ou GMA com corante **6** ou **7**.

A proporção dos monômeros metacrílicos é descrita na Tabela 3. As polimerizações foram feitas usando 16 mg (0,1 mmol) de AIBN como iniciador, monômeros metacrílicos e 1,0 mg do corante **6** ( $3,5 \times 10^{-3}$  mmol) ou do corante **7** ( $3,3 \times 10^{-3}$  mmol). As reações de polimerização foram mantidas a 55 °C durante 2 h e, após, a temperatura foi elevada até 60 °C e foi mantida assim por 16 h. Após esse

período os polímeros foram dissolvidos em clorofórmio e reprecipitados em éter etílico.

Tabela 3: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA e/ou GMA com corante **6** ou **7**.

Polímeros metacrílicos	Corante	Teor MMA:GMA	MMA (mmol)	GMA (mmol)
PMB	-	100:0	50	-
PMB-6	<b>6</b>	100:0	50	-
PMGB-6	<b>6</b>	99:1	49,5	0,5
PMGC-6	<b>6</b>	97:3	48,5	1,5
PMGD-6	<b>6</b>	95:5	47,5	2,5
PMB-7	<b>7</b>	100:0	50	-
PMGB-7	<b>7</b>	99:1	49,5	0,5
PMGC-7	<b>7</b>	97:3	48,5	1,5
PMGD-7	<b>7</b>	95:5	47,5	2,5

#### 4.6.3 Síntese de Polímeros Estirênicos com Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (**6** ou **7**)

Polímeros de estireno (St) com 2-[(5'-*N*-acrilóil)-2'-hidroxifenil] benzoxazola (**6**) ou com 2-[(5'-*N*-acrilóil)-2'-hidroxifenil] benzotiazola (**7**) foram sintetizados conforme esquema da Figura 20.

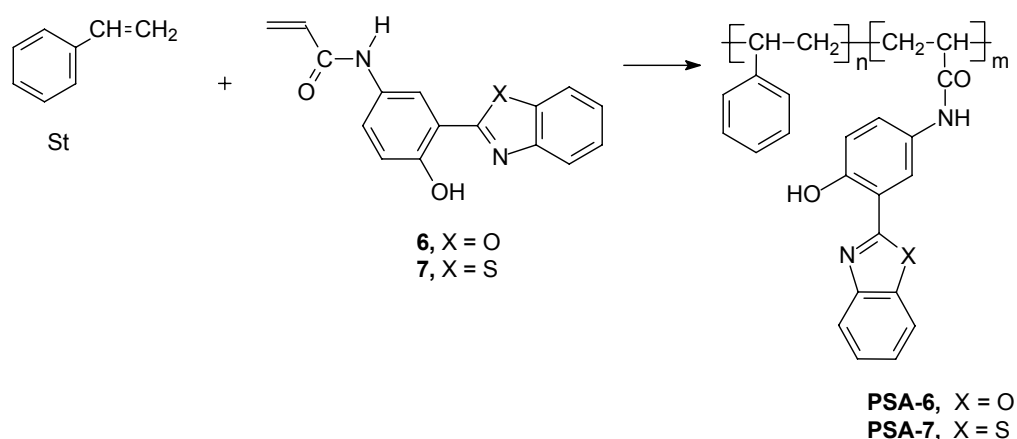


Figura 20: Esquema da síntese dos polímeros de estireno com derivados dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (**6** ou **7**).

A proporção dos monômeros utilizados está descrita na Tabela 4. As polymerizações foram feitas usando 16 mg (0,1 mmol) de AIBN como iniciador, 3,12g



(30 mmol) de monômero St e 2,80 mg (0,01 mmol) ou 1,4 mg (0,005 mmol) do corante **6** ou 2,96 mg (0,01 mmol) do corante **7**. As reações de polimerização foram mantidas a 50 °C por 67 h e, após, a 60 °C por 24 h. Após esse período os polímeros foram dissolvidos em clorofórmio e reprecipitados em éter etílico.

Tabela 4: Teores de monômeros utilizados na síntese do estireno com corante **6** ou **7**.

Amostras de poliestireno	Corante	Teor de estireno : corante (mmol)
PSA	-	30 : 0
PSA-6A	<b>6</b>	30 : 0,005
PSA-6B	<b>6</b>	30 : 0,01
PSA-7A	<b>7</b>	30 : 0,01

#### 4.6.4 Síntese de Polímeros Metacrílicos com o Derivado da *p*-nitroanilina *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**)

Polímeros metacrílicos (MMA e/ou GMA) com o derivado da *p*-nitroanilina **11** foram sintetizados conforme esquema da Figura 21.

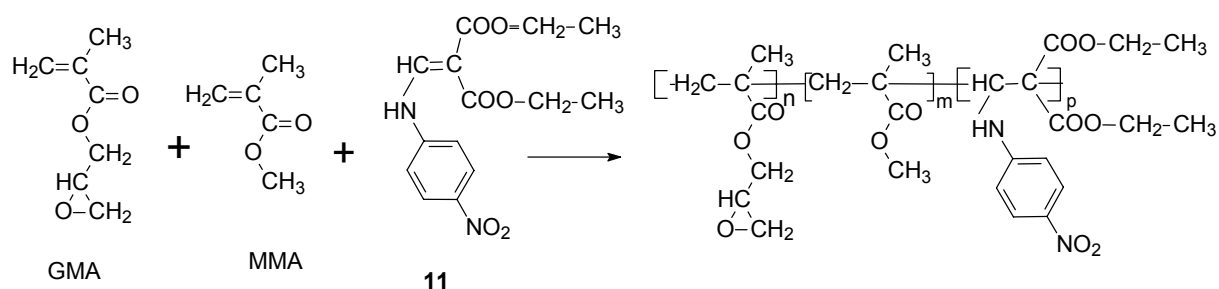


Figura 21: Esquema da síntese do MMA e/ou GMA com *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**).

A proporção de monômeros utilizados está descrita na Tabela 5. As polimerizações foram feitas usando 16 mg (0,1 mmol) de AIBN como iniciador, monômeros metacrílicos e 41 mg (0,13 mmol) de *N*-dietil metilenomalonato de *p*-nitroanilina (**11**). As reações de polimerização foram mantidas a 65 °C durante 48 h, após a temperatura foi elevada até 70 °C e, foi mantida por 2 h.

Tabela 5: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA e/ou GMA com o corante **11**.

Polímeros metacrílicos	Corante	MMA : GMA	MMA (mmol)	GMA (mmol)
PMC	-	1 : 0	20	-
PGC	-	0 : 1	-	20
PMC-11	<b>11</b>	1 : 0	20	-
PGC-11	<b>11</b>	0 : 1	-	20
PMGC-11	<b>11</b>	1 : 1	10	10

#### 4.6.5 Síntese de Polímeros Metacrílicos com os Derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**10** ou **11**)

Copolímeros de MMA com os derivados da *p*-nitroanilina **10** ou **11** foram sintetizados conforme esquema da Figura 22.

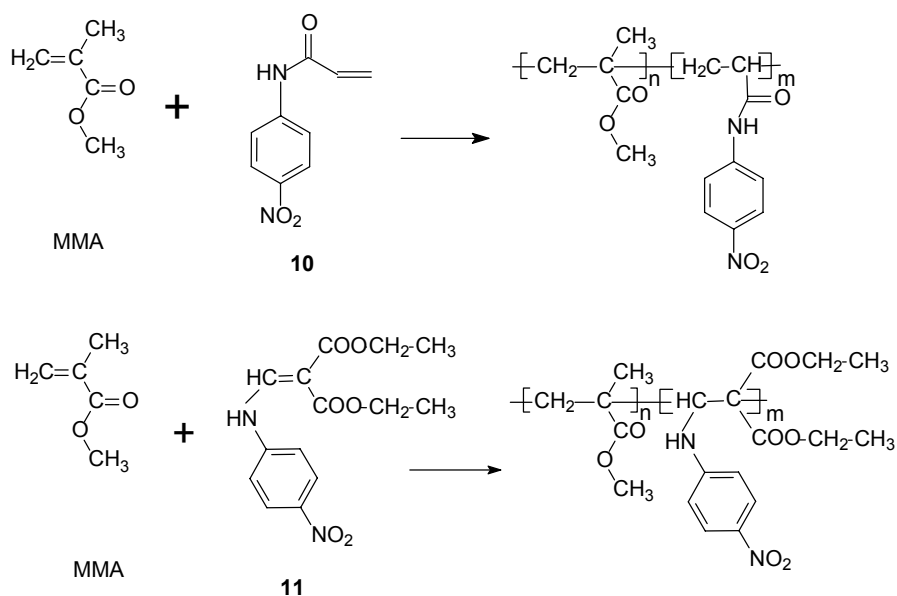


Figura 22: Esquema da síntese do MMA com os derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina **10** ou **11**.

A proporção de monômeros utilizados está descrita na Tabela 6. As polimerizações foram feitas usando 32 ou 64 mg (0,2 mmol ou 0,4 mmol, respectivamente) de AIBN como iniciador, 4,0 g (40 mmol) de MMA e 14,4 mg (0,075 mmol) de monômeros **10** ou 23,1 mg (0,075 mmol) de monômero **11**. As reações de polimerização foram mantidas a 65 °C por 48 h. Após esse período os polímeros obtidos com o corante **10** foram dissolvidos em acetato de etila e, aqueles

obtidos com o corante **11** foram dissolvidos em clorofórmio. Após a solubilização os polímeros obtidos foram reprecipitados em éter etílico.

Tabela 6: Teores de monômeros utilizados na síntese do MMA com o corante **10** ou **11**.

Polímeros metacrílicos	Tipo de <i>p</i> -NA	Quantidade de AIBN [mg]	Quantidade de monômeros (mmol)	
			MMA	<i>P</i> -NA
PMD	-	32	40	-
PME	-	64	40	-
PMD-10	<b>10</b>	32	40	0,075
PME-10	<b>10</b>	64	40	0,075
PMD-11	<b>11</b>	32	40	0,075
PME-11	<b>11</b>	64	40	0,075

#### 4.6.6 Síntese de Polímeros Estirênicos com os Derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**10** ou **11**)

Foram sintetizados copolímeros de St com os derivados da *p*-nitroanilina **10** ou **11** conforme esquema da Figura 23.

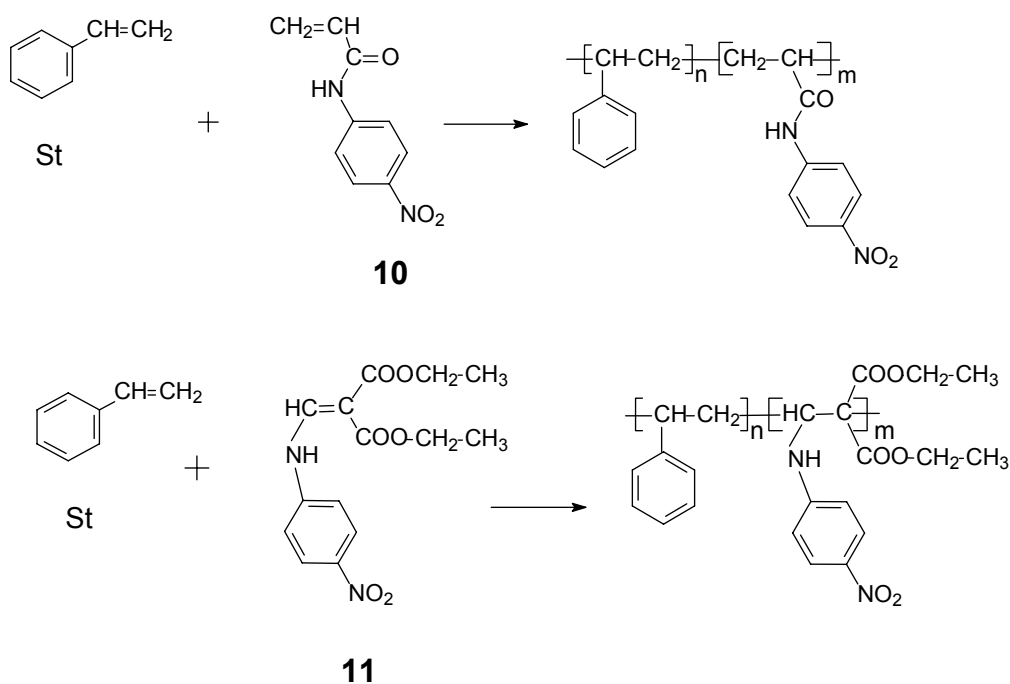


Figura 23: Esquema da síntese do St com os derivados *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina **10** ou **11**.

A proporção de monômeros utilizados está descrita na Tabela 7. As polimerizações foram feitas usando 32 ou 64 mg (0,2 mmol ou 0,4 mmol, respectivamente) de AIBN como iniciador, 3,12 g (30 mmol) de St e 14,4 mg (0,075 mmol) de corante **10** ou 23,1 mg (0,075 mmol) de monômero **11**. As reações de polimerização foram mantidas a 65 °C por 48 h. Após esse período os polímeros obtidos com o corante **10** foram dissolvidos em acetato de etila e, aqueles obtidos com o corante **11** foram dissolvidos em clorofórmio. Após a solubilização os polímeros obtidos foram reprecipitados em etanol.

Tabela 7: Teores de monômeros utilizados na síntese do St com o corante **10** ou **11**.

Polímeros estirênicos	Tipo de <i>p</i> -NA	Quantidade de AIBN [mg]	Quantidade de monômeros (mmol)	
			St	<i>P</i> -NA
PSD	-	32	30	-
PSE	-	64	30	-
PSD-10	<b>10</b>	32	30	0,075
PSE-10	<b>10</b>	64	30	0,075
PSD-11	<b>11</b>	32	30	0,075
PSE-11	<b>11</b>	64	30	0,075

#### 4.7 Misturas de PS com Derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**10** ou **11**)

A fim de se modificar as propriedades ópticas do PS pela adição de cromóforo, o homopolímero PSD (item 4.6.6) foi dopado com diferentes quantidades de corantes **10** ou **11**, conforme indicado na Tabela 8. Os corantes **10** e **11** foram misturados ao homopolímero PSD com solvente acetato de etila ou clorofórmio, respectivamente. Após, a mistura foi deixada a temperatura ambiente para evaporar o solvente.

Tabela 8: Teores de corante **10** ou **11** adicionados ao homopolímero PSD.

<b>PSD dopado</b>	<b>Tipo de corante</b>	<b>Quantidade de monômero adicionado ao PSD [mol/g]</b>
PSD	-	-
PSD-10a	<b>10</b>	$7,8 \times 10^{-5}$
PSD-10b	<b>10</b>	$1,4 \times 10^{-4}$
PSD-10c	<b>10</b>	$2,8 \times 10^{-4}$
PSD-10d	<b>10</b>	$1,4 \times 10^{-3}$
PSD-11a	<b>11</b>	$6,8 \times 10^{-5}$
PSD-11b	<b>11</b>	$1,4 \times 10^{-4}$
PSD-11c	<b>11</b>	$2,8 \times 10^{-4}$
PSD-11d	<b>11</b>	$1,4 \times 10^{-3}$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O interesse em estudar novos polímeros para aplicação em guias de onda ou dispositivos ópticos fluorescentes é descobrir materiais com alta conversão de energia de excitação em luz emitida, com estabilidade térmica e fotoquímica, com faixa espectral de trabalho específica, com solubilidade em solventes, com alta reatividade química ou mesmo inércia, ausência de toxidez e boa processabilidade.

Para obtenção dos polímeros fluorescentes a serem utilizados em sensores, sondas, OLEDs e outros dispositivos ópticos foi feita a síntese de corantes heterocíclicos benzazólicos fluorescentes e/ou de seus derivados com monômeros metacrílicos ou estirênicos cujos resultados e discussão estão apresentados nos itens 5.1 e 5.2 deste capítulo.

Para obtenção dos polímeros a serem utilizados em guias de onda foi feita a síntese de dois tipos de corantes derivados da *p*-nitroanilina sendo um deles o *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (**10**) e o outro o *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**). Esses corantes foram copolimerizados com monômeros metacrílicos ou estirênicos ou foram apenas dispersos nos polímeros estirênicos. Essas matrizes poliméricas foram escolhidas por apresentarem transparência numa larga faixa do espectro, baixa constante dielétrica e facilidade de serem processadas. Já a *p*-nitroanilina e, conseqüentemente, seus derivados foram selecionados por serem moléculas padrão no estudo da óptica linear e não linear o que oferece uma ótima base para o estudo da síntese de novos corantes e na avaliação de suas propriedades ópticas. Os resultados e discussão dos polímeros derivados da *p*-nitroanilina estão apresentados nos itens 5.3, 5.4 e 5.5.

Além dos polímeros metacrílicos e estirênicos com corantes ligados covalentemente ou apenas disperso no meio, foram avaliadas as propriedades ópticas da poli (vinil carbazola) (PVK), comercial, com diferentes massas molares. O PVK é bem conhecido por ser um polímero fotocondutor sendo que nos últimos anos gerou especial interesse como material fotorrefrativo e como matriz para corantes para óptica não linear (NLO). Também pode ser usado como dispositivo eletroluminescente [90] e na preparação de guias de onda [91]. O PVK apresenta valores de índice de refração relativamente altos ( $n = 1,68$ ), alta transparência e

estabilidade térmica e pode ser facilmente processado. Os resultados e discussão sobre o efeito da massa molar no desempenho de filmes finos estão apresentados nos item 5.6.

## **5.1 Características e Propriedades dos Polímeros Metacrílicos com os Corantes Fluorescentes Benzazólicos**

### *5.1.1 Polímero Metacrílico com Corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzoxazola (4) ou seu Derivado (8)*

Foram sintetizados polímeros metacrílicos (PMA e PGA) fluorescentes, via radical livre, e também, polímeros metacrílicos sem os corantes como referência. Essa matriz polimérica, a base de GMA, foi selecionada a fim de se obter um polímero onde os corantes fluorescentes ficassem retidos nos retículos, após a cura do mesmo. Além disso, polímeros contendo grupamento epóxi podem ser utilizados como excelentes adesivos com boa resistência ao calor. A transição vítrea ( $T_g$ ) dos polímeros foi determinada por DSC (Tabela 9). Os corantes **4** e **8** não afetaram significativamente a  $T_g$  dos polímeros (PMA-4 e PMGA-4) em relação ao poli (metacrilato de metila) sem corante (PMA). Não foi possível determinar a  $T_g$  dos polímeros contendo GMA exceto para o polímero PMGA-4 cujo valor foi ligeiramente inferior ao da  $T_g$  do PMA. Isso ocorre devido à diminuição das forças de interação entre as macromoléculas do polímero metacrílico quando do GMA está presente nas cadeias, pois ocorre um aumento no volume livre causado pelo seu grupo lateral oxirano. A  $T_g$  do poli (metacrilato de glicidila) é 74 °C [92]. Os polímeros apresentaram diferentes temperaturas de decomposição ( $T_d$ ) (Tabela 9) sendo a primeira de valor mais elevado nos polímeros contendo apenas o GMA como monômero metacrílico do que naqueles contendo MMA ou MMA/GMA. Esses valores ficaram em torno de 230 °C para os polímeros contendo MMA e 340 °C para os polímeros contendo apenas GMA. Os corantes **4** e **8** não influenciam nas  $T_d$  dos polímeros.

Tabela 9: Propriedades térmicas dos polímeros metacrílicos com o 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazola ou com seu derivado.

Polímero metacrílicos	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> (°C) <sup>b</sup>
PMA	125	236/382
PGA	-	335/427
PMA-4	127	233/380
PGA-4	-	339/426
PMGA-4	117	222/362/427
PMA-8	126	239/378
PGA-8	-	345/431
PMGA-8	-	227/354/424

<sup>a</sup>Medido por DSC a taxa de aquecimento de 10 °C/min. <sup>b</sup>Temperatura no máximo da derivada da curva de perda de massa obtida por TGA a taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Os polímeros contendo os corante **4** ou **8** foram caracterizados por excitação e emissão de fluorescência no estado sólido e seus espectros normalizados e não normalizados estão apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Os polímeros foram excitados a 355 nm, pois este corresponde a um comprimento de onda médio na faixa de absorção dos corantes **4** ou **8** em solução [93].

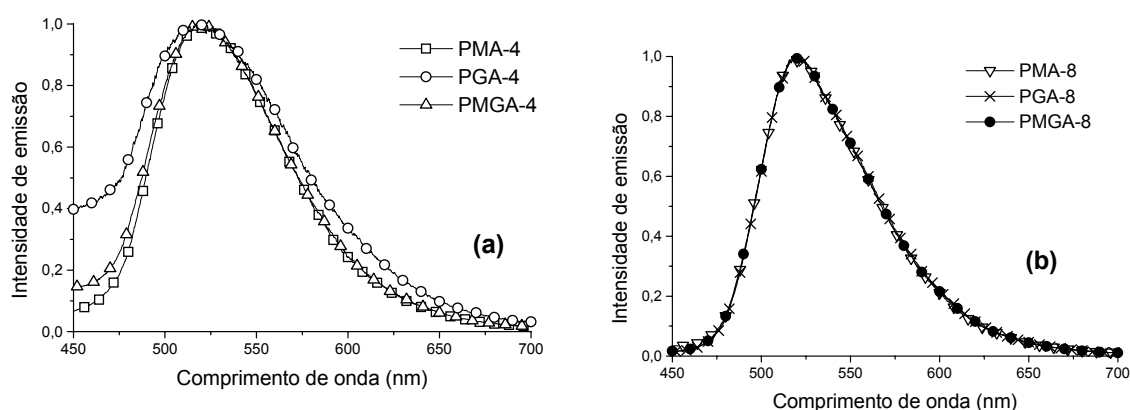


Figura 24: Espectros de emissão normalizados dos polímeros metacrílicos com corante **4** (a) e com corante **8** (b). O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm à temperatura ambiente.



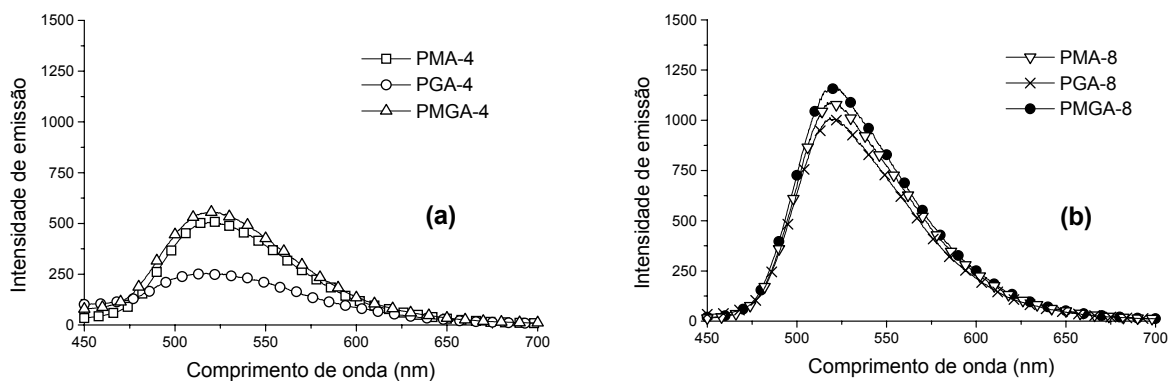


Figura 25: Espectros de emissão não normalizados dos polímeros metacrílicos com corante **4** (a) e com corante **8** (b). O comprimento de onda de excitação foi de 355 nm à temperatura ambiente.

Os polímeros independentemente do tipo de monômero metacrílico MMA e/ou GMA e, com o mesmo tipo de corante (**4** ou **8**) não apresentaram diferenças no valor de comprimento de onda máximo de emissão sendo esse 520 nm (Figura 24a e 24b). Os polímeros com o mesmo tipo corante (**4** ou **8**) não apresentaram diferença significativa entre seus valores de intensidade máxima de emissão (Figura 25a e 25b), ficando na faixa de 1000 a 1150 para aqueles com corante **8** (Fig. 25 b) e em 500 a 550 para aqueles com corante **4** (Fig. 25a) exceto o PGA-4 que apresentou uma diminuição desse valor comparado ao PMA-4 e ao PMGA-4. Isso pode ser atribuído a uma mudança na estrutura química do corante **4** ocorrida durante a polimerização. A Figura 26a e 26b apresenta as fotografias dos polímeros submetidos à luz visível e à luz UV, respectivamente. Os polímeros produzidos com corante **4** (PMA-4, PGA-4 e PMGA-4) ficaram amarelados enquanto aqueles com corante **8** (PMA-8, PGA-8 e PMGA-8) ficaram incolores quando submetidos à luz visível (Fig. 26a). Os polímeros com corante **4** ou **8** emitiram fluorescência quando submetidos à luz UV sendo que aqueles com corante **4** apresentaram opacidade maior que aqueles com corante **8** (Fig. 26b).

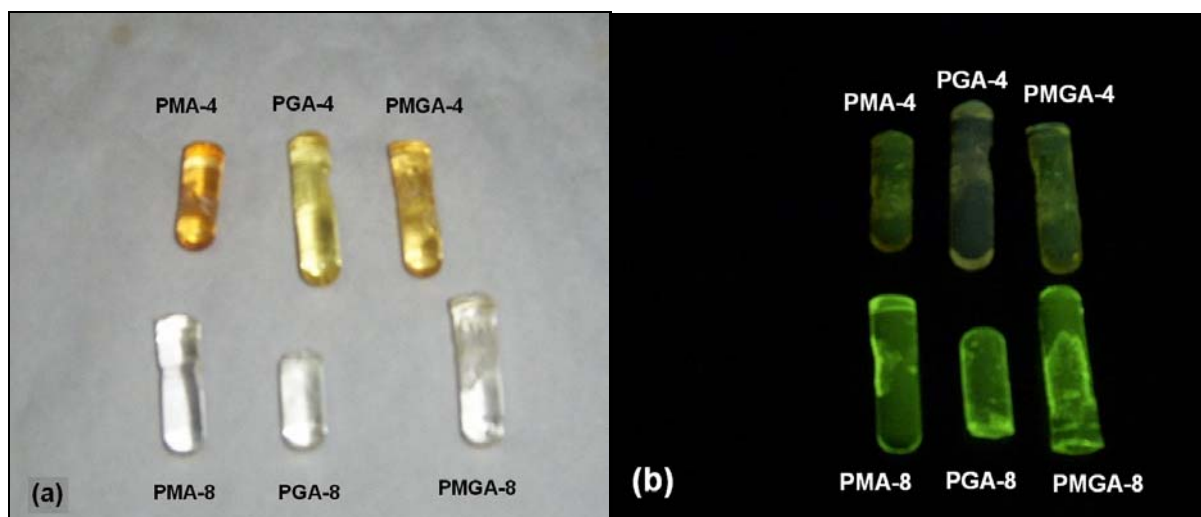


Figura 26: Fotografia dos polímeros submetidos à luz visível (a) e à luz UV (b).

Todos os polímeros obtidos foram amorfos e aqueles obtidos com GMA (PGA, PGA-4, PMGA-4, PGA-8 e PMGA-8) foram insolúveis em tetracloreto de carbono, clorofórmio, THF, éter de petróleo, acetato de etila, diclorometano ou DMSO. A insolubilidade dessas resinas nesses solventes é um indicativo de que houve a clivagem do grupo oxirano do GMA e subsequente reticulação do mesmo. Além disso, as aminas primária e secundária dos corantes **4** e **8**, respectivamente, podem atuar como agentes nucleófilos rompendo o grupo oxirano e promovendo sua reticulação.

A fim de avaliar o grau de reticulação dos polímeros, estes foram avaliados quanto ao grau de inchamento em clorofórmio a 35 °C. Os valores médios da fração volumétrica do polímero na amostra inchada ( $V_r$ ) e o grau de inchamento ( $Q$ ) dos polímeros são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores médios da fração volumétrica do polímero na amostra inchada ( $V_r$ ) e o grau de inchamento ( $Q$ ) dos polímeros.

Polímero metacrílico	Corante	Teor MMA:GMA	$V_r$	$Q$
PGA	-	0 : 1	0,60	1,66
PGA-4	4	0 : 1	0,62	1,61
PGA-8	8	0 : 1	0,66	1,49

Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas apresentam grau de inchamento em menor intensidade. Os polímeros com corantes **4** ou **8** apresentaram

valores de  $V_r$  maiores e de  $Q$  menores que os polímeros apenas com GMA indicando que a presença destes na polimerização favorece a formação de ligações cruzadas. Os polímeros com corante **8**, ou seja, os polímeros com corante ligado covalentemente à cadeia polimérica apresentaram valores de  $V_r$  ainda maiores indicando que favoreceram ainda mais a formação de ligações cruzadas.

### *5.1.2 Polímeros Metacrílicos com Derivados dos Corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil) benzazóis (6 ou 7)*

A fim de produzir polímeros solúveis de metacrilato com os corantes **6** ou **7** a quantidade de monômero GMA foi reduzida no meio reacional, comparativamente a quantidade de utilizada no item 5.1.1. Foram produzidos copolímeros na proporção de 99:1 de MMA:GMA sendo que estes foram amorfos e parcialmente solúveis em clorofórmio e THF apresentando visualmente a formação de géis na solução. Assim, a utilização de GMA, mesmo em proporção reduzida, não favoreceu a obtenção de polímeros metacrílicos fluorescentes solúveis.

## **5.2 Características e Propriedades dos Polímeros Estirênicos com Corantes Fluorescentes Benzazólicos**

Os copolímeros fluorescentes foram sintetizados via radical livre. Foi sintetizado poli (estireno) (PSA) para comparação com os copolímeros. Os copolímeros foram produzidos com baixa concentração de corante, pois essa foi suficiente para produzir fluorescência nos mesmos. Foram obtidos copolímeros amorfos com boa solubilidade em acetona, clorofórmio e THF.

Os espectros de infravermelho dos copolímeros PSA-6A e PSA-7A e de seus respectivos corantes **6** e **7** são mostrados na Figura 27a e 27b. Tanto o copolímero PSA-6A como o PSA-7A apresentaram absorções de 3120 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  relativas às ligações saturadas de C-C e absorção a 1600  $\text{cm}^{-1}$  relativa às ligações do anel benzênico. Não foram observadas, no espectro de IR, absorções relativas aos corantes benzazólicos, pois as quantidades desses incorporadas nos copolímeros foram muito baixas para serem detectadas. No entanto o teor de corante pode ser determinado por espectroscopia de transmitância no UV-Vis.

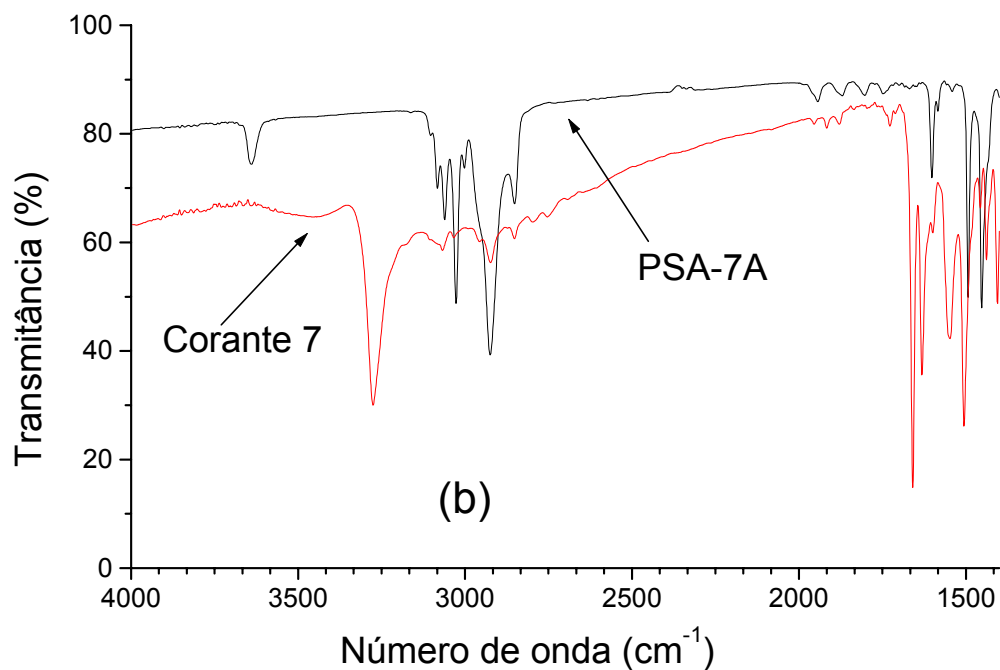
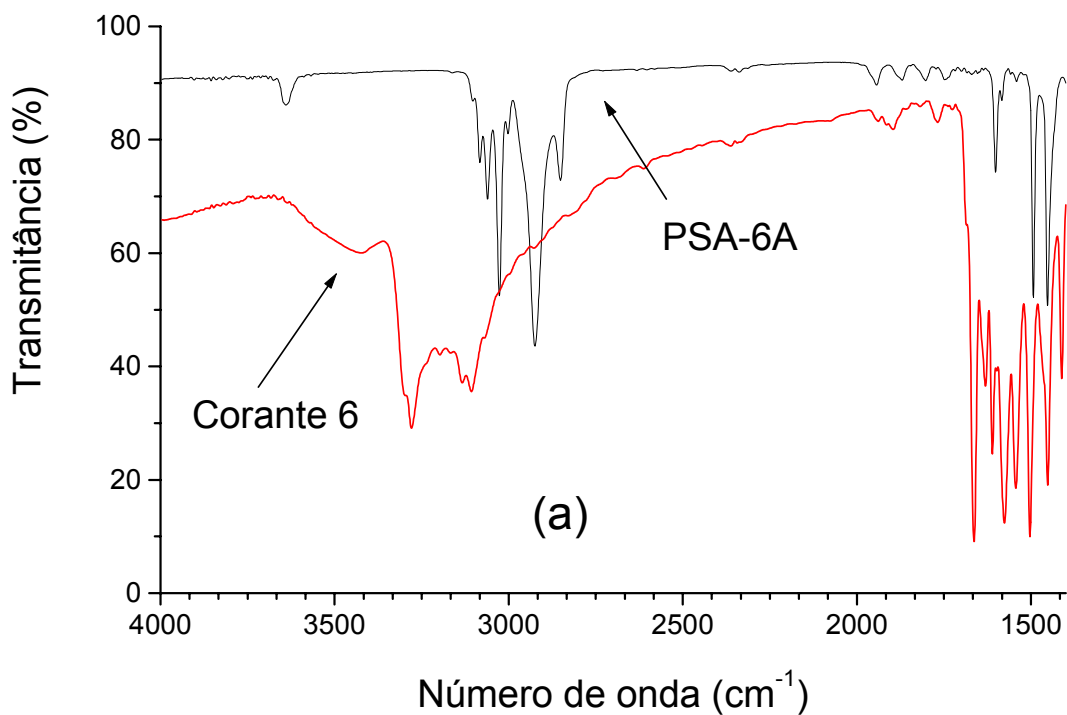


Figura 27: Espectro infravermelho do polímero PSA-6A e corante **6** (a) e do polímero PSA-7A e corante **7** (b).

As massas molares médias ( $M_w$ ,  $M_n$  e  $M_z$ ), polidispersidade ( $M_w/M_n$ ),  $T_d$  e  $T_g$  do homo e copolímeros são mostradas na Tabela 11. A diferença entre as benzazolas **6** e **7** está no heteroátomo presente em suas estruturas sendo o oxigênio e o enxofre, respectivamente. Os copolímeros PSA-6A e PSA-6B foram obtidos em razões molares de estireno:corante **6** de 30:0,005 e 30:0,01, respectivamente. O

copolímero PSA-7A foi obtido na mesma razão molar que o PSA-6A. Os copolímeros apresentaram tendência a menor valor de Mw comparativamente ao homopolímero PS ( $800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) provavelmente por que os corantes benzazólicos **6** e **7** atuaram como agentes de transferência de cadeia na reação de copolimerização. Sendo o grupo vinílico do corante muito menos reativo que o do estireno, eles podem promover o final da reação por transferência de cadeia durante o seu crescimento, reduzindo a massa molar do polímero. O PSA e seus copolímeros não apresentaram diferenças entre suas  $T_g$ , sendo essas em torno de  $108\text{ }^\circ\text{C}$ . Isso indica que os corantes **6** e **7**, devido a baixa incorporação, não afetaram a mobilidade das cadeias. Os valores das  $T_d$  dos homo e copolímeros bem como o perfil de suas curvas foram muito semelhantes indicando que os corantes não influenciaram na degradação dos polímeros.

Tabela 11: Características moleculares e propriedades térmicas dos polímeros.

Polímeros estirênicos	Mw ( $\times 10^3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Mn ( $\times 10^3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Mz ( $\times 10^3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Mw/Mn	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>a</sup>	$T_d$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>b</sup>
PSA	800	420	1 360	1,9	108	434
PSA-6A	610	340	930	1,8	108	NR
PSA-6B	590	270	1 100	1,8	108	438
PSA-7A	650	280	1 200	2,3	108	442

<sup>a</sup>Medido por DSC a taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . <sup>b</sup>Temperatura no máximo da derivada da curva de perda de massa obtida por TGA a taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . NR não realizado.

A Tabela 12 apresenta o teor de benzazola nos copolímeros e suas características espectrais no estado sólido e/ou em solução de clorofórmio incluindo os valores máximos de comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ ), o valor dos coeficientes de extinção molar ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) em solução de clorofórmio, o deslocamento de Stokes ( $\Delta\lambda_{\text{ST}}$ ) e o rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_f$ ).

Tabela 12: Características ópticas dos homo, copolímeros e corantes **6** e **7**.

Amostras	Teor de corante no polímero (mg/g)	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $\times 10^4$ ) <sup>a</sup>	$\lambda_{\max}^{em}$ Estado sólido <sup>b</sup> (nm)	$\lambda_{\max}^{em}$ Solução <sup>b,c</sup> (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm) <sup>b</sup>	$(\phi\pi)$
Corante <b>6</b>	-	342	1,9	ND	509	167	0,026
Corante <b>7</b>	-	356	1,1	ND	542	186	0,006
PSA	-	263	-	-	-	-	-
PSA-6A	0,3	342	1,6	510	508	166	0,016
PSA-6B	0,4	342	1,7	510	510	168	0,019
PSA-7A	0,5	357	1,4	545	547	190	0,005

<sup>a</sup> Os valores dos coeficientes de absorvidade molar são em  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  no máximo da banda de absorção, 342 nm para corante **7** e 356 nm para corante **6**. <sup>b</sup> Excitado à 342 nm ou 357 nm.

<sup>c</sup> Polímero em solução de  $CHCl_3$ .

O teor de incorporação de corante ao copolímero foi determinado utilizando o espectrômetro UV-vis depois da purificação do copolímero. Os teores do corante **6** nos copolímeros foram similares, sendo 0,3 mg/g (0,03 % em massa) no PSA-6A e 0,4 mg/g para o PSA-6B (0,04 % em massa), mesmo com a adição de diferentes teores no início da polimerização. Esses valores correspondem à cerca de 70 e 40%, respectivamente, das quantidades adicionadas no início da polimerização. Essa característica da reação pode ser prevista pelo baixo limite de solubilidade dos corantes no estireno ou no meio reacional. Esses resultados estão de acordo com aqueles reportados recentemente [94, 95].

Os copolímeros e os seus respectivos corantes puros **6** e **7** não apresentaram diferenças significativas entre seus máximos no espectro de absorção (Figuras 28 e 29). A similaridade dos respectivos espectros de absorção indica que e as estruturas dos corantes se mantiveram idênticas àquelas dos mesmos ligados covalentemente ao polímero. Os copolímeros com corante **6** ou **7** e os corantes puros mantêm duas regiões distintas de absorção: uma delas de 260 - 320 nm referente à absorção do cromóforo azola e uma banda em comprimento de onda mais longo 320 - 400 nm atribuído a um estado  $\pi \rightarrow \pi^*$  com característica de transferência de carga [96]. Como esperado, os corantes e os copolímeros apresentaram valores de coeficiente

de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) entre  $1,1$  a  $2,1 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  os quais correspondem aos valores permitidos às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

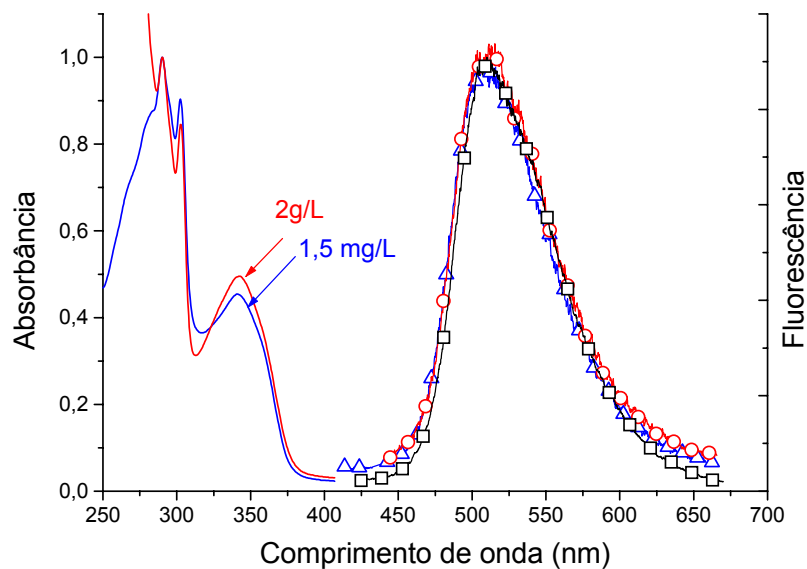


Figura 28: Espectros normalizados de absorção e emissão: corante **6** (—) e (- $\Delta$ -); PSA-6B em  $\text{CHCl}_3$  (—) e (- $\circ$ -) e estado sólido (- $\square$ -). Comprimento de onda de excitação de 342 nm à temperatura ambiente.

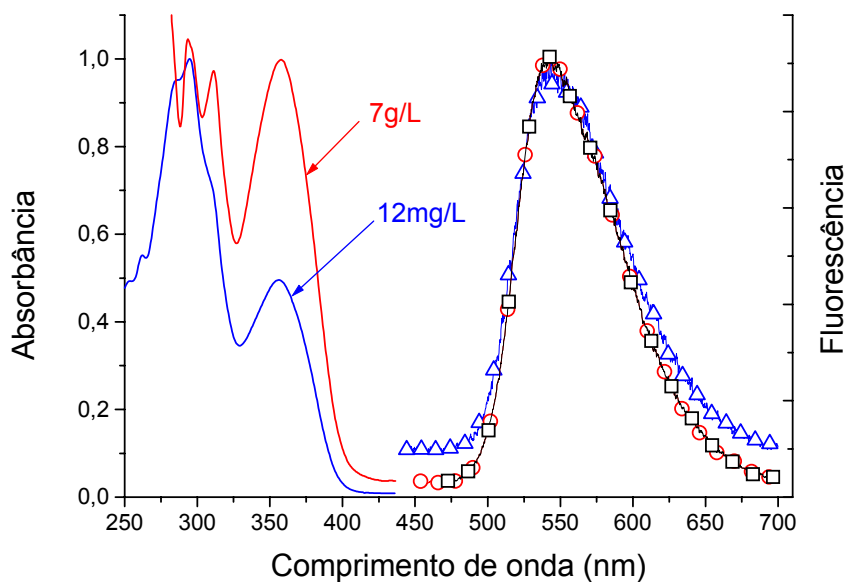


Figura 29: Espectros normalizados de absorção e emissão: corante **7** (—) e (- $\Delta$ -); PSA-7A em  $\text{CHCl}_3$  (—) e (- $\circ$ -) e estado sólido (- $\square$ -). Comprimento de onda de excitação de 356 nm à temperatura ambiente.

Os copolímeros sintetizados foram fluorescentes e apresentam emissão, na faixa de comprimento de onda do verde, em solução de clorofórmio ou no estado sólido quando irradiados com luz UV. Isso indica que mesmo com baixa concentração de corante incorporada covalentemente a cadeia do polímero esses materiais apresentam um ótimo potencial para serem utilizados como dispositivos ópticos. Os copolímeros estudados, tanto em solução de CHCl<sub>3</sub> como em estado sólido, não apresentaram diferenças entre seus máximos de comprimento de onda de emissão e conseqüentemente entre seus deslocamentos de Stokes, como pode ser visto nas Figuras 27 e 28. Isso indica que estes copolímeros podem ser usados como sonda, sensor ou dispositivo de segurança tanto em solução como no estado sólido sem prejuízo em suas propriedades fluorescentes. Os valores dos deslocamentos de Stokes do PSA-6A, PSA-6B ou PSA-7A foram superiores a 167 nm e estão de acordo com aqueles apresentados por fluoróforos que emitem por ESIPT [97, 98]. Também, destaca-se o fato de os copolímeros não apresentarem sobreposição dos espectros de absorção e emissão indicando que a luz emitida não é reabsorvida por algum cromóforo que não tenha sido excitado. O rendimento quântico de fluorescência ( $\phi_f$ ) foi avaliado pela fração de cromóforo que emite um fóton depois de ser excitado por uma fonte. Os valores de  $\phi_f$  do corante **6** puro foi de 0,026 e dos seus copolímeros PSA-6A e PSA-6B foram de 0,016 e 0,019, enquanto que do corante **7** puro e do copolímero PSA-7A foram de 0,006 e 0,005, respectivamente. Esses resultados mostram que os valores do rendimento quânticos dos corantes nos copolímeros decresceram ligeiramente comparados aos corantes puros. Isso é atribuído a auto-supressão da fluorescência dos corantes no PS. Entretanto, há que se considerar que esse decaimento é praticamente desprezível, especialmente para o PSA-7A, sendo essa diferença associado ao erro experimental da medida de rendimento quântico.

### **5.3 Características e Propriedades dos Polímeros Metacrílicos com Corantes Derivados da *p*-nitroanilina**

#### *5.3.1 Monômeros Derivados da *p*-nitroanilina*

A *p*-nitroanilina constitui a estrutura básica para ser funcionalizada, ou seja, transformada em um monômero vinílico (Fig. 17), e posteriormente copolimerizada



com monômeros metacrílicos ou estirênicos. Para obter esses monômeros vinílicos a *p*-nitroanilina reage com alcenos ativados via mecanismo de adição-eliminação. O cloreto de acrilóila e o etoximetilenomalonato de dietila constituem grupos fortemente retiradores de elétrons responsáveis pela substituição nucleofílica da *p*-nitroanilina e funcionalização da mesma.

#### 5.3.1.1 Caracterização do corante *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (**10**)

O rendimento foi de 45 %. Ponto de fusão 233 °C. A análise termogravimétrica (Anexo I) indicou T<sub>d</sub> a 257 °C no máximo da derivada da perda de massa com 91% de perda e outra a 740 °C com 8% de perda de massa. <sup>1</sup>H RMN (DMSO-*d*<sup>6</sup>, ppm): δ 10,80 (s, 1H, Ar-NH), 8,33-7,90 (m, 4H, ArH), 6,57-6,44 (q, 1H, =CH), 6,40-6,30 (q, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5,92-5,86 (q, 1H, =CH<sub>2</sub>).

#### 5.3.1.2 Caracterização do corante *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**)

O rendimento foi de 67 %. Ponto de fusão 143 °C. A análise termogravimétrica (Anexo II) indicou uma T<sub>d</sub> a 245 °C no máximo da derivada da perda de massa com 61 % de perda e outra a 325 °C com 33 % de perda de massa. <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 11,23 (d, 1H, Ar-NH), 8,47 (d, 1H, =CH), 8,29-7,19(m, 4H, ArH), 4,31 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,3 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,39 (t, 3H, CH<sub>3</sub>) e 1,35 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 5.3.2 Polímeros Metacrílicos com o Corante *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**)

Foram obtidos polímeros metacrílicos a base de MMA e/ou GMA via radical livre. A diferença entre os corantes derivados da *p*-nitroanilina está no tipo de grupamento vinílico ligado ao grupo amino da *p*-nitroanilina. O grupamento vinílico no corante **10** é menos volumoso que no corante **11** e, além disso, apresenta uma carbonila entre ele e o grupo amino. Os polímeros PGC, PGC-11 e PMGC-11, ou seja, aqueles a base de GMA, mostraram-se insolúveis ou muito pouco solúveis em solventes como clorofórmio, THF, diclorometano, tetra cloreto de carbono, éter de petróleo, acetato de etila ou DMSO. A insolubilidade dessas resinas nesses solventes é um indicativo de que houve a clivagem do grupo oxirano do GMA e subsequente reticulação do mesmo.

A Tabela 13 mostra valores de  $T_g$  e  $T_d$  dos homo e copolímeros metacrílicos com o corante **11**. Os valores de  $T_g$  dos polímeros com GMA (PGC e PGC-11) foram inferiores aos daqueles somente com MMA (PMC e PMC-11). Isso pode ser atribuído a uma diminuição das forças de interação entre as moléculas do polímero quando o PGC está presente. O polímero PMGC-11 apresentou valor de  $T_g$  intermediários aos valores previamente mencionados. O corante **11** não influencia, significativamente, na  $T_g$  dos polímeros.

Tabela 13: Propriedades térmicas dos polímeros metacrílicos com *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina.

Amostras	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_d$ (°C) <sup>b</sup>
Corante <b>11</b>	-	190
PMC	122	240
PGC	80	230
PMC-11	122	300
PGC-11	83	300
PMGC-11	104	300

<sup>a</sup>Medido por DSC a taxa de aquecimento de 10 °C/min. <sup>b</sup>Temperatura inicial de decomposição obtida por TGA a taxa de aquecimento de 20 °C/min.

As curvas de decomposição térmica de cada polímero são apresentadas na Figura 30. Os homopolímeros se decompõem gradualmente acima de 230 °C. Os copolímeros com corante derivado da *p*-nitroanilina PMC-11, PGC-11 e PMGC-11 apresentaram uma melhor estabilidade térmica que os homopolímeros ou mesmo o corante **11** puro.

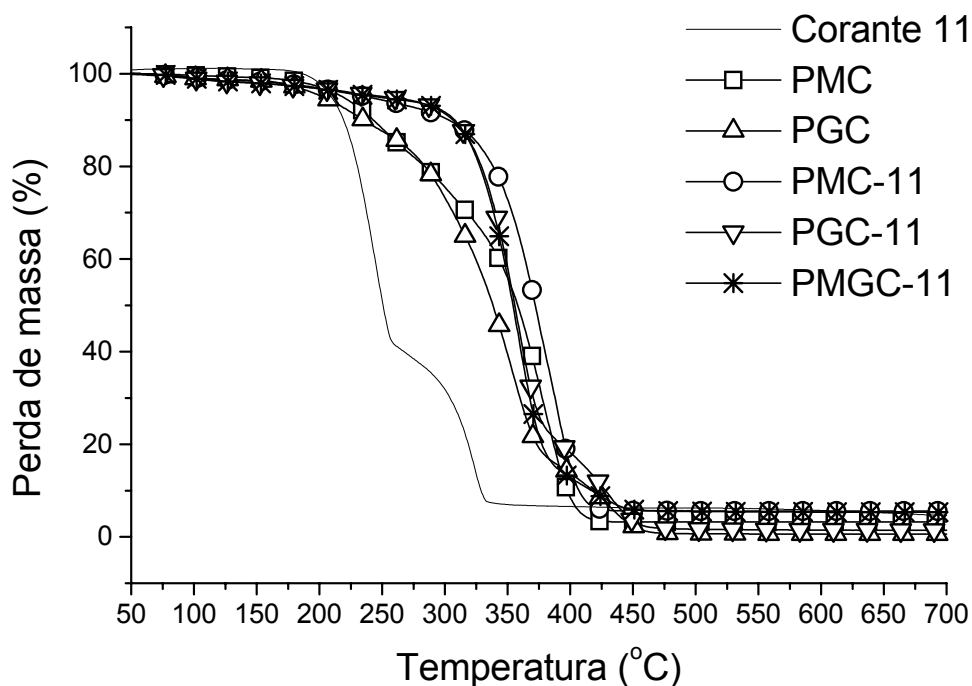


Figura 30: Curvas de TGA do corante **11** e dos polímeros PMC, PGC, PMC-11, PGC-11 e PMGC-11 medidos a taxa de aquecimento de 20 °C/min.

### 5.3.3 Polímeros Metacrílicos com os Derivados *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (**10**) e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**)

Os homo e copolímeros obtidos foram amorfos e, aqueles obtidos com monômero **10** mostraram boa solubilidade em solventes como acetato de etila e, aqueles obtidos com monômero **11** mostraram boa solubilidade em clorofórmio e THF. As massas molares médias ( $M_w$  e  $M_n$ ), polidispersidade ( $M_w/M_n$ ), os valores de  $T_g$  e  $T_d$  dos homo e copolímeros são mostradas na Tabela 14. Como esperado, o aumento da quantidade de iniciador AIBN no meio reacional causou diminuição das massas molares médias ( $M_w$  e  $M_n$ ) tanto dos homo como dos copolímeros. Os homopolímeros e seus respectivos copolímeros apresentaram valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e polidispersidade da mesma ordem de grandeza. Isso indica a presença dos derivados de *p*-nitroanilina nas copolimerizações não influencia nos parâmetros moleculares dos copolímeros metacrílicos obtidos.

Tabela 14: Características moleculares e propriedades térmicas dos polímeros metacrílicos com os derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (**10**) e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**).

Polímeros metacrílicos	Mw (x10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	Mn (x10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	Mw/Mn	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> (°C) <sup>b</sup>
PMD	780	390	2,0	110	354
PME	590	230	2,5	103	353
PMD-10	840	350	2,4	112	360
PME-10	560	210	2,7	117	359
PMD-11	820	370	2,2	95	357
PME-11	630	200	3,1	ND	355

<sup>a</sup>Medido por DSC a taxa de aquecimento de 10 °C/min. <sup>b</sup>Temperatura no máximo da derivada da curva de perda de massa obtida por TGA a taxa de aquecimento de 10 °C/min. ND: não detectado.

Os valores de T<sub>g</sub> dos homo e copolímeros foram da mesma ordem de grandeza indicando que o a presença dos corantes **10** ou **11** na macromolécula não afetaram os movimentos de segmento das cadeias. Na faixa de massa molar estudada (560 Kg/mol < Mw < 840 kg/mol) não houve variação significativa nos valores de T<sub>g</sub>. Os homo e copolímeros apresentaram valores de T<sub>d</sub> de mesma magnitude sendo de 356 °C no máximo da derivada da curva de perda de massa obtida por TGA.

Os valores máximos de comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{\max}^{abs}$ ), o valor do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) em solução de clorofórmio ou acetato de etila e os teores dos derivados de *p*-nitroanilina nos respectivos copolímeros, determinados pela técnica de espectroscopia UV-vis, são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Características ópticas dos homo, copolímeros e corantes **10** e **11** e teores de incorporação dos corantes nos copolímeros.

Amostras	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm) <sup>a</sup>	$\epsilon_{\max}$ (x10 <sup>4</sup> ) <sup>b</sup>	Teor de corante no polímero (mg/g)
Corante <b>10</b>	321	1,5	-
Corante <b>11</b>	362	3,7	-
PMD-10	317	1,8	4,5
PME-10	317	2,1	3,0
PMD-11	359	3,3	0,5
PMD-11	359	3,3	1,0

<sup>a</sup> Amostras com corante **10** em solução de acetato de etila e amostras com corante **11** em solução de CHCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Os valores dos coeficientes de absorvidade molar são em L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> no máximo da banda de absorção: 321 nm para corante **10** e 362 nm para corante **11**.

O corante **10** e seu respectivo copolímero PMD-10, em solução de acetato de etila (Fig. 31a), e, o corante **11** e o seu respectivo copolímero PMD-11, em solução de clorofórmio (Fig. 31b), apresentam absorções nas faixas de 260 a 360 nm e 310 a 410 nm, respectivamente, o que é característico de derivados da anilina [74]. O homopolímero PMD não apresenta absorções nas regiões dos corantes. Os copolímeros e os seus respectivos corantes puros apresentaram pequenas diferenças entre seus máximos de absorção sendo 321 e 317 nm para o corante **10** e seu respectivo copolímero e 362 e 359 nm para o corante **11** e seu respectivo copolímero (Tabela 15). Esta mudança nos máximos de absorção pode ser atribuída ao desaparecimento das ligações duplas dos grupamentos vinílicos dos corantes **10** ou **11** quando esses são ligados covalentemente ao polímero. Como esperado, os corantes e os copolímeros apresentaram coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) entre 1,5 a 3,7x10<sup>4</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> o qual corresponde a faixa permitida às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

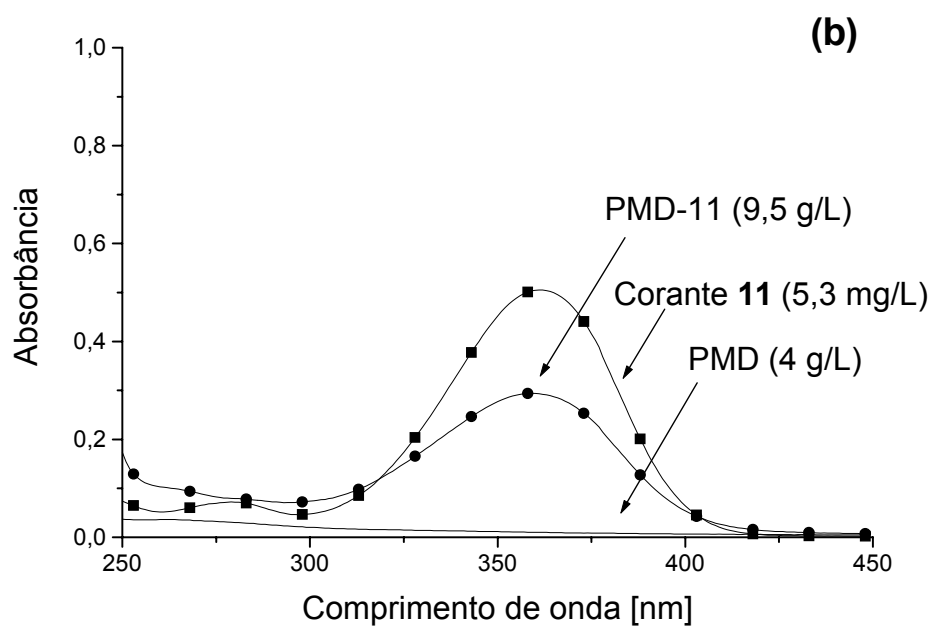
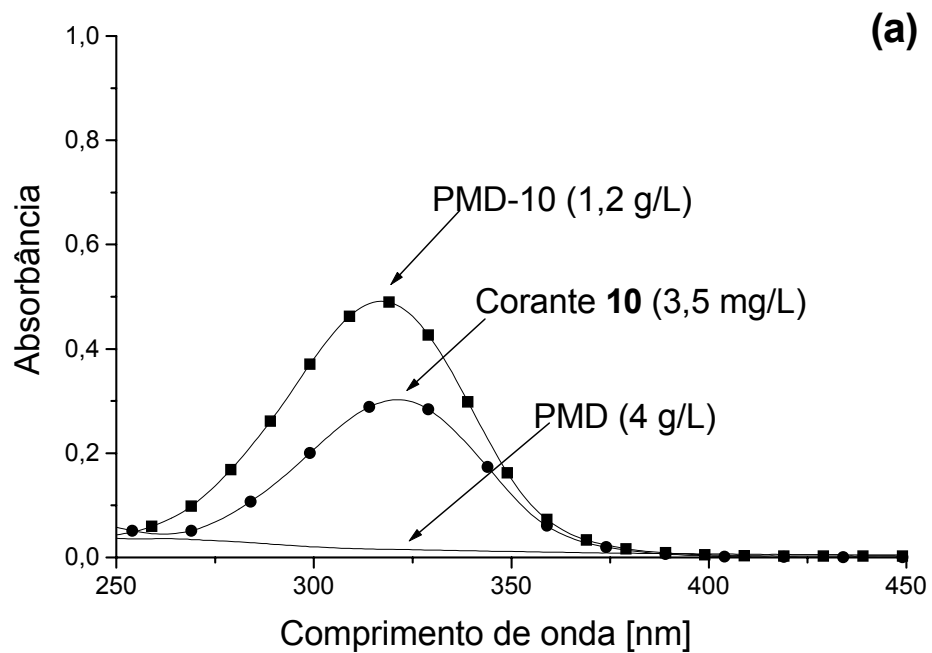


Figura 31: Espectros de absorção do corante **10** (3,5 mg/L), PMD-10 (1,2 g/L) e PMD (4 g/L) em solução de acetato de etila (a) e do corante **11** (5,3 mg/L), PMD-11 (9,5 g/L) e PMD (4 g/L) em solução de clorofórmio.

O teor de incorporação de corante ao copolímero foi determinado utilizando o espectrômetro UV-vis depois da purificação do copolímero. Os teores de corante **10** incorporado aos copolímeros PMD-10 (4,5 mg/g) e PME-10 (3,0mg/g) foi maior que os do corante **11** incorporado aos copolímeros PMD-11 (0,5 mg/g) e PME-11 (1,0 mg/g). Isso pode ser atribuído a maior reatividade do grupamento acrilóil do corante **10** do que o do metilenomalonato dietil do corante **11** com o MMA. Também a adição de quantidades diferentes de iniciador AIBN na polimerização, sendo 32 mg para PMD, PMD-10 e PMD-11 e 64 mg para PME, PME-10 e PME-11, para se obter polímeros com diferentes massas molares, não influencia significativamente na incorporação do corante na matriz polimérica. A diferença nos valores obtidos pode ser atribuída ao erro experimental sendo os desvios padrão 1,1 mg/g para os polímeros PMD-10 e PME-10 e menor que 0,5 mg/g para PMD-11 e PME-11.

Com os polímeros obtidos, foram produzidos filmes finos pela técnica de *spin coating* e caracterizados quanto a sua espessura, rugosidade, coeficiente de absorção intrínseca  $\alpha$  ( $\lambda$ ), índice de refração  $n$  ( $\lambda$ ) e birrefringência ( $\Delta n$ ). Os resultados de caracterização dos filmes demonstram uma estreita relação com a qualidade dos filmes produzidos. O controle de parâmetros como espessura, temperatura, velocidade de rotação da centrífuga, viscosidade do polímero em solução, concentração das soluções poliméricas, tipo de solvente e limpeza dos substratos é crucial para a produção de filmes de boa qualidade óptica. As espessuras dos filmes finos, adequada a cada técnica de caracterização, foram previstas variando parâmetros de velocidade da centrífuga (*spin coater*) e concentração das soluções poliméricas seguindo a relação empírica descrita na equação 6

$$d = d_0 (\omega / \omega_0)^a (C_w / C_{w0})^b \quad (6)$$

onde  $d$  é a espessura de filme requerida;  $d_0$  é a espessura do filme referência;  $\omega$  é a velocidade de rotação da centrífuga utilizada para preparar a amostra;  $\omega_0$  é a velocidade de rotação da centrífuga utilizada para preparar o filme referência (1000 rpm);  $C_w$  é a concentração da solução da amostra e  $C_{w0}$  é a concentração da solução da referência (1 %).

Os coeficientes a e b variam de polímero para polímero em função da viscosidade da solução polimérica, ou seja, da massa molar do polímero e do solvente utilizado para preparar as soluções. Os coeficientes a e b foram calculados a partir das espessuras dos filmes depositados, pela técnica de *spin coating*, em substratos de vidro previamente limpos, em diferentes velocidades de rotação da centrífuga e concentrações das soluções poliméricas, conforme equações 7 e 8

$$a = \log(d_{1000}/d_{9000}) / \log(\omega_{1000} / \omega_{9000}) \quad (C_w \text{ constante}) \quad (7)$$

$$b = \log(d_{1000}/d_{1000}) / \log(C_w \text{ menor} / C_w \text{ maior}) \quad (\omega \text{ constante}) \quad (8)$$

A Tabela 16 apresenta as médias das espessuras ( $d$ ) dos filmes dos polímeros metacrílicos obtidos com diferentes concentrações de soluções em tolueno e diferentes velocidades de rotação da centrífuga, as rugosidade da superfície ( $R_a$ ) e a rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ). Foram escolhidos os homopolímeros PMD e PME por apresentarem diferentes massas molares os copolímeros PMD-10 e PME-10 por apresentarem o corante **10** em sua estrutura comparativamente aos homopolímeros. As concentrações das soluções (1,5 a 4,0 %) bem como as velocidades de rotação da centrífuga (1000 e 9000 rpm) foram escolhidas por serem limítrofes para obtenção de filmes de boa qualidade. Velocidades de rotação abaixo de 1000 rpm e acima de 9000 rpm produzem filmes com baixas qualidades ópticas assim como soluções muito diluídas ou muito concentradas. A escolha do solvente para diluição do polímero e deposição dos filmes no substrato é de fundamental importância. Solventes com alta pressão de vapor causam efeito “casca de laranja” na superfície dos filmes, assim como solventes com baixa pressão de vapor tendem a evaporar antes da solução polimérica se espalhar pela superfície do substrato. Assim, é recomendada a utilização de solventes com ponto de ebulição acima de 70 °C.



Tabela 16: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com tolueno.

Polímeros metacrílicos		$C_w$ [%]	$\omega$ [rpm]	$d$ [nm]	$R_a$ [Å]	$R_a/d$ [%]
PMD	Filme 1	1,56	1000	$113,6 \pm 1,4$	$4,7 \pm 1,7$	0,4
	Filme 2	1,56	9000	$36,5 \pm 1,8$	$5,0 \pm 3,7$	1,4
	Filme 3	4,00	1000	$584,9 \pm 7,1$	$2,9 \pm 0,5$	< 0,1
	Filme 4	4,00	9000	$179,0 \pm 5,2$	$3,0 \pm 0,0$	0,2
PME	Filme 5	1,50	1000	$98,1 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,2$	0,3
	Filme 6	1,50	9000	$32,3 \pm 0,6$	$2,8 \pm 0,3$	0,9
	Filme 7	4,00	1000	$504,5 \pm 13,6$	$13,9 \pm 4,6$	0,1
	Filme 8	4,00	9000	$156,9 \pm 1,9$	$2,4 \pm 0,2$	0,2
PMD-10	Filme 9	1,50	1000	$123,7 \pm 3,1$	$3,2 \pm 0,2$	0,3
	Filme 10	1,50	9000	$34,9 \pm 3,1$	$4,0 \pm 0,5$	1,3
	Filme 11	2,41	1000	$293,8 \pm 1,5$	$4,4 \pm 0,6$	0,2
	Filme 12	2,41	9000	$85,8 \pm 2,9$	$5,3 \pm 1,4$	0,6
PME-10	Filme 13	1,50	1000	$98,6 \pm 1,2$	$3,9 \pm 1,4$	0,4
	Filme 14	1,50	9000	$32,1 \pm 1,4$	$3,1 \pm 0,1$	0,9
	Filme 15	4,00	1000	$488,5 \pm 3,3$	$14,8 \pm 2,4$	0,1
	Filme 16	4,00	9000	$155,3 \pm 4,1$	$2,6 \pm 0,1$	0,2

A Tabela 17 apresenta os valores médios dos coeficientes a e b calculados conforme equação 7 e 8. Os coeficientes a e b foram calculados para cada polímero, pois as diferentes massas molares dos mesmos geram filmes com diferentes espessuras se preparados nas mesmas condições.

Tabela 17: Valores médios de a e b para filmes de polímeros metacrílicos preparados a partir de solução de tolueno.

Polímeros metacrílicos	Coefficiente a	Coefficiente b
PMD	-0,53	1,72
PME	-0,53	1,64
PMD-10	-0,57	1,86
PME-10	-0,51	1,62

A espessura do filme referência ( $d_0$ ) pode ser calculada para cada filme (Filme 1 a 16) conforme a equação 9

$$d_0 = d (\omega / \omega_0)^{-a} (C_w / C_{w0})^{-b} \quad (9)$$

A Tabela 18 apresenta os valores médios de  $d_0$  calculados com os parâmetros de preparo e de superfície dos filmes de polímeros metacrílicos dissolvidos em tolueno.

Tabela 18: Valores médios de  $d_0$  para filmes de polímeros metacrílicos preparados a partir de solução de tolueno.

<b>Polímeros metacrílicos</b>	<b><math>d_0</math> [nm]</b>
PMD	$53,6 \pm 0,7$
PME	$51,8 \pm 1,1$
PMD-10	$58,4 \pm 3,0$
PME-10	$51,0 \pm 0,5$

Utilizando esses parâmetros foi possível calcular (equação 6) as concentrações das soluções de polímeros metacrílicos em tolueno ( $C_w$ ) necessárias para se obter filmes com espessura previamente definidas preparados com velocidade de rotação da centrífuga intermediária de 1500 rpm.

A qualidade da superfície dos filmes foi estimada pela rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ) (Tabela 16) sendo que bons filmes apresentam valores menores que 0,4 % [63]. Os filmes ficaram bastante uniformes com valores de  $R_a/d$  menores que 0,4 % exceto aqueles produzidos com velocidade de rotação da centrífuga de 9000 rpm e concentração de solução  $\leq 1,56$  %. Isso indica, também, que o tolueno se mostrou um bom solvente para preparação desses filmes.

A fim de avaliar a utilização de outro solvente para produção de filmes finos com boa qualidade óptica foram preparadas soluções poliméricas de PMD-10 em MEK, foram feitos filmes e avaliados seus parâmetros de preparação e superfície.

A Tabela 19 apresenta as médias das espessuras dos filmes dos polímeros metacrílicos obtidos com diferentes concentrações de soluções em MEK e velocidades de rotação da centrífuga, rugosidade da superfície ( $R_a$ ) e rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ).

Tabela 19: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com MEK.

Amostra PME-10	$C_w$ [%]	$\omega$ [rpm]	$d$ [nm]	$R_a$ [Å]	$R_a/d$ [%]
Filme 17	1,00	1000	$74,2 \pm 2,2$	$3,8 \pm 0,4$	0,5
Filme 18	1,00	9000	$23,2 \pm 0,9$	$5,4 \pm 2,6$	2,3
Filme 19	2,50	1000	$308,6 \pm 3,4$	$4,7 \pm 0,5$	0,2
Filme 20	2,50	9000	$90,7 \pm 2,5$	$11,6 \pm 9,0$	1,3

Com os valores de  $d$  foram calculados os valores médios dos coeficientes  $a$  e  $b$  sendo estes  $-0,54$  e  $1,53$ , respectivamente. Conhecendo-se os valores de  $a$  e  $b$  e as espessuras de cada filme (Filmes 17 a 20), a média de  $d_0$  foi calculada sendo esta  $74,1 \pm 2,6$  nm.

A qualidade da superfície dos filmes produzidos a partir de soluções de MEK foi estimada pela rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ) (Tabela 19). Filmes preparados com velocidade de rotação da centrífuga de 1000 rpm ficaram razoavelmente uniformes com valores de  $R_a/d \leq 0,5$  % e, aqueles produzidos com velocidade de rotação da centrífuga de 9000 rpm apresentaram maior rugosidade na superfície com valores de  $R_a/d \geq 1,3$ %.

A Figura 32a e 32b apresenta os espectros de absorção dos filmes dos copolímeros PMD-10 e PMD-11 obtidos com diferentes espessuras a partir de soluções poliméricas preparadas com tolueno. Como esperado o filme do homopolímero PMD não apresenta absorção na faixa de comprimento de onda dos corantes apenas em valores de  $\lambda$  superiores a 250 nm referentes às absorções do poli (metacrilato de metila). Também o filme do copolímero PMD-10 com espessura de 58 nm não apresenta absorções na faixa de 260 a 360 nm, relativas ao corante **10**, mas apresenta absorções com espessura de 1300 nm (Fig. 32a). Já os filmes do copolímero PMD-11 apresenta absorções muito tênues mesmo com espessura de 4200 nm (Fig. 32b). Isso indica que, devido ao baixo teor de incorporação de corante ao polímero, filmes produzidos com esses copolímeros, nessas espessuras, não apresentaram absorções nessa faixa de  $\lambda$ .

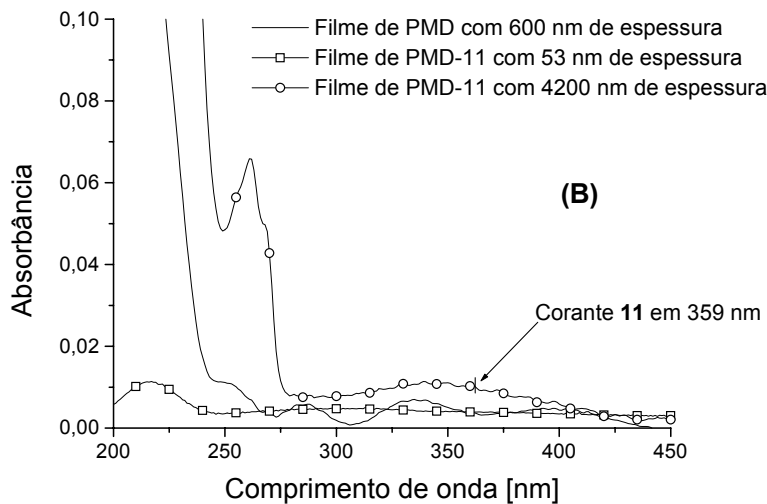
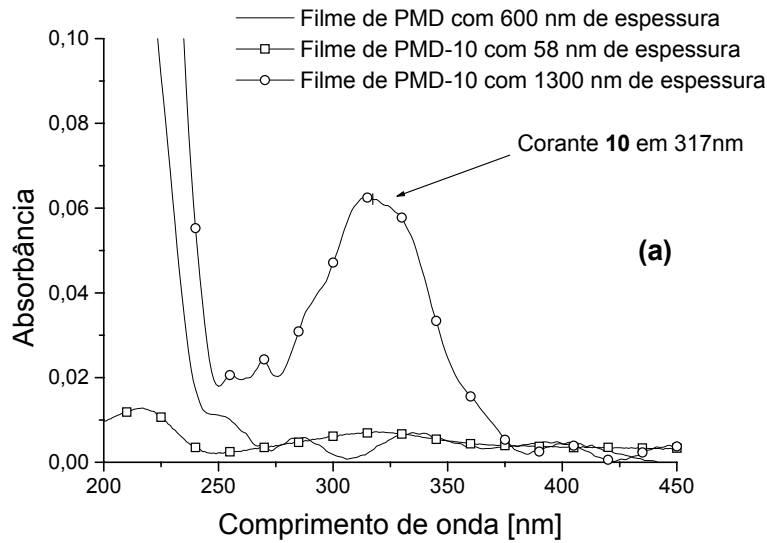


Figura 32: Espectros de absorção dos filmes de PMD e PMD-10 (a) ou PMD11 (b) com diferentes espessuras.

A Tabela 20 apresenta os dados quantitativos dos máximos de absorção ( $\lambda_{\max}$ ,  $\alpha_{\max}$ ) e os valores de  $n_{TE}$ ,  $n_{TM}$  e  $\Delta n$  dos filmes poliméricos metacrílicos. A dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca  $\alpha$  ( $\lambda$ ) (Figura 33a e 33b) e dos índices de refração (Figura 34a e 34b) dos filmes finos ( $d \approx 50$  nm) de PMD, PMD-10 e PMD-11 e PME, PME-10 e PME-11 foram medidos com espectrofotômetro UV-Vis-NIR com luz polarizada (vetor do campo elétrico paralelo ao plano do filme, polarização TE). Como esperado, os polímeros apresentam alta transparência óptica na faixa de  $\lambda \geq 400$ nm sendo que, os corantes **10** ou **11** presentes nas amostras parecem não influenciar na sua transparência (Fig. 33a e 33b). Os valores máximos

de  $\lambda_{\max}$  e  $\alpha_{\max}$  (Tabela 20), na região de absorção dos corantes, foi muito baixo ( $< 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) para os polímeros PMD-10 e PME-10 e, imperceptível para os polímeros PMD-11 e PME-11. Isto pode ser atribuído aos baixos teores de corantes **10** ou **11** incorporados aos polímeros.

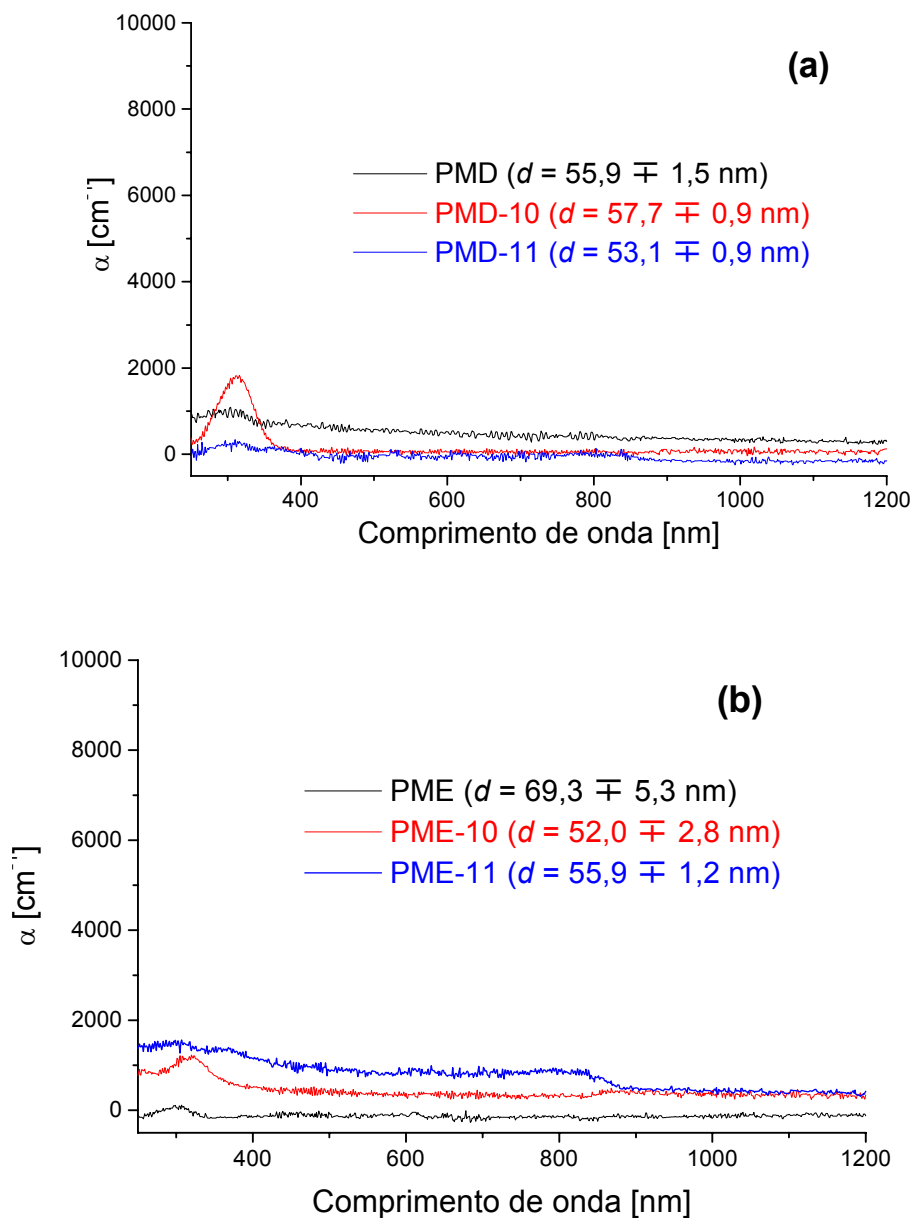


Figura 33: Dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca dos filmes de PMD, PMD-10 e PMD-11 (a) e PME, PME-10 e PME-11 (b) descontadas as perdas por reflexão.

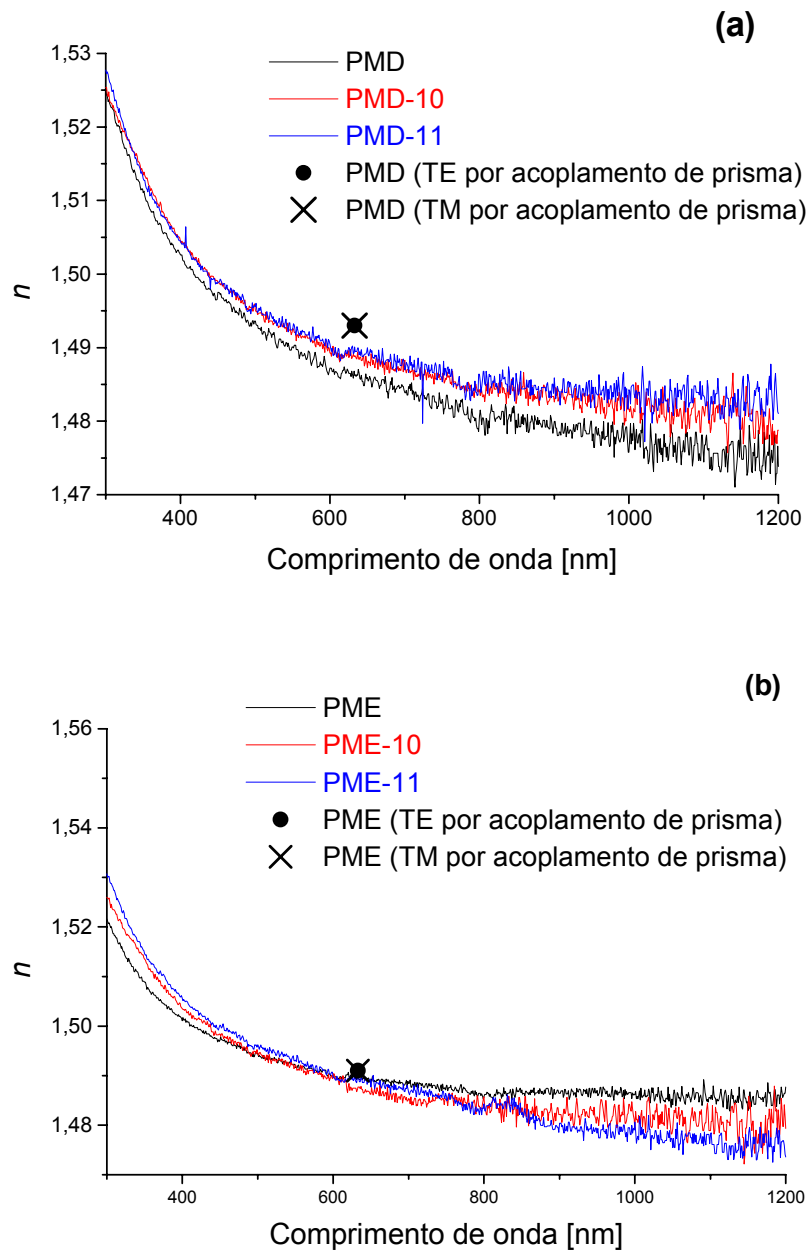


Figura 34: Linhas correspondem à dispersão dos índices de refração ( $n_{TE}$ ) dos filmes de PMD, PMD-10 e PMD-11 (a) e PME, PME-10 e PME-11 (b) obtida por transmissão reflexão. Pontos correspondem aos índices de refração  $n_{TE}$  e  $n_{TM}$  de PMD (a) e PME (b) obtidos por acoplamento de prisma.

Além de espectroscopia por transmitância e reflexão, foi utilizado o acoplamento de prisma para medir o índice de refração dos filmes. As espessuras dos filmes foram na faixa de 1200 – 4900 nm. Os resultados são mostrados na Fig. 34a e 34b juntamente com as medidas por transmissão e reflexão. O  $n_{TE}$  medido pelas duas técnicas foi muito semelhante indicando que o  $n_{TE}$  não é dependente da espessura do filme, ao menos para a faixa de espessura analisada, isto é, de 50 a

4900 nm. A pequena diferença apresentada pode ser atribuída ao erro no cálculo de  $n_{TE}$  obtido pela técnica de transmissão e reflexão. Observa-se também que a quantidade de corante **10** ou **11** e as diferentes massas molares dos polímeros não foram capazes de modificar significativamente seus índices de refração ( $n_{TE}$  e  $n_{TM}$ ) nem suas birrefringências, que se mantiveram nulas.

Tabela 20: Dados ópticos lineares dos filmes finos dos polímeros metacrílicos.

Polímeros metacrílicos	$\lambda_{max}$ (TE) [nm]	$\alpha_{max}$ (TE) [cm <sup>-1</sup> ]	$n_{TE}$ [632,8nm]	$n_{TM}$ [632,8nm]	$\Delta n$
PMD	-	-	1,493 ± 0,001	1,493 ± 0,001	0,000
PME	-	-	1,491 ± 0,001	1,491 ± 0,001	0,000
PMD-10	312	1798	1,489 ± 0,001	1,490 ± 0,001	-0,001
PME-10	318	1158	1,491 ± 0,001	1,491 ± 0,001	0,000
PMD-11	-	-	1,491 ± 0,001	1,491 ± 0,001	0,000
PMD-11	-	-	1,491 ± 0,001	1,491 ± 0,001	0,000

#### 5.4 Características e Propriedades dos Polímeros Estirênicos com os Derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (**10**) e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**)

Os homo e copolímeros obtidos via radical livre são amorfos e, aqueles obtidos com corante **10** mostraram boa solubilidade em solventes como acetato de etila e, aqueles obtidos com corante **11** mostraram boa solubilidade em clorofórmio e THF. Os espectros de infravermelho dos copolímeros PSE-10 e PSE-11 e seus respectivos corantes **10** e **11** são mostrados na Figura 35a e 35b, respectivamente. Os copolímeros PSE-10 e PSE-11 apresentam absorções na faixa de 3125 a 2800 cm<sup>-1</sup> atribuídas às ligações C-C saturadas e a 1600 cm<sup>-1</sup> atribuída às ligações C-C aromáticas do anel benzênico. Nenhuma absorção relativa aos derivados da *p*-nitroanilina foram detectadas nos espectros de infravermelho já que, as quantidades dos corantes foram muito baixas para serem detectadas por essa técnica.

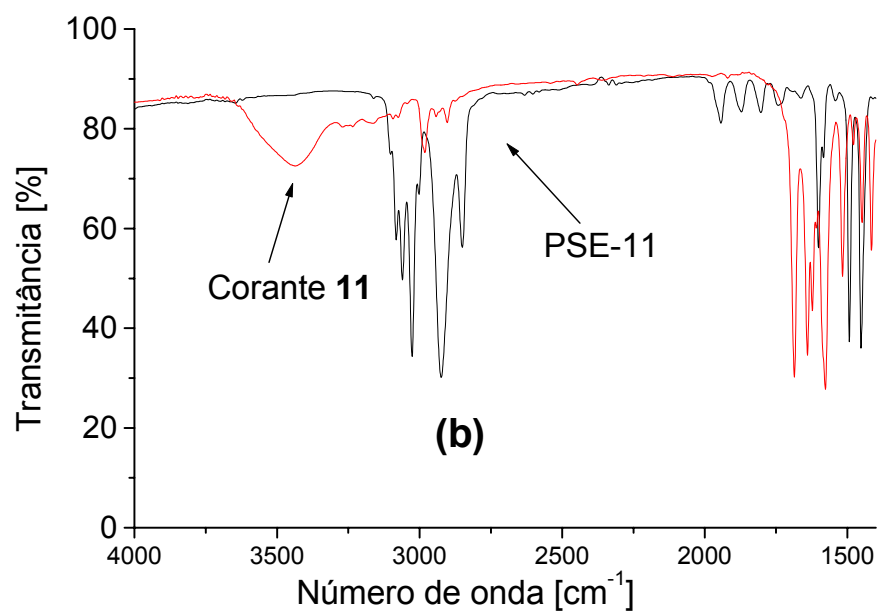
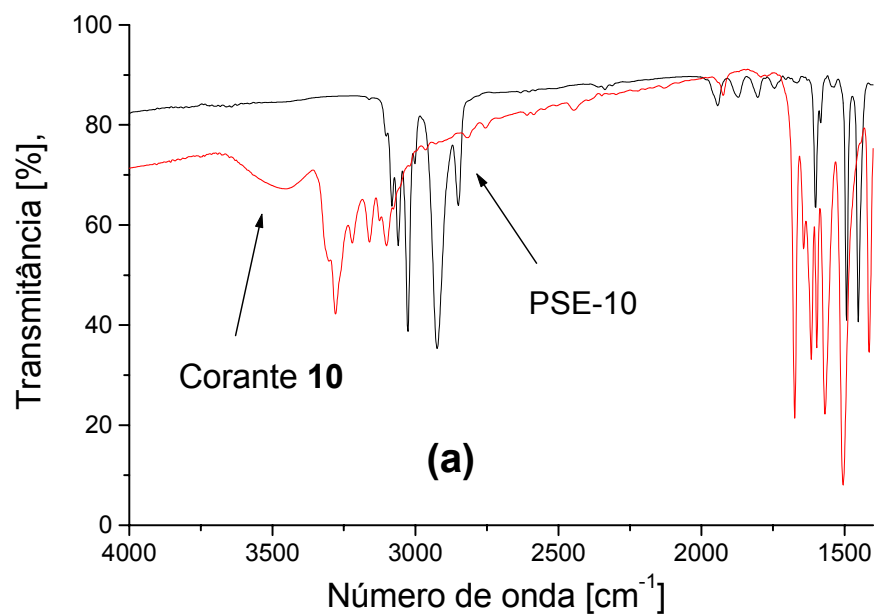


Figura 35: Espectros de infravermelho de PSE-10 e corante **10** (a) e PSE-11 e corante **11** (b).



As massas molares médias (Mw e Mn), polidispersidade (Mw/Mn), os valores de T<sub>g</sub> e T<sub>d</sub> dos homo e copolímeros são mostradas na Tabela 21. Como esperado, o aumento da quantidade de iniciador AIBN no meio reacional causou diminuição das massas molares médias (Mw e Mn) tanto dos homo como dos copolímeros. Os copolímeros estirênicos com corante **10** (PSD-10 e PSE-10) apresentaram as mesmas massas molares que seus respectivos homopolímeros PSD e PSE (370 000 e 290 000 g.mol<sup>-1</sup>, respectivamente). Já os copolímeros estirênicos produzidos com corante **11** (PSD-11 e PSE-11) apresentaram uma tendência a valores menores que seus respectivos homopolímeros PSD e PSE. Isso ocorre, provavelmente, porque o corante **11** atua como um agente transferidor de cadeia. Esse monômero apresenta em sua estrutura grupos metilas pendentes e pode promover transferência de cadeia, durante o processo de copolimerização, por abstração do hidrogênio, causando diminuição da massa molar do copolímero. Os polímeros obtidos não apresentaram diferenças entre seus valores de T<sub>g</sub>, sendo estes em torno de 105 °C, indicando que os corantes **10** ou **11** não afetam a mobilidade das cadeias. Também as diferentes massas molares obtidas (180 000 a 370 000 g.mol<sup>-1</sup>) parecem não afetar na mobilidade das cadeias dos polímeros obtidos. Os valores de T<sub>d</sub>, foram praticamente o mesmo para todos os polímeros analisados ficando em torno de 417 °C.

Tabela 21: Características moleculares e propriedades térmicas dos polímeros estirênicos com os derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (**10**) e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (**11**).

Polímeros estirênicos	Mw (x10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	Mn (x10 <sup>3</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	Mw/Mn	T <sub>g</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>d</sub> (°C) <sup>b</sup>
PSD	370	90	4,1	106	405
PSE	290	70	4,3	105	404
PSD-10	370	90	3,9	104	406
PSE-10	290	70	4,3	103	407
PSD-11	220	60	3,8	104	406
PSE-11	180	40	4,3	103	405

<sup>a</sup>Medido por DSC a taxa de aquecimento de 10 °C/min. <sup>b</sup>Temperatura no máximo da derivada da curva de perda de massa obtida por TGA a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os valores máximos de comprimento de onda de absorção ( $\lambda_{\max}^{abs}$ ), o valor do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) em solução de clorofórmio ou acetato de etila e os teores dos derivados de *p*-nitroanilina nos respectivos copolímeros, determinados pela técnica de espectroscopia UV-vis, são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Características ópticas dos homo, copolímeros e corantes **10** e **11** e teores de incorporação dos corantes nos copolímeros.

Amostras	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm) <sup>a</sup>	$\epsilon_{\max}$ (x10 <sup>4</sup> ) <sup>b</sup>	Teor de corante no polímero (mg/g)
Corante <b>10</b>	321	1,5	-
Corante <b>11</b>	362	3,7	-
PSD-10	320	1,8	1,0
PSE-10	320	1,8	1,5
PSD-11	355	3,3	2,5
PSE-11	355	3,3	2,0

<sup>a</sup> Amostras com corante **10** em solução de acetato de etila e amostras com corante **11** em solução de CHCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Os valores dos coeficientes de absorvidade molar são em L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> no máximo da banda de absorção: 321 nm para corante **10** e 362 nm para corante **11**.

O corante **10** e seu respectivo copolímero PSD-10, em solução de acetato de etila (Fig. 36a), e, o corante **11** e o seu respectivo copolímero PSD-11, em solução de clorofórmio (Fig. 36b), apresentam absorções nas faixas de 260 a 360 nm e 310 a 410 nm, respectivamente, conforme esperado. O homopolímero PSD não apresenta absorções nas regiões dos corantes. Os copolímeros e os seus respectivos corantes puros apresentaram pequenas diferenças entre seus máximos de absorção sendo 321 e 320 nm para o corante **10** e seu respectivo copolímero e 362 e 355 nm para o corante **11** e seu respectivo copolímero (Tabela 22). Esta mudança nos máximos de absorção pode ser atribuída ao desaparecimento das ligações duplas dos grupamentos vinílicos dos corantes **10** ou **11** quando esses são ligados covalentemente ao polímero. Como esperado, os corantes e os copolímeros apresentaram coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$ ) entre 1,5 a 3,7 x 10<sup>4</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> o qual corresponde a faixa permitida às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

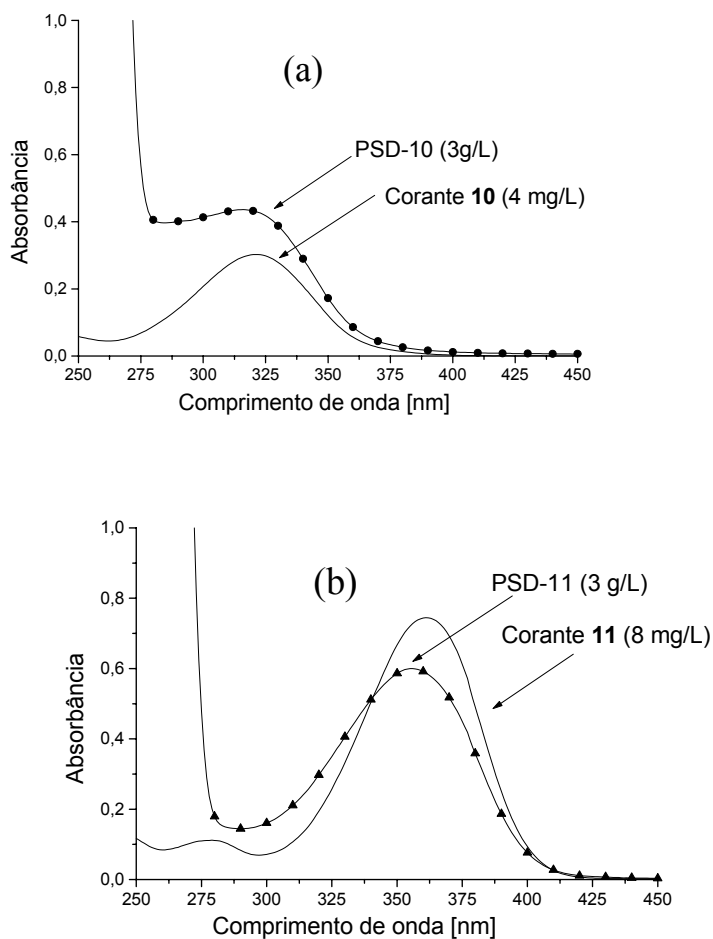


Figura 36: Espectros de absorção do corante **10** (4,0 mg/L) e PSD-10 (3,0 g/L) em solução de acetato de etila (a) e do corante **11** (8,0 mg/L) e PSD-11 (3,0 g/L) em solução de clorofórmio.

O teor de incorporação de corante ao copolímero foi determinado utilizando o espectrômetro UV-vis depois da purificação do copolímero. Os teores de corante **10** incorporado aos copolímeros PSD-10 (1,0 mg/g) e PSE-10 (1,5 mg/g) foi praticamente igual aos do corante **11** incorporado aos copolímeros PSD-11 (2,5 mg/g) e PSE-11 (2,0 mg/g). Também a adição de quantidades diferentes de iniciador AIBN na polimerização, sendo 32 mg para PSD, PSD-10 e PSD-11 e 64 mg para PSE, PSE-10 e PSE-11, para se obter polímeros com diferentes massas molares, parece não influenciar significativamente na incorporação do corante na matriz polimérica. O desvio padrão são de 0,4 mg/g para todos os polímeros analisados.

Com os polímeros obtidos, foram produzidos filmes finos pela técnica de *spin coating* e caracterizados quanto a sua espessura, rugosidade,  $\alpha$  ( $\lambda$ ),  $n$  ( $\lambda$ ) e

birrefringência ( $\Delta n$ ). Para obtenção de filmes finos com espessuras previamente definidas, foram determinados os coeficientes a e b a partir de filmes depositados, pela técnica de *spin coating*, em substratos de vidro previamente limpos, com diferentes velocidades de rotação da centrífuga e concentrações das soluções poliméricas. Os valores dos coeficientes a e b foram calculados conforme equações 7 e 8. A Tabela 23 apresenta as médias das espessuras dos filmes dos polímeros estirênicos obtidos com diferentes concentrações de soluções e velocidades de rotação da centrífuga, as rugosidade da superfície ( $R_a$ ) e a rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ). Vários solventes têm sido indicados na preparação de filmes finos do PS, tais como, cloreto de metileno [99], clorofórmio [50] e tolueno [47], clorobenzeno [48], mas para esses polímeros estirênicos foi utilizado o tolueno. Foram escolhidos os polímeros PSD, PSE e PSD-11 por apresentarem diferenças entre suas massas molares médias. Foram feitas soluções com concentrações de 2,00 e 4,50 % e utilizadas as velocidades de rotação da centrífuga de 1000 e 9000 rpm.

Tabela 23: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com tolueno.

<b>Polímeros estirênicos</b>	<b><math>C_w</math> [%]</b>	<b><math>\omega</math> [rpm]</b>	<b><math>d</math> [nm]</b>	<b><math>R_a</math> [Å]</b>	<b><math>R_a/d</math> [%]</b>	
PSD	Filme 21	2,00	1000	$165,0 \pm 1,4$	$3,3 \pm 0,3$	0,2
	Filme 22	2,00	9000	$54,5 \pm 2,2$	$4,6 \pm 2,3$	0,8
	Filme 23	4,50	1000	$549,0 \pm 6,1$	$20,5 \pm 3,2$	0,4
	Filme 24	4,50	9000	$176,5 \pm 2,7$	$6,1 \pm 5,1$	0,3
PSE	Filme 25	2,00	1000	$155,4 \pm 1,5$	$4,6 \pm 0,6$	0,3
	Filme 26	2,00	9000	$53,1 \pm 0,7$	$3,8 \pm 1,1$	0,7
	Filme 27	4,50	1000	$487,7 \pm 8,2$	$25 \pm 9,6$	0,5
	Filme 28	4,50	9000	$160,8 \pm 1,3$	$2,7 \pm 0,1$	0,2
PSD-11	Filme 29	2,00	1000	$137,6 \pm 0,8$	$4,4 \pm 0,5$	0,3
	Filme 30	2,00	9000	$47,4 \pm 1,4$	$3,3 \pm 0,3$	0,7
	Filme 31	4,50	1000	$411,9 \pm 3,8$	$20,4 \pm 2,6$	0,5
	Filme 32	4,50	9000	$137,1 \pm 1,8$	$2,9 \pm 0,4$	0,2

A Tabela 24 apresenta os valores médios dos coeficientes a e b calculados a partir das equações 7 e 8 para os polímeros PSD, PSE e PSD-11. Esses valores de

coeficientes a e b obtidos foram utilizados para calcular  $d_0$  (equação 9) dos outros polímeros estirênicos de mesma massa molar.

Tabela 24: Valores médios de a e b para filmes de polímeros estirênicos preparados a partir de solução de tolueno.

<b>Polímeros estirênicos</b>	<b>Coefficiente a</b>	<b>Coefficiente b</b>
PSD	-0,50	1,46
PSE	-0,50	1,39
PSD-11	-0,50	1,33

A espessura do filme referência ( $d_0$ ) pode ser calculada para cada filme (Filme 21 a 32) conforme a equação 9. A Tabela 25 apresenta os valores médios de  $d_0$  calculados com os parâmetros de preparo e de superfície dos filmes de polímeros estirênicos dissolvidos em tolueno.

Tabela 25: Valores médios de  $d_0$  para filmes de polímeros estirênicos preparados a partir de solução de tolueno.

<b>Polímeros estirênicos</b>	<b><math>d_0</math> [nm]</b>
PSD	$59,8 \pm 0,7$
PSE	$55,6 \pm 1,9$
PSD-11	$55,7 \pm 0,8$

Utilizando esses parâmetros foi possível calcular (equação 6) as concentrações das soluções de polímeros estirênicos em tolueno ( $C_w$ ) necessárias para se obter filmes, com espessura previamente definidas, preparados com velocidade de rotação da centrífuga intermediária de 1500 rpm.

A qualidade da superfície dos filmes foi estimada pelos valores de rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ) indicados na Tabela 23. Os filmes ficaram bastante uniformes com valores de  $R_a/d$  em torno de 0,4 % exceto aqueles produzidos com velocidade de rotação da centrífuga de 9000 rpm e concentração de solução de 2,00 %. Esse parâmetro ( $R_a/d$ ) mostra que o tolueno é um bom solvente para preparação de filmes de PS.

A Figura 37a e 37b apresenta os espectros de absorção dos filmes dos copolímeros PSE-10 e PSE-11 obtidos com diferentes espessuras a partir de soluções poliméricas preparadas com tolueno. Como esperado os filme do

homopolímero PSE não absorve na faixa de comprimento de onda dos corantes apenas em valores de  $\lambda < 280$  nm atribuído às transições eletrônicas no PS. Também os filmes dos copolímeros PSE-10 e PSE-11 com espessura de 46,1 nm e 50,5 nm, respectivamente, não apresentam absorções na faixa de 260 a 360 nm, relativas ao corante **10** ou na faixa de 300 a 400 nm relativas ao corante **11**. Já os filmes de ambos os copolímeros, com espessuras de 4220 nm (PSE-10) e 3000 nm (PSE-11) absorvem na faixa de seus respectivos corantes.

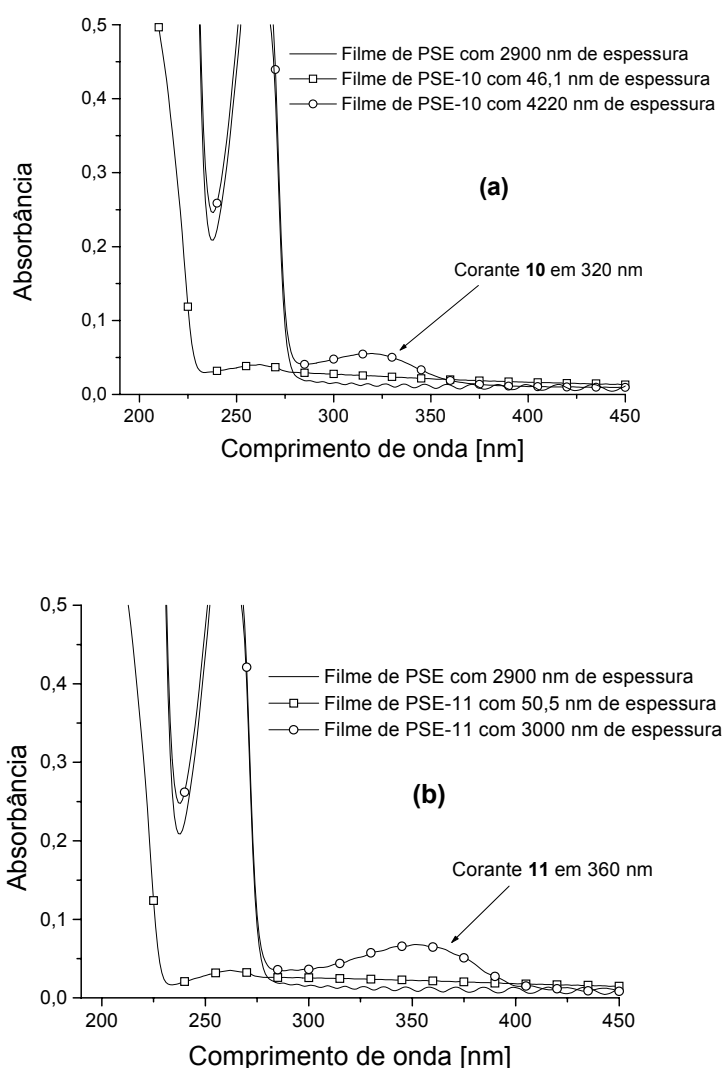


Figura 37: Espectros de absorção ( $\lambda$ ) dos filmes de PSE e PSE-10 (a) ou PSE-11 (b) com diferentes espessuras.

A Tabela 26 apresenta os dados quantitativos dos máximos de absorção ( $\lambda_{\max}$ ,  $\alpha_{\max}$ ) e os valores de  $n_{TE}$ ,  $n_{TM}$  e  $\Delta n$  dos filmes poliméricos estirênicos. A dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca  $\alpha$  ( $\lambda$ ) e dos índices de refração dos filmes finos ( $d \approx 50$  nm) de PSD, PSD-10 e PSD-11 e PSE, PSE-10 e PSE-11 são apresentados nas Figuras 38 e 39.

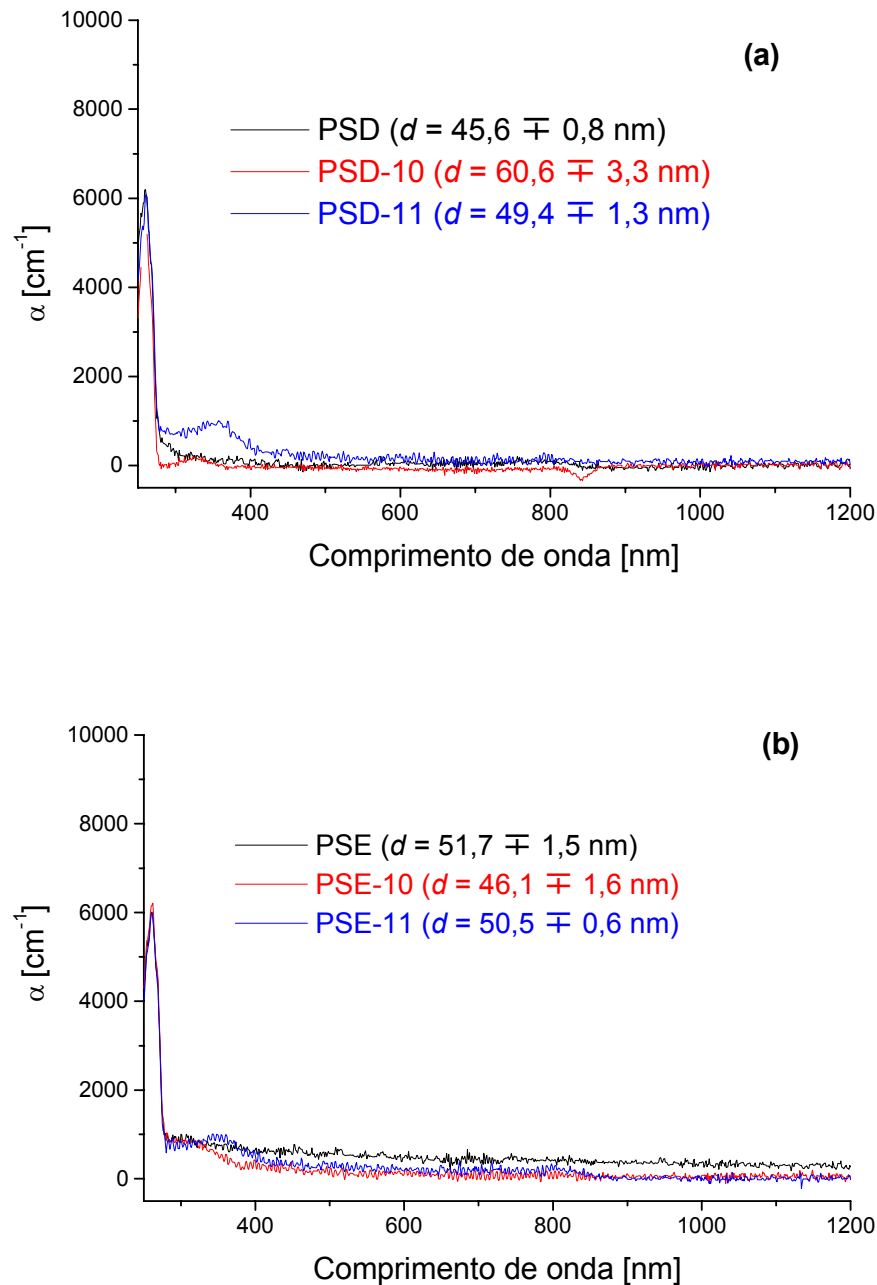


Figura 38: Dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca ( $\lambda$ ) dos filmes de PSD, PSD-10 e PSD-11 (a) e PSE, PSE-10 e PSE-11 (b) descontadas as perdas por reflexão.

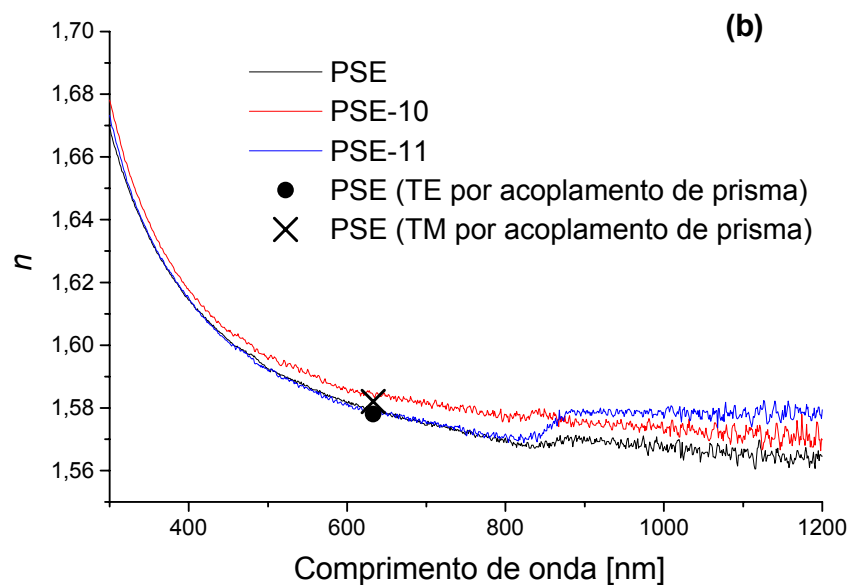
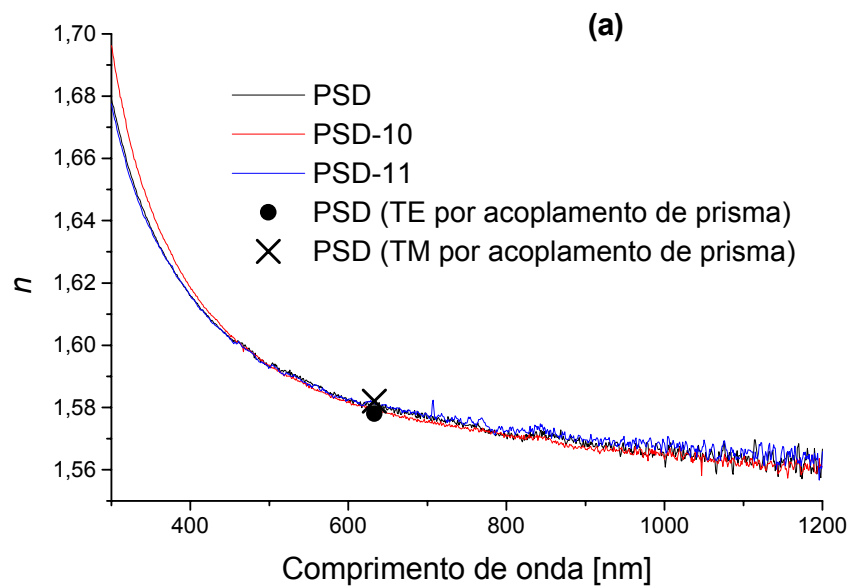


Figura 39: Linhas correspondem à dispersão dos índices de refração ( $n_{TE}$ ) ( $\lambda$ ) dos filmes de PSD, PSD-10 e PSD-11 (a) e PSE, PSE-10 e PSE-11 (b) obtida por transmissão reflexão. Pontos e cruzes correspondem aos índices de refração  $n_{TE}$  e  $n_{TM}$  de PSD (a) e PSE (b) obtidos por acoplamento de prisma.

Como esperado, os polímeros apresentam alta transparência óptica na faixa de  $\lambda \geq 400\text{nm}$  sendo que, os corantes **10** ou **11** presentes nas amostras parecem não influenciar na sua transparência (Fig. 38a e 38b). Os valores máximos de  $\lambda_{\text{max}}$  e  $\alpha_{\text{max}}$  (Tabela 26), na região de absorção dos corantes, foi muito baixo ( $< 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )



para todos os polímeros analisados devido aos baixos teores de corantes **10** ou **11** incorporados aos mesmos.

As espessuras dos filmes analisados por acoplamento de prisma foram na faixa de 2900 - 4100 nm. Os resultados são mostrados na Fig. 39a e 39b juntamente com as medidas por transmissão e reflexão. O  $n_{TE}$  medido pelas técnicas de transmissão e reflexão e por acoplamento de prisma foi muito semelhante indicando que o  $n_{TE}$  não é dependente da espessura do filme, ao menos para a faixa de espessura analisada, isto é, de 50 a 4900 nm e para faixa de massa molar analisada. A diferença apresentada pode ser atribuída ao erro no cálculo de  $n_{TE}$  obtido pela técnica de transmissão e reflexão. Observa-se também que a quantidade de corante **10** ou **11** e as diferentes massas molares dos polímeros não foram capazes de modificar significativamente seus índices de refração ( $n_{TE}$  e  $n_{TM}$ ) nem suas birrefringências, que se mantiveram em  $-0,004$ .

Tabela 26: Dados ópticos lineares dos filmes finos dos polímeros estirênicos.

Polímeros estirênicos	$\lambda_{max}$ (TE) [nm]	$\alpha_{max}$ (TE) [ $cm^{-1}$ ]	$n_{TE}$ [632,8nm]	$n_{TM}$ [632,8nm]	$\Delta n$
PSD	-	-	$1,578 \pm 0,001$	$1,582 \pm 0,001$	- 0,004
PSE	-	-	$1,578 \pm 0,001$	$1,582 \pm 0,001$	- 0,004
PSD-10	322	< 1000	$1,578 \pm 0,001$	$1,582 \pm 0,001$	- 0,004
PSE-10	320	< 1000	$1,579 \pm 0,001$	$1,583 \pm 0,001$	- 0,004
PSD-11	355	< 1000	$1,579 \pm 0,001$	$1,583 \pm 0,001$	- 0,004
PSD-11	352	< 1000	$1,579 \pm 0,001$	$1,583 \pm 0,001$	- 0,004

A atenuação óptica da onda guiada ( $\alpha_{gw}$ ) foi avaliada nos filmes dos polímeros PSD, PSD-10 e PSD-11 com espessura de 2800 – 3100 nm. A morfologia dos filmes tem influência decisiva no valor da  $\alpha_{gw}$  sendo este afetado pela soma das absorções intrínsecas e pela perda da onda por espalhamento. A  $\alpha_{gw}$  foi medida à 632,8 nm com polarização TE e TM e foi calculada conforme a equação 5. A Figura 40 apresenta o gráfico da  $\alpha_{gw}$  com polarização TE (Fig. 40a) e TM (Fig. 40b) do filme de PSD com 3069 nm de espessura.

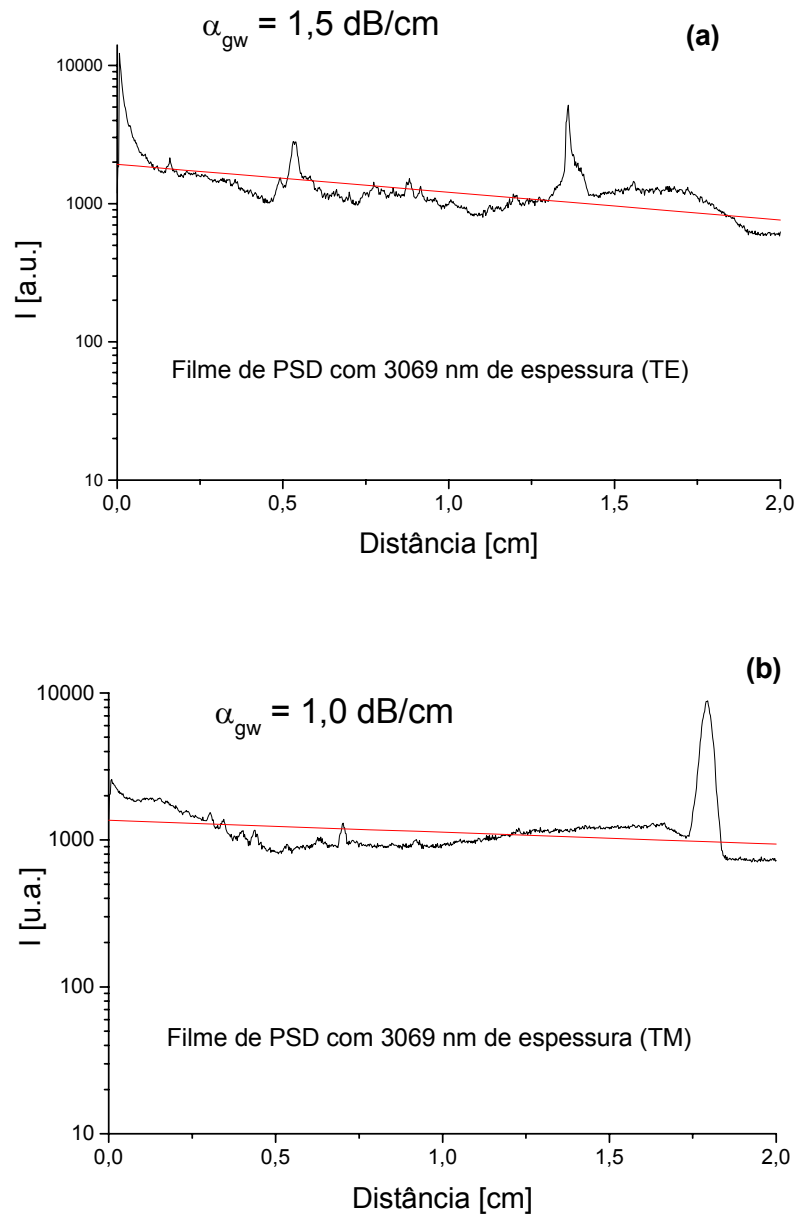


Figura 40: Intensidade da luz espalhada e/ou absorvida na guia de onda de filmes de PSD com luz polarizada TE (a) e TM (b) versus a distância percorrida pela onda.

A atenuação óptica da onda guiada nos filmes de poliestireno pode ser atribuída a perdas causadas por imperfeições em suas estruturas. Para preparar filmes com as espessuras requeridas são necessárias soluções bastante concentradas ( $\approx 10\%$  p/v) e velocidades de centrífuga baixas ( $\approx 800$  rpm) o que pode causar irregularidades nos filmes e conseqüente desvio da luz em várias direções. Os demais polímeros analisados apresentaram os semelhantes valores de  $\alpha_{gw}$  no modo TE ou TM sendo estes valores sempre  $< 1,5 \text{ dB/cm}$ .

## 5.5 Características e Propriedades de Misturas Físicas de Poli (estireno) com os Derivados da *p*-nitroanilina *N*-acrilóil *p*-nitroanilina (10) e *N*-dietil metilenomalonato *p*-nitroanilina (11)

Foram obtidas misturas de PS dopado com corante **10** ou **11**. Com as misturas, foram produzidos filmes finos, pela técnica de *spin coating*, com espessura que variaram de 50 a 3000 nm. Foi utilizado tolueno como solvente, os coeficientes  $a$  e  $b$  e o  $d_0$  do PSD (ítem 4.6.6) para produção dos filmes. Pode-se observar que o aumento da quantidade de corante no PS causa saturação do mesmo, sendo visível o aparecimento de partículas nos filmes obtidos. Como consequência, ocorre a perda na qualidade óptica do material. A maior quantidade de corante **10** ou **11** utilizada na dopagem do PSD, para produção de filmes com espessura em torno de 50 nm, sem perda da qualidade óptica, foi de  $2,8 \times 10^{-4}$  mol/g. Os filmes obtidos com as misturas PSD-10d e PSD-11d, ambas com  $1,4 \times 10^3$  g/mol de corante em PSD ficaram visivelmente heterogêneos, não sendo possível caracterizar seus filmes com 50 nm de espessura. Entretanto, para preparar filmes com espessuras  $\geq 2000$ nm, que exigem soluções mais concentradas, a maior quantidade de corante utilizada na dopagem do PSD foi  $2,8 \times 10^{-4}$  mol/g do corante **11**, ou seja, foi possível preparar filmes com as misturas PSD-11a, PSD-11b e PSD-11c. Já com as misturas do PSD com o corante **10** não foi possível preparar filmes com  $d \geq 2000$ nm, em nenhuma das concentrações preparadas.

A Tabela 27 apresenta os valores de  $T_g$  e  $T_d$  do homopolímero PSD e de suas misturas com os corantes **10** ou **11**. Como esperado, as misturas apresentam decaimento nos valores de  $T_g$  com o aumento do teor de corantes até atingirem temperaturas próximas a 70 °C. Isso indica que as partículas do corante dispersas no meio favorecem a mobilidade de segmentos das cadeias do PS. As  $T_d$  ficaram na faixa de 404 a 417 °C para todas as amostras analisadas. As misturas PSD-10c, PSD-11b e PSD-11c apresentaram um pico adicional em 225, 284 e 285 °C, respectivamente, atribuído a decomposição parcial dos respectivos corantes.

Tabela 27: Propriedades térmicas do PSD e suas misturas com corantes **10** e **11**.

PSD dopado	$T_g$ [°C] <sup>a</sup>	$T_d$ [°C] <sup>b</sup>
PSD	105	404
PSD-10a	103	407
PSD-10b	71	414
PSD-10c	74	225/417
PSD-10d	ND	ND
PSD-11a	103	405
PSD-11b	78	284/413
PSD-11c	64	295/414
PSD-11d	ND	ND

<sup>a</sup>Medido por DSC a taxa de aquecimento de 10 °C/min. <sup>b</sup>Temperatura no máximo da derivada da curva de perda de massa obtida por TGA a taxa de aquecimento de 10 °C/min. ND: Não determinado.

A dispersão dos valores de índices de refração  $n(\lambda)$  e dos de coeficiente de absorção intrínseca  $\alpha(\lambda)$  dos filmes finos ( $d \approx 50$  nm) de PSD, PSD-10a - c e PSD-11a - c são apresentados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. De maneira curiosa, a adição do corante **10** no PSD não afeta seus valores de  $n(\lambda)$  (Fig. 41a), mas a adição do corante **11** causa um aumento significativo nos valores de  $n(\lambda)$  dos polímeros, na faixa de  $\lambda$  analisada, exceto para o PSD-11a que apresentou um suave deslocamento no perfil da curva comparado ao PSD (Fig. 41b). Essa mudança no  $n(\lambda)$  do PS causada pela adição do corante **11** ao PSD pode ser atribuída ao fato deste corante ser mais susceptível a polarizabilidade, quando submetido a um campo elétrico, do que o corante **10**. Assim também, as misturas contendo o corante **11** apresentaram valores de  $\alpha(\lambda)$  (Fig. 42a) crescentes mais acentuados que aquelas misturas contendo o corante **10** (Fig. 42b). Esses valores de  $\alpha$  máximos nas misturas contendo o corante **11** são facilmente observáveis na descontinuidade das curvas de  $n(\lambda)$  onde ocorre uma intersecção em torno de 350 nm. Esses valores relacionando um processo dispersivo a um processo de absorção é freqüentemente chamada na literatura de relação de Kramers-Krönig [100] e deve-se aos trabalhos pioneiros de H. A. Kramers e R. de L. Krönig, que obtiveram relações de dispersão para a constante dielétrica e para o índice de refração. Já as misturas contendo o corante **10** não apresentaram descontinuidade significativa nas curvas de  $n(\lambda)$ , em  $\lambda$  próximo a 325 nm, devido aos seus discretos valores de  $\alpha$  máximos.

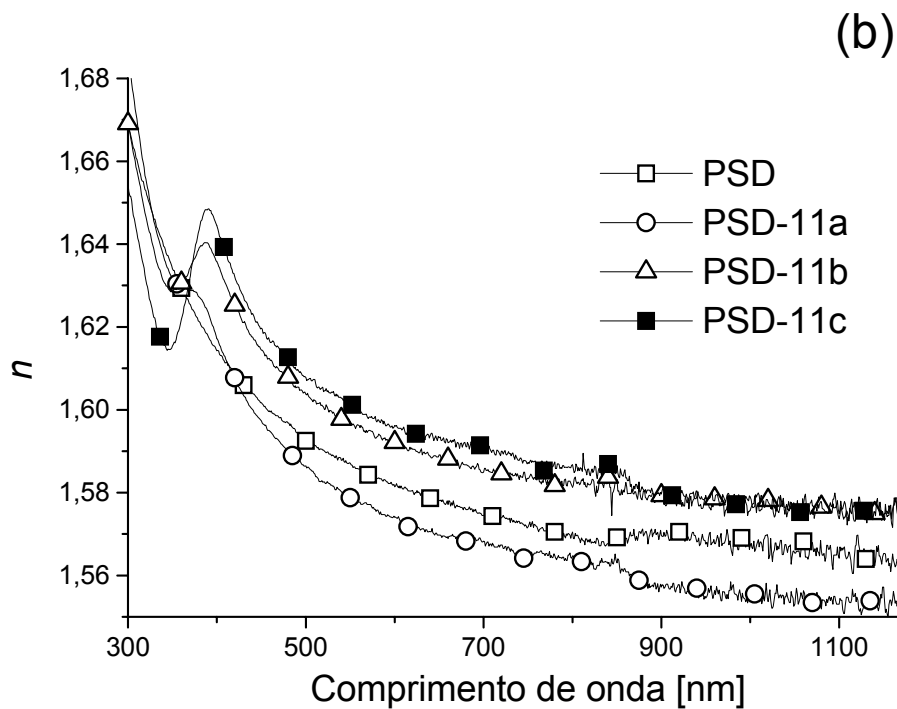
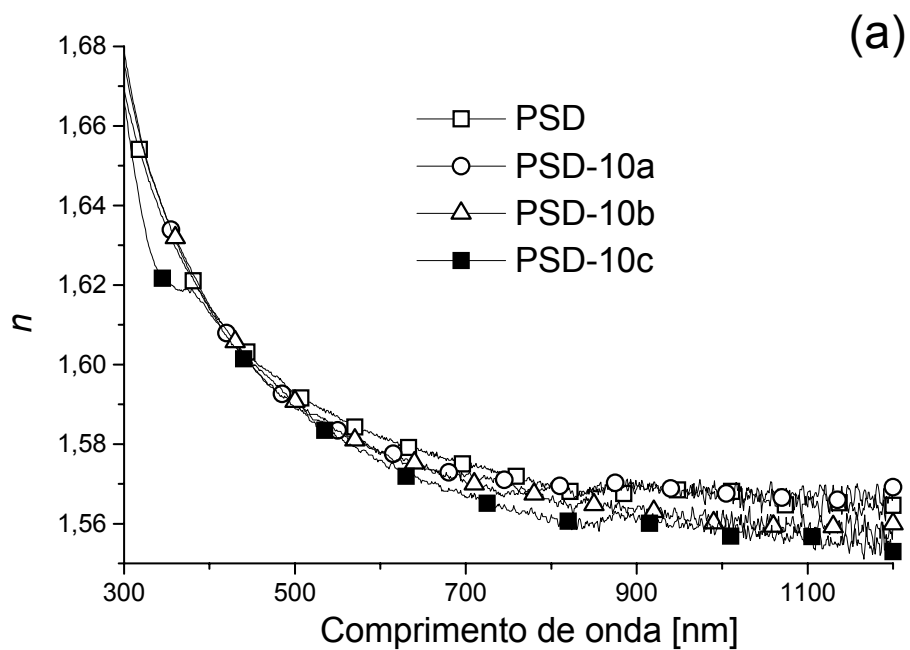


Figura 41: Dispersão do índice de refração  $n(\lambda)$  de filmes finos de PSD e PSD-10a-c (a) e PSD-11a-c (b) ( $d \approx 50$  nm) medidos por transmissão e reflexão.

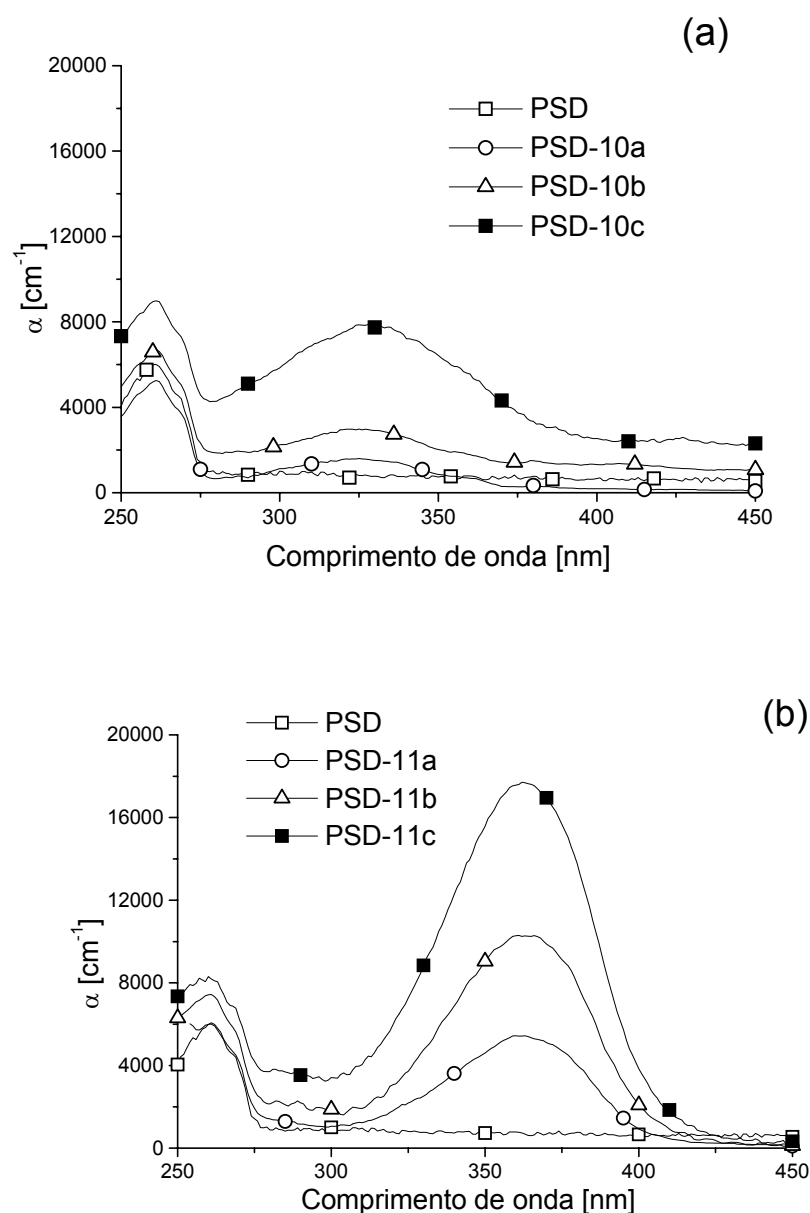


Figura 42: Dispersão do coeficiente de absorção intrínseca  $\alpha(\lambda)$  dos filmes finos de filmes de PSD e PSD-10a-c (a) e PSD-11a-c (b) ( $d \approx 50$  nm) medidos por transmissão e reflexão.

A Tabela 28 apresenta os dados quantitativos dos máximos de absorção ( $\lambda_{\max}$ ,  $\alpha_{\max}$ ) e os valores de  $n_{TE}$ ,  $n_{TM}$  e  $\Delta n$  dos filmes poliméricos estirênicos dopados com corante **10** ou **11**. Como esperado, a adição de corante **10** ou **11** no PSD causa um aumento nos valores máximos de  $\alpha$  dos polímeros na faixa das transições eletrônicas de cada corante. Também os valores de  $n_{TE}$  e  $n_{TM}$  do poli (estireno) dopado com corante **10** aumentaram indicando que houve um aumento da densidade eletrônica no meio. As misturas apresentaram valores de birrefringência

negativos o que está de acordo com a literatura [101]. Os valores de  $\Delta n$  aumentam com a adição do corante o que é atribuído a uma orientação mais randômica do poli (estireno). Aparentemente, a orientação anisotrópica intrínseca dos anéis do poli (estireno), nos filmes, sofre um distúrbio com a adição do corante.

Tabela 28: Características espectrais do homopolímero PSD e de suas misturas com os corantes **10** e **11**.

PSD dopado	$\lambda_{\max}$ (TE) [nm]	$\alpha_{\max}$ (TE) [ $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ]	$n_{\text{TE}}$ [632.8nm]	$n_{\text{TM}}$ [632.8nm]	$\Delta n$ [632.8nm]
PSD	-	-	$1,578 \pm 0,001$	$1,582 \pm 0,001$	- 0.004
PSD-10a	325	1,6	-	-	-
PSD-10b	325	3,0	-	-	-
PSD-10c	329	7,8	-	-	-
PSD-11a	362	5,4	$1,584 \pm 0,001$	$1,587 \pm 0,001$	- 0,003
PSD-11b	362	10,2	$1,586 \pm 0,001$	$1,588 \pm 0,001$	- 0,002
PSD-11c	362	17,7	$1,588 \pm 0,001$	$1,590 \pm 0,001$	- 0,002

## 5.6 Características e Propriedades da Poli (*N*-vinil carbazola) com diferentes massas molares

O grupamento carbazola da molécula *N*-vinil carbazola (Fig. 5) é um segmento com grande anisotropia óptica planar. O princípio da sua polarizabilidade pode ser relacionado à suas dimensões, sendo 25,8; 13,1 e 27,3 Å no eixo mais longo, na perpendicular e no eixo mais curto da molécula, respectivamente. A potencial anisotropia dos polímeros que contém carbazola corresponde praticamente ao dobro daquela do poli (estireno), por exemplo, já que, o grupo fenil deste último apresenta respectivamente dimensões de 11,5; 5,8 e 11,7 Å. Também, em consequência do grande volume da carbazola (comparativamente ao grupo fenil), esta tende a se orientar perpendicularmente ao eixo da cadeia polimérica causando birrefringência negativa [98]. Entretanto, fatores como massa molar do polímero, espessura dos filmes devem ser considerados quando forem avaliadas as constantes ópticas, especialmente o  $n_{\text{TE}}$ ,  $n_{\text{TM}}$  e a birrefringência. Resultados mostram que a birrefringência sofre uma forte redução, podendo chegar próximo a valores nulos, em polímeros com baixa massa molar [63].

Sendo um dos objetivos desse trabalho relacionar a estrutura química do PVK e as espessuras de seus filmes com suas propriedades, foram feitos filmes com um polímero de PVK de  $M_w = 69$  kg/mol, denominado PVK 69, e outro com  $M_w = 1100$  kg/mol denominado PVK 1100. Com os polímeros foram produzidos filmes finos pela técnica de *spin coating* e estes foram caracterizados quanto a sua espessura, rugosidade,  $\alpha$  ( $\lambda$ ),  $n$  ( $\lambda$ ) e birrefringência ( $\Delta n$ ). Para obtenção de filmes finos com espessuras previamente definidas, foram determinados, primeiramente, os coeficientes a e b para cada polímero PVK com massa molar diferente. A Tabela 29 apresenta as médias das espessuras dos filmes de PVK obtidos com diferentes concentrações de soluções e velocidades de rotação da centrífuga, as rugosidade da superfície ( $R_a$ ) e a rugosidade normalizada da superfície ( $R_a/d$ ). Vários solventes têm sido indicados na preparação de filmes finos de PVK, tais como, THF, 1,1,2-tricloroetano e clorofórmio. Como um dos polímeros PVK utilizado apresenta elevada massa molar (1100 kg/mol) e conseqüentemente difícil solubilização, foi utilizado para a elaboração dos filmes o solvente clorobenzeno. Foram feitas soluções com concentrações de 2,00 e 5,00 % e utilizadas as velocidades de rotação da centrífuga de 1000 e 9000 rpm.

Tabela 29: Parâmetros de preparação e de superfície de filmes finos feitos com clorobenzeno.

PVK	$C_w$ [%]	$\omega$ [rpm]	$d$ [nm]	$R_a$ [Å]	$R_a/d$ [%]	
PVK 69	Filme 33	2,00	1000	$94,2 \pm 1,9$	$3,1 \pm 0,8$	0,3
	Filme 34	2,00	9000	$31,9 \pm 1,0$	$2,1 \pm 0,4$	0,7
	Filme 35	5,00	1000	$340,4 \pm 3,5$	$4,1 \pm 0,9$	< 0,1
	Filme 36	5,00	9000	$111,5 \pm 2,5$	$3,2 \pm 0,3$	0,3
PVK 1100	Filme 37	2,00	1000	$177,6 \pm 4,8$	$3,6 \pm 0,6$	0,2
	Filme 38	2,00	9000	$57,6 \pm 2,8$	$2,8 \pm 0,1$	0,5
	Filme 39	5,00	1000	$931,5 \pm 13,8$	$3,3 \pm 0,7$	<0,1
	Filme 40	5,00	9000	$300,0 \pm 8,7$	$3,7 \pm 1,4$	0,1



A Tabela 30 apresenta os valores médios dos coeficientes a e b calculados a partir das equações 7 e 8 para os polímeros PVK 69 e PVK 1100. Esses valores de coeficientes a e b obtidos foram utilizados para calcular  $d_0$  (equação 9).

Tabela 30: Valores médios de a e b para os polímeros de PVK m solução de clorobenzeno.

<b>PVK</b>	<b>Coeficiente a</b>	<b>Coeficiente b</b>
PVK 69	-0,50	1,39
PVK1100	-0,50	1,79

A espessura do filme referência ( $d_0$ ) pode ser calculada para cada filme (Filme 33 a 40) conforme a equação 9. A Tabela 31 apresenta os valores médios de  $d_0$  calculados com os parâmetros de preparo e de superfície dos filmes de polímeros PVK dissolvidos em clorobenzeno.

Tabela 31: Valores médios de  $d_0$  para filmes de PVK preparados a partir de solução de clorobenzeno.

<b>PVK</b>	<b><math>d_0</math> [nm]</b>
PVK 69	36,1 ± 0,4
PVK 1100	51,0 ± 1,0

Utilizando esses parâmetros foi possível calcular (equação 6) as concentrações das soluções de PVK em clorobenzeno ( $C_w$ ) necessárias para se obter filmes, com espessura previamente definidas, preparados com velocidade de rotação da centrífuga intermediária de 1500 rpm.

Os filmes obtido ficaram bastante uniformes com valores de  $R_a/d$  menores que 0,4 % exceto aqueles produzidos com velocidade de rotação da centrífuga de 9000 rpm e concentração de solução de 2,00 %.

A Tabela 32 apresenta os dados quantitativos dos máximos de absorção ( $\lambda_{max}$ ,  $\alpha_{max}$ ) e os valores de  $n_{TE}$ ,  $n_{TM}$  e  $\Delta n$  dos filmes de PVK. A dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca  $\alpha$  ( $\lambda$ ) e dos índices de refração dos filmes finos ( $d \approx 50$  nm) PVK 69 e PVK 1100 são apresentados nas Figuras 43 e 44, respectivamente. Os polímeros apresentam alta transparência óptica na faixa de  $\lambda \geq$

400nm (Fig. 43). Os valores máximos de  $\lambda_{\max}$  e  $\alpha_{\max}$  (Tabela 32) estão de acordo com aqueles obtidos na literatura [66].

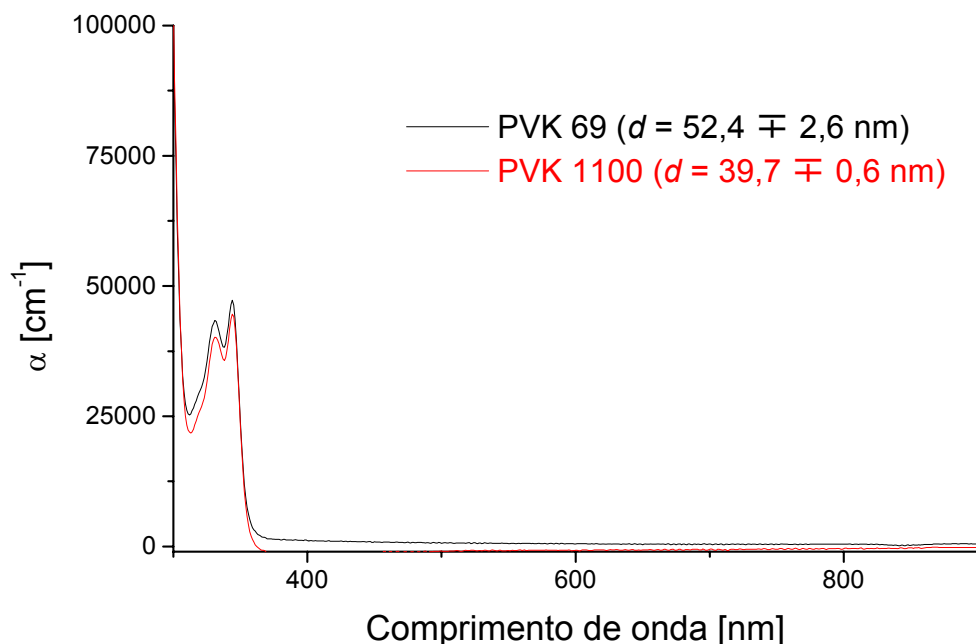


Figura 43: Dispersão dos coeficientes de absorção intrínseca dos filmes de PVK 69 e PVK 1100.

Os filmes foram analisados por acoplamento de prisma para medir seus índices de refração. As espessuras dos filmes foram de 1176 nm para o PVK 69 e 997 nm para o PVK 1100. Os resultados são mostrados na Fig. 44 juntamente com as medidas por transmissão e reflexão. O  $n_{TE}$  medido pelas duas técnicas foi muito semelhante indicando que o  $n_{TE}$  não é dependente da espessura do filme, ao menos para a faixa de espessura analisada, isto é, de 50 a 1200 nm. Observa-se também que com o aumento da massa molar do PVK o  $n_{TE}$  apresenta o mesmo mas o  $n_{TM}$  tende a aumentar diminuindo o valor da birrefringência. Isso indica que no PVK com maior massa molar ( $M_w = 1100$  kg/mol), os segmentos carbazolas tendem a se orientar mais no sentido perpendicular ao plano do filme do que no PVK com menor massa molar ( $M_w = 69$  kg/mol). Esses resultados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura [63].

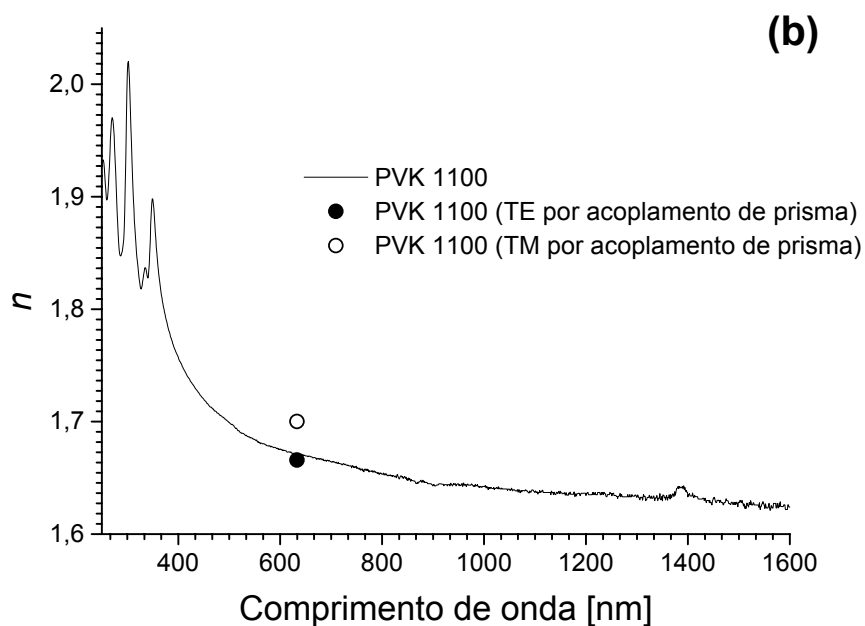
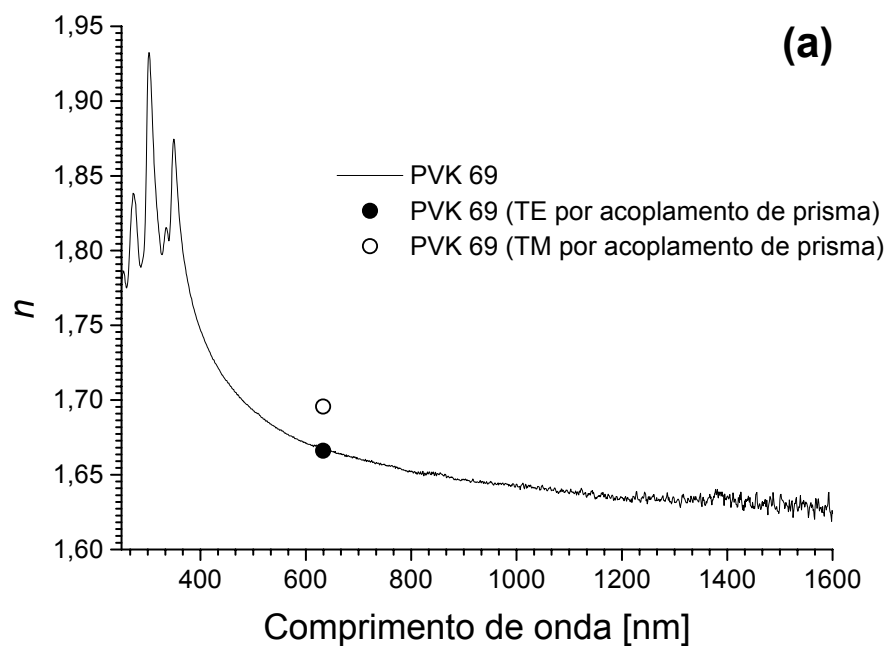


Figura 44: Linhas correspondem à dispersão dos índices de refração ( $n_{TE}$ ) dos filmes de PVK 69 (a) e PVK 1100 (b) obtida por transmissão reflexão. Pontos correspondem aos índices de refração  $n_{TE}$  e  $n_{TM}$  de PVK 69 (a) e PVK 1100 (b) obtidos por acoplamento de prisma.

Tabela 32: Dados ópticos lineares dos filmes finos de PVK.

PVK	$\lambda_{\max}(\text{TE})$ [nm]	$\alpha_{\max}(\text{TE})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$n_{\text{TE}}$ [632,8nm]	$n_{\text{TM}}$ [632,8nm]	$\Delta n$
PVK 69	344	47246	1,666 ± 0,001	1,696 ± 0,001	- 0,029
PVK 1100	343	43650	1,666 ± 0,001	1,700 ± 0,001	- 0,034

A fim de se obter polímeros metacrílicos com derivados da *p*-nitroanilina solúveis ou facilmente processáveis, com diferentes massas molares e de aperfeiçoar as condições de polimerização foi seguida uma nova rota sintética na ausência de GMA. Além disso, foi utilizado um novo monômero derivado da *p*-nitroanilina **10** na síntese.

## 6. CONCLUSÕES

Esse estudo comprova a complexidade de obter corantes com propriedades ópticas lineares e não lineares e, de introduzir esses corantes em matrizes poliméricas, seja covalentemente à cadeia principal ou mesmo através de misturas. Mas a complexidade na produção de guias de ondas, para serem utilizadas em dispositivos ópticos, não se restringe apenas a obtenção dos materiais poliméricos adequados a este fim. A obtenção de guias de ondas com qualidade óptica requer o controle rigoroso de todos os seus parâmetros de elaboração. Ao final dessa etapa do estudo da síntese dos monômeros e copolímeros para aplicação em dispositivos ópticos pode-se concluir:

Copolímeros metacrílicos reticulados e de estireno com corantes benzazólicos fluorescentes puderam ser obtidos via polimerização por radical livre.

Os copolímeros fluorescentes de estireno com derivados de corantes benzazólicos emitiram cor verde intensa igual aos corantes puros, tanto em estado sólido como em solução de clorofórmio.

Os copolímeros fluorescentes apresentaram massas molares ligeiramente inferiores ao homopolímero poli (estireno) devido ao efeito de transferência de cadeia para o corante durante a polimerização.

A incorporação de derivados da *p*-nitroanilina na cadeia dos polímeros não causou alteração nas suas constantes ópticas como índice de refração e coeficiente de absorção intrínseca nem nas suas propriedades térmicas.

A dopagem com derivados da *p*-nitroanilina nos polímeros causou aumento do seu índice de refração, mas uma diminuição nas suas temperaturas de transição vítrea.

Os filmes obtidos pelo método de *spin coating* apresentaram excelente qualidade óptica para aplicação como guias de onda.

Os métodos utilizados, espectroscopia de transmissão e reflexão ou acoplamento de prisma, para avaliar o índice de refração dos polímeros foram bastante satisfatórios uma vez que apresentaram resultados equivalentes.

Os segmentos de molécula carbazolas do PVK tendem a se orientar mais, perpendicularmente ao plano dos filmes, quanto maior for a massa molar do polímero sendo que essa orientação independe da espessura do filme.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Sintetizar novos corantes derivados da *p*-NA que favoreçam a geração da segunda harmônica (SHG).

Sintetizar copolímeros dos derivados de *p*-NA com estireno ou metacrilato reticulável.

Sintetizar copolímeros dos derivados de *p*-NA com estireno ou metacrilato em condições diferentes daquelas apresentadas na Tese a fim de incorporar uma quantidade maior de corante ao polímero.

Preparar nanocompósitos de prata/poli (estireno) com derivados de *p*-NA e avaliar suas propriedades ópticas.

Elaborar guias de onda pela técnica de *spin coating* com posterior polarização e caracterização das propriedades ópticas lineares e não lineares dos filmes poliméricos obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Página na internet <http://agenciact.mct.gov.br> em 27.02.2007.
- 2 Liang, H. et al. Properties of Eu chelate doped polymer thin film. *Mater. Lett.* 59 (2005) 4030-4033.
- 3 Daoud, W. A.; Turner, M. L. Effect of interfacial properties and film thickness on device performance of bilayer TiO<sub>2</sub>-poly(1,4-phenylenevinylene) solar cells prepared by spin coating. *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 13-20.
- 4 Smith, K. H. et al. Analysis of replacing an optical fiber core with polymer. *Opt. Express* 12, 3 (2004) 354-360.
- 5 Sun, S. S. et al. Synthesis and characterization of 1,3-bis(dicyanomethylidene)indane (BDMI)-based nonlinear optical polymers. *Polymer* 39 20 (1998) 4977-4981.
- 6 Hong, K. et al. Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores IV. Synthesis of maleimide–styrene and maleimide–methacrylate copolymers. *Reactive & Functional Polymers* 40 (1999) 169–175.
- 7 Tarkka, R. M.; Zhang, X.; Jenekhe, S. A. Electrically generated intramolecular proton transfer: electroluminescence and stimulated emission from polymers. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9438-9439.
- 8 Mitsumori, T. et al. Synthesis and color tuning properties of blue highly fluorescent vinyl polymers containing a pendant pyrrolopyridazine. *Macromolecules* 38 (10) (2005) 6.1.
- 9 Leclerc, N.; Pasareanu, M. C.; Attias, A. J. Synthesis and photophysical properties of polymers containing a novel class of light emitters. *Macromolecules* 38 (2005) 1531-1534.
- 10 Hu, B.; Karasz, F. E. Blue, green, red and with electroluminescence from multichromophore polymer blends. *J. Appl. Physics* 93 4 (2003) 1995-2001.
- 11 Zhao, Y. et al. Cross-linkable fluorinated poly (ether ether ketone) polymers for optical waveguide devices. *Materials Letters* 58 (2004) 2365– 2368.
- 12 Bêche, B. et al. Conception of optical integrated circuits on polymers. *Microelectronics Journal* 37 (2006) 421–427.
- 13 Wang, F. et al. Polymeric 1 x 32 arrayed waveguide grating multiplexer using cross-linkable fluorinated poly (ether ether ketone) at 1550 nm. *Optical Materials* 28 (2006) 494–497.
- 14 Koo, J. S. et al. Synthesis and Characterization of Methacrylate-Based Copolymers for Integrated Optical Applications. *Chem. Mater.* 14 (2002) 5030-5036.



- 15 Yang, J. S.; Swager, T. M. Fluorescent porous polymers films as TNT chemosensors: electronic and structural effects. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11864-11873.
- 16 Fan, L.; Zhang, Y.; Jones Jr., W. E. Design and synthesis of fluorescence "turn-on" chemosensors based on photoinduced electron transfer in conjugated polymers. *Macromolecules* 38 (2005) 2844-2849.
- 17 Prado, E. A. et al. Static and dynamic fluorescence of pyrene as probes of site polarity and morphology in ethylene-co-(vinyl acetate) (EVA) films. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5905-5914.
- 18 Cabarcos, E. L.; Carter, S. A. Characterization of the photoluminescence quenching of mixed water-soluble conjugated polymers for potential use as biosensor materials. *Macromolecules* 38 (2005) 4409-4415.
- 19 Harrison, N. T. et al. Site-selective fluorescence studies of poly (p-phenylene vinylene) and its derivatives. *Physical Review B* 53 (1996) 15815-15822.
- 20 Grabchev, I.; Bojinov, V. Photophysical and photochemical properties of blue fluorescent polystyrene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 139 (2001) 157-160.
- 21 Wang, K. et al. Fluorescent polymer made from chemical modification of poly (styrene-co-maleic anhydride). *Reactive & Functional Polymers* 52 (2002) 143-148.
- 22 Hofstraat, J. W. et al. Charge-transfer fluorescent probes applied to the characterization of thermal and mechanical properties of polymers. *J. Fluorescence* 8 4 (1998) 335-342.
- 23 Oliveira, H. P. M. et al. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quim. Nova* 29 2 (2006) 277-286.
- 24 Tsai, C. J.; Chen, Y. Luminescent poly(p-phenylenevinylene) with 4-methylcoumarin side groups: Synthesis, optical properties and photo-crosslinking behaviors. *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 1327-1335.
- 25 Mitsumori, T. et al. Synthesis and color tuning properties of blue highly fluorescent vinyl polymers containing a pendant pyrrolopyridazine. *Macromolecules* 38 10 (2005) 6.1.
- 26 Leclerc, N.; Pasareanu, M. C.; Attias, A. J. Synthesis and photophysical properties of polymers containing a novel class of light emitters. *Macromolecules* 38 (2005) 1531-1534.
- 27 Rodembusch, F. S. et al. Dynamics of ESIPT fluorescent methylmethacrylate-benzazole dye copolymers. *Polymer* 46 (2005) 7185-7190.
- 28 Becker, M.R.; Stefani, V.; Forte, M.M.C. Novel fluorescent copolymers of styrene with benzazole chromophores. *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 1664-1669.

- 29 Serrano, B.; Baselga, J.; Piérola, I. Fluorescence lifetime distributions of labeled amorphous polymers in bulk. *Polym. J.* 34 12 (2002) 905-910.
- 30 Díaz-García, M. A.; Ávila, S. F.; Kuzyk, M. G. Dye-doped polymers for blue organic diode lasers. *App. Physics Lett.* 80 (2002) 4486-4488.
- 31 Hillebrand, S. et al. First hyperpolarizability in proton-transfer benzoxazoles: computer-aided design, synthesis and study of a new model compound. *Chemical Physics* 273 (2001) 1-10.
- 32 Campo, L. F.; Rodembusch, F. S.; Stefani, V. New Fluorescent Monomers and Polymers Displaying an Intramolecular Proton-Transfer Mechanism in the Electronically Excited State. III. Thermogravimetric Stability Study of the Benzazolylynylene Derivatives. *J. App. Polymer Sci.* 99 (2006) 495–500.
- 33 Rodembusch, F. S. et al. New fluorescent monomers and polymers displaying an intramolecular proton-transfer mechanism in the electronically excited state (ESIPT) Part II. Synthesis, spectroscopic characterization and solvatochromism of new benzazolylynylene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 173 (2005) 81–92.
- 34 Langhals, H.; Blanke, P. An approach to novel NIR dyes utilising  $\alpha$ -effect donor groups. *Dyes and Pigments* 59 (2003) 109–116.
- 35 Renge, I. et al. Slow photochemical transformations of single dye molecules in polymer environment at room temperature. *Journal of Luminescence* 98 (2002) 91–96.
- 36 Bojinov, V. et al. Photophysical and photochemical properties of some 3-bromo-4-alkylamino-N-alkyl-1,8-naphthalimides. *Dyes and Pigments* 58 (2003) 65–71.
- 37 Vargas C., V. Time-Resolved Fluorescence of Salicylideneaniline Compounds in Solution. *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 281-288.
- 38 Joshi, H.C.; Mishra, H.; Tripathi, H.B. Photophysics and photochemistry of salicylic acid revisited. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 105 (1997) 15-20.
- 39 Purkayastha, P.; Chattopadhyay, N. Rotamerisation and intramolecular proton transfer of 2-(2'-hydroxyphenyl) oxazole, 2-(2'-hydroxyphenyl) imidazole and 2-(2'-hydroxyphenyl) thiazole: a theoretical study. *J. Mol. Structure* 604 (2002) 87-99.
- 40 Lee, J. K. et al. Synthesis of polyhydroxybenzoxazole-based colorimetric chemosensor for anionic species. *Materials Science and Engineering C* 24 (2004) 261–264.
- 41 Abella, C. A. M.; Rodembusch F. S.; Stefani, V. Synthesis of novel Tröger's bases analogues. The first ones fluorescent by excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). *Tetrahedron Letters* 45 (2004) 5601–5604.
- 42 Ma, H.; Jen, A. K.Y; Dalton, L. R. Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices. *Adv. Mater.* 14 19 (2002) 1339-1365.

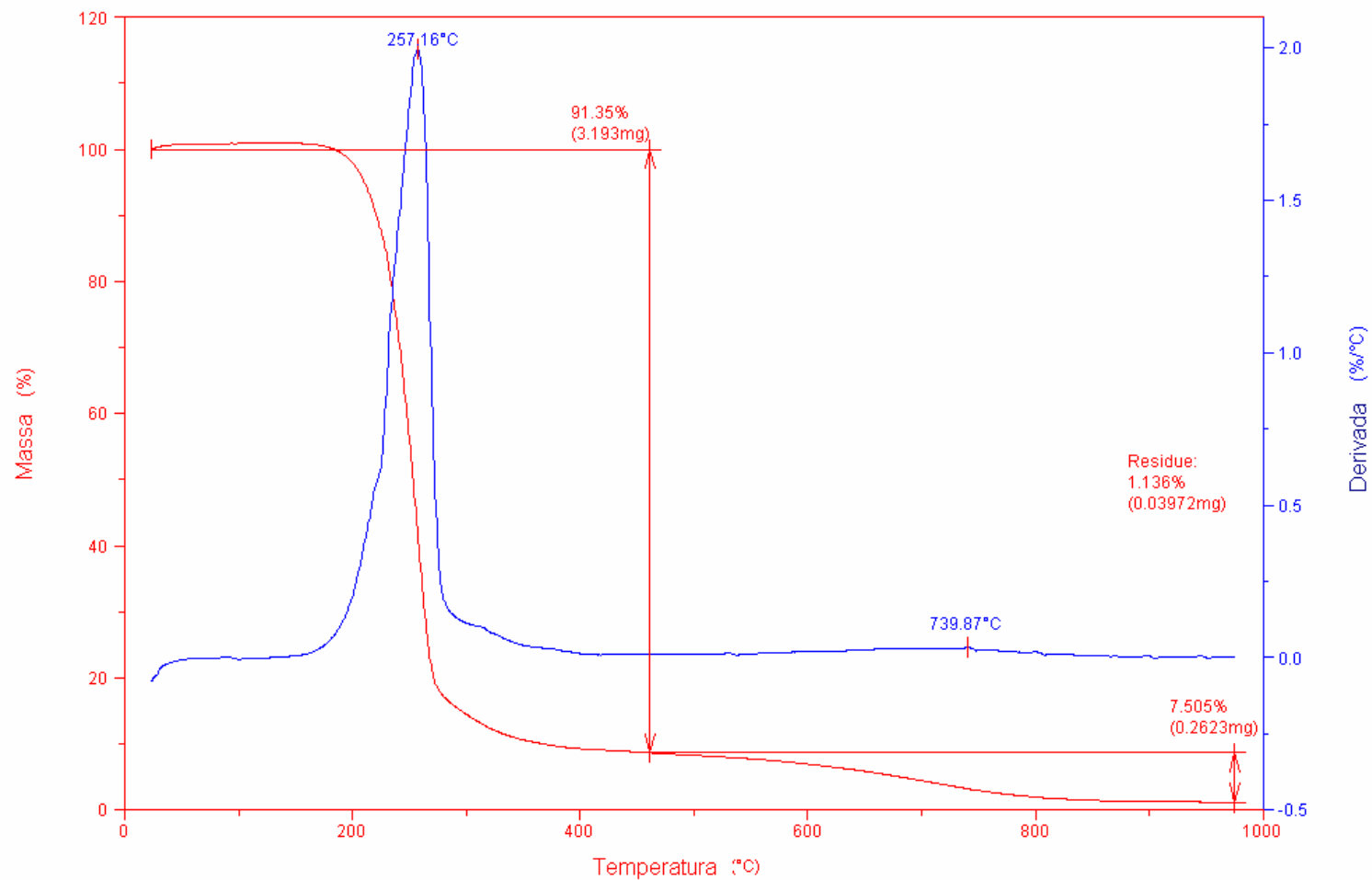
- 43 Harris, J. H. et al. *J. Opt. Soc. Am.* 60 (1990) 1007.
- 44 Xiang, L. et al. Study on the thermo-optic properties of DR1/PMMA composite. *Chin. Phys.* 15 10 (2006) 2439-2444.
- 45 Anastopoulos, D et al. Electro-optic characterization of two novel organic materials in thin polymeric films. *Chemical Physics Letters* 390 (2004) 98–103.
- 46 Koo, J. S. et al. UV written waveguides using crosslinkable PMMA-based copolymers. *Optical Materials* 23 (2003) 583–592.
- 47 Švorčík, V. et al. Refractive index of doped polymers modified by electrical field. *Materials Letters* 59 (2005) 280– 282.
- 48 Singh, G.K et al. Four layer polymeric mode polarization filter for integrated optics. *Optics & Laser Technology* 33 (2001) 455–459.
- 49 Sharma, S. K.; Misra, S. C. K.; Tripathi, K.N. Polymer optical waveguide based on integrated optics. *Optik* 114 3 (2003) 106–108.
- 50 Agan, S. et al. Stress effects in prism coupling measurements of thin polymer films. *Appl. Phys. A* 80 (2005) 341–345.
- 51 Tomov, A. V.; Khomchenko, A. V. Orientation of Methyl Red Dye Molecules in a Polymer Matrix. *Technical Physics Letters* 30 9 (2004) 747–749.
- 52 White, K. M.; Kitipichai, P. K.; Francis C. V. Electro-optic polymer films poled after cross linking. *Appl. Phys. Lett.* 66 23 (1995) 3099-3101.
- 53 Hao J. et al. A device-quality thermosetting polyurethane with improved processability and high thermal stability of dipole alignment for electro-optic applications. *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 832–839.
- 54 Zhang, Z. et al. Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications. *Polymer* 47 (2006) 4893–4896.
- 55 Cheng, Z.J. et al. Polymer-waveguide-based vertical coupler. *Optics Communications* 260 (2006) 511–513.
- 56 Wong, W.H.. et al. Polymer devices for photonic applications. *Journal of Crystal Growth* 288 (2006) 100–104.
- 57 Tamaki, K. et al. Recent progress on polymer waveguide materials. *J. Photopolymer Science and Technology* 16 5 (2003) 639-648.
- 58 Onah, E. J. Synthesis of Polyfluoroesters, Polyfluoroamic Acid, Polyfluoroimide, and Polyfluoroacrylates: Formation and Characterization of Their Ultrathin Films. *Chem. Mater.* 15 (2003) 4104-4112.
- 59 Badarau, C.; Wang, Z. Y. Synthesis and optical properties of thermally and photochemically cross-linkable diacetylene-containing polymers. *Macromolecules* 37 (2004) 147-153.

- 60 Lee, M. H. et al. Polymer-Based Devices for Optical Communications. ETRI Journal 24 4 (2002) 259-269.
- 61 Jiang, J. Arrayed Waveguide Gratings Based on Perfluorocyclobutane Polymers for CWDM Applications. IEEE Phot. Tech. Lett 18 2 (2006) 370-372.
- 62 Wang, F. 32-channel arrayed waveguide grating multiplexer using low loss fluorinated polymer operating around 1550 nm. Optics Communications 259 (2006) 665-669.
- 63 Koynov, K. et al. Molecular weight dependence of birefringence of thin films of the conjugated polymer poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene]. App. Phys. Lett. 84 19 (2004) 3792-3794.
- 64 Fitrilawati, F. et al. Planar waveguides of PPV derivatives: attenuation loss, third-harmonic generation and photostability. Optical Materials 21 (2002) 511-519.
- 65 Zhang, Y.; Wada, T. ; Sasabea, H. Carbazole photorefractive materials. J. Mater. Chem. 8 4 (1998) 809-828.
- 66 Allegrini, M. et al. Photoluminescence from a soluble semiconducting polymer in waveguide and microcavity configurations. Applied Surface Science 142 (1999) 603-607.
- 67 Giordano, M. et al. An high sensitivity optical sensor for chloroform vapours detection based on nanometric film of  $\delta$ -form syndiotactic polystyrene. Sensors and Actuators B 107 (2005) 140-147.
- 68 D'Amore, F. et al. Enhancement of PMMA nonlinear optical properties by means of a quinoid molecule. Optical Materials 24 (2004) 661-665.
- 69 Liu, Y. et al. Nonlinear optical chromophores with good transparency and high thermal stability. Dyes and Pigments 45 (2000) 189-193.
- 70 Burland, D. M. The design, synthesis, and evaluation of chromophores for second-harmonic generation in a polymer waveguide. J. Appl. Phys. 71 1 (1992) 410-417.
- 71 Sudharsanam, R. Oxygen bridged nitroanilines for quadratic nonlinear optics. Journal of Molecular Structure 645 (2003) 51-59.
- 72 Borbulevych, O. Y. et al. Experimental and theoretical study of the structure of N,N-dimethyl-4-nitroaniline derivatives as model compounds for non-linear optical organic materials. J. Molecular Structure 604 (2002) 73-86.
- 73 Adhyapak, P.V. et al. Single mode waveguide properties of m-NA doped Au/PVA nano-composites: Synthesis, characterization and studies. Mater. Lett. (2007), doi:10.1016/j.matlet.2006.11.078.
- 74 Kimura, T. et al. Synthesis and nonlinear optical properties of end-group modified aromatic esters as chained chromophores. Macromol. Chem. Phys 199 (1998) 1193-1199.

- 75 Schuddeboom, W. et al. Dipolar Triplet States of p-Nitroaniline and N-Alkyl Derivatives with One-, Two-, and Three-Fold Symmetry. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12369-12373.
- 76 Nalwa, H. S. et al Two-dimensional charge-transfer molecules for second-order non-linear optics: synthesis, characterization and second harmonic generation of N,N'-dialkyl-2,4-dinitro-1,5-diaminobenzene compounds. *J. Mat. Sci.* 33 (1998) 3699–3710.
- 77 Sttihelin, M. et al. Orientational decay in poled second-order nonlinear optical guest-host polymers: Temperature dependence and effects of poling geometry. *J. Appl. Phys.* 93 12 (1993) 8471-8479.
- 78 Walsh, C. A. et al. Orientational Relaxation in Electric Field Poled Guest-Host and Side-Chain Polymers below T<sub>g</sub>. *Macromolecules* 26 (1993) 3720-3722.
- 79 Burland, D. M.; Miller, R. D. e Walsh, C. A. Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems. *Chem. Rev.* 94 (1984) 31-75.
- 80 Tagaya, A. et al. Compensation of the birefringence of a polymer by a birefringent crystal. *Science* 8 301 (2003) 812-814.
- 81 Rashid, A. N.; Kirschbaum, K.; Shoemaker R. K. Origin of the second harmonic generation in a supramolecular inclusion complex between p-nitroaniline and  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Molecular Structure* 785 (2006) 1–6.
- 82 Vollmer, F.; Rettig, Wolfgang. Fluorescence loss mechanism due to large-amplitude motions in derivatives of 2,2'-bipyridyl exhibiting excited-state intramolecular proton transfer and perspectives of luminescence solar concentrators. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 95 (1996) 143-155.
- 83 Valeur, B. *Molecular Fluorescence – Principles and Applications*, Wiley (2002) 159.
- 84 Fery-Forgues, S.; Lavabre, D. Are fluorescence quantum yields so tricky to measure? A demonstration using familiar stationary products. *J. Chem. Education* 76 9 (1999) 1260-1264.
- 85 Manual do perfilômetro KLA-Tencor P-10 (1998) 3-9.
- 86 Mathy, A. et al. Third-harmonic-generation spectroscopy of poly (p-phenylenevinylene): A comparison with oligomers and scaling laws for conjugated polymers *Phys. Rev. B* 53 8 (1996) 4367-4376.
- 87 Penzkofer, A.; Drotleff, E.; Holzer, W. Optical constants measurement of single-layer thin films on transparent substrates. *Opt. Commun.* 158 (1998) 221-230.
- 88 Ulrich, R.; Torge. R. Measurment of thin film parameters with a prism coupler. *App. Optics* 12 12 (1973) 2901-2908.
- 89 Holler, MG et all. Synthesis and spectroscopic characterisation of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazole isothiocyanates as new fluorescent probes for proteins. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 1-9.

- 90 Gebler, D.D. et al. Exciplex emission from bilayers of poly(vinylcarbazole) and pyridine based conjugated copolymers. *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7842-7848.
- 91 Ghailane, G. et al. Fabrication of poly(vinylcarbazole) waveguides by oxygen ion implantation. *J. Opt. Soc. Am. A-Opt. Image Sci.* 12 (1995) 1683-1686.
- 92 Vijayanand, P.S.; et al. Synthesis and characterization of homopolymer of 3,5-dimethylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate. *European Polymer Journal* 38 (2002) 1319–1326.
93. Campo, L. F. Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos. Porto Alegre, 2003. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Programa de Pós graduação em Química da UFRGS.
- 94 Grabchev, I.; Bojinov, V. Photophysical and photochemical properties of blue fluorescent polystyrene. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 139 (2001) 157-160.
- 95 Grabchev, I.; Betcheva. R. Copolymerization and photostabilization of methylmethacrylate with 1,8-naphthalimide fluorescent brighteners. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* 142 (2001) 73-78.
- 96 LeGourriérec, D. et al. Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) in 2-(2'-hydroxyphenyl)-oxazole and -thiazole. *J Photochem. Photobiol. A: Chem.* 130 (2000) 101-111.
- 97 Shienok, A. I. et al. Excited-state intramolecular proton transfer in 2, 4, 5-triarylimidazole molecules. *Russian Chem. Bulletin, International Edition* 51 11 (2002) 2050-2054.
- 98 Park, S. et al. Strongly Fluorescent and Thermally Stable Functional Polybenzoxazole Film: Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Chemically Amplified Photopatterning. *Macromolecules* 38 10 (2005) 2.8.
- 99 Prest, W. M.; Luca, D. J. The origin of the optical anisotropy of solvent cast polymeric films. *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 6067-6071.
- 100 Trasferetti, B. C., Davanzo C. U. Introdução à técnicas de reflexão especular e reflexão-absorção no infravermelho: (1) reflexão especular. *Quim. Nova*, Vol. 24, 1 (2001) 94-98.
- 101 Prest, W. M.; Luca, D. J. The alignment of polymer during the solvent coating process. *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 5170-5174.

Anexo I  
Análise termogravimétrica (TGA) do N-acrilóil p-nitroanilina (**10**)  
Massa de amostra: 3,4950 mg  
Rampa de aquecimento: 20oC/min sob N2



Anexo II

Análise termogravimétrica (TGA) do N-dietil metilnomalonato p-nitroanilina (**11**)

Massa de amostra: 2,7220 mg

Rampa de aquecimento: 20 °C /min sob N<sub>2</sub>

