

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TEMPORAL E DO PROCESSO
DE RELAXAÇÃO MOLECULAR DE FILMES POLIMÉRICOS
COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES**

AUTOR: VICELMA LUIZ CARDOSO

ORIENTADOR: PROF. DR. EDISON BITTENCOURT

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química

Setembro/1994
Campinas-SP



Inv. 00071510-5

UNIDADE	9C
N.º CHAMADA:	
V.	E.
TOMOS	B/24892
PREÇO	433/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/06/95
N.º CPD	

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

C179e Cardoso, Vicelma Luiz

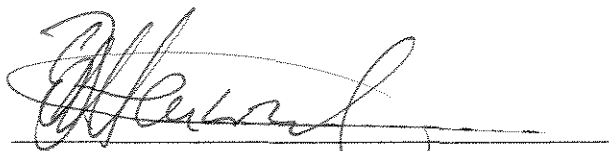
Estudo da estabilidade temporal do processo de relaxacao molecular de filmes polimericos com propriedades opticas nao lineares / Vicelma Luiz Cardoso. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Edson Bittencourt.

Tese (doutorado)- Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica.

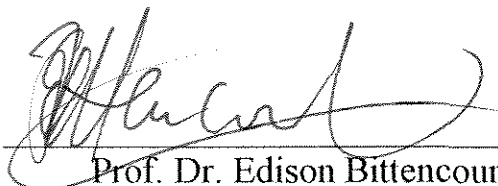
1. Estabilidade. 2. Relaxacao. 3. Polimeros. 4. Filmes polimericos. 5. Propriedades opticas. I. Bittencourt, Edson. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela Engenheira Vicelma Luiz Cardoso, e aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de setembro de 1994.

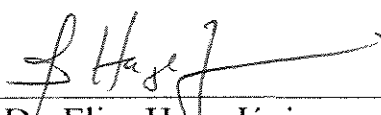


Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

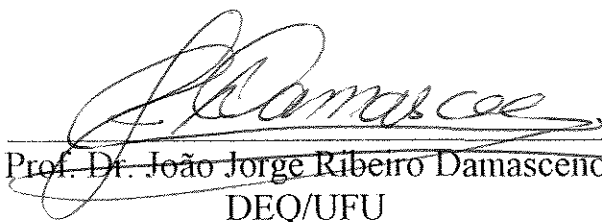
Tese defendida e aprovada, em 15 de setembro de 1994 pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



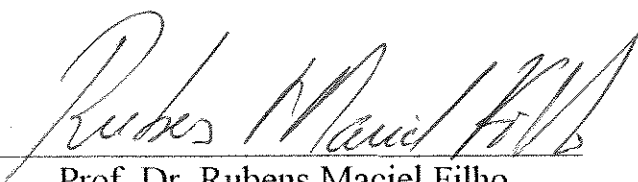
Prof. Dr. Edison Bittencourt
DTP/UNICAMP



Prof. Dr. Elias Hage Júnior
DEMA/UFSCAR



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
DEQ/UFU



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
DPQ/UNICAMP



Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei
DTP/UNICAMP

Aos meus pais
Maria Izabel e Euripedes
e ao meu filho
Saulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES	2
2.1.1 Efeitos Ópticos Não Lineares	2
2.1.2 Aplicações dos Efeitos Ópticos Não Lineares	3
2.2 MATERIAIS ÓPTICOS NÃO LINEARES	6
2.2.1 Inorgânicos	8
2.2.2 Materiais Orgânicos	9
2.2.2.1 Cristais orgânicos	12
2.2.2.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)	13
2.2.2.3 Filmes poliméricos	15
2.3 BIRREFRINGÊNCIA	19
2.3.1 Princípio da Medida da Birrefringência	20
2.4 CORRENTE ESTIMULADA DE DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICA	22
2.4.1 Equação da Corrente Estimulada de Despolarização Térmica devido à Desorientação de Dipolos	26
2.4.2 CDT de Dipolos com Distribuição no Tempo de Relaxação	29
2.4.3 Métodos de Distinção entre a Distribuição da Energia de ativação e o Fator de Frequência	30
2.5 A TÉCNICA DE CONFECÇÃO DE FILMES POR ROTAÇÃO ("SCD")	30
2.5.1 Equações Teóricas e Empíricas do "SCD"	31
2.5.2 O Número de Deborah	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLÍMERO DOPADO FISICAMENTE COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES (PPONL) PARA PRODUÇÃO DE FILMES	35
3.1.1 Procedimento Experimental	37
3.2 PURIFICAÇÃO DE DOPANTES	37
3.2.1 Procedimento Experimental	38
3.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE SÓDIO	39
3.3.1 Procedimento Experimental	39
3.4 PRODUÇÃO DE ELETRODOS PARA MEDIDA DO CDT	39
3.4.1 Procedimento Experimental	40
3.5 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS PARA MEDIDA ÓPTICA	41
3.5.1 Procedimento Experimental	43
3.6 LIMPEZA DOS ELETRODOS-SUPORTES PARA APLICAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	44
3.6.1 Procedimento Experimental	45
3.7 PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS POR "SCD"	45
3.7.1 Procedimento Experimental para Filmes Produzidos por "SCD"	46
3.8 PRODUÇÃO DOS FILMES ATRAVÉS DE FACA	47
3.8.1 Procedimento Experimental para Filmes Produzidos com Faca	48
3.9 SECAGEM DOS FILMES POLIMÉRICOS DOPADOS	48
3.9.1 Procedimento Experimental	48
3.10 MEDIDAS DE ESPESSURA	49
3.10.1 Procedimento Experimental	50

3.11	MEDIDA DE ABSORÇÃO.....	50
3.11.1	Procedimento Experimental.....	51
3.12	MEDIDA DE BIRREFRINGÊNCIA.....	51
3.12.1	Procedimento Experimental.....	53
3.13	MEDIDAS DE CORRENTE ESTIMULADA DE DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICA.....	53
3.13.1	Procedimento Experimental.....	54
3.14	MEDIDA DE CORRENTE DE TERMO-AMOSTRAGEM (TA).....	54
3.14.1	Procedimento Experimental.....	55
3.15	TÉCNICA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DA CDT DEVIDO À MOVIMENTAÇÃO DOS DIPOLOS.....	56
3.16	TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS PICOS DA CORRENTE TÉRMICA ESTIMULADA.....	57
3.16.1	Método da Multi-etapa.....	57
3.16.2	Técnica de Clareamento por Termo-Amostragem (TCTA).....	58
3.16.3	Técnica da Polarização Parcial.....	58
3.17	EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS POR ROTAÇÃO.....	59
3.18	EQUIPAMENTO DE POLARIZAÇÃO.....	60
3.19	SÍNTESE DOS POLÍMEROS DO TIPO CADEIA LATERAL COM PONL.....	67
3.19.1	Síntese do Acrilol-DR1 com Espaçador (ACE-DR1).....	67
3.19.1.1	Síntese do monômero.....	67
3.19.1.2	Polimerização.....	68
3.19.2	Síntese do Metaacrilol-DR1 (MAC-DR1).....	70
3.19.2.1	Síntese do monômero.....	70
3.19.2.2	Polimerização.....	70
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO "SCD".....	72
4.1.1	Equação Empírica Simplificada.....	72
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE DOPANTES PURIFICADOS.....	76
4.3	ELETRODOS E MATRIZES POLIMÉRICAS DOPADAS.....	77
4.4	MEDIDA ÓPTICA DA BIRREFRINGÊNCIA.....	80
4.5	MEDIDA DA CORRENTE ESTIMULADA DE DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICA (CDT).....	96
4.6	ESTUDOS PRELIMINARES DE FILMES POLIMÉRICOS DO TIPO CADEIA LATERAL.....	106
5.	CONCLUSÕES.....	109
6.	SUGESTÕES.....	111
ANEXO A	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	154

LISTA DE TABELAS

2.1 Efeitos de $X^{(1)}$ e não lineares de $X^{(2)}$	4
2.2 Efeitos não lineares associados a $X^{(3)}$	5
2.3 Valores de $X^{(2)}_{EO}$ e $X^{(2)}_{FD}$ para cristais inorgânicos e orgânicos para os tensores I, J, K em 10^{-12} m/V.....	8
2.4 Características físicas dos cristais orgânicos e inorgânicos.....	13
2.5 Comparação entre o $LiNbO_3$ e os polímeros na tecnologia óptica integrada.....	15
2.6 Efeitos das condições de polarização nos picos devido à orientação dos dipolos e ao deslocamento de cargas espaciais nos polímeros amorfos.....	25
3.1 Dopantes utilizados na produção de filmes com PONL.....	36
A.1 Viscosidade (η_0) e taxa de cisalhamento (γ_0) para várias concentrações de PMMA, PS e PC na temperatura de 25 °C.....	113
A.2 Número de Deborah (De) para $n=1$	114
A.3 Espessura média (h_m) e cálculo do erro padrão (desvio) para várias soluções poliméricas utilizando 1 ml de solução e tempo de rotação de 20 s.....	116
A.4 Valores experimentais e calculados para a espessura de filmes poliméricos, parâmetros α_s e ψ e da constante K_p do equipamento.....	118
A.5 Concentração de dopantes após purificação.....	120
A.6 Ponto de fusão dos dopantes.....	120
A.7 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) para os filmes poliméricos puros e com 10% de dopante.....	120
A.8 Valores de atenuação máxima no ponto de comprimento de onda (λ_m) no qual ocorreu absorção de PMMA, PS e PC.....	121
A.9 Índice de refração médio das amostras de PMMA, PS e PC puras e dopadas com moléculas com propriedades ópticas não lineares.....	122
A.10 Valores de birrefringência para campo elétrico de polarização entre 0,3 e 1,0 MV/cm para matrizes de PMMA, PS e PC dopadas.....	123
A.11 Valores da birrefringência em função da concentração mássica de dopante, utilizando o campo de 1 MV/cm e tempo de polarização de 1 h.....	127
A.12 Valores da birrefringência em função do tempo de polarização, utilizando o campo de 1 MV/cm e a concentração do dopante de 10%.....	129
A.13 Valores da birrefringência em função do temperatura de polarização, utilizando um campo de 1 MV/cm, a concentração do dopante de 10% e tempo de polarização de 1 h.....	131
A.14 A partir dos dados de Δn normalizados em função do tempo (de zero a 60 h) à várias temperaturas de polarização (T_p) determinou-se τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas. Utilizou-se um campo elétrico de polarização de 1 MV/cm, $t_p = 1$ h e $T_f = 25$ °C.....	133
A.15 Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados após remoção do campo elétrico em função do tempo, para os filmes de PMMA, PS e PC dopados com MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13, polarizados a temperatura (T_p) e resfriados até T_f ou mantidos a T_p até o final do teste com o campo de 1 MV/cm aplicado.....	134
A.16 Valores da birrefringência em função do tempo de envelhecimento antes da polarização das matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DR13, DO25, DR1 e DANS. Temperatura de envelhecimento de 25 °C, $E_p = 1$ MV/cm, $t_p = 1$ h e T_p de 10 °C abaixo de T_g	138

A.17	Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados em função do tempo para matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com 10% de MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13, sem envelhecimento e que sofreram envelhecimento após polarização por 1, 5, 10 e 15 h a 25 °C com o campo elétrico a 1 MV/cm, T_p aproximadamente a 10 °C abaixo de T_g , $t_p = 1$ h e $T_f = 25$ °C.....	139
A.18	Valores do tempo em que o valor da birrefringência normalizada reduz-se à metade ($t_{1/2}$) e os valores do tempo máximo, em que Δn manteve estável (t_{estab}) para amostras que não sofreram envelhecimento e as que foram envelhecidas após polarização por 1, 5, 10 e 15 h a 25 °C com o campo aplicado, T_p aproximadamente a 10 °C abaixo de T_g , $t_p = 1$ h e $T_f = 25$ °C.	141
A.19	Valores de a_{b1} , b_{b1} , a_{b2} e b_{b2} , obtidos do ajuste de dados de θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , respectivamente.	143
A.20	Cálculo da corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura, para ciclos A, B e C, visando a determinação e isolamento do pico de polarização do dipolo das matrizes de PMMA, PS e PC. T_{m1} (temperatura máxima do 1º ciclo - curva A) e T_{m2} (temperatura máxima do 2º ciclo - curva B).	144
A.21	Valores do tempo de relaxação vezes temperatura ($\tau \cdot T$), fator de frequência característico (τ_0), temperatura máxima (T_m), da energia livre de Gibbs (G), da entalpia (H) e da entropia (S) no estado ativado para os espectros globais e elementares das matrizes de PMMA, PS e PC.	146
A.22	Valores da birrefringência para campo elétrico de polarização entre 0,3 e 1,0 MV/cm para matrizes de ACE-DR1 e MAC-DR1. T_p aproximadamente a 5 °C abaixo de T_g	151
A.23	Valores de Δn em função do tempo de polarização, utilizando um campo elétrico de 1 MV/cm, temperatura de polarização de aproximadamente 5 °C abaixo de T_g	151
A.24	Valores da birrefringência em função da temperatura de polarização, utilizando campo elétrico de 1 MV/cm e tempo de polarização de 2,0 h para o ACE-DR1 e de 1,5 h para o MAC-DR1.	152
A.25	Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados em função do tempo para os filmes de ACE-DR1 e MAC-DR1 sem envelhecimento e que sofreram envelhecimento após polarização por 1, 5, 10 e 15 h a 25 °C com o campo elétrico de 1 MV/cm. Temperatura final de remoção do campo (T_f) igual a ambiente, T_p de 5 °C abaixo de T_g	152
A.26	Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados após remoção do campo elétrico em função do tempo, para os filmes de ACE-DR1 e MAC-DR1, polarizados a temperatura (T_p) e resfriados até T_f ou mantidos a T_p até o final do teste com o campo de 1 MV/cm aplicado.	153
A.27	Valores de a_{b1} , b_{b1} , a_{b2} e b_{b2} , obtidos do ajuste de dados de θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , respectivamente, para matriz de ACE-DR1 e MAC-DR1.	153

LISTA DE FIGURAS

2.1	Delta de Miller para materiais eletro-ópticos.....	7
2.2	Seqüência simplificada da formação das camadas do filme polimérico por Langmuir-Blodgett (LB).....	14
2.3	Molécula com propriedade óptica não linear (PONL) quimicamente ligada à matriz polimérica através de um espaçador.....	17
2.4	Feixe de luz despolarizado penetrando através de um cristal de calcita birrefringente.....	20
2.5	Tipos de polarização em eletretos: a) polarização atômica, b) polarização por dipolos, c) polarização interfacial, d) polarização de cargas espaciais e e) polarização externa ..	23
3.1	Filtro sob pressão com adaptação do vaso de filtração das soluções de dopantes. Amostra dos vários papéis de filtro utilizados.....	38
3.2	Vista superior e lateral do eletrodo utilizado na medida da corrente estimulada de despolarização térmica.....	40
3.3	Vista superior e lateral do eletrodo usado na medida da birrefringência.....	42
3.4	Detalhes das etapas de produção dos filmes por "SCD".....	46
3.5	Máquina utilizada para produção de filmes poliméricos dopados fora do suporte.....	47
3.6	Suporte de vidro onde são representados os nove pontos utilizado para medida da espessura e controle da uniformidade dos filmes.....	49
3.7	Esquema da montagem experimental utilizada para medida da birrefringência.....	52
3.8	Montagem experimental para a medida da birrefringência.....	52
3.9	Técnica de identificação dos picos por CPT.....	56
3.10	Detalhes das etapas do procedimento da técnica de clareamento por termo-amostragem.....	59
3.11	Detalhes do equipamento de "SCD".....	61
3.12	Vista externa do "SCD" com controlador de velocidade e a bomba manual de vácuo....	62
3.13	Detalhes da plataforma móvel com orifício de vácuo e a cuba concêntrica do equipamento de "SCD".....	62
3.14	Vista interna da parte inferior da plataforma do polarizador.....	64
3.15	Vista interna da parte superior da plataforma do polarizador.....	64
3.16	Vista externa da plataforma do polarizador.....	64
3.17	Primeira versão do equipamento de polarização com cuba de acrílico.....	65
3.18	Vista externa da versão final do equipamento de polarização.....	65
3.19	Detalhes internos do equipamento de polarização.....	66
3.20	Montagem experimental utilizada para polarização dos filmes poliméricos e para a determinação da corrente estimulada de despolarização térmica.....	66
3.21	Montagem experimental para a síntese dos monômeros.....	67
3.22	Reações para produção de monômero ACE-DR1.....	68
3.23	Esquema do processo de síntese do monômero ACE-DR1.....	69
3.24	Reações para produção de monômero MAC-DR1.....	70
3.25	Esquema do processo de síntese do monômero MAC-DR1.....	71
4.1	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento.....	73
4.2	Relação entre a velocidade de rotação e o número de Deborah.....	73
4.3	Espessura do filme em função do volume da amostra.....	73
4.4	Espessura do filme em função do tempo de rotação.....	75
4.5	Espessura do filme em função da velocidade de rotação.....	75
4.6	Absorbância normalizada dos filmes de PMMA dopados. Espectro obtido de um Fotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 com registro computadorizado.....	78
4.7	Espectro de atenuação em função do comprimento de onda de PMMA, PS e PC puras e dopadas com DO25 e MNA.....	78

4.8	Valores de birrefringência em função do campo de polarização para filmes de PMMA dopados.....	81
4.9	Valores de birrefringência em função do campo de polarização para filmes de PS dopados.....	81
4.10	Valores de birrefringência em função do campo de polarização para filmes de PC dopados.....	81
4.11	Valores de birrefringência em função da concentração de dopantes na matriz de PMMA.....	83
4.12	Valores de birrefringência em função da concentração de dopantes na matriz de PS.....	83
4.13	Valores de birrefringência em função da concentração de dopantes na matriz de PC.....	83
4.14	Valores de birrefringência em função do tempo de polarização para a matriz de PMMA dopada.....	84
4.15	Valores de birrefringência em função do tempo de polarização para a matriz de PS dopada.....	84
4.16	Valores de birrefringência em função do tempo de polarização para a matriz de PC dopada.....	84
4.17	Valores de Δn normalizado em função do tempo após a polarização em várias T_p para PMMA dopada.....	85
4.18	Valores de Δn normalizado em função do tempo após a polarização em várias T_p para PS dopada.....	85
4.19	Valores de Δn normalizado em função do tempo após a polarização em várias T_p para PC dopada.....	85
4.20	Variação da birrefringência em função do tempo para a PMMA dopada com DANS e envelhecida por 1, 6 e 12 h a 25 °C anteriormente à polarização.....	89
4.21	Variação da birrefringência em função do tempo de envelhecimento anterior à polarização.....	89
4.22	Variação de Δn normalizado em função do tempo para amostras de PMMA dopada com DR1, envelhecidas após a polarização.....	91
4.23	Variação de Δn normalizado em função do tempo para amostras de PS dopada com DR1, envelhecidas após a polarização.....	91
4.24	Variação de Δn normalizado em função do tempo para amostras de PC dopada com DR1, envelhecidas após a polarização.....	91
4.25	Variação de θ_{b1} em função de τ_{b1} para a matriz de PMMA dopada.....	93
4.26	Variação de θ_{b1} em função de τ_{b1} para a matriz de PS dopada.....	93
4.27	Variação de θ_{b1} em função de τ_{b1} para a matriz de PC dopada.....	94
4.28	Variação de θ_{b2} em função de τ_{b2} para a matriz de PMMA dopada.....	95
4.29	Variação de θ_{b2} em função de τ_{b2} para a matriz de PS dopada.....	95
4.30	Variação de θ_{b2} em função de τ_{b2} para a matriz de PC dopada.....	95
4.31	Corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura para PMMA dopada com DO25.....	97
4.32	Corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura para PS dopada com DO25.....	97
4.33	Corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura para PC dopada com DO25.....	97
4.34	Dados da CDT e da birrefringência em função da temperatura para PMMA dopada com DO25.....	99
4.35	Dados da CDT e da birrefringência em função da temperatura para PS dopada com DO25.....	99
4.36	Dados da CDT e da birrefringência em função da temperatura para PC dopada com DO25.....	99
4.37	Dados da CDT em função da temperatura com diferentes t_a , para PMMA dopada com DO25 usando $T_a = 88$ °C. $T_g = 90$ °C.....	100

4.38	Dados da CDT em função da temperatura com diferentes t_a , para PS dopada com DO25 usando $T_a = 75\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 88\text{ }^\circ\text{C}$	100
4.39	Dados da CDT em função da temperatura com diferentes t_a , para PMMA dopada com DO25 usando $T_a = 88\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$	100
4.40	Dados da corrente TA em função da temperatura com diferentes t_a , para PMMA dopada com DO25, usando $T_a = 89\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 90\text{ }^\circ\text{C}$	101
4.41	Dados da corrente TA em função da temperatura com diferentes t_a , para PS dopada com DO25, usando $T_a = 78\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 88\text{ }^\circ\text{C}$	101
4.42	Dados da corrente TA em função da temperatura com diferentes t_a , para PC dopada com DO25, usando $T_a = 90\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$	101
4.43	Dados da CDT em função da temperatura para o espectro global e os elementares obtidos pela TCTA, para PMMA dopada com DO25	103
4.44	Dados da CDT em função da temperatura para o espectro global e os elementares obtidos pela TCTA, para PS dopada com DO25	103
4.45	Dados da CDT em função da temperatura para o espectro global e os elementares obtidos pela TCTA, para PC dopada com DO25	103

LISTA DE SÍMBOLOS

A_b	porcentagem de luz absorvida
A_t	atenuação da luz
C_v	fração volumétrica de sólido
D_p	desvio padrão da medida
E	campo elétrico
E_a	energia de ativação
E_p	campo de polarização
f	fator de campo local
G	energia livre de Gibbs entre o estado ativado ou orientado e o desorientado tomando este último como estado de referência
H	entalpia entre o estado ativado ou orientado e o desorientado tomando este último como estado de referência
h	espessura final do filme polimérico
h_0	espessura inicial do filme
H_{eq}	diferença entre a energia de excitação e a energia aplicada
h_m	espessura média do filme
$I(T)$	corrente estimulada de despolarização térmica
I_0	intensidade incidente de luz linearmente polarizada
I_1	intensidade de luz transmitida após atravessar a amostra
J_1	função de Bessel de primeira ordem
J_2	função de Bessel de segunda ordem
$J_d(t)$	densidade de corrente devido à despolarização
K	constante de Boltzmann
K_b	amplitude de modulação
K_p	constante do equipamento de rotação
M_{eq}	momento de transição no estado excitado
n	índice de refração
N	número de moléculas ONL
N_p	concentração dipolar
P	polarização
P_0	polarização após remoção do campo elétrico
$Q(t)$	carga despolarizada
R	ângulo de retardo
r_0	ângulo de inclinação entre o modulador e o analisador
r_m	raio médio do suporte
S	entropia entre o estado ativado ou orientado e o desorientado tomando este último como estado de referência
S_1	sensibilidade da componente de frequência w_1 no polarizador
S_2	sensibilidade da componente de frequência w_2 no polarizador
S_{m1}	sensibilidade da componente de frequência w_1 no modulador
S_{m2}	sensibilidade da componente de frequência w_2 no modulador
t	tempo de rotação
T_g	temperatura de transição vítrea
T_p	temperatura de polarização
t_p	tempo de polarização
T_r	porcentagem de luz transmitida
V	volume
w	frequência da onda eletromagnética
W	frequência de modulação

w_r	velocidade angular de rotação
$X^{(1)}$	susceptibilidade linear
$X^{(2)}$	susceptibilidade não linear de segunda ordem
$X^{(3)}$	susceptibilidade não linear de terceira ordem

Letras Gregas

α_g	fator geométrico que depende do "lattice"
α_L	polarizabilidade linear
α_s	mudança na viscosidade cinemática após a rotação
β	taxa de aquecimento
β_h	hiperbolaridade
γ_0	taxa de cisalhamento quando iniciado o fluxo não newtoniano
Δn	medida de birrefringência
Δ_{yk}	delta de Miller
$\Delta\mu_{eq}$	diferença entre o momento dipolo no estado excitado e não excitado
δ_b	retardo do modulador
η_0	viscosidade com taxa de cisalhamento igual a zero
θ	ângulo de ordenação polar
θ_{b1}	fração de polímero com relaxação rápida
θ_{b2}	fração de polímero com relaxação lenta
θ_0	ângulo de inclinação azimutal relativo ao eixo da amostra
λ	comprimento de onda
λ_h	hiperbolaridade
ν_0	viscosidade cinemática do fluido
ψ	fator de contração do filme úmido
τ	tempo de relaxação
τ_{b1}	tempo característico para os processos com relaxação rápida
τ_{b2}	tempo característico para os processos com relaxação lenta
τ_0	fator de frequência da relaxação natural
ϕ_0	fração mássica inicial de sólido

RESUMO

Atualmente, os polímeros dopados destacam-se como materiais de grande potencial para fabricação de dispositivos opticamente não lineares (ONL) por apresentarem promissoras propriedades ópticas, estruturais e mecânicas. Sob o ponto de vista óptico, tais substâncias exibem alto coeficiente eletro-óptico, baixa constante dielétrica, ampla faixa de transparência, diversidade no índice de refração e superfície com boa qualidade óptica. Estruturalmente os materiais poliméricos podem ser processados na forma de filmes finos. Mecanicamente eles são resistentes à radiação e ao choque. Além disso, esses materiais podem ser facilmente processados e fabricados e apresentam menor custo em relação aos cristais inorgânicos comercialmente utilizados.

Neste trabalho foram projetados, construídos e caracterizados os equipamentos para produção e polarização dos filmes poliméricos fisicamente dopados com moléculas orgânicas ONL. Foi apresentado um estudo preliminar dos filmes poliméricos com propriedades ONL e sintetizados polímeros do tipo cadeia lateral. Foi estudada a estabilidade temporal e a relaxação molecular através das medidas de birrefringência, da corrente estimulada de despolarização térmica (CDT) e da corrente de termo-amostragem (TA). Foram desenvolvidas e adaptadas as seguintes técnicas: envelhecimento físico para aumentar a estabilidade temporal, purificação dos dopantes, determinação e isolamento de pico da CDT devido à polarização de dipolos, preparação e filtração das soluções poliméricas dopadas. Finalmente foram projetados eletrodos para a polarização, medida da birrefringência, da CDT e da TA.

Os resultados experimentais conduziram à determinação de condições ótimas para a preparação das soluções poliméricas, para a produção e polarização de filmes e para a síntese dos polímeros do tipo cadeia lateral. Através da técnica de envelhecimento físico, a estabilidade temporal foi aumentada de zero para até 24 horas no caso de polímeros fisicamente dopados e de 5 para até 100 horas para os polímeros do tipo cadeia lateral.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Edison Bittencout, pela valiosa e dedicada orientação prestada durante a realização deste trabalho.

Ao esposo Édio José Alves, pela compreensão, apoio, incentivo e pela ajuda em discussões e sugestões.

Ao Professor João Jorge Ribeiro Damasceno, pela grande ajuda dada através de discussões, sugestões e estímulo.

Ao amigo Jeová Kardec Soares Bailão, pela elaboração das figuras que compõem este trabalho.

A TELEBRÁS pelo suporte técnico e apoio financeiro.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo apoio e colaboração.

A todas as pessoas que de maneira direta ou indireta contribuíram para que a realização deste trabalho tornasse possível.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Importantes grupos de pesquisa estão empenhados em obter filmes poliméricos dopados com moléculas orgânicas com propriedades ópticas não lineares (PONL) como alternativa aos materiais inorgânicos atualmente utilizados na confecção de dispositivos eletro-ópticos tais como chaves e moduladores.

Os polímeros com PONL começaram a ser estudados, sistematicamente na década de oitenta, devido principalmente à diferença no mecanismo de resposta eletro-óptica. Nos polímeros esta resposta é, a princípio, de origem puramente eletrônica, proporcionando grandes coeficientes eletro-ópticos com pequena dispersão de frequência óptica e baixa constante dielétrica. Outras vantagens desse tipo de material são citadas neste trabalho. O desenvolvimento de materiais estáveis e eficientes é bastante dinâmico nos últimos anos, envolvendo programas de pesquisa em indústrias e nas universidades dos Estados Unidos, Europa e Japão.

Para confeccionar filmes poliméricos com PONL, existem diferentes tipos de dopagem polimérica. Neste trabalho, utilizou-se a dopagem física das matrizes de polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS) e policarbonato (PC) com algumas moléculas com PONL, visando obter de maneira simples e rápida os filmes. Foram testados equipamentos projetados e construídos para a confecção e polarização dos filmes, desenvolvidas técnicas de caracterização elétrica e óptica dos mesmos, sintetizado e iniciado o estudo dos filmes poliméricos do tipo cadeia lateral.

Os objetivos desse estudo foram: (1) desenvolver os eletrodos, projetar e caracterizar os equipamentos de confecção e polarização de filmes; (2) confeccionar e caracterizar os filmes com medidas de algumas propriedades físicas, tais como, índice de refração, espectro de absorção, temperatura de transição vítrea por DSC, birrefringência, corrente estimulada de despolarização térmica (CDT) e corrente estimulada por termo-amostragem (TA); (3) estudar a relaxação molecular através de medidas ópticas da birrefringência, da CDT e TA, relacionando-as com a orientação molecular; (4) aumentar a estabilidade temporal dos filmes com PONL através de processos de envelhecimento físico, já que atualmente este é o maior inconveniente para a aplicação comercial dos filmes poliméricos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES

Os principais fenômenos não lineares observados nas propriedades ópticas dos materiais foram os efeitos eletro-ópticos de Kerr (1875) e Pockels (1906). Embora a detecção de tais efeitos antes do advento do laser não fosse fácil, Rayleigh (1881), Brillouin (1922) e Raman (1928), também observaram outros fenômenos utilizando fontes de luz convencionais. O estudo desses efeitos ainda hoje está restrito a poucos laboratórios especializados [2, 5, 51, 67].

Com o desenvolvimento do laser em 1960, a observação de efeitos ópticos não lineares ficou muito mais fácil, resultando no rápido desenvolvimento da espectroscopia não linear e no estudo das respostas não lineares da matéria nas frequências obtidas em diferentes sistemas desde gases monoatômicos e vapores moleculares até líquidos e sólidos. Conseqüentemente houve um aumento considerável de interesse na aplicação tecnológica dos materiais não lineares e na necessidade de obter-se materiais com alto coeficiente óptico não linear. Inicialmente toda a atenção ficou voltada aos cristais inorgânicos porém, na última década, as pesquisas com materiais orgânicos aumentaram bastante [17, 44, 46]. O interesse em compostos orgânicos foi estimulado pela possibilidade de sintetizar-se moléculas com estrutura otimizada para as propriedades de interesse prático.

2.1.1 Efeitos Ópticos Não Lineares

Geralmente quando uma substância é submetida a campos elétricos, magnéticos ou ópticos (eletromagnéticos), ocorre o deslocamento rotacional ou translacional dos átomos, íons e elétrons nesses materiais. A redistribuição das cargas negativas relativamente as cargas positivas do núcleo resulta na criação de um momento dipolo induzido e o material torna-se polarizado [64]. Para pequeno valor de campo, o momento dipolo induzido por unidade de volume é chamado de polarização (P) sendo linearmente proporcional ao campo (E),

$$P = X^{(1)}E \quad (2.1)$$

onde $X^{(1)}$ é a susceptibilidade linear, que é característica do material. Devido à natureza oscilatória da onda eletromagnética, o momento dipolo induzido também oscila e portanto age como fonte de radiação secundária que pode interferir na onda original e produzir vários efeitos ópticos. Na verdade, a origem do índice de refração (n) pode ser relacionado com $X^{(1)}$ através da

equação [48]:

$$n^2 = 1 + X^{(1)} \quad (2.2)$$

Quando utiliza-se um campo de alta intensidade como por exemplo um campo de $2 \cdot 10^7$ V/m produzido por um laser de potência moderada (1 MW) com seção transversal de 1 mm^2 as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização não linear induzida P_i em função da amplitude do campo E , pode ser escrita como uma série de potência em função do campo [2, 27, 48].

$$P_i = X_{ij}^{(1)} E_j + X_{ijk}^{(2)} E_j E_k + X_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.3)$$

onde $X_{ijk}^{(2)}, X_{ijkl}^{(3)}, \dots, X_{i_1 \dots i_{n+1}}^{(n)} \dots$ são susceptibilidades não lineares de segunda, terceira, n-ésima ordem relativamente ao vetor de polarização induzida P_i para os componentes de campo E_j, E_k, \dots, E_{n+1} . Para simplificar, omite-se a utilização dos índices correspondentes desses termos em relação a E_j , assim a equação pode ser escrita como

$$P_i = [X_{ij}^{(1)} + X_{ijk}^{(2)} E_k + X_{ijkl}^{(3)} E_k E_l + \dots] E_j \quad (2.4)$$

Os termos $X_{ijk}^{(2)} E_k + X_{ijkl}^{(3)} E_k E_l$ tem a mesma dimensão de $X^{(1)}$, assim o índice de refração do material será dado pela adição desses termos na equação (2.2). Conseqüentemente para os materiais em que $X^{(2)}$ e $X^{(3)}$ não são nulos, o índice de refração sofre mudanças quando submetido a um campo [7, 27, 46].

Cada termo da expansão acima representa um processo não linear diferente. A existência de termos não lineares indica a interação entre várias ondas tornando possível várias misturas de frequências e fenômenos de modulação.

2.1.2 Aplicações dos Efeitos Ópticos Não Lineares

As aplicações eletro-ópticas da radiação emitida por um material com não linearidade óptica (NLO) são determinadas pela natureza do feixe óptico e pelo campo aplicado sobre o material. Por exemplo, quando um feixe de luz monocromática atravessa um material com propriedades NLO apropriadas, pode-se gerar luz com segundo harmônico (SGH). Se o feixe de luz for de duas frequências ou cores, o campo pode interagir somando ou subtraindo as frequências, produzindo uma terceira frequência de luz na saída. Se for aplicado um campo elétrico através de eletrodos paralelos, pode ocorrer a modificação da amplitude ou da fase do feixe que passa através deste material cuja polarizabilidade é alterada. Estes fenômenos podem ser utilizados por exemplo, no chaveamento óptico e na modulação do sinal óptico [27, 74, 76].

A SGH é usada atualmente em quase todos os sistemas de laser para produzir luz visível, especialmente o verde, o azul e o ultravioleta a partir do infravermelho emitido por laser, tal como

o de Nd-YAG. A emissão de luz verde é comercialmente aplicada em laser cirúrgico. A luz azul de alta potência pode ser utilizada para aumentar a densidade de armazenamento de discos ópticos num fator de 4 vezes, sem mudar a natureza do meio. As maiores aplicações dos materiais com NLO de segunda ordem são em dispositivos eletro-ópticos, principalmente em chaves ópticas e moduladores de amplitude e de fase. A tabela 2.1 mostra os efeitos ópticos ligados a $X^{(1)}$ e a $X^{(2)}$ [2, 27, 74].

Tabela 2.1 Efeitos de $X^{(1)}$ e não lineares de $X^{(2)}$ [2, 5, 7, 48, 74]

COMBINAÇÕES DE FREQUÊNCIA	* FENÔMENOS ASSOCIADOS A $X^{(1)}$ ** FENÔMENOS ASSOCIADOS A $X^{(2)}$
$X^{(1)}$ ($\omega = \omega$) $X^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega + \omega$)	* lentes e fibras ópticas (refração) ** geração de segundo harmônico
$X^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$) com $\omega_1 \neq \omega_2$	** conversão descendente de frequência onde é gerada a frequência ($\omega_1 - \omega_2$). Este efeito possibilita gerar infravermelho usando lasers operando na região visível do espectro
$X^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$) com $\omega_1 = \omega_2$	** polarização não linear com frequência zero; este fenômeno é chamado retificação da luz
$X^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega + 0$) $X^{(2)}$ ($\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$) com $\omega_1 \neq \omega_2$	** efeito Pockels ** conversão ascendente de frequência; permite gerar ultravioleta usando laser no visível

Existe uma limitação com respeito à ocorrência de efeitos não lineares ligados a $X^{(2)}$, $X^{(4)}$, ..., isto é, aos tensores de ordem par. Estes tensores só existem, isto é, os efeitos não lineares ocorrem, em sistemas de materiais que apresentam acentrosimetria macroscópica [2, 5, 17, 64].

Quando dois campos harmônicos da forma $E_1 \cos \omega_1 T$ e $E_2 \cos \omega_2 T$ incidem sobre o material não linear de terceira ordem a polarização cúbica, pode ser escrita da forma [2, 10, 17]:

$$P^{(3)} = X^{(3)} [E_1 \cos \omega_1 T + E_2 \cos \omega_2 T]^3 \quad (2.5)$$

e conseqüentemente a polarização induzida no material apresentará componentes de diversas frequências [5, 17]:

$$P^{(3)} = P_{(\omega_1)}^{(3)} + P_{(\omega_2)}^{(3)} + P_{(3\omega_1)}^{(3)} + P_{(2\omega_1 - \omega_2)}^{(3)} + P_{(2\omega_1 + \omega_2)}^{(3)} + P_{(2\omega_2 - \omega_1)}^{(3)} + P_{(2\omega_2 + \omega_1)}^{(3)} \quad (2.6)$$

Estas polarizações desenvolvidas produzem a irradiação de um feixe como um arranjo de dipolos que proporcionam efeitos ligados a $X^{(3)}$, tais como o efeito eletro-óptico de Kerr, processos de espalhamento estimulado (Raman, Brillouin) e outros conforme a tabela 2.2.

Tabela 2.2: Efeitos não lineares associados a $X^{(3)}$ [2, 5, 7, 17, 48, 74, 83]

COMBINAÇÕES DE FREQUÊNCIA	FENÔMENOS ASSOCIADOS A $X^{(3)}$
$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$	$\omega_4 = 3\omega_1$ geração do terceiro harmônico
$\omega_1 = -\omega_3 ; \omega_2$	$\omega_4 = \omega_2$, absorção de dois fótons
$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$	efeito Raman estimulado
$\omega_3 = \omega_1 = -\omega_2$	$\omega_4 = \omega_1$ efeito Kerr
$\omega_1 = \omega_3$	$\omega_4 = 2\omega_1 + \omega_2$; geração paramétrica com conversão ascendente de frequência $\omega_4 = 2\omega_1 - \omega_2$; geração paramétrica com conversão descendente de frequência

A avaliação tecnológica dos materiais de terceira ordem é mais difícil de ser realizada pois ainda não é clara a existência de um mínimo desejável nas propriedades desses materiais para que sua aplicação seja viável. O estudo desses materiais visa a sua utilização em componentes onde a fase ou a amplitude do sinal óptico é modulada por outro sinal óptico. Isto abre um novo campo com aplicações extremamente revolucionárias como as da computação óptica. Nesse campo todo o processamento de informações seria efetuada a nível óptico. Esta classe de componentes tem sido estudada em laboratórios utilizando-se níveis de potência elevados, já que os coeficientes eletro-ópticos dos materiais conhecidos são pequenos para este tipo de aplicação. Porém, com o advento dos materiais com altos coeficientes eletro-ópticos, provavelmente surgirão dispositivos que trabalham a baixos níveis de potência óptica [27, 48].

Outra provável aplicação desse material é a conjugação óptica de fase, também conhecida como mistura de 4 ondas. Esta técnica baseia-se na criação de uma difração externa e transiente no material óptico que pode ser usada para eliminar aberrações ópticas induzidas na propagação do feixe de laser devido às imperfeições no meio através do qual o feixe passa (por exemplo atmosfera). Este efeito é usado atualmente apenas a nível laboratorial em processos que requerem feixe de grande uniformidade. No futuro este efeito pode ser usado para garantir integridade nas comunicações por laser da terra - satélite ou na comunicação espacial livre [27, 58].

Inúmeras aplicações são conhecidas e novas continuam surgindo. Atualmente o desenvolvimento de materiais eletro-ópticos ou materiais ópticos com polarização não linear tem grande interesse na confecção de dispositivos ópticos com aplicação em telecomunicações, computação e na indústria aeroespacial, sendo que esta última tem financiado parte substancial da pesquisa orientada no desenvolvimento de materiais e na produção de dispositivos [2, 10, 17, 30, 42, 48].

Os processos paramétricos associados a $X^{(4)}$, $X^{(5)}$, ..., $X^{(n)}$ são difíceis de serem observados em sólidos e líquidos porque normalmente requerem intensidades de campo muito altas e usualmente próximas do limite da rigidez dielétrica dos materiais. Alguns efeitos de misturas de ondas medidas por $X^{(5)}$, $X^{(7)}$, $X^{(9)}$ e $X^{(11)}$ foram observados recentemente em vidros dopados com semicondutores. Em gases já foram observados efeitos de geração paramétrica até $X^{(33)}$ [2, 74]. Evidentemente cada material tem certos limites característicos e as intensidades de luz incidente não podem exceder certos limiares para que não ocorra a formação de plasma devido a processos de avalanche de elétrons ou de ionização multifotônica.

2.2 MATERIAIS ÓPTICOS NÃO LINEARES

Os materiais eletro-ópticos ou materiais ópticos com polarização não linear de segunda ordem são investigados desde o século XIX mas só tiveram aplicação tecnológica relevante com o advento das comunicações ópticas [2, 10, 17]. Segundo CHEMLA e ZYSS [17], nenhuma investigação sistemática de novos materiais orgânicos voltados à óptica não linear foi suficientemente implementada antes de 1970. As pesquisas iniciais procuravam entender os processos ópticos não lineares usando materiais que foram desenvolvidos para outras aplicações. Por exemplo, teoricamente era conhecido que para haver geração de segundo harmônico é necessário que o cristal seja acentrosimétrico, requisito este também para que o material apresente propriedades piezoelétricas. Assim os compostos como dihidrogênio fosfato de amônia (ADP) e o dihidrogênio fosfato de potássio (KDP) que foram desenvolvidos para este propósito, mais tarde passaram a ser utilizados como eficientes geradores de segundo harmônico. A forma deuterada do KDP, que é designada por KD^*P , é um dos cristais mais comumente usados em sistemas de laser comercialmente disponíveis para produzir luz no visível a partir do infravermelho através do fenômeno de frequência dobrada [48, 58].

Em 1964 alguns progressos foram alcançados na estimativa teórica do coeficiente de geração de segundo harmônico (SHG), quando Miller propôs uma relação simples entre o coeficiente não linear e a susceptibilidade óptica linear utilizando o termo Δ_{ijk} chamado "delta de Miller" conforme a equação [60]:

$$d_{ijk}^{2\omega} = E_o X_i^{(2\omega)} X_{jj}^{(\omega)} X_{kk}^{(\omega)} \Delta_{ijk}^{(2\omega)} \quad (2.7)$$

A importância da equação é que pode-se fazer uma estimativa em ordem de magnitude de $d_{ijk}^{2\omega}$ simplesmente através de dados do índice de refração. Através da figura 2.1 verifica-se que os materiais inorgânicos apresentam o delta de Miller aproximadamente constante, e bem inferiores aqueles apresentados pela maioria dos cristais orgânicos.

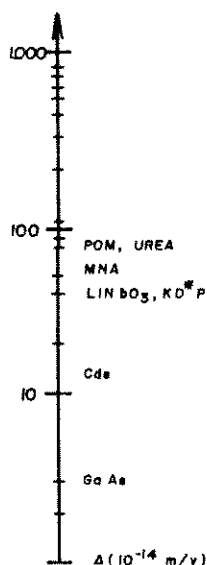


Figura 2.1 Delta de Miller para materiais eletro-ópticos [60].

Outro importante avanço tecnológico ocorreu em 1968, com o desenvolvimento da técnica de KURT [49]. Esta técnica proporcionou pela primeira vez um exame experimental rápido de um grande número de materiais na forma de pó. Permitiu ainda obter informações de SHG sem a necessidade de consumir longos períodos de tempo com o crescimento de cristais.

Uma importante descoberta ocorreu em meados dos anos 70 quando dois grupos (Laboratórios Bell e CNET) desenvolveram independentemente uma técnica para determinação experimental de resposta não linear de moléculas individuais em solução [17, 48]. Inicialmente foram estudadas duas grandes classes de materiais com propriedades ópticas não lineares: os cristais inorgânicos e os orgânicos. Os principais cristais inorgânicos estudados foram o niobato de lítio, o tantalato de lítio, o titanato de bário e o KDP. Alguns dos primeiros cristais orgânicos utilizados para produzir efeitos ópticos não lineares foram a uréia, para-nitroanilina (pNA), 2-metil-4-nitroanilina (MNA) e o 4-dimetilamino-4-metil-estilbasole [17, 67].

Atualmente a pesquisa de novos materiais encontra-se voltada para os materiais orgânicos, que apresentam uma grande polarização não linear. Porém, para que um material possa ser aplicado num circuito óptico integrado ele deve satisfazer alguns requisitos como alta transparência, fácil processamento, definição precisa no guia de onda, alta estabilidade física, química, mecânica, elétrica e térmica, compatibilidade com outros materiais usados na microeletrônica e na tecnologia de fibra, alto coeficiente eletro-óptico, baixa perda óptica sob ação de laser de alta potência e custo relativamente baixo.

Atualmente nenhum material satisfaz plenamente todas essas necessidades, porém os polímeros podem ser, talvez, os primeiros a exibirem a maioria desses requisitos.

2.2.1 Materiais Inorgânicos

Histórica e tradicionalmente os materiais com propriedades ópticas não lineares mais conhecidos e estudados são os cristais inorgânicos. Segundo MEREDITH [58], o niobato de lítio foi o primeiro material a apresentar um grande coeficiente eletro-óptico (r) e a ser eficazmente comercializado. A estabilidade química dos óxidos confere ao niobato de lítio (LiNbO_3) uma posição única junto aos cristais inorgânicos. A umidade e outros agentes químicos são extremamente deletérios para os cristais tornando difícil a sua processabilidade durante a construção de componentes [13, 62]. Os dispositivos eletro-ópticos (modulares) com LiNbO_3 foram estudados e desenvolvidos nas décadas de 70 e 80 e constituem atualmente uma tecnologia relativamente madura [10, 61].

De forma resumida as propriedades dos cristais inorgânicos apresentam algumas variantes que estão listadas a seguir:

- a constante dielétrica (e portanto o índice de refração) dos materiais inorgânicos é consideravelmente mais alta a baixa frequência do que a muito alta (óptica) frequência; mesmo nestas condições é superior à da fibra óptica.
- observa-se que o valor de $X_{EO}^{(2)}$ para o efeito eletro-óptico (Pockels) medido à baixa frequência é maior que o valor de $X_{FD}^{(2)}$ para frequência dobrada (medido a frequência óptica em torno de 5×10^{14} Hz) como pode ser verificado na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Valores de $X_{EO}^{(2)}$ e $X_{FD}^{(2)}$ para cristais inorgânicos e orgânicos para os tensores I, J, K em 10^{-12} m/V [61].

COMPOSTO	I, J, K	$X_{EO}^{(2)}$	$X_{FD}^{(2)}$
quartzo (a)	1, 1, 1	1,37	0,80
KD (a)	3, 2, 1	21,60	0,94
óxido zinco (a)	3, 3, 3	26,30	14,00
LiNbO_3	3, 3, 3	410,00	82,00
MNA (b)	3, 3, 3	540,00	500,00

(a) Handbook of Lasers; (b) Garito, 1983

Segundo MOHLMANN [61, 62], os cristais inorgânicos, quando submetidos a um campo elétrico, exibem deslocamento vibracional dos íons positivos e negativos. Esses íons apresentam massa relativamente grande e devido à presença de íons vizinhos, os deslocamentos estão limitados a uma região particular do cristal. Assim, a deformação do "lattice" iônico é

relativamente baixa e restrita a uma pequena distância. Conseqüentemente, quando são aplicados campos de alta frequência (maior que 1 GHz), os íons não conseguem acompanhar a mudança rápida de amplitude do campo, neste caso a contribuição da polarização (não linear) dos íons tenderá a zero, ficando dessa forma dominante a parte relativa ao deslocamento eletrônico que é muito pequena.

O MNA é um cristal orgânico para o qual acredita-se que a polarização a qualquer frequência (alta ou baixa) seja dominada pelo deslocamento eletrônico lateral, como sustentado pela igualdade das magnitudes de $X^{(2)}$ para os dois efeitos.

2.2.2 Materiais Orgânicos

Em 1931, iniciaram os estudos sobre o deslocamento de elétrons e daí surgiram os estudos do alto momento dipolo e da refatividade molar em alguns compostos conjugados. Durante os 20 anos seguintes estes estudos foram ampliados produzindo-se moléculas fortemente polarizáveis com grupos doadores-receptores fortes tais como os estilbenos que na década de 70 verificou-se apresentarem alta hiperpolaridade [17]. Segundo CHEMLA [17], nas publicações de SUTTON foram abordadas as relações entre os substituintes, as conjugações- π , a redistribuição da densidade de elétrons substituintes, os efeitos estéricos posicionais e a polarizabilidade molecular. A partir daí, a origem da polarizabilidade estrutural passou a ser sistematicamente estudada. Este fato foi muito importante pois as propriedades responsáveis pela polarizabilidade são fundamentalmente as mesmas para a hiperpolarizabilidade molecular.

Anteriormente aos anos 70 experimentos isolados evidenciaram a geração de segundo harmônico em vários cristais orgânicos. Os mais importantes foram: benzopireno, hexametilenotetraamina, ácido hiperpúrico e benzil. Todos esses cristais exceto o benzil podem crescer facilmente e atualmente estão ultrapassados com relação à eficiência da não linearidade [17, 85].

O domínio dos materiais orgânicos na óptica não linear surgiu quando DAVYDOV e outros [67] estabeleceram uma ligação entre a atividade não linear e a transferência de carga em conjugados moleculares. O primeiro cristal orgânico a ser totalmente estudado em 1972 foi o nitrouracil cristalino com eficiência comparável à do niobato de lítio [17, 67].

Na década de 70 surgiram importantes trabalhos no desenvolvimento de materiais ópticos não lineares dentro da engenharia molecular. Estes estudos estão fundamentados no conhecimento das relações estrutura-propriedade. Assim, o comportamento de vários sistemas moleculares foi testado, sendo estudado propriedades como geometria, polarizabilidade, conjugação e caráter de transferência de carga. ZYSS e outros [85] preveram propriedades baseando-se na química quântica para os aromáticos substituídos.

Atualmente os estudos tem-se concentrado em certas classes de moléculas orgânicas tais como moléculas aromáticas dissubstituídas que devido às características estruturais tem despertado bastante interesse no desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas não lineares (PONL), alguns exemplos dessas moléculas são:

- meta-dinitrobenzeno (MDNB),
- metabromonitrobenzeno (m-BNB),

e derivados da nitroanilina,

- meta-nitroanilina (m-NA),
- para-nitroanilina (p-NA),
- metil(2,4-dinitrofenil)-amino-2-propanoato (MAP),
- (4-nitrofenil)-L-prolinol (NPP),
- nitro-4-fenil-N-(metil-cianometil)-amina (NDAN));

Outras classes de moléculas bastantes estudadas são a família das piridinas como metil-3-nitro-4-piridina-1-óxido (POM), a família dos estilbenos como 4-dimetilamino-4-nitroestilbeno (DANS), a família dos nitroestirenos como o para-dimetilamino-beta-nitroestireno (MANS), a família dos sais orgânicos, dos orgânicos metálicos como [1-fenocenil-2-(4-nitrofenil) etileno], dentre outras [17, 46, 48, 63, 64, 84].

Existem algumas diferenças básicas entre as propriedades dos materiais inorgânicos e dos orgânicos. O fato mais importante é que nos orgânicos cada molécula individual, quimicamente estável, pode ser polarizada e este efeito é chamado momento dipolo induzido. Geralmente nos materiais inorgânicos este efeito não pode ocorrer em moléculas individuais e quimicamente estáveis, sem destruí-las. Assim, o fenômeno da polarização não pode ser estudado em escala microscópica para espécies inorgânicas [61, 62].

As moléculas orgânicas apresentam uma distribuição de carga complexa, podendo surgir assim um momento dipolo p quando não há centrosimetria. Se um campo elétrico (E) é aplicado à molécula, as cargas elétricas são redistribuídas e o momento de dipolo é modificado, podendo ser expandido numa série de potência:

$$p = \mu + \alpha_L E + \beta_h E^2 + \lambda_h E^3 + \dots \quad (2.8)$$

onde α_L é a polarizabilidade linear, β_h , λ_h , ... são as hiperpolaridades.

De maneira semelhante ao caso macroscópico, somente nas moléculas não centrosimétricas os coeficientes não lineares de ordem par são diferentes de zero. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira: para moléculas ou sistemas centrosimétricos, quando o sentido do campo aplicado é invertido, a polarização induzida mantém o mesmo valor numérico com o sinal oposto.

Como pode ser verificado na expressão da polarização, as potências com expoentes ímpares quando substituídas por $-E$ resultam em valores negativos e os pares em valores positivos. Assim, para satisfazer a condição de centrosimetria é necessário que $\beta_h = 0$ e $X^{(2)} = 0$. Nas moléculas acentrosimétricas, o sinal bem como a magnitude da polarização induzida mudam com a inversão do sentido do campo elétrico e assim todos os coeficientes são diferentes de zero [17, 48, 61, 62, 67]. As moléculas acentrosimétricas ($\beta_h \neq 0$), podem apresentar centrosimetria ordenada na amostra macroscópica e portanto o efeito óptico não linear (segunda ordem) não é verificado.

A hiperpolaridade β_h pode ser determinada através de um modelo simplificado da mecânica quântica [62, 64]:

$$\beta_h = \frac{\Delta\mu_{eg}}{H_{eg}} M_{eq}^2 \quad (2.9)$$

onde $\Delta\mu_{eg}$ é a diferença entre o momento dipolo no estado excitado e não excitado. As moléculas com grande caráter de transferência de carga (CT) apresentarão altos $\Delta\mu_{eg}$ e conseqüentemente altos β_h ; M_{eq} é o momento de transição no estado excitado, o que corresponde ao alto coeficiente molar de excitação; H_{eg} é a diferença entre a energia de excitação e a energia aplicada, quando esta diferença tende a zero. Assim, no estado de excitação ressonante, o valor de β_h tenderá a infinito [62, 64]. O valor absoluto de β_h é difícil de ser calculado. Também não é fácil determinar β_h através da geração de segundo harmônico pois a obtenção deste valor depende muito das circunstâncias em que o experimento é realizado. Recentemente medidas experimentais sob condições bem definidas e controladas, envolvendo uma série de moléculas orgânicas tem sido realizadas e os resultados experimentais estão gerando um banco de dados confiável para comparar e selecionar moléculas, bem como para propiciar o desenvolvimento de materiais orgânicos opticamente não lineares [5, 17, 64].

A relação entre os valores macroscópicos de segunda ordem $X^{(2)}$ e a correspondente hiperpolarizabilidade molecular (β) pode ser escrita da forma simplificada:

$$X^{(2)} = N\beta_h f(\cos 3\theta) / V \quad (2.10)$$

onde N é o número de moléculas ONL, f é o fator local de campo, θ é o ângulo de ordenação polar e V é o volume.

Após a obtenção de moléculas com altos valores de β_h , deve-se estabelecer métodos para ordena-las de forma a obter um sistema com alta não linearidade de segunda ordem. Para tal, existem vários métodos:

- crescimento não centrosimétrico do cristal;
- deposição de camadas ordenadas pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB);
- polarização de moléculas ONL no interior de matrizes através de campo elétrico.

As principais vantagens dos materiais orgânicos opticamente não lineares são:

- a atividade não linear é grande em vários sistemas que apresentam elétrons- π deslocados
- a relação estrutura molecular - propriedades é particularmente conhecida, podendo ser predita através da mecânica quântica a ser testada experimentalmente
- pode-se obter um grande numero de moléculas opticamente ativas devido à maturidade da ciência química
- o processamento dos materiais orgânicos é muito diverso e flexível
- apresentam propriedades secundárias mais vantajosas, mais diversificadas e mais facilmente manipuláveis.

O uso de materiais orgânicos em processos ópticos não lineares ganhou grande atenção, particularmente nos últimos cinco anos. Os filmes poliméricos tornaram-se candidatos potenciais para a susceptibilidade não linear de segunda e terceira ordem e para a construção de dispositivos eletro-ópticos devido ao alto coeficiente óptico não linear, a facilidade de fabricação, a alta qualidade óptica, a baixa constante dielétrica e outras vantagens que serão discutidas com maiores detalhes posteriormente.

2.2.2.1 Cristais orgânicos

Os cristais orgânicos começaram a ser desenvolvidos com razoável eficácia a partir dos anos 70 e até nos dias atuais trabalhos fundamentais são desenvolvidos, visando obter cristais com alto coeficiente eletro-óptico. Nos últimos anos a busca de componentes ópticos para a computação e a comunicação óptica estimulou a pesquisa de novos cristais orgânicos com eficiência óptica não linear. Os desafios tecnológicos tais como, purificação, crescimento e processamento dos materiais orgânicos cristalinos com boa qualidade óptica não linear limitam a aplicação desses materiais. Alguns materiais foram desenvolvidos e apresentaram bons resultados^[17]:

- POM (3-metil-4-nitropiridina-1-óxido, 1985);
- NPP (n)-(4-nitrofenil)-L-prolinol, 1984);
- PNP (nitro-4-piridina-L-prolinol, 1986);
- DANS (4-dimetilamino-4-nitroestilbeno e outros nitroestilbenos, 1985-1992);
- corantes nitroazobenzeno (1985-1992);
- ciamina estilpiridina - SPCD (1987).

Além da não linearidade óptica, outros critérios tecnológicos devem ser considerados na seleção do cristal tais como a condutividade térmica, a estabilidade química, as condições de crescimento e a estabilidade temporal.

Os cristais, em geral, tem a desvantagem de não serem facilmente processáveis com respeito à construção de guias de onda. Também o crescimento e o formato dos cristais com qualidade óptica suficiente para a comercialização são difíceis. A confecção de grandes áreas ou estruturas de guia de onda tridimensionais é difícil [48, 83, 84, 85].

Por outro lado, a tecnologia desenvolvida para o crescimento de um cristal orgânico ou inorgânico específico provavelmente não poderá ser utilizada para o crescimento de outro. Na prática a cinética do crescimento de cristais é um constante desafio.

Segundo BLOOR [5], o uso de substituintes metálicos em compostos orgânicos tem recebido menor atenção que os grupos doadores e receptores orgânicos. Apesar dos metais serem agentes altamente "redox" os primeiros ensaios para produzir organometálicos com propriedades ONL foram desanimadores. Os primeiros estudos envolveram compostos do tipo ferrocenil, e que apresentaram resultados próximos aos das nitroanilinas. Compostos contendo grupos de ferrocenil, ponte de estilbazonium e grupo metálico quirol, que são orientados no cristal até bem próximo do ângulo ótimo para maximizar o SHG, foram sintetizados, porém em geral, tais compostos não são transparentes.

A tabela 2.4 apresenta algumas características físicas dos materiais cristalinos eletro-ópticos.

Tabela 2.4. Características físicas dos cristais orgânicos e inorgânicos

CRISTAIS	INORGÂNICOS	ORGÂNICOS
crescimento	difícil	fácil
estabilidade química	ótima	ruim
estabilidade temporal da polarização	ótima	boa

2.2.2.2 Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Os filmes LB são confeccionados a partir de materiais cujas moléculas tem uma parte hidrofílica e a outra hidrofóbica. Um exemplo bastante conhecido é o ácido docosanóico que possui o grupo hidrofílico carboxila numa ponta da molécula e uma cadeia alifática de 21 carbonos na outra, que é a parte hidrofóbica.

A figura 2.2 mostra simplificada a seqüência da formação das camadas do filme LB conforme descrito a seguir:

- Difusão: uma quantidade conhecida de moléculas anfílicas dissolvidas em solvente, porém imissível em água é gotejado sobre a superfície da água.

- Compressão: uma barra comprime o filme lateralmente. As moléculas não podem dissolver na água devido à longa cadeia alifática e não podem libertar-se da superfície da água devido ao grupo hidrofílico.
- Transferência do filme: o suporte previamente imerso é lentamente levantado e uma camada de molécula é depositada sobre o mesmo. A repetição de tal procedimento implicará na deposição de outras camadas.

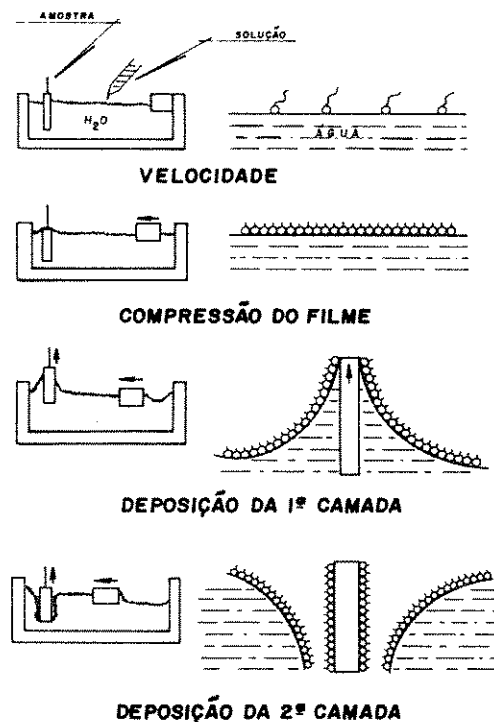


Figura 2.2 Sequência simplificada da formação das camadas do filme polimérico por Langmuir-Blodgett (LB).

Segundo MOHLMANN [64], esta técnica apresenta bons resultados enquanto poucas monocamadas são depositadas, sendo difícil a deposição de centenas de camadas para se obter filmes com espessura suficiente para a confecção de guia de onda sem comprometer a qualidade e a ordenação necessária do filme. Além disso, esse processo de confecção requer muito tempo e os filmes geralmente apresentam problemas de espalhamento e rearranjo molecular.

Atualmente, filmes LB confeccionados com moléculas polares do tipo Z, [Z-β-1-alkil-4-quinolinium)-α-liano-4-stirildicianometanida] tem apresentado alto SHG e boa qualidade óptica após aplicação de centenas de camadas. Recentes medidas de perda óptica com este tipo de filme mostraram resultados promissores que eventualmente podem levar à utilização destes filmes em dispositivos ópticos integrados [36, 67].

2.2.2.3 Filmes poliméricos

O trabalho pioneiro utilizando materiais poliméricos eletro-ópticos não lineares foi desenvolvido na Universidade da Pensilvânia na década de 70 [53]. Em 1983 iniciou-se o primeiro programa de pesquisa com materiais orgânicos não lineares pela Força Aérea dos Estados Unidos. Desde então surgiram grupos de pesquisa de alto nível trabalhando em programas acadêmicos e industriais nos Estados Unidos, Europa e Japão com ênfase em polímeros orgânicos [17, 53, 54].

A tabela 2.5 mostra que os polímeros orgânicos apresentam vantagens potenciais sobre os cristais inorgânicos como o LiNbO_3 e GaAs, adicionando maiores facilidades na tecnologia de processamento e fabricação. A maior vantagem e o maior motivo do grande interesse nesses materiais é devido à diferença intrínseca no mecanismo de resposta eletro-óptica. Diferente dos cristais inorgânicos, onde a resposta eletro-óptica é dominada pela contribuição de fonons, o efeito eletro-óptico nos polímeros polarizados é, a princípio, puramente de origem eletrônica, isto é, surge na estrutura eletrônica das moléculas individuais proporcionando coeficientes eletro-ópticos extremamente altos com pequena dispersão da frequência óptica (geração de segundo harmônico) e baixa constante dielétrica [51, 52, 53, 55].

Tabela 2.5: Comparação entre o LiNbO_3 e os polímeros na tecnologia óptica integrada.

PROPRIEDADES	Ti:LiNbO ₃	POLÍMEROS ORGÂNICOS
coef. eletro-óptico (pm/V)	32	10 - 50 *
constante dielétrica	28	4
perda (dB/cm, = 1,3mm)	0,1	0,2 - 0,5
crescimento cristais, °C	1000	não existe
proces. guia onda, °C	1000	150 - 200
tempo proces. guia onda	10 h	10 min
fabricação/processamento	difícil	simples
empacotamento	grande	desconhecido
maturidade	> 30 a	< 10 a

* depende do campo de polarização e do comprimento de onda

Existem diversas possibilidades de obter sistemas opticamente não lineares utilizando polímeros como matriz [12, 33]:

- Sistema hóspede-hospedeiro: as moléculas ONL são distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica e podem girar mais livremente à temperatura de transição vítrea.
- Polímeros ou co-polímeros do tipo cadeia lateral: a molécula ativa é grafitizada na cadeia principal do polímero.
- Polímero cadeia principal: no caso a molécula ativa é inserida na cadeia principal do polímero.

- Polímero ligação cruzada: a molécula ativa reage com a matriz polimérica através da termo ou da fotocura produzindo uma rede tridimensional estável.

Em todos os casos, os polímeros dopados são aquecidos até próximo da temperatura de transição vítrea e as moléculas ativas são orientadas pela aplicação de um campo elétrico externo através de eletrodos (polarização) ou por descarga corona (polarização por corona) [12].

A forma mais simples de obter-se polímeros opticamente ativos, consiste na mistura de materiais com moléculas não lineares chamadas de hóspede, na matriz polimérica (hospedeiro). A vantagem desse método é a combinação da simplicidade de processamento com a facilidade de obter mais rapidamente material para experimentação. Suas maiores desvantagens são a baixa solubilidade das substâncias hóspedes no polímero hospedeiro e a relaxação na orientação dos hóspedes pela difusão nos espaços vazios da rede polimérica. A baixa solubilidade das moléculas ativas implica numa baixa concentração das mesmas na matriz polimérica. Se altas concentrações de hóspede são aplicadas, as moléculas não lineares tendem a segregar-se antes ou após a polarização formando pequenos cristais centrosimétricos, sendo que estas partículas não contribuem para o efeito não linear e ainda promovem o espalhamento indesejável da luz. Apesar dessas desvantagens a maior parte deste trabalho consiste no estudo de filmes poliméricos com este tipo de dopagem visando uma pré-seleção de matrizes e cromógenos e principalmente para desenvolver e padronizar métodos de confecção e de caracterização dos filmes poliméricos bem como estudar equipamentos projetados e montados para este propósito.

Em 1988, HILL e outros [37] usaram polímeros ferroelétricos que estabelecem um dipolo interno para manter o alinhamento polar das moléculas hóspedes. Esses autores obtiveram guias de ondas com perda óptica de 5 dB/cm devido principalmente ao espalhamento provocado pelo polímero ferroelétrico.

Recentemente, filmes do tipo hóspede-hospedeiro usando poliimida têm demonstrado resposta eletro-óptica mesmo a altas temperaturas. A polarização com campo elétrico é realizada durante o processo de cura, que ocorre em dois estágios: a imidização (170-230 °C) e a densificação (340-380 °C). A poliimida hospedeira com o ácido (3-hydroxy-4-[(1-hydroxy-2-naftalenil)azo]-7-nitro-1-naftaleno sulfônico hóspede, curada a 250 °C, apresenta estabilidade eletro-óptica a 150 °C por muitas horas (mais que 300 h), porém após uma hora de envelhecimento térmico a 300 °C não se verifica nenhum efeito eletro-óptico, isto porque ocorreu apenas a fase de imidização durante o processo de polarização e cura. Se for feita a etapa de densificação, por exemplo, a cura a 360 °C por 20 minutos, com resfriamento a 300 °C e mantendo esta temperatura por 15 minutos, o efeito eletro-óptico permanecerá estável por algumas horas a 300 °C ou invariante por vários dias a 200 °C [26, 80]. A maior dificuldade na aplicação deste polímero é encontrar moléculas orgânicas que permaneçam opticamente ativas após a cura a altas temperaturas.

Para aumentar a concentração das moléculas não lineares, reduzir a difusão das mesmas e aumentar o valor do coeficiente eletro-óptico e a estabilidade de orientação, tem-se promovido a ligação dessas moléculas como grupos laterais da cadeia do polímero. Esta ligação é realizada com ou sem o espaçador conforme mostrado na figura 2.3. A ligação flexível pode ser realizada por um grupo alquil ou por alquiloxi que é chamado de grupo espaçador flexível. A função deste grupo é reduzir os efeitos dos movimentos da cadeia lateral com os da cadeia principal do polímero, aliviando dessa forma impedimentos estéricos na orientação das moléculas ativas. DE MARTINO e outros [23, 24] verificaram que aumentando-se o comprimento da cadeia do espaçador melhora-se a ordenação do polímero mas diminui a temperatura da transição vítrea (T_g) e conseqüentemente a estabilidade temporal das moléculas orientadas.

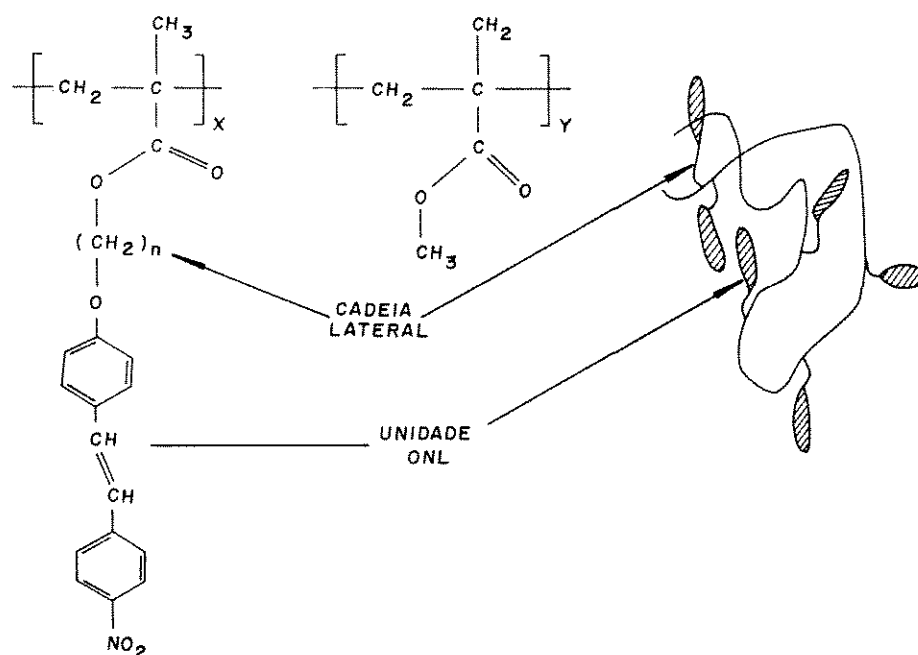


Figura 2.3 Molécula com propriedade óptica não linear (PONL) quimicamente ligada à matriz polimérica através de um espaçador.

Segundo MOHLMANN [61] polímeros com cadeia lateral apresentam várias vantagens: alto coeficiente eletro-óptico induzido, alta resposta para campos elétricos aplicado no chaveamento/modulação, formação de filmes na forma de multicamadas, processamento fácil de guias de onda a baixa temperatura, compatibilidade com outros materiais, baixa constante dielétrica, flexibilidade nas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas para uma aplicação específica. Este tipo de polímero, baseado no termoplástico acrilato, apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) entre 100 e 150 °C. O baixo T_g promove uma alta taxa de difusão da cadeia polimérica e uma variação mínima de 10% nas propriedades ópticas durante 5 anos de operação à temperatura ambiente. Nas operações próximas da temperatura vítrea, ocorre naturalmente o processo dinâmico de envelhecimento físico com a redução de tensões internas e do volume livre,

reduzindo o tempo de meia vida do efeito eletro-óptico a dias a medida que aproxima-se de T_g do polímero [54, 55, 63].

A pequena estabilidade térmica dos polímeros não lineares do tipo cadeia lateral é um grande empecilho na sua aplicação comercial. Uma das formas de contornar o problema é aumentar o T_g das matrizes, porém nenhum trabalho foi publicado com resultados satisfatórios. Outro problema que é estudado com este tipo de material é a influência da alta concentração das moléculas ópticas não lineares nas propriedades desses co-polímeros [6, 32, 63, 79]. Apesar dessas desvantagens, esses materiais tem apresentado valores ópticos não lineares favoráveis como os da NTT que possui o coeficiente eletro-óptico (r) de 40 pm/V a 0,633 μm estável a 40 °C. Quando aquecido a 60 °C, a orientação molecular reduz-se de 18% e a 80 °C de 20% mantendo-se então estável após 4 meses a esta temperatura [51]. Pesquisas desenvolvidas pela Akzo produziram valores de r de 20-28 m/V a 1,3 μm com tempo de meia vida de 19 anos a 80 °C e de 18 dias a 100 °C [55, 61, 62, 64]. A Hoechst produziu materiais com r igual a 40 pm/V a 1,3 μm com a queda de 80% do coeficiente eletro-óptico após 5 anos em temperatura de 60 °C [23].

Existem poucas informações sobre os polímeros lineares com moléculas ONL incorporadas na cadeia principal. O estudo destes materiais é importante para entender o mecanismo de redução da não linearidade induzida na polarização, visto que nos polímeros do tipo cadeia lateral a redução do efeito ONL é geralmente atribuído à rotação dos segmentos laterais independentemente da cadeia principal a temperatura bem abaixo de T_g . TERAOKA e outros [75] estudando polímeros epoxi baseados em bisfenol-A com um tipo de nitroanilina ligado covalentemente à cadeia principal do polímero mediu o valor de d_{33} igual a 30 pm/V, que é um pouco menor que os do polímero de cadeia lateral com este tipo de molécula ligada. Porém, a estabilidade temporal acompanhada pela medida de birrefringência, mostrou-se um pouco maior. Verificou-se também que a maior queda do efeito eletro-óptico ocorre nas primeiras horas após a polarização à temperatura ambiente, que é de aproximadamente 50 °C abaixo da temperatura de transição vítrea nominal desses materiais.

Segundo KOHLER e outros [47] nos polímeros onde as moléculas ONL fazem parte da cadeia principal, ocorre maior estabilidade de orientação que no polímero de cadeia lateral, porém o maior inconveniente desse tipo de material é o menor grau de orientação dessas moléculas já que a sua movimentação está diretamente ligada à orientação global da cadeia polimérica ou, no mínimo a reorientação de um segmento significativo da cadeia do polímero, o que por outro lado contribui para a maior estabilidade da orientação induzida associada ao coeficiente não linear de segunda ordem.

VOIGT-MARTIN e outros [78] investigaram uma forma estrutural mista de polímero que consiste do policarbomato cristal líquido, composto da combinação de cadeia principal/grupo lateral com azobenzeno como mesogeno na cadeia principal e aminoazobenzeno na cadeia lateral.

Este tipo de estrutura apresenta um alto espalhamento de luz e suas propriedades ópticas não lineares ainda não foram determinadas.

Um novo método de preparar polímeros mais estáveis foi introduzido por EICH e outros [28] que fixaram as moléculas ONL na rede polimérica através de duas ligações químicas e promoveram a reticulação (ligação cruzada) do polímero sob campo elétrico. Com esta técnica obtiveram polímero ONL estável a 80°C porém com baixo coeficiente de SHG ($d_{33} = 14$ pm/V) visto que a fração em peso das moléculas ONL era de apenas 21%. Visando aumentar esta concentração, JUNGBAUER e outros [41] promoveram a fixação de cada grupo ONL ativo a rede polimérica reticulada através de apenas uma ligação química. Este composto foi preparado a partir do monômero bifuncional NTN (Digiladil)-4-nitroanilina e do monômero trifuncional N-(2-amino-fenil)-4-nitroanilina. Os resultados evidenciaram um pequeno decaimento no sinal de SHG nos primeiros 15 minutos a 80 °C porém, após 14 dias, o sinal da birrefringência ainda mantinha-se estável e o valor de d_{33} em aproximadamente em 42 pm/V.

CHEN e outros [18] sintetizaram um novo polímero contendo corantes dispersos, como moléculas ONL, em conjugações com grupos fotocuráveis produzindo polímeros com ligação cruzada. O sinal de $X^{(2)}$ reduz-se a 10% de seu valor máximo após 50 dias de polarização e os valores obtidos para d_{33} foram de aproximadamente 20 pm/V a 532 nm. Segundo estes autores, os polímeros ONL com ligação cruzada são os mais promissores para aplicação em dispositivos eletro-ópticos, sendo o maior problema desse sistema o fato do efeito ONL do cromóforo incorporado não ser alto bastante para aplicação prática, podendo ser bastante melhorado.

2.3 BIRREFRINGÊNCIA

A velocidade de propagação de uma onda eletromagnética através de um meio anisotrópico depende tanto da direção de polarização como da direção de propagação pois a polarizabilidade das moléculas não é a mesma em todas as direções. Como nos gases e líquidos, as moléculas estão orientadas ao acaso essa dependência direcional da polarizabilidade não dá origem a nenhum efeito especial e portanto o meio comporta-se macroscopicamente como uma substância isotrópica. Mas, quando as moléculas estão mais ou menos orientadas e sua orientação é fixa, isto é, não estão livres para girarem em torno de sua posição de equilíbrio, estes materiais comportam-se opticamente como um meio anisotrópico.

Quando uma onda eletromagnética penetra em uma substância anisotrópica, separa-se em duas ondas com direções de polarização perpendiculares entre si e que se propagam com velocidades de fase diferentes. Quando dois raios refratados são produzidos a partir de um único raio incidente, tem-se o que se chamado de dupla refração. As substâncias que apresentam tal característica são chamadas de birrefringentes. Para melhor compreensão desse fenômeno considera-se a birrefringência de um cristal de calcita. Conforme mostra a figura 2.4, quando um

feixe de luz monocromático penetra neste material divide-se em dois feixes separados com polarizações ortogonais. Os feixes geralmente propagar-se-ão em direções diferentes e apresentarão velocidades de propagação também diferentes. O feixe emergente da região sobreposta permanecerá não polarizado. Os raios dentro desta região são chamados como extraordinários pois violam a lei de Snell e a da reflexão. Esses raios, não necessariamente estão confinados no plano de incidência. Além disso a velocidade desses raios muda com a direção. Conseqüentemente o índice de refração para o raio extraordinário é uma função contínua da direção. O índice de refração do raio ordinário (o outro raio) é constante e independente da direção seguindo a lei de Snell.

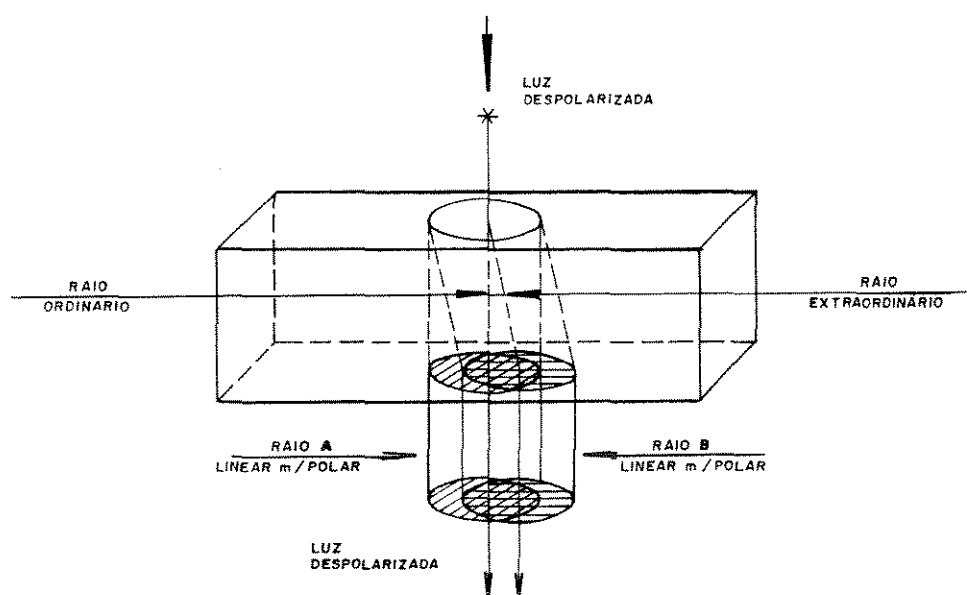


Figura 2.4 Feixe de luz despolarizado penetrando através de um cristal de calcita birrefringente.

2.3.1 Princípio da Medida da Birrefringência

O método polarimétrico empregando um polarizador e um analisador satisfaz uma ampla faixa na medida da birrefringência. Este método é simples e pode ser usado para medir a birrefringência devido ao retardo linear e à rotação circular no feixe de luz. Para aumentar a faixa de medida pode-se acrescentar na técnica um compensador Soleil. Entretanto este método apresenta baixa sensibilidade para medir retardos inferiores a 10 graus. Além disso a medida do método apresenta vários erros devido às imperfeições nos componentes ópticos. Esses inconvenientes aparecem porque esta técnica utiliza a medida estática da birrefringência.

No início dos anos 80 foi desenvolvido um método de medida da birrefringência utilizando uma modulação fotoelástica dinâmica. Esta técnica apresenta alta sensibilidade a níveis de baixos retardos (menor que 10 graus) e é particularmente utilizado na medida de birrefringência ultra

baixa em fibras ópticas [3, 4]. O modulador fotoelástico consiste de um elemento óptico de sílica fundida em que a birrefringência oscilante é causada por uma onda acústica ressonante produzida por um cristal de quartzo piezoelétrico. O elemento de sílica comporta-se como um prato que provoca um retardo que varia senoidalmente com o tempo. Uma luz linearmente polarizada de intensidade I_0 é lançada na amostra com inclinação azimutal θ_0 relativa ao eixo da amostra conforme mostra a figura 3.7. O modulador e o analisador giram de um ângulo fixo de 45 graus relativos e estão inclinados de um ângulo r_0 . O retardo δ_b do modulador é dado por:

$$\delta_b(t) = K_b \text{sen}(\omega t) \quad (2.11)$$

onde K_b é a amplitude da modulação que pode ser um valor arbitrário qualquer e $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência do modulador.

As análises harmônicas do $\text{sen}(\delta_b)$ e do $\text{cos}(\delta_b)$, que são os componentes de modulação de frequência w , W_1 , e da frequência $2w$, W_2 , são definidas por:

$$W_1 = I_0 J_1(k) (\text{sen}(R) \text{sen}(2\theta_0)) \quad (2.12)$$

$$W_2 = I_0 J_2(k) (\cos(2\theta_0) \text{sen}(2r_0) - \cos(R) \text{sen}(2\theta_0) \cos(2r_0)) \quad (2.13)$$

onde J_1 e J_2 são funções de Bessel de primeira e segunda ordem respectivamente. Os valores de W_1 e W_2 são medidos usando um detector operando a f e $2f$ respectivamente. Conseqüentemente a sensibilidade S_1 da componente de frequência W_1 devido à rotação do polarizador é dada por:

$$S_1 = \left(\frac{dW_1}{d\theta_0} \right) \alpha \text{sen}(R) \cos(2\theta_0) \quad (2.14)$$

A sensibilidade S_2 do sinal de segundo harmônico W_2 do polarizador é:

$$S_2 = \left(\frac{dW_2}{d\theta_0} \right) \alpha [-\text{sen}(2\theta_0) \text{sen}(2r_0) - \cos(R) \cos(2\theta_0) \cos(2r_0)] \quad (2.15)$$

A sensibilidade S_{m1} e S_{m2} do sinal fundamental e do segundo harmônico no modulador é respectivamente:

$$S_{m1} = \left(\frac{dW_1}{dr_0} \right) = 0 \quad (2.16)$$

$$S_{m2} = \left(\frac{dW_2}{dr_0} \right) \alpha [\cos(2\theta_0) \cos(2r_0) + \cos(R) \text{sen}(2\theta_0) \text{sen}(2r_0)] \quad (2.17)$$

O polarizador é girado até que o sinal fundamental W_1 seja zero. Visto que S_{m1} é zero, este procedimento pode ser realizado para qualquer posição do modulador. Como W_1 é próximo de zero, o polarizador torna-se alinhado com o eixo principal, isto é $\theta_0 \rightarrow 0$. Assim S_1 é proporcional ao $\text{sen}(R)$. Tendo determinado o eixo principal desta maneira, o modulador/analisador é girado

até que W_2 seja igual a zero, isto é, r_o tenderá a zero. Nestas condições W_1 permanecerá zero. O polarizador é girado de 45 graus enquanto o modulador/analizador permanece estático, isto é, $\theta_o = 45$. Assim, de acordo com as equações (2.12) e (2.13), $W_1 \propto \sin(R)$ e $W_2 \propto \cos(R)$, respectivamente. A relação W_1/W_2 é proporcional à $\text{tg}(R)$ independentemente da intensidade da fonte ou da eficiência de entrada na amostra. Outra vantagem do método é que as sensibilidades S_1 , S_2 , S_{m1} e S_{m2} tornam-se próximas de zero assim, um desalinhamento leve no polarizador e modulador tem efeito desprezível em R . Este método de medida de birrefringência é extremamente rápido, sensível, preciso e particularmente atrativo para medir pequenos valores de retardo. Devido às facilidades da medida da birrefringência, esta técnica é adotada para o acompanhamento do processo de desorientação molecular, isto é, para monitorar o processo de relaxação molecular bem como a seleção dos dopantes, já que o coeficiente eletro-óptico e a birrefringência devido à polarização induzida são originárias da ordenação dos dipolos moleculares.

A partir de 1991, devido às facilidades da medida de birrefringência, passou-se a utiliza-la mais intensamente para o acompanhamento da relaxação molecular no lugar do coeficiente eletro-óptico [34, 56, 75].

2.4 CORRENTE ESTIMULADA DE DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICA

Em 1810 foi feita a primeira referência sobre o campo elétrico produzido por um eletreto e a utilizar este termo para os corpos eletrizados. Trinta anos mais tarde, no Japão, foram produzidos corpos com propriedades elétricas semelhantes às propriedades magnéticas de ímãs permanentes.

O comportamento dos eletretos provocou estudos mais aprofundados, constatando que o mesmo é uma propriedade geral de sólidos dielétricos. Os primeiros materiais a serem estudados foram as ceras naturais (especialmente a cera de carnaúba do Brasil), cuja condutividade elétrica aumenta com a temperatura. Recentemente outros eletretos, em particular os polímeros tais como os poliuretanos, os polietilenos e os fluorcarbonos estão sendo desenvolvidos para aplicação comercial.

Um dieletro pode ser polarizado de várias maneiras isto porque contém dipolos e monopolos (nuvens carregadas positiva ou negativamente), enquanto os materiais magnéticos contém apenas dipolos. No dieletro a aplicação de um campo elétrico provoca o deslocamento de nuvens eletrônicas negativas relativamente ao núcleo positivo, gerando temporariamente um momento dipolo e conseqüentemente uma polarização. Em muitos dieletros, incluindo os polímeros, existem moléculas com momento elétrico que tende a alinhar esses dipolos elementares, originando a polarização do dipolo. Todos dieletros contém um pequeno número de

cargas livres carregadas, íons e elétrons que tendem a se separar e a se movimentar em direção ao eletrodo.

A figura 2.5 apresenta os vários tipos de polarização num dieletrico, mostrando que somente a polarização devido a dipolos e a polarização interfacial proporcionam efeito global no material, no sentido de que a polarização de uma parte do eletreto é a mesma no eletreto como um todo.

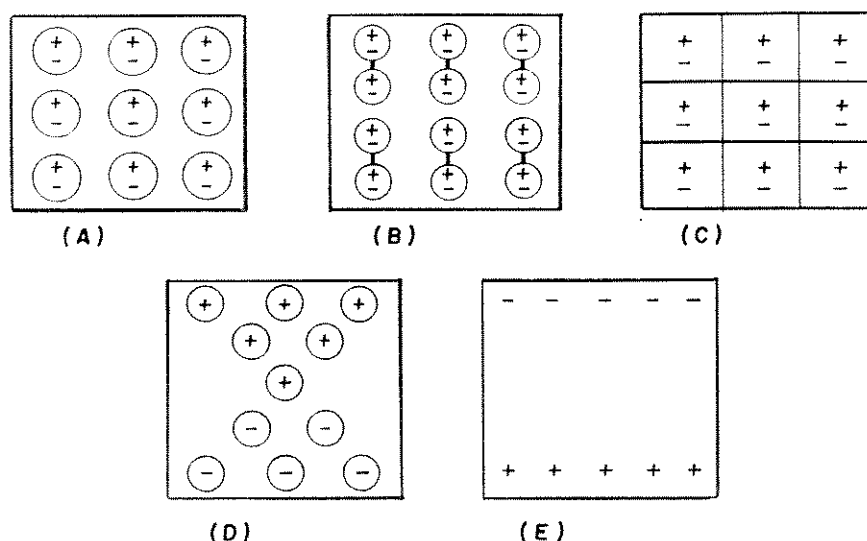


Figura 2.5 Tipos de polarização em eletretos: a) polarização atômica, b) polarização por dipolos, c) polarização interfacial, d) polarização de cargas espaciais e e) polarização externa.

A estrutura de alguns dieletros não é homogênea; existe um domínio microscópico em micro regiões separadas por interfaces altamente resistivas onde as cargas podem mover-se relativamente livres dentro dessas regiões. Nesses dieletros podem ocorrer também a polarização interfacial. A polarização externa pode ser originada da deposição ou injeção de cargas iguais e de sinais opostos na superfície do dieletrico devido à carga acumulada nos eletrodos. A intensidade e a taxa de decaimento da polarização dependem das condições experimentais e em particular da temperatura. A orientação dos dipolos é bastante dependente da temperatura, pois a altas temperaturas, as forças de oposição à rotação dos dipolos são muito reduzidas. Assim uma alta polarização pode ser alcançada num pequeno tempo de aplicação do campo elétrico. Em seguida, a temperatura é reduzida com o campo ainda aplicado e os dipolos orientados são "congelados" e o campo removido.

Segundo GROSS [35], um dielétrico torna-se um eletreto quando a polarização induzida ainda permanece no material algum tempo depois do campo elétrico ser removido.

No método da corrente estimulada de despolarização térmica (CDT), a amostra eletricamente polarizada à temperatura T_p é despolarizada durante o aquecimento, gerando uma fraca corrente que pode ser medida através de um amperímetro ultra sensível. Os gráficos com os picos da corrente de despolarização em função da temperatura são chamados de "curvas da CDT".

O método da corrente estimulada de polarização térmica (CPT) consiste do resfriamento da amostra até a temperatura T_0 na ausência de campo elétrico externo. Nesta temperatura, o campo elétrico é aplicado e a amostra é então aquecida, enquanto os picos da corrente devido à movimentação das cargas e dos dipolos durante a polarização são registrados em função da temperatura. A forma e a localização dos picos da CDT e CPT são característicos do mecanismo pelo qual as cargas do eletreto foram armazenadas. A análise desses picos proporciona informações sobre os dipolos permanentes (densidade, tempo, relaxação e energia de ativação).

A primeira investigação sistemática da CDT foi realizada por um grupo chefiado por BUCCI [8, 9], que concentrou seu estudo em cristais com defeitos iônicos dipolares. BUCCI e outros [8, 9] provaram que os picos da curva da corrente em função da temperatura devido à movimentação dos dipolos, podiam ser descritos por uma equação cinética de primeira ordem quando a concentração dos mesmos é baixa. A CDT é uma ferramenta eficiente e sensível para avaliação dos complexos parâmetros dipolares e a determinação de sua cinética de reticulação. Ela é usada também para calcular constantes dielétricas sendo uma técnica de alta sensibilidade para o estudo do processo de relaxação dipolar em materiais.

As semelhanças entre os picos dos dipolos e das cargas espaciais tornam difícil a distinção dos mesmos, necessitando-se utilizar outras metodologias para obter-se informações adicionais que possam classificar os picos.

A tabela 2.6 apresenta várias técnicas que podem ser utilizadas na distinção entre os picos devido à rotação dos dipolos e à movimentação de cargas espaciais.

Atualmente uma técnica alternativa para observar a orientação dos dipolos e identificar os picos é a que utiliza a CPT, que consiste na análise do corrente de polarização térmica. Detalhes da técnica são mostrados no capítulo 3 desse estudo.

Segundo MCKEEVER e outro [57], o pico da corrente devido à polarização dos dipolos ocorre em temperatura menor que o das cargas espaciais, isso porque a desorientação dos dipolos requer simplesmente uma rotação local enquanto que para a neutralização das cargas espaciais é necessário que as mesmas percorram longas distâncias atômicas. Assim, à temperatura T_3 maior que T_2 observa-se o pico da CDT devido à movimentação das cargas espaciais.

Outra maneira para verificar se o pico da CPT é devido à orientação dos dipolos é aplicando-se o campo elétrico na amostra durante o resfriamento da mesma e aplicando o mesmo

campo, porém na direção inversa durante o aquecimento. O pico que aparece durante o aquecimento será duas vezes maior que o pico do CPT no resfriamento devido à mudança no alinhamento dos dipolos durante o aquecimento [19].

Tabela 2.6: Efeitos das condições de polarização nos picos devido à orientação dos dipolos e ao deslocamento de cargas espaciais nos polímeros amorfos [57].

PARÂMETROS DE POLARIZAÇÃO	EFEITO DO PICO NO DIPOLO	EFEITO DO PICO DAS CARGAS ESPACIAIS
temperatura (T_p)	mudança de pico quando $T_p \leq T_g$ nenhuma mudança quando $T_p > T_g$	a posição do pico é independente de T_p mas quando $T_p > T_g$ a altura do pico aumenta sensivelmente
tempo (t_p)	independente de t_p quando $T_p > T_g$	o pico passa por um máximo
campo elétrico (E_p)	linearmente independente de E_p	não linear
espessura da amostra	nenhum efeito	com amostras finas o pico aumenta e aparece a menor temperatura
reprodutibilidade	boa	moderada

A técnica da despolarização térmica estimulada é um método sensível e conveniente para se estudar a relaxação dielétrica em sólidos e a relação de comportamento entre os dielétricos e os processos em escala atômica. É um dos métodos mais sensíveis e precisos para determinação de pequenas contribuições na polarização e na separação de efeitos sobrepostos em processos de relaxação molecular. A energia de ativação e o fator do tempo de relaxação podem ser mais precisamente calculados. Além disso a CDT é um método rápido visto que por meio de uma medida simples pode-se obter informações completas do processo de relaxação de uma amostra. A CDT está sendo extensivamente utilizada no estudo de eletretos (materiais portadores de polarização elétrica permanente) que apresentam aplicações tecnológicas tais como microfones, geradores de voltagem eletrostática, filtros de ar e outros. A CDT é um método poderoso para estudar a estabilidade de um eletreto e para desenvolver novos materiais. Esta técnica pode ser utilizada para verificar a existência de pequenas quantidades de impurezas na amostra. Quando um grande campo elétrico é empregado para a polarização, a concentração de impurezas dipolares da ordem de 2×10^{15} moléculas por cm^3 pode ser detectada. A CDT é o único método com sensibilidade para detectar impurezas moleculares em tão baixo nível de concentração [73]. A sensibilidade deste método permite sua utilização na investigação da formação e agregação de impurezas, na detecção de transições de fase, no efeito do processo de envelhecimento da amostra por tratamento térmico e a influência da umidade nas propriedades do material [73].

Através da CDT, MILLER [59] determinou sinais de carregamento em semicondutores de alta resistividade. A irradiação da amostra por raios X, raios-gama e luz ultravioleta (UV) influencia bastante as propriedades elétricas do material, conseqüentemente os resultados obtidos pela CDT, que inclusive pode ser utilizada para dosar a quantidade de radiação recebida pela amostra [73].

2.4.1 Equação da Corrente Estimulada de Despolarização Térmica devido à Desorientação de Dipolos

Seja um material com concentração dipolar N_p e momento dipolo U . Quando o mesmo é polarizado à temperatura T_p com campo elétrico E_p e a seguir é resfriado até à temperatura T_o , onde o movimento dos dipolos é "congelado", a polarização remanescente P_o após remoção do campo elétrico é dada pela função de LANGEVIN [17]:

$$P_o = \frac{U^2 E_p N_p \alpha_g}{K T_p} \quad (2.18)$$

onde α_g é o fator geométrico que depende do "lattice" (para rotação livre de dipolos, $\alpha_g = 1/3$) e K é a constante de Boltzmann.

O tempo de relaxação do dipolo geralmente é descrito pela equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_o \exp(-E_a / KT) \quad (2.19)$$

onde τ_o e E são, respectivamente, o fator de frequência característico (frequência de relaxação natural) e a energia de ativação que pode ser vista como a barreira potencial que o dipolo tem que superar antes da mudança de direção. A variável τ^{-1} é a probabilidade do dipolo mudar de orientação na unidade de tempo se não há influência mútua entre os dipolos. O número de dipolos desorientados por unidade de tempo durante o aquecimento é proporcional ao número de dipolos que foi orientado. Neste caso, a despolarização térmica estimulada é um processo com cinética de primeira ordem:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P}{\tau} = P \tau_o^{-1} \exp(-E_a/KT) \quad (2.20)$$

A densidade de corrente que surge na despolarização é dada por:

$$J_d(t) = -\frac{dP(t)}{dt} \quad (2.21)$$

No caso da taxa de aquecimento ser constante tem-se que $T = T_o + \beta t$, onde:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.22)$$

Fazendo a mudança da variável t para T , a solução das duas últimas equações é dada por:

$$J(T) = P_o \tau_o^{-1} \exp(-E_a / KT) \exp\left[-(\tau_o \beta)^{-1} \int \exp(-E_a / KT) dT\right] \quad (2.23)$$

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau_o} \exp\left[-\left(E_a / KT + \frac{1}{\tau_o \beta} \int \exp(-E_a / KT) dT\right)\right] \quad (2.24)$$

$$J(T) = \frac{N_p U^2 E_a}{3 \tau_o KT} \exp\left[-\left(E_a / KT + \frac{1}{\tau_o \beta} \int \exp(-E_a / KT) dT\right)\right] \quad (2.25)$$

A equação (2.23) pode ser escrita em função da frequência de relaxação $\tau(T)$ e da taxa de aquecimento

$$J(T) = P_o \tau(t)^{-1} \exp\left[\frac{-1}{\tau_o \beta} \int \exp(-E_a / KT) dT\right] \quad (2.26)$$

$$J(T) = \frac{P(T)}{\tau(T)} \quad (2.27)$$

As expressões (2.24) e (2.25) fornecem a densidade de corrente em função da temperatura. A corrente $I(T)$, medida experimentalmente, está relacionada com $J(T)$ através da relação $I(T) = J(T) S$, onde S é a área dos eletrodos. Substituindo essa relação em (2.24) e (2.27) tem-se:

$$I(T) = Q_o \tau_o^{-1} \exp(-E_a / KT) \exp\left[-(\tau_o \beta)^{-1} \int \exp(-E_a / KT) dT\right] \quad (2.28)$$

ou

$$I(T) = \tau(T)^{-1} Q(t) \quad (2.29)$$

sendo:

$$Q_o \approx P_o S \quad (2.30)$$

Existem três métodos para a determinação dos parâmetros característicos do processo de despolarização:

a) Pela corrente inicial:

Para temperaturas próximas da temperatura inicial, o valor da integral da exponencial de $(-E_a/KT)$ pode ser desprezado face ao termo E_a/KT resultando

$$J(T) = P_o \tau_o^{-1} \exp(-E_a/KT) \quad (2.31)$$

ou seja, fazendo-se o gráfico de $\ln I(T)$ em função de $1/T$ determina-se E_a e o fator pré-exponencial $P_o \tau_o^{-1}$. Esta expressão é válida até 15% da parte linear da curva.

b) Pela posição do máximo:

No ponto onde a corrente é máxima tem-se $dJ/dT = 0$, logo

$$\frac{dJ}{dT} = \left[\frac{E_a}{K T^2} - (\tau_0 \beta)^{-1} \exp(-E_a / KT) \right] \exp \left[-(E_a / KT) - (\tau_0 \beta)^{-1} \int \exp(-E_a / KT) dT \right] \quad (2.32)$$

Mas $dJ/dT = 0$ em $T = T_m$, ou seja,

$$\frac{E_a}{K T_m^2} = (\tau_0 \beta)^{-1} \exp(-E_a / K T_m) \quad (2.33)$$

assim

$$E_a \exp(-E_a / K T_m) = \frac{K T_m^2}{\tau_0 \beta} \quad (2.34)$$

c) Utilizando toda a curva da corrente térmica estimulada (CTE):

Como na despolarização $I(t) = -dQ/dt$, onde Q é a carga, tem-se

$$Q(t) - Q_\infty = -\int I(t) dt \quad (2.35)$$

Como no final do processo toda a carga é perdida, tem-se $Q_\infty = 0$. Assim,

$$Q(t) = -\int I(t) dt \quad (2.36)$$

Com a substituição da expressão (2.29) obtém-se

$$\tau(T) = \frac{\int I(t) dt}{I(T)} \quad (2.37)$$

Portanto se for feito o gráfico de $\ln \left[\frac{\int I(t) dt}{I(T)} \right]$ em função do inverso da temperatura, determina-se, a partir da inclinação da reta produzida, a energia de ativação do processo, e conseqüentemente o fator pré-exponencial. A polarização inicial P_0 ou a carga armazenada Q_0 são determinadas analisando-se totalmente a curva da CTE no tempo

Atualmente verifica-se que as relaxações de diversos polímeros não são bem descritas pela equação de Arrhenius e que o termo apropriado para a energia de ativação não é E , mas a energia livre de Gibbs G [16, 20, 21, 81, 82]:

$$G = H - TS \quad (2.38)$$

Logo uma equação mais genérica que satisfaz melhor o processo de relaxação é dada por:

$$\tau(T) = A(n) T^{(-n)} \exp(G^{(n)} / KT) \quad (2.39)$$

$$\tau(T) = A(n) T^{(-n)} \exp(-S^{(n)} / K) \exp(H^{(n)} / KT) \quad (2.40)$$

Onde G, H e S são avaliados entre o estado ativado ou orientado e o desorientado tomando este último como estado de referência. O parâmetro n pode assumir os valores 0, 1/2 ou 1 de acordo com o tipo de teoria de relaxação aplicada Arrhenius, Bauer ou Eyring, respectivamente. Admitindo que a variação de volume na ativação é pequena a forma $\Delta H = \Delta E + \Delta P V$ torna-se aproximadamente igual a ΔE [16, 20, 21]. Assim, para a mesma temperatura, comparando-se as equações 2.19 e 2.40 tem-se que

$$\tau_o(n) = A(n) \exp(-S^{(n)} / K) \quad (2.41)$$

Aplicando-se a teoria de Arrhenius (n=0) a constante A(0) não está relacionada a outra constante fundamental ou a parâmetros microscópicos do sistema. Na teoria de Eyring (n=1), A(1) é igual h/K onde h é a constante de Planck. Na teoria de Bauer (n=1/2), A(1/2) é aproximadamente $(2 \pi I/K)^{1/2}$, onde I é o momento de inércia da unidade relaxante. Se A(n) é conhecido, a medida de $\tau_o(n)$ pode ser feita através do coeficiente linear do gráfico de $\ln(\tau T)$ em função de $1/T$, o que permite calcular a entropia de ativação $S^{(n)}$. Segundo CHATAIN e outros [16] e CRINE [20, 21] a teoria de Eyring, conhecida também como teoria da taxa é a que melhor representa as relaxações em sistemas poliméricos já testados.

2.4.2 CDT de Dipolos com Distribuição no Tempo de Relaxação

Uma vez que as macromoléculas podem ter diferentes conformações, existem casos em que a relaxação dos dipolos não pode ser descrita por uma simples relaxação Debye. Por exemplo, a rotação de grupos da cadeia lateral do polímero não ocorre no mesmo microambiente local da rede polimérica e, portanto, não requer a mesma energia de ativação. Como resultado, a frequência de relaxação de todos os dipolos é [19, 73]:

$$\tau_i(T) = \tau_o(n) T^{(-n)} \exp(H_i^{(n)} / KT) \quad (2.42)$$

Quando os conjuntos de dipolos não são iguais, a diferença em τ_i é devida aos diferentes valores do fator pré-exponencial τ_{oi} [19, 73]. Assim

$$\tau_i(T) = \tau_{oi}(n) T^{(-n)} \exp(H^{(n)} / KT) \quad (2.43)$$

No pico associado com a transição vítrea, geralmente diferentes valores de τ_o são encontrados, isto porque neste pico os grupos polares laterais movem-se em conjunto com parte da cadeia principal com diferentes volumes moleculares. Porém, próximo desta temperatura comumente verifica-se diferenças tanto em τ_o e H.

2.4.3 Métodos de Distinção entre a Distribuição da Energia de ativação e o Fator de Frequência

Como já descrito, a energia de ativação pode não ser a mesma para todos os dipolos. O pico da corrente térmica estimulada consiste de diversos sub-picos elementares, porque os dipolos com baixa energia de ativação desorientam-se a baixas temperaturas enquanto os de alta energia respondem apenas a altas temperaturas. Se as diferenças entre as várias energias de ativação não forem grandes é mais apropriado considerar uma distribuição nas energias de ativação, já que os picos se sobrepõem formando um único pico largo. Outra possibilidade é a rotação de diferentes conjuntos de dipolos gerando diferentes fatores de frequência, τ_0 . Quando esses dois fenômenos ocorrem ao mesmo tempo, surgem os sub-picos que constituem o pico global. Cada sub-pico elementar é um processo ativado com uma energia de ativação, uma entropia de ativação e conseqüentemente uma frequência natural τ_0 , de forma que para cada processo elementar tem-se:

$$\tau_i(T) = A_i(n) T^{(-n)} \exp(-S_i^{(n)} / K) \exp(H_i^{(n)} / KT) \quad (2.44)$$

O método da corrente de despolarização térmica por multi-etapas consiste da medida da CDT durante o aquecimento da amostra até uma certa temperatura T_1 , quando as medidas são interrompidas, o material resfriado e reaquecido até atingir uma temperatura T_2 , sendo $T_2 > T_1$. Durante todo o processo é feito o acompanhamento da CDT. A distribuição da polarização é investigada por partes. Na primeira corrida de CDT os dipolos rápidos são mobilizados e nas últimas corridas, quando a temperatura torna-se elevada, os dipolos lentos desorientam-se. Aplicando-se um dos métodos para determinação dos parâmetros característicos do processo de relaxação, calcula-se a energia e a entropia de ativação de cada sub-pico elementar. Outros métodos são o da termo-amostragem, o da polarização parcial e o da técnica do clareamento por termo-amostragem [13, 19, 73], sendo este último bastante eficiente. Tais métodos são detalhados no capítulo referente aos Materiais e Métodos.

2.5 A TÉCNICA DE CONFECÇÃO DE FILMES POR ROTAÇÃO ("SCD")

A técnica de confecção de filmes por rotação ("SCD") foi a primeira a ser comercialmente utilizada na produção de filmes finos de pequenas áreas (1 a 30 cm²) a partir de vários materiais poliméricos para a indústria eletrônica. Seu uso estende-se desde a síntese de materiais para fotoresistes litográficos até camadas dielétricas e de proteção usados em dispositivos microeletrônicos e ópticos em aplicações, tais como, camadas intermediárias para circuitos integrados, placas microeletrônicas, guias de onda de filmes finos, dispositivos de armazenamento óptico e magnético e filmes com propriedades ópticas não lineares. As técnicas tradicionais de produção de filmes poliméricos são incompatíveis com a fragilidade do produto e o processamento planar da indústria microeletrônica.

Na microeletrônica, o processo "SCD" é essencialmente uma operação do tipo batelada e que consiste na deposição de um determinado volume de solução no centro de um suporte que entra em rotação, atingindo em poucos segundos uma velocidade constante. Após um tempo determinado, o sistema é desacelerado rapidamente. Durante a rotação, a força centrífuga impulsiona o fluido para as bordas do suporte. A tensão superficial e as forças viscosas promovem a retenção de uma película de filme sobre o suporte. As principais características do filme polimérico obtido por "SCD" são a uniformidade na espessura, a planicidade e a ausência de defeitos mecânicos.

A técnica "SCD" é muito pouco conhecida sob vários aspectos fundamentais, incluindo a hidrodinâmica, a reologia da solução polimérica, a transferência de massa do solvente, os fenômenos interfaciais e de superfície, a transferência de calor e as interações entre esses fenômenos. Estudos teóricos e experimentais procuram analisar e compreender o mecanismo de formação de filmes a partir de soluções poliméricas utilizando o "SCD".

2.5.1 Equações Teóricas e Empíricas do "SCD"

O primeiro estudo teórico do processo "SCD" foi efetuado em 1958 por EMSLIE e colaboradores [29] para fluidos newtonianos sem incluir a evaporação do solvente e considerando que o filme obtido era sempre uniforme. A equação proposta foi:

$$h = \left[1 + \frac{4\omega_r^2 \cos t^2}{3\nu_0} \right]^{-1/2} \quad (2.45)$$

onde h era a espessura final do filme, ω_r era a velocidade angular de rotação do suporte, t era o tempo de rotação e ν_0 a viscosidade cinemática do fluido.

Em 1960, ACRIVAS [1], estendendo a análise de EMSLIE, estudou teoricamente o fluxo de fluidos não newtonianos sobre suportes em rotação. Concluiu que neste caso não era possível a obtenção de filmes uniformes. O estudo foi limitado aos fluidos que seguem a lei de potência, e não apresentou solução analítica para a determinação da espessura do filme.

Segundo DAUGHTON [22], MEYER E HOFER desenvolveram um modelo para o "SCD" utilizando a equação da continuidade e o balanço de forças para fluidos newtonianos, considerando a evaporação do solvente durante o processo de rotação. A equação proposta envolve também a fração inicial de sólidos e um fator proporcional a $\omega_r^{1/2}$:

$$h = \left[\frac{3\phi_0 \nu_0 \varepsilon}{2(1-\phi_0)\omega_r^2} \right]^{1/3} \quad (2.46)$$

onde ε é proporcional a $\omega_r^{1/2}$ e ϕ_0 é a fração mássica inicial de sólidos.

Segundo JENEKHE [38], WASHA propôs duas expressões para determinar a espessura final do filme obtido por "SCD". A equação (2.47) aplica-se para fluidos viscosos a baixa velocidade e curto tempo de rotação:

$$h = XC_v \left[\frac{v_0}{\omega_r^2 r_m^2} \right]^{1/3} \quad (2.47)$$

A equação (2.48) aplica-se para fluidos pouco viscosos, altas velocidades e longo tempo de rotação

$$h = XC_v \left[\frac{v_0}{\omega_r^2 r_m^2} \right]^{1/2} \left[1 + 0,395 X^2 \left(\frac{\omega_r^2}{v_0 r_m^4} \right)^{1/3} t \right]^{-1/2} \quad (2.48)$$

onde C_v é a fração volumétrica de sólidos, X , é uma constante e r_m é o raio médio do suporte.

JENEKHE e outros [38, 39, 40] avaliaram os efeitos das propriedades reológicas, da uniformidade radial e da dinâmica do processo de "SCD" na espessura de filmes de soluções poliméricas seguindo diferentes modelos: Carreau, viscoelástico, newtoniano e lei de potência. Considerando a evaporação do solvente simultaneamente à formação do filme, o autor propôs a seguinte equação:

$$H^* = \psi \left[1 + \left(\frac{2 + \alpha}{2} \right) \tau_s \right]^{-1/(2 + \alpha)} \quad (2.49)$$

onde

$$\tau_s = \frac{4 \omega_r^2 h_0^2 t}{3 v_0} \quad (2.50)$$

sendo α_s a medida da viscosidade cinemática com o tempo devido à evaporação do solvente. No limite do adimensional do tempo ($\tau_s \rightarrow 0$) tem-se que $\psi = H^*(\tau)$, podendo-se assim obter o fator ψ a partir dos dados do filme seco. Segundo JENEKHE [39, 40], a espessura do filme depende da volatilidade do solvente, do volume inicial de solução polimérica, da concentração inicial de sólidos, da temperatura do substrato com relação ao ponto de bolha do solvente, da velocidade rotacional, do tempo de duração da rotação e das espessuras dos filmes seco e úmido. Como o filme depositado é usualmente tratado a alta temperatura ou a vácuo, após a rotação, para remover o solvente remanescente, pode-se definir duas espessuras distintas: a espessura do filme úmido, h ou H ($H = h/h_0$, onde h_0 é a espessura inicial), obtida no final da rotação e a espessura

do filme seco, h^* ou H^* , após a secagem do filme depositado. Assim,

$$h^* = \psi h \quad (2.51)$$

$$H^* = \psi H \quad (2.52)$$

onde ψ é o fator de contração do filme úmido, que é função da fração de sólidos no volume inicial (ϕ_0), da taxa de evaporação do solvente durante a rotação (A_s) e de outras variáveis. Nota-se que, se não há solvente evaporando durante a rotação, isto é $A_s = 0$, tem-se $\psi = \phi_0$ e se todo o solvente evaporar durante a rotação tem-se $\psi = 1$, logo,

$$\phi_0 \leq \psi \leq 1$$

Se a fração de sólidos no filme final for ϕ_1 , tem-se que $\psi = \phi_1$.

Para $\tau_s \gg 1$, JENEKLE [38] propôs a seguinte equação:

$$H^* = D \left[\left(\frac{\omega_r^2 h_0^2 t}{\nu_0} \right)^{2+\alpha_s} \right]^{-1} \quad (2.53)$$

onde D é uma constante de proporcionalidade, dada por:

$$D = \psi \left[\left(\frac{4+2\alpha_s}{3} \right)^{2+\alpha_s} \right]^{-1} \quad (2.54)$$

Assim, α_s e ψ podem ser obtidos a partir da velocidade angular, do volume ou espessura iniciais, do tempo e da viscosidade inicial.

DAUGHTON [22] propôs a seguinte equação empírica, utilizando quatro fluidos com viscosidades de 28, 43, 1.100 e 2.040 cP:

$$h = \frac{6,93 \times 10^4 g_0 \nu_0^{0,29} \omega_r^{-b}}{(1-g_0)^{1,15}} [1 + \exp(\theta_0 \omega_r t + \beta_0)] \quad (2.55)$$

onde os parâmetros g_0 , θ_0 e β_0 são determinados experimentalmente.

Alguns autores propuseram expressões mais simplificadas, contendo constantes dependentes do equipamento utilizado. Nesta linha pode-se citar DAMON [22], que sugeriu

$$h = G_0 g_0 \omega_r^{1/2} \quad (2.56)$$

onde G_0 é uma constante que depende do aparelho usado.

Outras expressões podem ser encontradas na literatura, porém nenhuma é genérica ou completamente aplicável. Devido ao número de fenômenos envolvidos no processo de confecção dos filmes, uma grande variedade de equações tem sido proposta, envolvendo cada vez mais parâmetros.

2.5.2 O Número de Deborah

Uma das condições básicas para a obtenção de filmes uniformes é o controle da viscosidade. O parâmetro adimensional de Deborah (De) pode ser utilizado para prever a uniformidade dos filmes. Este parâmetro é definido por

$$De = \left(\frac{\omega \frac{2}{r} r_m h}{v_o \gamma_o} \right)^{1/n} \quad (2.57)$$

onde γ_o é a taxa de cisalhamento. O adimensional De expressa uma medida relativa entre o fluxo não newtoniano associado às propriedades reológicas do fluido e os parâmetros de fluxo no disco em rotação. Quando o valor de De é menor ou igual a 1 pode-se supor que os filmes produzidos utilizando "SCD" são bastante uniformes [39].

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLÍMERO DOPADO FISICAMENTE COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS COM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES (PPONL) PARA PRODUÇÃO DE FILMES

A solução de polímero fisicamente dopado consiste de uma mistura da matriz polimérica de PMMA (polimetilmetacrilato), PC (policarbonato) ou PS (poliestireno) com os vários dopantes (ver tabela 3.1).

As matrizes poliméricas e os dopantes utilizados eram escolhidos segundo os seguintes critérios:

- devem ter características úteis para a aplicação em dispositivos eletro-ópticos tais como, baixa constante dielétrica, ampla faixa de transparência, dados de hiperpolarizabilidade disponíveis na literatura, facilidade de confeccionar filmes com boa qualidade óptica;
- devem existir referências bibliográficas sobre esses materiais, que forneçam dados comparativos para medidas eletro-ópticas;
- devem ser disponíveis comercialmente;
- devem apresentar ampla faixa de transparência;
- devem permitir a escolha de agentes dopantes dentro de uma ampla faixa de substâncias químicas.

Um dos fatores mais importantes nesta preparação é a escolha adequada do solvente para dissolução tanto da matriz polimérica quando do dopante. Os solventes utilizados eram o clorofórmio para as matrizes de PMMA e PC com os vários dopantes e o 1,2 dicloroetano para a matriz de PS também com os dopantes escolhidos.

A solução da matriz polimérica era de 10% em peso. As concentrações mássicas do dopante em relação ao polímero eram de 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 15%. Concentrações superiores não eram aconselháveis pois ocorrem mudanças no aspecto físico-químico dos polímeros, alterando de maneira sensível as propriedades características dos mesmos. O processo de filtração, após a preparação da solução polimérica dopada em filtro com abertura de 0,45 μm , foi de grande importância para garantir a qualidade óptica da solução utilizada, eliminar qualquer impureza insolúvel, melhorar a dissolução do dopante na mistura e melhorar a qualidade óptica. Um filtro a pressão constante foi adaptado especialmente para filtrar as soluções poliméricas.

Tabela 3.1 Dopantes utilizados na produção de filmes com PONL.

DOPANTE	ESTRUTURA	PM
MNA		152
DR1		314
DR13		348,5
DO25		323
DO13		311
DY7		316
DANS		266
SPCD		237

3.1.1 Procedimento Experimental

O procedimento adotado para preparar as soluções poliméricas com dopantes era a seguinte:

- Pesava-se em um béquer a massa de dopante escolhida para o teste de acordo com as porcentagens citadas anteriormente;
- Adicionava-se ao dopante pesado, o volume de solvente calculado;
- Cobria-se o béquer com vitafilme e agitava-se a solução por aproximadamente uma hora;
- Adicionava-se à solução durante 30 minutos a massa de polímero, previamente pesada em vidro de relógio;
- Deixava-se a mistura sob agitação por mais duas horas para perfeita homogeneização do sistema;
- Filtrava-se a mistura sob pressão de N_2 , utilizando pré-filtro e filtro de teflon de $0,45 \mu m$ ou $0,2 \mu m$ de abertura;
- Cobria-se a solução filtrada com vitafilme e levava-a imediatamente para produção dos filmes em câmara de fluxo laminar.

3.2 PURIFICAÇÃO DE DOPANTES

Os dopantes comercializados encontram-se misturados com sais inorgânicos, Na_2SO_4 e $NaCl$, com concentrações entre 5 a 85%. A presença desses sais objetiva diminuir a tensão superficial da água e conseqüentemente solubilizá-los neste solvente. Comercialmente esta mistura é importante pois estes materiais são utilizados na indústria têxtil como corantes de fibras. Porém, para a aplicação desejada nesta pesquisa, estes sais são impurezas que causam sérios problemas nas medidas elétricas e na qualidade óptica dos filmes. Assim, a extração desses sais é de suma importância para a aplicação desejada, já que os filmes com propriedades ópticas não lineares devem apresentar pureza acima de 99%.

A medida da concentração desses sais nas amostras era realizada em espectrômetro de chama para detecção de sódio. A metodologia utilizada para purificação foi desenvolvida no laboratório de materiais poliméricos da TELEBRÁS e consistiu de uma etapa mecânica e outra química. A etapa mecânica consistiu da filtração sob pressão (utilizando gás N_2 filtrado) da solução de dopante em acetato de etila, através de papel de filtro com abertura de $2,0 \mu m$. Tal procedimento eliminava a maior parte dos sais inorgânicos insolúveis no solvente orgânico. Detalhes do filtro que foi adaptado para este processo encontra-se na figura 3.1.

A etapa química consistiu principalmente na solubilização do dopante em solvente orgânico e na extração dos sais inorgânicos através de lavagens sucessivas desta solução com água deionizada e posterior separação em funil de decantação.

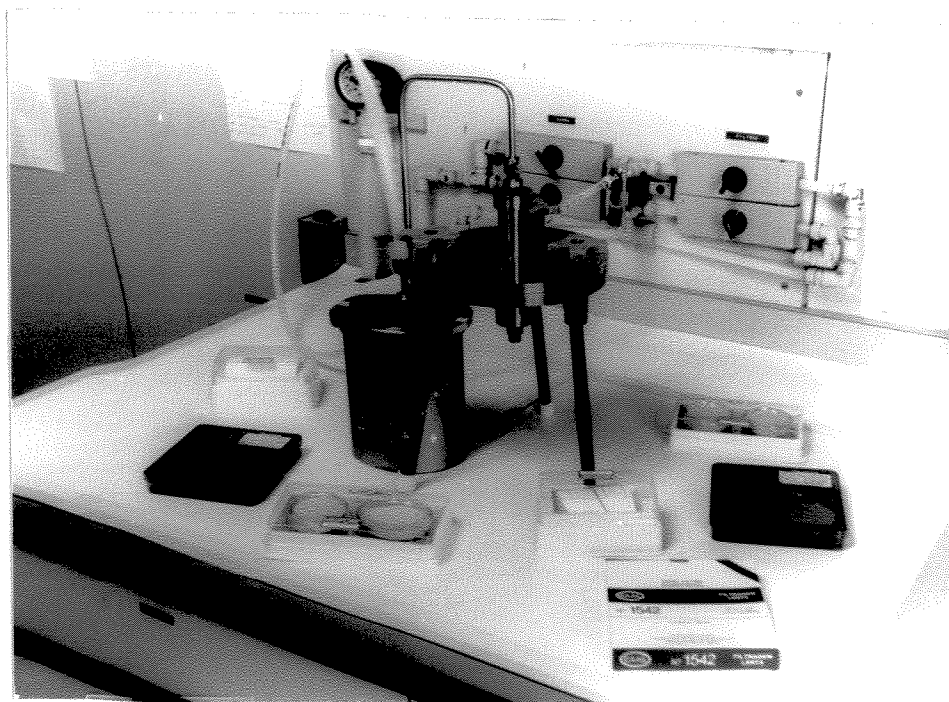


Figura 3.1 Filtro sob pressão com adaptação do vaso de filtração das soluções de dopantes. Amostras dos vários papéis de filtro utilizados.

A escolha do acetato de etila para solvente, baseou-se na toxicidade e na solubilidade deste solvente orgânico. Para determinar o solvente com melhor solubilidade foram testados os vários solventes disponíveis no laboratório, entre eles, clorofórmio, 1,2 dicloroetano, tetracloreto de carbono, acetona, dimetil sulfóxido benzeno, metiletilcetona, dimetilformamida, tolueno e acetato de etila.

Os dopantes eram recristalizados no próprio acetato de etila. A solução era deixada em repouso à temperatura ambiente por 24 horas, visando propiciar a formação de cristais maiores e mais puros.

3.2.1 Procedimento Experimental

A metodologia utilizada para a purificação de dopantes era a seguinte:

- Pesava-se 5 gramas de amostra de dopante e dissolvia-se em 300 ml de acetato de etila P.A.;
- Filtrava-se a solução utilizando papel de filtro com abertura de 2 μm ;
- Colocava-se o filtrado no funil de separação, adicionava-se 500 ml de água deionizada e agitava-se vigorosamente a mistura;
- Deixava-se as fases decantando por aproximadamente 5 minutos e retirava-se a porção aquosa;
- Repetia-se a operação anterior por mais 5 vezes, totalizando 6 lavagens com separação;
- Colocava-se a fase orgânica em placa de Petri recoberta com vitafilme e deixava-se na capela com a exaustão ligada por aproximadamente 24 horas para recristalização;

- Armazenava-se os cristais formados em estufa à temperatura aproximada de 60 °C por mais 12 horas.

3.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE SÓDIO

Como já descrito, os dopantes fornecidos pela Aldrich, Kodak e outras empresas encontravam-se misturados em sais inorgânicos como o cloreto de sódio e o sulfato de sódio, que são impurezas para o nosso propósito e por isso esses materiais eram purificados. Para verificar a concentração final desses sais após purificação, era feita a determinação da porcentagem do sódio através da destruição da matéria orgânica com ácido sulfúrico e ácido nítrico, seguida da análise em espectrômetro de chama.

3.3.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental para a determinação do índice de sódio era o seguinte:

- Pesava-se 0,04 gramas de amostra;
- Adicionava-se aproximadamente 10 gotas de ácido sulfúrico P.A. concentrado até "umedecer" toda a amostra e em seguida acrescentava-se 2 ml de ácido nítrico P.A. concentrado;
- Aquecia-se a solução até que sua coloração tornava-se clara. Se a quantidade de ácido nítrico concentrado não fosse suficiente adicionava-se de 1 a 2 ml do mesmo;
- Esfriava-se a solução, transportava-se para um balão volumétrico e efetuava-se a espectrometria de absorção atômica. Caso necessário diluía-se ainda mais a solução;
- Preparava-se um branco e verificava-se a presença do sódio.

A matriz não deve interferir, pois todo composto orgânico era decomposto em gás carbônico e água, resultando conseqüentemente apenas os inorgânicos.

3.4 PRODUÇÃO DE ELETRODOS PARA MEDIDA DA CDT

O suporte utilizado para a realização dos testes de CDT era constituído de vidro de borossilicato de alta pureza, fornecido pela Corning, código 7059, com espessura de 1 mm e dimensões de 25,4 x 25,4 mm.

A metalização do suporte era realizada no equipamento Magnetron B5450 da Balzers, através do processo de deposição do ouro por evaporação. A metalização da superfície do filme era realizada no aparelho Union modelo SCD040 da Balzers.

A produção dos eletrodos consistia das seguintes etapas:

- Limpeza;
- Metalização a vácuo do suporte;
- Metalização a vácuo da superfície do filme.

A limpeza dos suportes de vidro é muito importante para garantir a boa aderência do metal na superfície do mesmo durante o processo de metalização. O eletrodo mostrado na figura 3.2, é um "sanduíche" formado por uma fina camada de NiCr ou WTi, a seguir uma de ouro, outra de amostra (filme polimérico) e mais outra de ouro sobre a superfície do filme. A deposição do ouro sobre o filme era feita com o auxílio de uma máscara de cobre com orifício central de aproximadamente 15 mm de diâmetro dotada com duas presilhas laterais para segurar as lâminas e evitar que a superfície do filme fosse arranhada durante a deposição o que poderia provocar curto-circuito nas amostras.

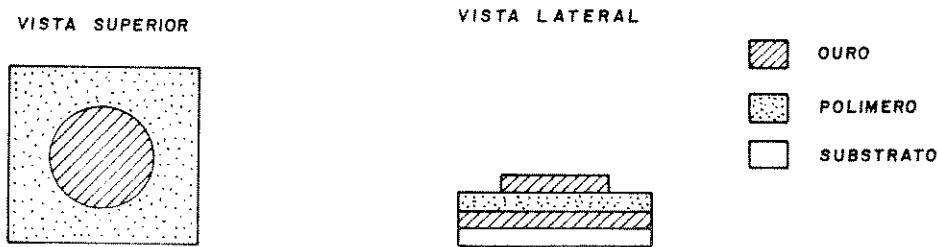


Figura 3.2 Vista superior e lateral do eletrodo utilizado na medida da corrente estimulada de despolarização térmica.

3.4.1 Procedimento Experimental

Limpeza do suporte

O procedimento adotado para a produção dos eletrodos era o seguinte:

- Lavava-se as lâminas com detergente neutro 2% e a seguir emergia-as nesse detergente a 65 °C por 30 minutos e finalmente colocava-as no ultra-som à temperatura ambiente por 10 minutos;
- Retirava-se o detergente lavando-as bem como água deionizada corrente durante 30 minutos;
- Lavava-se as lâminas em álcool isopropílico à temperatura próxima da ebulição por 10 minutos;

- Levantava-se o carregador com as lâminas lentamente para que as mesmas permanecessem sob efeito do vapor deste solvente por alguns segundos;
- Guardava-se as lâminas em local fechado para evitar a deposição de poeira.

Deve-se salientar que toda esta operação devia ser realizada em área limpa.

Metalização a vácuo do suporte:

As lâminas eram colocadas cuidadosamente no equipamento planar Magnetron BA5450 da Balzers onde a pressão residual utilizada era de aproximadamente $1,0 \times 10^{-6}$ mbar e a temperatura de cerca de 200 °C. Inicialmente era feita a deposição da camada de NiCr com a espessura de aproximadamente 400 Å e a seguir a de ouro de aproximadamente 2500 Å, totalizando uma espessura média de 3000 Å para o eletrodo inferior. Toda esta operação era realizada em área limpa, utilizando-se 24 lâminas por batelada.

Metalização a vácuo na superfície do filme:

Era seguido o seguinte procedimento:

- Limpava-se a superfície do filme com jato de N_2 ;
- Colocava-se a amostra na máscara e a seguir no "shutter";
- Ligava-se a bomba a vácuo até a pressão aproximada de 0,08 mbar;
- Executava-se a deposição por aproximadamente 20 s, com espessura de ouro de 300 a 500 Å;
- Desligava-se o aparelho, retirava-se o vácuo e a seguir a amostra.

Esta metalização era realizada com uma amostra de cada vez.

3.5 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS PARA MEDIDA ÓPTICA

Os suportes eram constituídos de vidro borossilicato especial, fornecido pela Corning, código 7059. A preparação dos eletrodos consistia nas seguintes etapas:

- Limpeza do suporte;
- Metalização a vácuo da superfície do suporte;
- Eletrodeposição;
- Fotogração da abertura ("gap");
- Ataque químico.

As duas primeiras etapas estão descritas no procedimento para a produção dos eletrodos para medida da corrente estimulada de despolarização térmica (CDT). Para fazer esse eletrodo foi construída uma máscara com linhas de 10 a 20 μm de largura para a produção da abertura ("gap"). Na parte superior da linha foi feita uma abertura arredondada para evitar o efeito de ponta. A figura 3.3 mostra os eletrodos em vista lateral e superior.

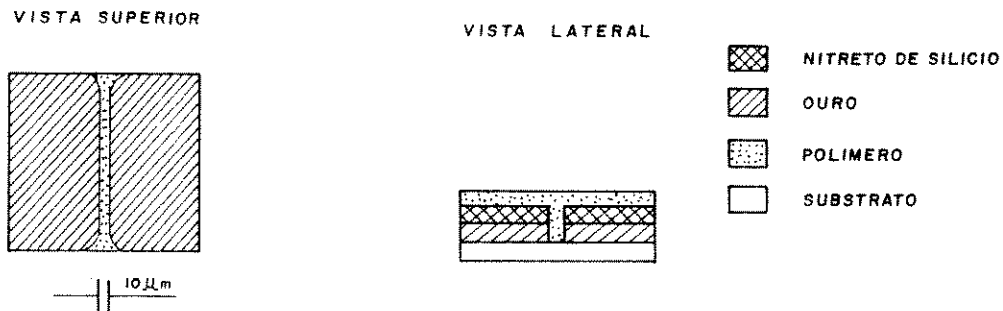


Figura 3.3 Vista superior e lateral do eletrodo usado na medida da birrefringência.

As placas limpas e metalizadas com ouro, conforme descrito no procedimento para a produção do eletrodo para CDT, eram levadas para o engrossamento da camada de ouro até aproximadamente 5 μm de espessura em banho de eletrodeposição e a seguir era feita a fotogração e o ataque químico. A lâmina já com a abertura era submetida à deposição à vácuo de uma fina camada de WTi e de uma outra de nitreto de silício. Novamente utilizando a mesma máscara era realizada a fotogração e o ataque químico sobre a linha fotograçada anteriormente.

O "gap" do eletrodo era testado por observação visual através do microscópio e com multímetro para verificar a existência de curto circuito. A linha (abertura ou "gap") era percorrida, com auxílio do microscópio, para verificar a existência de alguma imperfeição que pudesse ocasionar o rompimento do eletrodo durante a aplicação do campo para a polarização da amostra.

O equipamento utilizado na eletrodeposição consistia de um tanque de polipropileno com camadas de titânio platinado e dotado de agitação vigorosa para assegurar uma distribuição uniforme do metal. Era ainda equipado com uma fonte de 0-6 V com amperímetro e voltímetro e regulador de corrente contínua.

A fotogração era realizada utilizando-se um equipamento U.V. Karl Sun modelo MJB3 UV-300. O fotorresiste utilizado era o AZ1350J aplicado por "SCD" e o revelador era feito com o AZ351-H₂O na razão 1 para 3.

3.5.1 Procedimento Experimental

Limpeza e metalização a vácuo dos suportes:

Esse processo já foi descrito no procedimento da produção de eletrodos para medidas de CDT (o mesmo procedimento utilizado para a deposição do nitreto de silício).

Eletrodeposição:

O processo de eletrodeposição era realizado em duas etapas:

- Processo de eletrodeposição ácido;
- Processo de eletrodeposição neutro.

No processo ácido de eletrodeposição do ouro era utilizada solução de ouro ABZ da McDermid do Brasil visando um toque antes da folheação. O uso deste toque assegura uma boa aderência da camada final e protege o banho contra contaminação.

As condições de operação utilizadas eram as seguintes:

- conteúdo de ouro na solução: 2,0 g/l (1,5-2,5);
- pH: 3,5;
- densidade: 10-18 °Be;
- temperatura: 55 °C (50-60 °C);
- relação área anódica/catódica: 2/1 (mínima);
- densidade da corrente catódica - estático: 1 A/dm² (0,5-1,2);
- densidade da corrente catódica - rotacional: 0,2-0,5 A/dm²;
- tempo de deposição - estático: 30-40 s;
- tempo de deposição - rotacional: 02-10 minutos.

A segunda etapa (folheação) era um processo de eletrodeposição de ouro, na qual produziam-se depósitos com pureza de 99,99%, desenvolvido especialmente para aplicações em transistores, circuitos integrados e outros semicondutores. O depósito combinava a excelente soldabilidade com uma estrutura cristalina fina coesiva, assegurando alta resistência à corrosão e descoloração. Na folheação era utilizada a solução Goldstar PG-15 da McDermid do Brasil. O eletrólito era muito estável permitindo manter um alto nível de pureza do depósito.

As condições de operação utilizadas eram:

- conteúdo de ouro na solução: 10,0 g/l (8-12);
- pH: 5,8 (5,6-6,0);
- densidade: 20 °Be (15-25);

- temperatura: 55 °C (50-60 °C);
- densidade da corrente catódica - estático: 0,5 A/dm² (0,3-1,5);
- densidade da corrente catódica - rotacional: 0,2 A/dm² (0,05-0,3);

Fotografação:

As amostras eletrodepositadas eram limpas com detergente iônico Extran M02 a 2% da Merck e colocadas em estufa a 120 °C por 30 minutos aproximadamente para secagem e eliminação da umidade. O fotorresiste AZ13505 era aplicado sobre o ouro no "SCD" utilizando uma rotação de 4300 rpm por 20s, obtendo-se um filme de aproximadamente 1,70 µm. A seguir o fotorresiste era pré-cozido a 90 °C por 30 minutos, visando a liberação de solventes para não danificar a máscara de fotografação. Em seguida era efetuada a exposição do fotorresiste a U.V. 40 nm por 12 s. Posteriormente a lâmina era colocada no revelador por 60 s e em seguida era feita a pós-cura do fotorresiste à temperatura de 90 °C por 30 minutos.

Ataque químico:

O ataque químico à camada de ouro com espessura de aproximadamente 5 microns era feito com solução de KI-I₂ em água destilada com tempo de exposição de 60 a 70 segundos. O ataque à camada de NiCr era realizado por solução de nitrato cérico amoniacal e ácido acético mais água por 30 s.

3.6 LIMPEZA DOS ELETRODOS-SUPORTES PARA APLICAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

O objetivo da limpeza dos eletrodos-suportes era o de propiciar uma boa aderência dos filmes e evitar a deposição de poeiras do ambiente que poderiam causar perdas nas qualidades ópticas e mecânicas, e na uniformidade e homogeneidade dos filmes, além de poder acarretar curto-circuito dos eletrodos.

A limpeza dos eletrodos eram realizadas de duas maneiras. A primeira consistia da retirada dos filmes sobre o suporte e a segunda na limpeza do suporte antes da aplicação de um novo filme polimérico.

Para facilitar a manipulação dos eletrodos e evitar que eles fossem arranhados, a limpeza era realizada em batelada de 10 eletrodos, utilizando um carregador apropriado.

A limpeza era realizada com detergente e solventes orgânicos e os eletrodos limpos eram guardados em caixas apropriadas ou placas de Petri, em local seco. A limpeza anterior à aplicação

do filme era efetuada utilizando apenas solventes orgânicos à quente. Os recipientes com os solventes eram cobertos com papel alumínio, pois os vapores emanados destes são tóxicos.

3.6.1 Procedimento Experimental

Limpeza dos Eletrodos com Filmes Poliméricos

- Colocava-se o carregador com os eletrodos dentro de um béquer com clorofórmio técnico, e recobria-se o recipiente com papel alumínio;
- Colocava-se o béquer no ultra-som até que todo o filme tivesse sido totalmente dissolvido;
- Retirava-se o carregador com os eletrodos do béquer e lavava-o com acetona técnica;
- Colocava-se o carregador num béquer com acetona técnica e levava-o ao ultra-som por 15 minutos;
- Retirava-se o carregador do béquer e lavava-o com acetona P.A.;
- Colocava-se o carregador imerso em outro béquer com acetona P.A., cobria-se o mesmo com papel alumínio e levava-o ao ultra-som por 15 minutos;
- Retirava-se o carregador do béquer e colocava-se os eletrodos dentro de uma placa de Petri e guardava-os em local seco.

Limpeza dos Eletrodos Antes da Aplicação do Filme Polimérico Dopado

- Colocava-se os eletrodos limpos anteriormente no carregador e lavava-os num béquer com detergente iônico Extran M02 - 2% em ultra-som por 15 minutos;
- Retirava-se o carregador com os eletrodos do béquer e lavava-os com bastante água deionizada em ultra-som por 15 minutos;
- Retirava-se o carregador do béquer e lavava-o com acetona P.A.;
- Colocava-se em placa quente três béqueres com tricloroetileno P.A., acetona P.A. e metanol P.A.;
- Imergia-se o carregador com os eletrodos na solução quente de tricloroetileno por 5 minutos e a seguir fazia-se o mesmo procedimento utilizando acetona e o metanol;
- Retirava-se o carregador lentamente do metanol a quente, colocava-se os eletrodos imediatamente em placa de Petri fechada e guardava-os em local seco.

3.7 PRODUÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS POR "SCD"

A produção do filme por "SCD" consistia na deposição de um determinado volume de material no centro do suporte de vidro borossilicato ou de um eletrodo que entra em rotação, atingindo em poucos segundos a velocidade constante. Após determinado tempo (t) o suporte de

vidro é desacelerado instantaneamente. Maiores detalhes sobre o equipamento serão apresentados posteriormente.

Os filmes eram secados conforme será descrito no item 3.9 e a espessura era medida com medidor Tesatronic modelo TTA20 no centro do suporte e em 8 pontos concêntricos. A viscosidade da solução era medida num viscosímetro rotacional Rheomat 15TFC à temperatura de 25 °C. A figura 3.4 mostra em detalhes as etapas de construção dos filmes por "SCD".

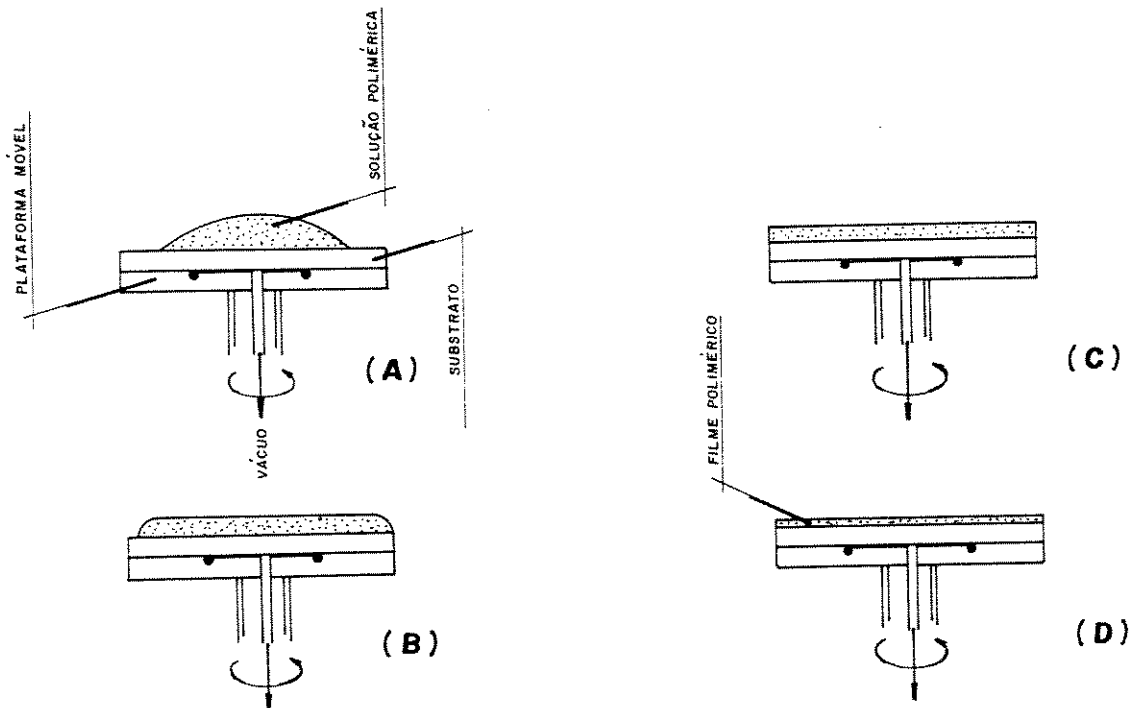


Figura 3.4 Detalhes das etapas de produção dos filmes por "SCD".

3.7.1 Procedimento Experimental para Filmes Produzidos por "SCD"

A metodologia utilizada era a seguinte:

- Limpava-se os substratos onde seriam depositados os filmes conforme descrito anteriormente;
- Preparava-se e filtrava-se a solução polimérica dopada;
- Selecionava-se a rotação do "spinner" desejado para o teste;
- Jateava-se N_2 sobre o substrato para retirar todas as poeiras que pudessem ter se depositado sobre o mesmo;
- Fixava-se o substrato sobre a plataforma móvel do "spinner" através de geração de vácuo utilizando uma pequena bomba manual;
- Colocava-se aproximadamente 0,5 ml de solução sobre o substrato e cobria-se a cuba com um vidro de relógio;

- Acionava-se o "spinner" na rotação desejada para o teste e esperava-se aproximadamente 30 s;
- Desligava-se o "spinner", retirava-se o vácuo, destampava-se a cuba, retirava-se a amostra e colocava-a cuidadosamente sobre a placa de Petri devidamente coberta.

Todas estas operações eram conduzidas em câmara com fluxo laminar, evitando-se a deposição de poeiras sobre o substrato ou sobre o filme durante sua produção.

3.8 PRODUÇÃO DOS FILMES ATRAVÉS DE FACA

A produção dos filmes através de facas era feita para obter filmes mais espessos e fora do suporte, visando efetuar medidas de propriedades como a absorvidade, a temperatura de transição vítrea e o índice de refração. Para tal era utilizada uma máquina, onde uma faca de aço inox era deslocada lentamente com velocidade constante utilizando um motor elétrico de corrente contínua, conforme apresentado na figura 3.5.

Os filmes eram secados seguindo o procedimento que será descrito no item 3.9 e sua espessura era determinada empregando o equipamento Tesatronic TTA20 em pontos aleatórios da amostra. Para facilitar a retirada dos filmes mais finos, os mesmos eram mergulhados em um banho de água durante aproximadamente 10 minutos, em seguida o procedimento de secagem do filme era repetido.

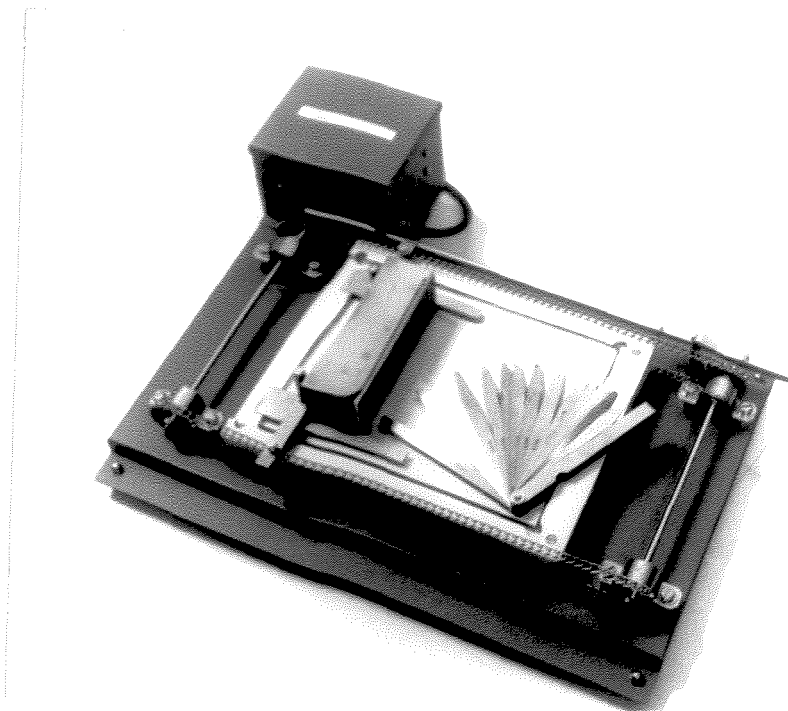


Figura 3.5 Máquina utilizada para produção de filmes poliméricos dopados fora do suporte.

3.8.1 Procedimento Experimental para Filmes Produzidos com Faca

A metodologia empregada era a seguinte:

- Limpava-se os substratos onde seriam depositados os filmes utilizando acetona quente;
- Preparava-se e filtrava-se a solução polimérica dopada;
- Preparava-se a faca para iniciar o processo, fixando-se a espessura desejada através das referências adotadas;
- Depositava-se um certo volume de solução sobre o suporte de vidro;
- Movia-se a faca, acionando o motor de corrente contínua;
- Retirava-se o suporte de vidro com o filme;
- Secava-se o filme sobre o suporte;
- Retirava-se o filme seco do suporte.

3.9 SECAGEM DOS FILMES POLIMÉRICOS DOPADOS

Verificou-se que a secagem lenta favorece o processo de envelhecimento físico da amostra, aumentando a estabilidade temporal das amostras.

A técnica consistia em deixar os filmes confeccionados por "SCD" secando à temperatura ambiente por 48 horas e a seguir à vácuo também à temperatura ambiente por 24 horas. Finalmente era feita a secagem em estufa a vácuo ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 12 horas, para eliminar todos os vestígios de solvente que ainda pudessem estar contidos na amostra.

3.9.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental adotado era o seguinte:

- Após produção dos filmes por "SCD", os mesmos eram secados à temperatura ambiente em placa de Petri fechada, na ausência de luz e com umidade controlada por 48 horas;
- As placas de Petri com as amostras eram abertas e colocadas em estufa a vácuo à temperatura ambiente durante 12 h. A seguir a temperatura da estufa era elevada a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde a amostra permanecia por mais 12 h;
- Os eletrodos com os filmes eram então retirados da estufa a vácuo, as placas de Petri eram fechadas e novamente guardadas na ausência de luz em ambiente com umidade controlada, para posterior caracterização dos filmes.

3.10 MEDIDAS DE ESPESSURA

Um dos parâmetros que influenciam a espessura do filme obtido por rotação no "SCD" é a viscosidade da solução e a velocidade de rotação.

A viscosidade era medida através de um viscosímetro rotacional modelo Rheomat 15TFC com temperatura controlada de 25 °C. A espessura era medida com o medidor Tesatronic modelo TTA20.

Para obter uma medida mais precisa da espessura do filme eram feitas nove marcas na parte inferior do suporte de vidro de borossilicato de 25,4x25,4 mm sendo uma central e oito concêntricas, conforme mostrado na figura 3.6. Assim as espessuras eram medidas nestes pontos marcados antes e após a deposição do filme e a espessura do filme era determinada da seguinte equação:

$$h_f = h_{sf} - h_s \quad (3.1)$$

onde h_f é a espessura do filme, h_{sf} é a espessura do filme mais o suporte, h_s é a espessura do suporte sem filme.

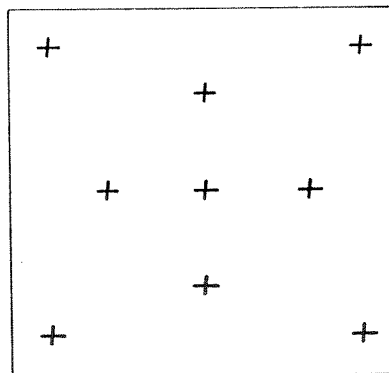


Figura 3.6 Suporte de vidro onde são representados os nove pontos utilizados para medida da espessura e controle da uniformidade dos filmes.

A espessura média do filme era obtida pela expressão:

$$h_m = \frac{\left[\sum_{i=1}^n h_i \right]}{n} \quad (3.2)$$

onde h_m é a espessura média do filme, h_i é a espessura do filme no ponto i e n é o número de pontos medidos.

O desvio padrão das medidas era determinado por:

$$D_p = \pm \left[\frac{\left[\sum_{i=1}^n (d_i)^2 \right]}{(n-1)} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

onde D_p é o desvio padrão, d_i é o desvio no ponto i e n é o número de pontos medidos.

3.10.1 Procedimento Experimental

A metodologia experimental adotada era a seguinte:

- Cortava-se o vidro de borosilicato nas dimensões de 25,4 x 25,4 mm (suporte);
- Marcava-se nove pontos sobre o suporte de vidro sendo um ponto no centro e oito pontos concêntricos a este conforme mostrado na figura 3.6;
- Limpava-se os suportes conforme procedimento descrito no item limpeza de eletrodos;
- Media-se a espessura do suporte nos pontos marcados (h_s);
- Escolhia-se a velocidade de rotação e depositava-se o filme sobre o suporte;
- Secava-se o filme como já descrito no procedimento de secagem de filmes poliméricos dopados;
- Jateava-se com nitrogênio a superfície do filme para retirar poeiras depositadas;
- Media-se a espessura do suporte com o filme nos pontos marcados (h_{sf});
- Calculava-se a espessura média do filme (equação 3.1) e o desvio (equação 3.3).

3.11 MEDIDA DE ABSORÇÃO

Os filmes finos eram confeccionados por "SCD" sobre suporte de vidro borosilicato. A amostra, que apresentava picos de absorção no comprimento de onda de 0,53 μm , o sinal de SHG utilizando o laser de Nd/YAG era bastante fraco e de difícil detecção. Assim através deste espectro selecionava-se as amostras que poderiam ser utilizadas para testes de SHG. Para melhorar a reprodução dos resultados produzia-se filmes bastante homogêneos e uniformes.

A luz com determinado comprimento de onda e com intensidade I_0 , ao atravessar uma amostra é transmitida com intensidade I_1 . A porcentagem de luz transmitida (T_r) é dada por^[51]:

$$T_r (\%) = \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Conseqüentemente a porcentagem absorvida (A_b) será^[51]:

$$A_b(\%) = \left(1 - \frac{I_1}{I_0}\right) \times 100 \quad (3.5)$$

A atenuação (A_t) será calculada a partir da relação^[51]:

$$A_t = \left(\frac{10}{h}\right) \log\left(\frac{I_0}{I_1}\right) \quad (3.6)$$

onde h é a espessura do filme (1 a 5 μm).

3.11.1 Procedimento Experimental

- Apagava-se a luz, ligava-se o ventilador, a lâmpada do monocromador, "lock-in" e o "chopper";
- Esperava-se a lâmpada aquecer por aproximadamente trinta minutos;
- Ajustava-se o controlador do monocromador em 25000 cm^{-1} que corresponde a $0,4 \mu\text{m}$;
- Colocava-se a amostra no suporte e verificava-se se havia passagem de luz pelo detector;
- Ajustava-se a fase no "lock-in";
- Mudava-se a escala do comprimento de onda;
- Ajustava-se a escala do "lock-in" com o sinal de 25000 cm^{-1} ;
- Ajustava-se a fase;
- Registrava-se o valor do "lock-in" para o novo comprimento de onda;
- Efetuava-se os procedimentos anteriores até o comprimento de onda de $0,70 \mu\text{m}$;
- Fazia-se o mesmo procedimento para a referência (vidro de borossilicato);
- Calculava-se $T_r(\%)$, $A_b(\%)$, A_t (dB).

3.12 MEDIDA DE BIRREFRINGÊNCIA

O método polarimétrico tradicional é pouco sensível para medidas de retardo abaixo de 10° . Como os filmes deste estudo eram finos e apresentavam pequenos caminhos ópticos, utilizou-se uma nova técnica com modulador fotoelástico. A montagem consistia basicamente de um polarizador, um modulador fotoelástico e um analisador, disposto conforme as figuras 3.7 e 3.8.

O retardo era obtido através da equação:

$$R = \arct\left(\frac{W_1}{W_2}\right) \quad (3.7)$$

onde W_1 e W_2 são as intensidades das componentes de modulação na frequência w e $2w$, respectivamente.

A partir do valor de R determinava-se a birrefringência (Δn):

$$\Delta n = \frac{R\lambda}{2\pi h} \quad (3.8)$$

onde R é o ângulo de retardo em radianos, λ é o comprimento de onda, que no caso era de $0,633 \mu\text{m}$ e h é a espessura da amostra em μm .

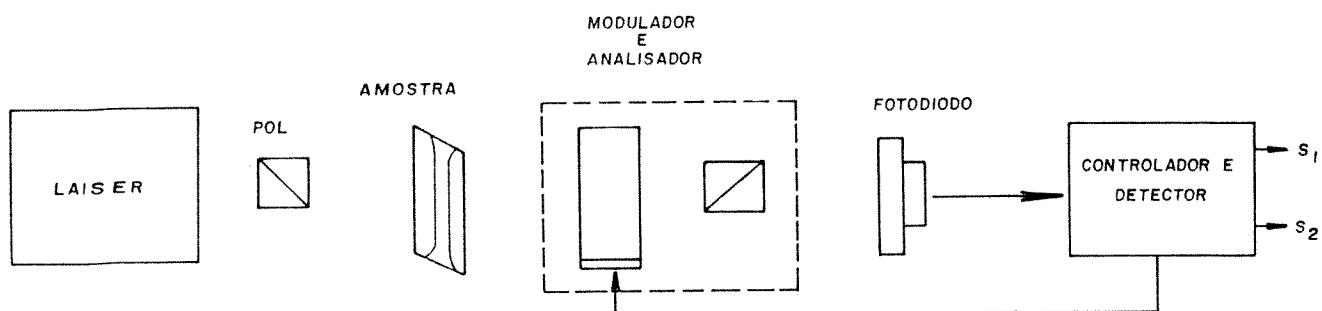


Figura 3.7 Esquema da montagem experimental utilizada para medida da birrefringência.

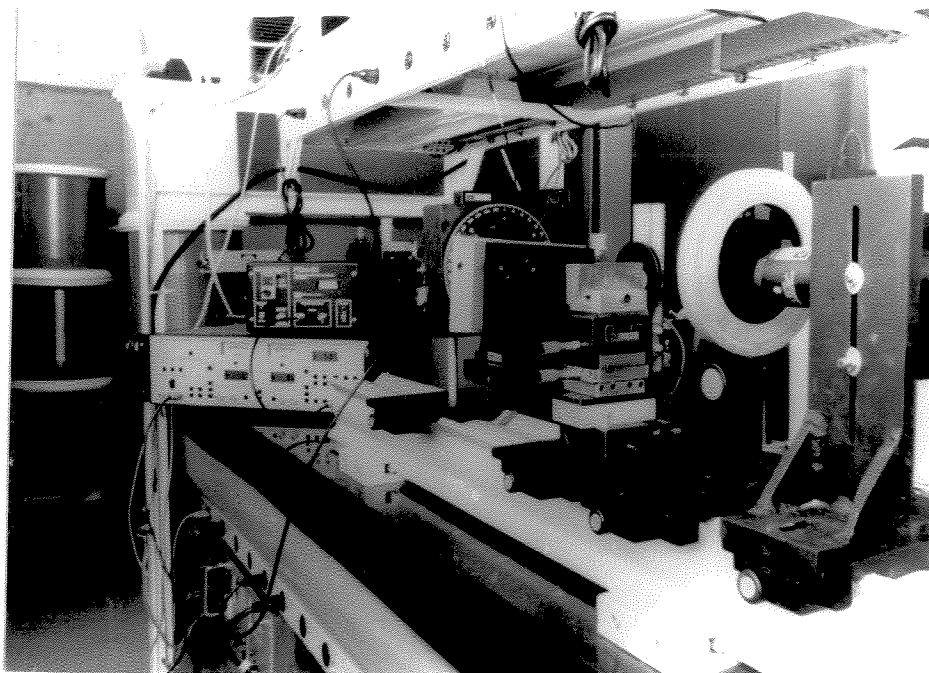


Figura 3.8 Montagem experimental para a medida da birrefringência.

3.12.1 Procedimento Experimental

1ª) Etapa de ajuste

- Ligava-se o laser, o "lock-in" e o controle do modulador (PM-80) no comprimento de onda do laser, $\lambda = 0,633 \mu\text{m}$;
- Verificava-se se a luz do laser estava chegando no detector;
- Prendia-se a amostra no suporte XY e alinhava-se o sistema de forma que a luz passasse pelo "gap" da amostra e chegasse ao detector;
- Colocava-se o PM-80 na frequência F;
- Zerava-se o polarizador e ajustava-se a fase;
- Girava-se o polarizador até zerar o "lock-in";
- Mudava-se a frequência do PM-80 para 2F e ajustava-se a fase;
- Zerava-se o modulador e ajustava-se a fase.

2ª) Etapa da medida do retardo

- Girava-se o polarizador de 45° e ajustava-se a fase;
- Media-se W_2 no "lock-in";
- Mudava-se a frequência e ajustava-se a fase;
- Media-se W_1 no "lock-in".

A medida era repetida em vários pontos da amostra para reduzir os erros de operação, de não homogeneidade da amostra e de espalhamento da luz que passa pelo "gap".

3.13 MEDIDAS DE CORRENTE ESTIMULADA DE DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICA

A orientação de dipolos depende da temperatura. Em filmes poliméricos no estado amolecido há a redução das forças opostas à rotação, obtendo-se um alto grau de polarização com a aplicação do campo elétrico durante um dado período de tempo. Se o dielétrico é esfriado e o campo elétrico é removido a baixas temperaturas, o retorno dos dipolos à desordem original é muito lento porque a rotação dos mesmos é impedida pelas forças viscosas da matéria.

As medidas elétricas eram realizadas cuidadosamente para garantir a reprodutibilidade pois, como a corrente medida era da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} amperes, pequenas variações no procedimento ou no ambiente da medida provocavam sensíveis alterações nos resultados experimentais.

As moléculas orientadas na amostra eram capazes de originar cargas de sinais opostos na superfície dos eletrodos. Quando a amostra era aquecida as moléculas orientadas começavam a desorientar-se e as cargas da superfície do eletrodos eram gradativamente liberadas e a corrente

originada era registrada pelo eletrômetro. Desta forma era possível determinar os picos da corrente de despolarização em função da taxa de aquecimento. A partir destes gráficos era possível conhecer a carga total despolarizada, a taxa de relaxação, a polarização da amostra, a energia no estado ativado ou orientado e outros.

3.13.1 Procedimento Experimental

A metodologia utilizada nas medidas era a seguinte:

- Soldava-se com tinta prata dois fios de cobre aos eletrodos com as amostras e esperava-se secar por aproximadamente uma hora;
- Ligava-se os fios dos eletrodos aos dois polos da fonte de tensão no interior do polarizador;
- Cobria-se o polarizador, ligava-se o vácuo e esperava-se aquecer até a temperatura de polarização (T_p) desejada;
- Deixava-se o sistema estabilizar por trinta minutos;
- Ligava-se o campo de polarização (E_p) desejado durante um tempo de polarização (t_p) escolhido, quando se fosse fazer o envelhecimento físico, deixava-se a amostra por um tempo de recozimento (t_a) a temperatura (T_a);
- Resfriava-se a amostra na taxa desejada [γ_c ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)];
- Desligava-se o campo elétrico (E_p) quando a temperatura atingia 25°C .
- Curto-circuitava-se o sistema por aproximadamente dois minutos;
- Ligava-se a amostra no eletrômetro;
- Esperava-se estabilizar o valor da corrente do eletrômetro e iniciava-se o aquecimento da amostra a uma taxa escolhida [β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)];
- Registrava-se a corrente com o tempo e a temperatura de aquecimento até a temperatura final (T_f).

3.14 MEDIDA DE CORRENTE DE TERMO-AMOSTRAGEM (TA)

A medida da corrente estimulada de termo-amostragem é um caso particular da corrente estimulada de despolarização térmica (CDT). Nesta situação as moléculas da amostra são orientadas sob a ação de um campo elétrico externo e a seguir o sistema é submetido a curto-circuito. Assim a corrente de despolarização medida deve-se apenas aos dos dipolos que ainda permaneceram orientadas devido à redução do volume livre da matriz polimérica pela ação do processo de recozimento sofrido pela amostra.

A corrente de termo-amostragem é quantitativamente menor que a CDT, assim, maiores cuidados devem ser tomados no sentido de obterem-se resultados bons e reprodutíveis. Para fazer

este estudo as amostras podem sofrer recozimento a várias temperaturas abaixo e acima de T_g . É recomendado polarizar a amostra a aproximadamente $10\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo de T_g .

O tempo de polarização e despolarização variava-se de 10 a 20 minutos e de 5 a 15 minutos, respectivamente. O campo de polarização utilizado variava-se de 10 a 20 $\text{V}/\mu\text{m}$. A espessura da amostra era cuidadosamente medida em cada teste.

A taxa de resfriamento após a despolarização geralmente era de 1 a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ou o mais rápido que a pressão interna do polarizador permitisse (alta = 1 mbar e baixa = 0,1 mbar). A taxa de aquecimento para medida da corrente de TA era de 1 a $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Este procedimento era realizado somente com a variação de voltagem da resistência de aquecimento.

Os eletrodos utilizados eram os mesmos descritos para CDT. O tempo de recozimento quando utilizado variava de 3 a 5 horas.

Os picos eram cuidadosamente analisados para que um desvio experimental não fosse confundido com um algum tipo de relaxação ou vice-versa. Qualquer dúvida com relação a um novo comportamento da amostra, principalmente a temperaturas bem abaixo de T_g , provocava a repetição do teste quantas vezes fossem necessárias. Os resultados das amostras que sofriam rupturas durante a ação do campo elétrico eram desprezados. Como resultados experimentais foram considerados apenas os pontos cujas medidas apresentaram menores desvios padrões.

3.14.1 Procedimento Experimental

A metodologia utilizada era a seguinte:

- Conectava-se o eletrodo com a amostra nos polos da fonte;
- Colocava-se a amostra sob vácuo à temperatura do teste por 1 hora para que a mesma atingisse o equilíbrio térmico;
- Estabilizava-se o sistema à temperatura de recozimento (T_a) em curto-circuito durante um tempo de recozimento (t_a). Nos últimos 30 a 40 minutos polarizava-se a amostra a T_a por um tempo de 10-20 minutos e a seguir despolarizava-a através de um curto-circuito por um tempo de 2 a 10 minutos;
- Resfriava-se o sistema até a temperatura ambiente;
- Registrava-se a corrente aquecendo a amostra a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até aproximadamente $30\text{ }^\circ\text{C}$ acima de T_g (ou até no máximo $5\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da temperatura de fusão do dopante);
- Repetia-se o procedimento para uma nova temperatura de polarização.

3.15 TÉCNICA PARA IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS DA CDT DEVIDO À MOVIMENTAÇÃO DOS DIPOLOS

Esta técnica consistia na análise da corrente estimulada de polarização térmica (CPT), numa amostra que era submetida à radiação ultravioleta. A figura 3.9 apresenta a seqüência do procedimento experimentalmente utilizado para isolar e identificar os picos.

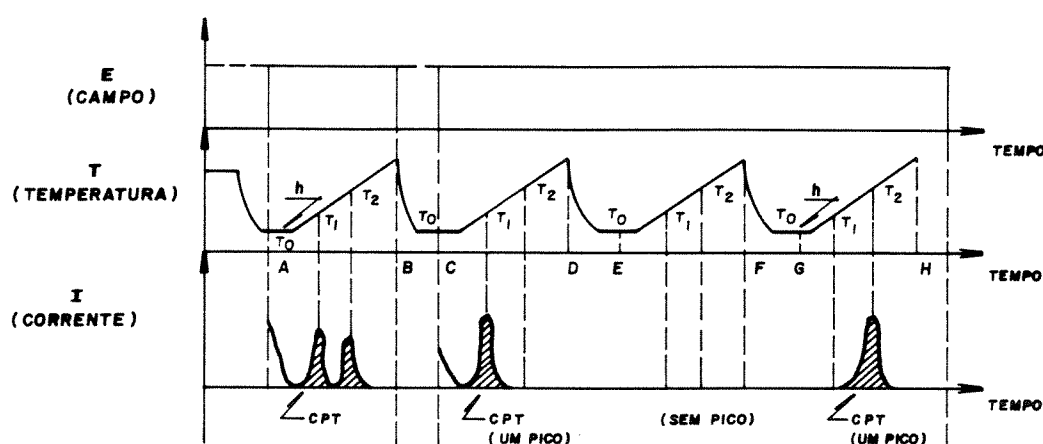


Figura 3.9 Técnica de identificação dos picos por CPT.

Dividiu-se este procedimento em três ciclos.

1º ciclo

A amostra era resfriada à temperatura ambiente (T_0) onde as posições dos dipolos eram "congeladas" aleatoriamente. Um campo elétrico de $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ era aplicado, a amostra era submetida à radiação UV por 2 minutos, a temperatura era elevada a uma taxa de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e a corrente liberada da amostra era monitorada em função da temperatura (A \rightarrow B).

Com o aumento da temperatura, os dipolos orientavam-se progressivamente na direção do campo e um pico da corrente era observado à temperatura T_1 . Neste ponto a polarização da amostra devido à orientação dos dipolos atingia seu máximo e a corrente começava a diminuir. O campo elétrico era retirado, a amostra resfriada à temperatura (T_0) menor que T_1 e T_2 e a seguir colocada em curto-circuito. Assim os dipolos desorientavam-se e retornavam à sua posição de equilíbrio (B \rightarrow C).

2º ciclo

À temperatura T_0 o campo era novamente aplicado (ponto C) e a amostra reaquecida à taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ($C \rightarrow D$). Neste ciclo, no espectro aparecia apenas o pico de orientação dos dipolos na temperatura T_1 . A seguir a amostra era resfriada até a temperatura T_0 com o campo aplicado ($D \rightarrow E$), mantendo os dipolos alinhados e congelados na direção desse campo

3º ciclo

Com o campo elétrico aplicado a amostra era aquecida novamente à taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e o espectro da corrente não apresentou nenhum pico porque os dipolos já encontravam-se polarizados ($E \rightarrow F$). Quando havia injeção de cargas na amostra ao reduzir a temperatura aparecia um pico em T_2 devido à liberação dessas cargas. Este fato confirmou que o pico em T_1 era devido à orientação dos dipolos.

3.16 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS PICOS DA CORRENTE TÉRMICA ESTIMULADA

Existem vários métodos para determinar a distribuição dos picos da CDT. Os procedimentos experimentais detalhados das técnicas utilizadas neste estudo, exceto o método de termo-amostragem, são descritos a seguir.

3.16.1 Método da Multi-etapa

O método da multi-etapa consiste das seguintes etapas:

1ª) Etapa da polarização

A amostra era aquecida até a temperatura de polarização T_p . Após estabilização da temperatura o campo E_p era aplicado por um tempo t_p . A amostra era então resfriada até a temperatura ambiente com o campo aplicado e em seguida o campo era lentamente diminuído até zero. Mantendo-se à temperatura ambiente provocava-se um curto circuito na amostra.

2ª) Etapa da obtenção do espectro global

A amostra era aquecida até uma temperatura T_f (geralmente $10\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$ acima de T_g) a uma taxa de aquecimento β (geralmente $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) registrando-se a CDT. A seguir a amostra era rapidamente esfriada até a temperatura ambiente.

3ª) Etapa da obtenção do primeiro sub-pico

A amostra era repolarizada como na primeira etapa e em seguida aquecida até uma temperatura T_1 (onde supunha-se que ocorria o primeiro máximo dos sub-picos, geralmente 30-50 °C abaixo de T_g) a uma taxa de aquecimento β (geralmente 1 °C/min), com o acompanhamento da CDT. A seguir a amostra era resfriada rapidamente até a temperatura ambiente.

4ª) Etapa da obtenção dos sub-picos seguintes

Ao atingir a temperatura ambiente a amostra era colocada em curto-circuito e novamente reaquecida até a temperatura T_2 , geralmente 10 °C maior que T_1 , com taxa de aquecimento β_1 sendo a CDT acompanhada. Ao atingir T_2 a amostra era resfriada rapidamente, até a temperatura ambiente. O processo era repetido para encontrar os outros sub-picos, caso existissem.

3.16.2 Técnica de Clareamento por Termo-Amostragem (TCTA)

Para obter o espectro global seguia-se o procedimento da primeira e segunda etapas do método das multi-etapas. Para obter o sub-picos aquecia-se a amostra até a temperatura de polarização T_{p1} . O campo elétrico era ligado e a amostra polarizada por um tempo t_p (5 a 30 minutos). A seguir a mesma era resfriada até a temperatura T_d (menor que T_{p1} de 2 a 10 °C, sendo um dos valores mais utilizados $T_{p1} - T_d = 5$ °C). O campo era então desligado e após um tempo t_d (2 a 10 minutos) promovia-se o curto-circuito da amostra. A amostra era então rapidamente resfriada até a temperatura ambiente. A seguir a temperatura era aumentada a uma taxa de aquecimento β_1 e a corrente estimulada de despolarização térmica registrada. A figura 3.10 apresenta as etapas do processo de clareamento por termo-amostragem. Para obter outros sub-picos aquecia-se a amostra até a temperatura T_{p2} sendo a diferença entre as duas polarizações ($T_{p2} - T_{p1}$) de 2 a 10 °C (geralmente 5 °C). A seguir procedia-se da mesma maneira descrita anteriormente para determinar os outros sub-picos.

3.16.3 Técnica da Polarização Parcial

Inicialmente a amostra era polarizada a temperatura T_p , como descrito na primeira etapa do método da multi-etapa. A seguir obtinha-se o espectro global ou o pico total como descrito na segunda etapa do mesmo método. Quando a amostra atingia a temperatura ambiente provocava-se o curto-circuito. Após 5 h, a amostra era polarizada novamente à temperatura T_{p1} (geralmente $T_p - T_{p1} = 10$ °C), a seguir resfriada até a temperatura ambiente com o campo aplicado, submetida a curto-circuito e reaquecida à taxa β_1 (geralmente de 1 °C/min) até uma temperatura de aproximadamente 20 °C acima de T_g . A corrente estimulada de despolarização era registrada e o pico devido a temperatura de polarização T_{p1} determinado. Posteriormente a amostra era resfriada rapidamente até a temperatura ambiente e colocada em curto-circuito. Após 5 h o procedimento

era repetido, sendo que a amostra era repolarizada a temperatura $T_{p2} < T_{p1}$ (geralmente $T_{p1} - T_{p2}$ era de 10 °C). Um novo pico devido a temperatura de polarização T_{p2} era determinada e assim sucessivamente.

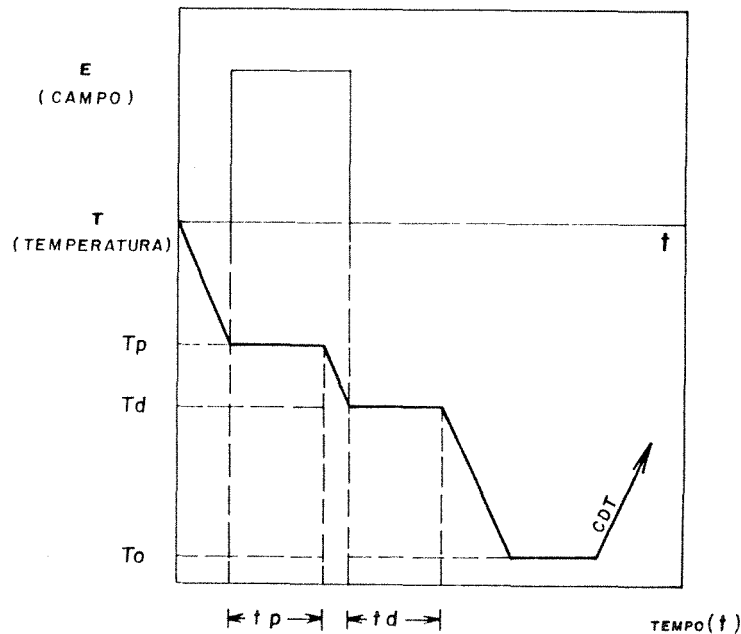


Figura 3.10 Detalhes das etapas do procedimento da técnica de clareamento por termoamostragem.

3.17 EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS POR ROTAÇÃO

O equipamento "SCD" era projetado e montado especialmente para produção dos filmes de acordo com as especificações necessárias para esse estudo. Os detalhes do mesmo podem ser observados na figura 3.11. O equipamento consistia basicamente de uma plataforma móvel acoplada a um motoredutor de corrente contínua com rotação máxima de 6000 rpm e tempo de frenagem de até 1 s. Um suporte de vidro era fixado na plataforma móvel por meio de vácuo produzido por uma bomba manual. O vácuo era produzido através de um orifício central na plataforma móvel e no seu eixo vazado lateralmente (ver item 8 da figura 3.11). A vedação era feita com "o-rings" e anéis de vedação envoltos por borracha entre este eixo e o envoltório do mesmo, conforme mostrado no esquema da figura 3.11. A conexão entre o motoredutor e a plataforma era feita de forma a minimizar a sua vibração. Após várias tentativas com tipos de conexões variadas, descobriu-se que o melhor sistema era aquele com mangueira de silicone. Os resíduos do fluido expelidos durante a rotação eram coletados por uma cuba metálica concêntrica à plataforma. Quando necessário esta cuba era fechada com vidro relógio. A figura 3.12 mostra o

equipamento externamente. A figura 3.13 apresenta detalhes da plataforma móvel com o orifício de vácuo e da cuba concêntrica de proteção.

Os seguintes itens são apresentados na figura 3.11:

1. plataforma móvel;
2. cuba externa de proteção;
3. suporte superior para prender o envoltório 4 e a cuba;
4. envoltório para retenção de vácuo;
5. motor corrente contínua;
6. mangueira de acoplamento do eixos;
7. suporte inferior para prender o motor;
8. tubo para saída do vácuo;
9. suporte onde era depositado o filme;
- (1u) anel de vedação inferior de ϕ 10 x ϕ 30x9 (nº 6200);
- (2u) anel de vedação inferior de ϕ 10 x ϕ 26x8 (nº 6000);
- (3u) "o-ring" 2-113 de ϕ 13,94 x ϕ 19,18x2,62;
- (4u) "o-ring" 2-119 de ϕ 23,47 x ϕ 28,71x2,62;
- (5u) "o-ring" 2-113 de ϕ 13,94 x ϕ 19,18x2,62;
10. caixa de proteção externa do equipamento;
11. borracha para vedação e deslissamento do eixo;
12. orifício central por onde é feito o vácuo;
13. eixo da plataforma móvel;
14. cantoneiras para prender os suportes superiores e inferiores do equipamento.

3.18 EQUIPAMENTO DE POLARIZAÇÃO

Os equipamentos de polarização das amostras para os testes com corrente térmica estimulada e para os ensaios de birrefringência foram projetados e construídos especialmente para este estudo.

O equipamento consistia de uma plataforma quadrada de aço inox de 100x100 mm fixada num disco inferior de aço inox através de 4 pés também de aço inox com 50 mm de altura. Entre os pés da plataforma e o disco existiam "o-rings" para vedar o sistema no caso da utilização de vácuo. No interior da plataforma fixa (mais exatamente no meio) existia uma serpentina de 0,635 cm de diâmetro que propiciava o controle da temperatura (ver figura 3.14 e 3.15). Ao lado da mesma havia uma resistência elétrica envolta por isolante de mica, através da qual era feito o aquecimento ou resfriamento da plataforma fixa através do aumento ou redução da corrente elétrica controlada por um varivolt (detalhes na figura 3.19).

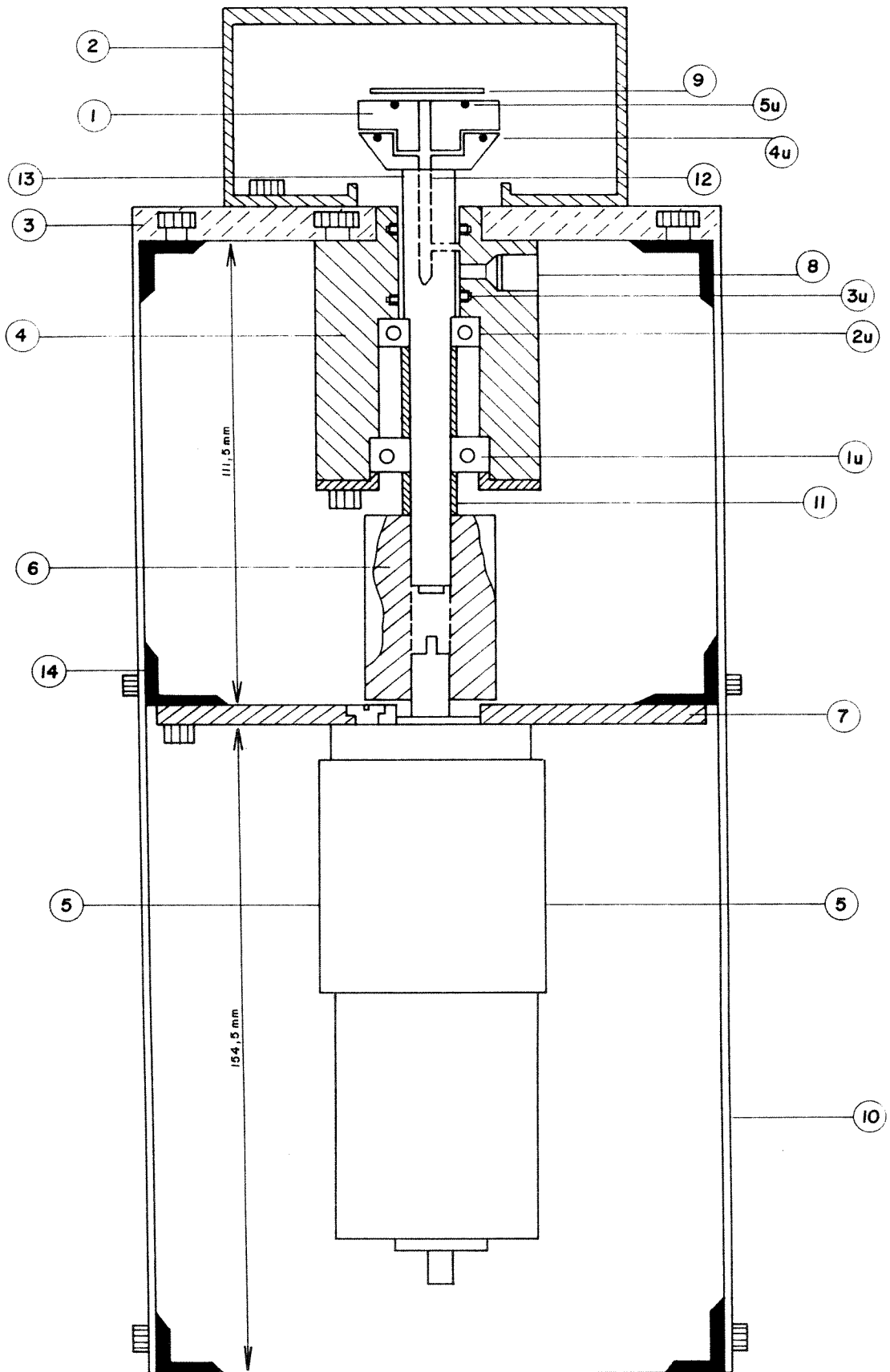


Figura 3.11 Detalhes do equipamento de "SCD".

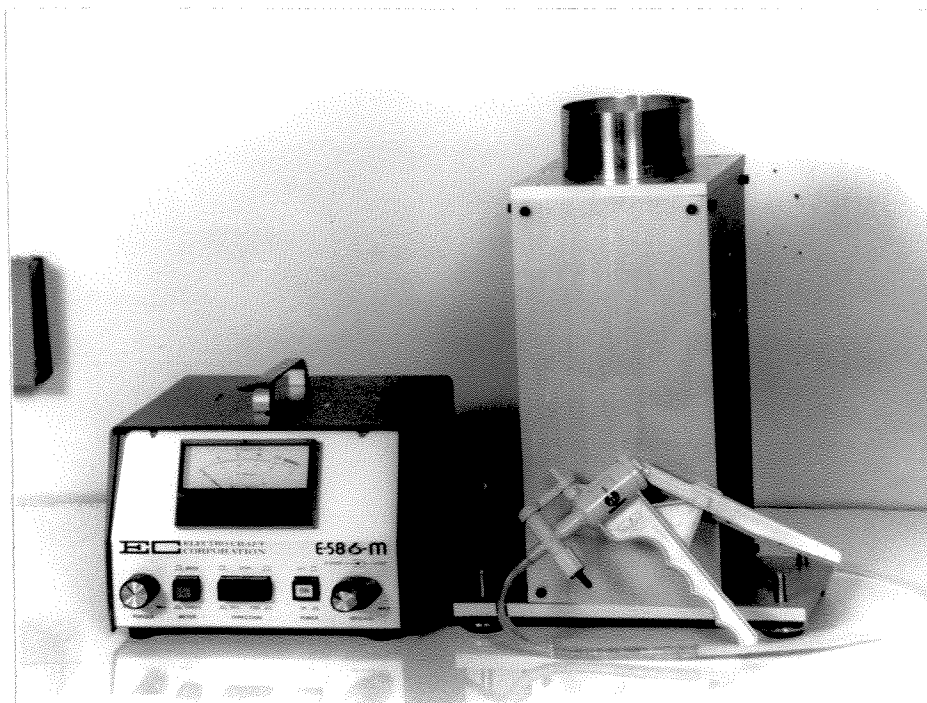


Figura 3.12 Vista externa do "SCD" com controlador de velocidade e a bomba manual de vácuo.

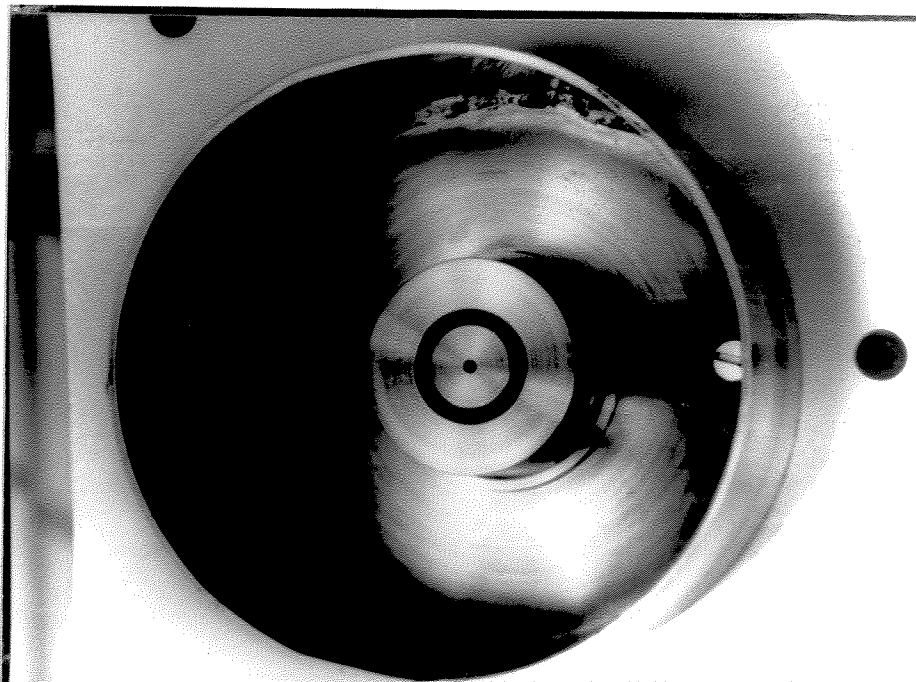


Figura 3.13 Detalhes da plataforma móvel com orifício de vácuo e a cuba concêntrica do equipamento de "SCD".

Os fios da resistência recobertos eram conectados em dois parafusos que se encontravam presos no disco inferior através de um anel de teflon com "o-rings", mantendo assim o sistema selado. Este mesmo esquema era utilizado para a serpentina e para o aquecedor. Na parte superior do interior da plataforma fixa encontrava-se um orifício para entrada de um termopar com finalidade de registrar uma temperatura mais próxima possível daquela da amostra (conforme figura 3.16). No centro do suporte de disco existia um orifício com 0,635 cm de diâmetro por onde era feito o vácuo do sistema.

Na parte superior da plataforma fixa encontrava-se um disco de vidro de 50 mm de diâmetro com duas meias-luas de ouro depositadas por evaporação, engrossadas eletroquimicamente e separadas por uma linha de 10 mm de largura. Este disco de vidro funcionava como um grande eletrodo, sobre o qual eram colocadas as amostras para teste. As amostras eram ligadas aos eletrodos (as meias luas de ouro) através de fios de cobre com aproximadamente 100 μm de diâmetro (ver figura 3.16).

Os itens listados a seguir encontram-se representados nas figuras 3.14, 3.15 e 3.16:

1. resistência de aquecimento;
2. serpentina de cobre;
3. sulco para encaixe da serpentina;
4. sulco para encaixe da resistência elétrica;
5. entrada do termopar;
6. prato de vidro com deposição de ouro, para contato dos eletrodos;
7. contato do prato com a fonte de voltagem;
8. linha sem deposição de ouro no prato de vidro;
9. entrada da serpentina;
10. parte superior da plataforma do polarizador;
11. parte inferior da plataforma do polarizador.

Na primeira versão do equipamento foi utilizada uma cuba envoltória em acrílico com "o-ring" na borda inferior (para vedar o sistema) e um medidor de pressão na tampa superior (ver figura 3.17). O acrílico era utilizado objetivando manter o sistema transparente para verificar quando ocorria curto-circuito com o rompimento das amostras em teste. Porém, o vácuo provocou pequenos trincamentos na cuba. Assim projetou-se uma segunda versão em aço inox com um visor superior de vidro melhorando a selagem do vácuo do sistema através de "o-rings" e de parafusos "allen". A medida da pressão passou a ser feita mais eficientemente na linha de vácuo, onde também era adaptado uma válvula de alívio (conforme figura 3.18). As figuras 3.19 e 3.20 mostram detalhes do equipamento projetado e da montagem experimental utilizada.

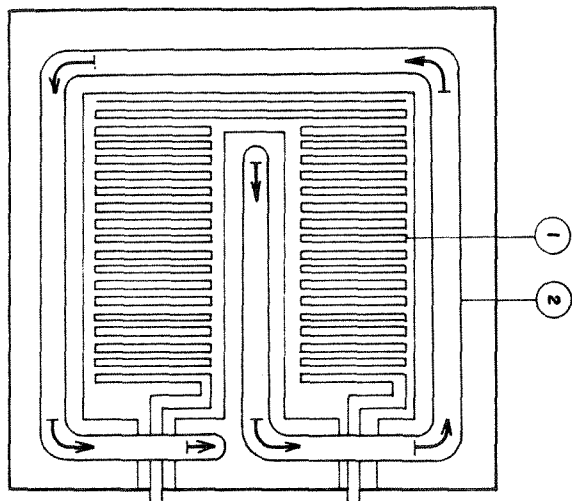


Figura 3.14 Vista interna da parte inferior da plataforma do polarizador.

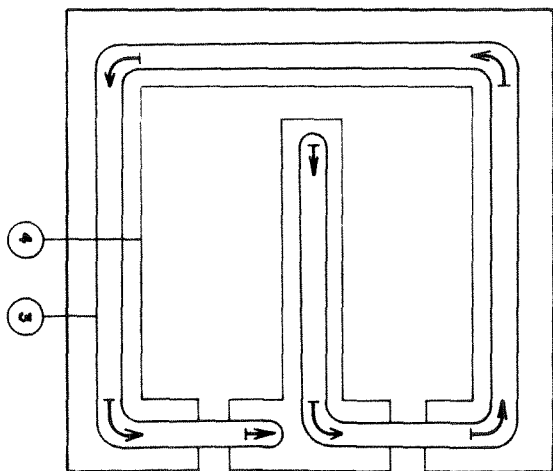


Figura 3.15 Vista interna da parte superior da plataforma do polarizador.

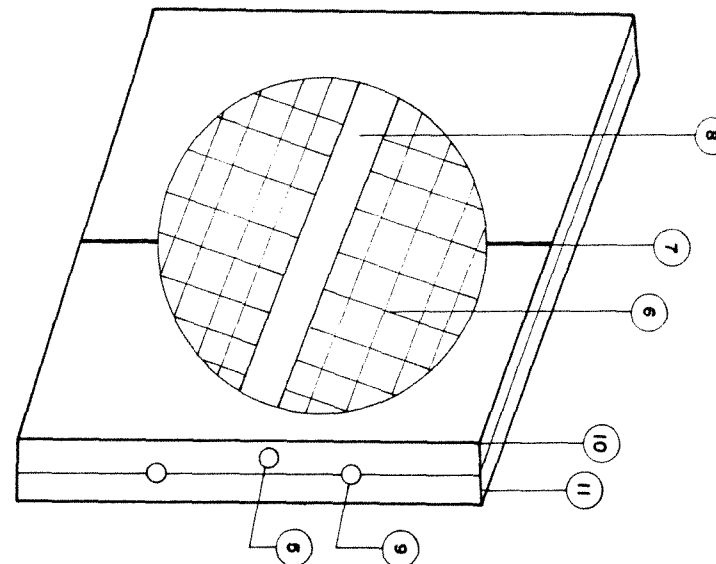


Figura 3.16 Vista externa da plataforma do polarizador.

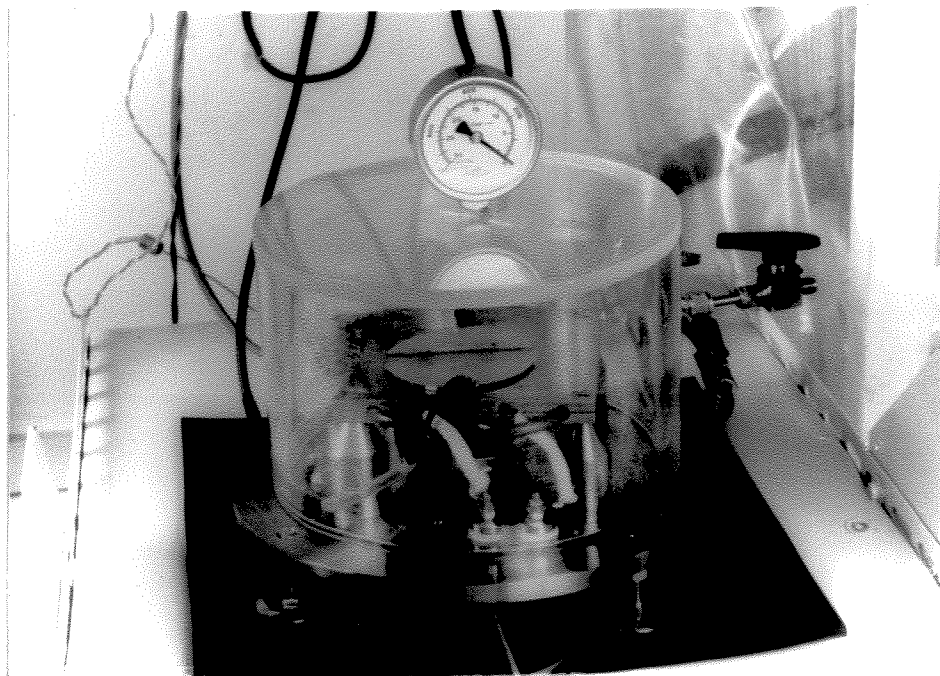


Figura 3.17 Primeira versão do equipamento de polarização com cuba de acrílico.

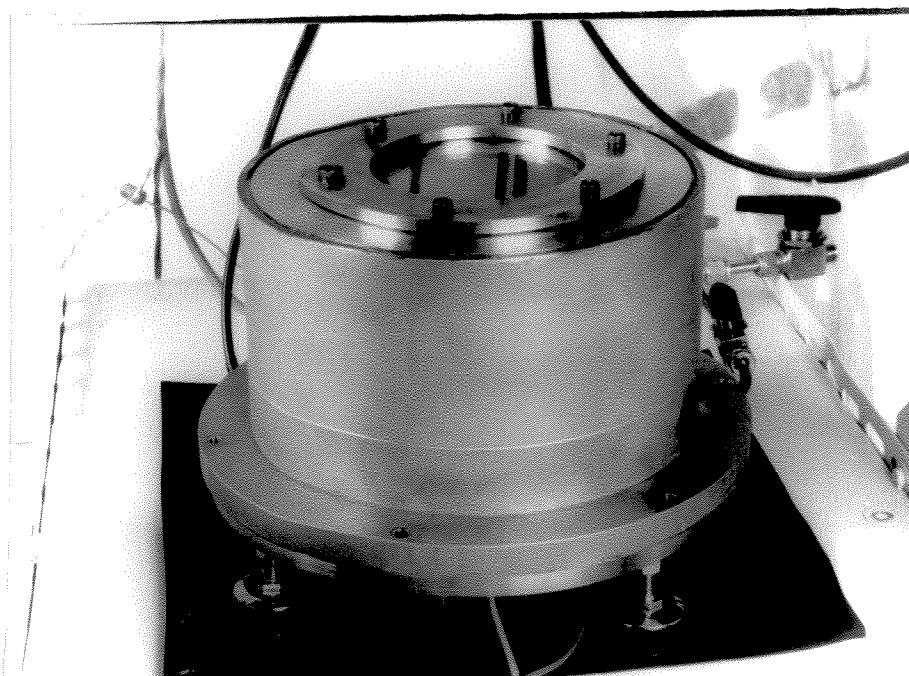


Figura 3.18 Vista externa da versão final do equipamento de polarização.

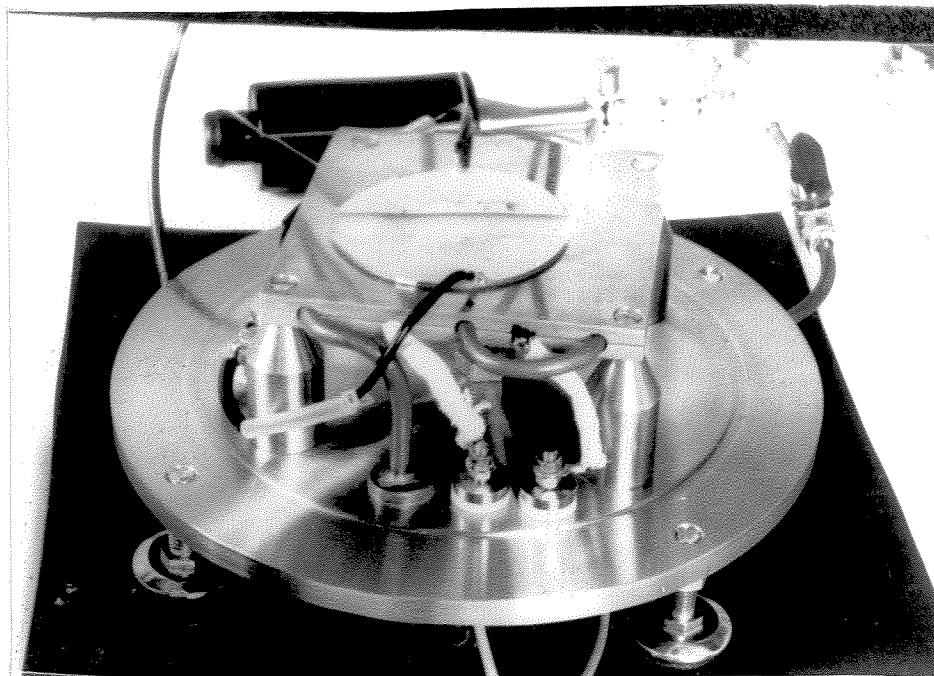


Figura 3.19 Detalhes internos do equipamento de polarização.

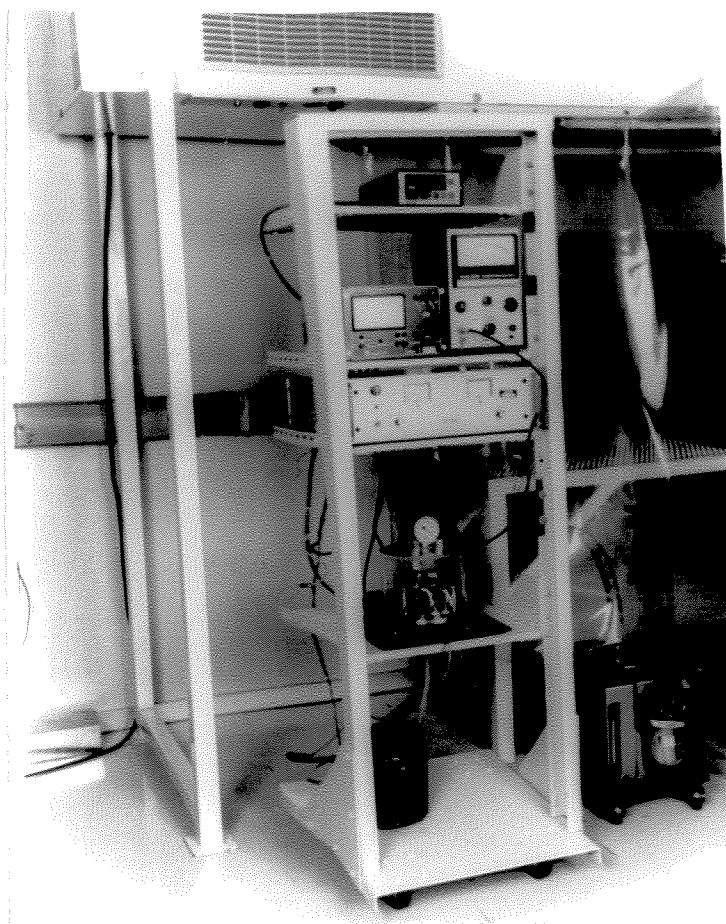


Figura 3.20 Montagem experimental utilizada para polarização dos filmes poliméricos e para a determinação da corrente estimulada de despolarização térmica.

3.19 SÍNTESE DOS POLÍMEROS DO TIPO CADEIA LATERAL COM PONL

Todos os reagentes utilizados eram P.A., adquiridos da Merck ou da Aldrich. A montagem experimental constituía-se de uma balão de quatro bocas de 125 ml; a primeira era dotada de tampa de teflon com entrada de nitrogênio e de um termopar para medida de temperatura da solução reagente, a segunda com um condensador para evitar a saída de gases do sistema, a terceira era dotada de tampa de teflon com um agitador de vidro e a quarta com um funil de separação para a entrada lenta de reagente. O sistema era aquecido em banho de glicerina e a temperatura controlada por uma placa quente com controle de temperatura e rampa de aquecimento, conforme figura 3.21. O nitrogênio era passado em filtros para purificação e secagem, e sua vazão controlada por uma válvula agulha.

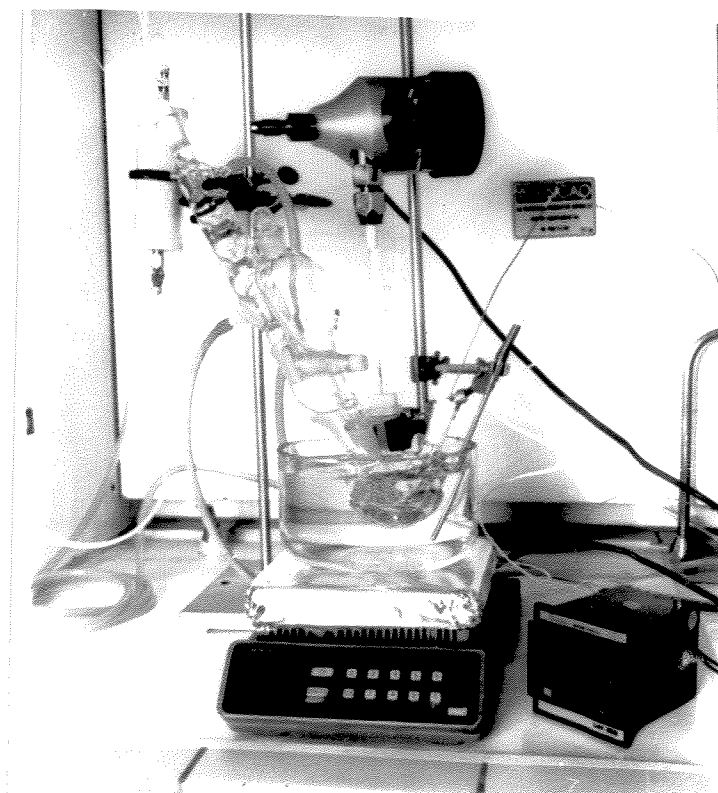


Figura 3.21 Montagem experimental para a síntese dos monômeros.

3.19.1 Síntese do Acrilol-DR1 com Espaçador (ACE-DR1)

3.19.1.1 Síntese do monômero

No balão de reação eram adicionadas 3,14 g de DR1 purificado, 50 ml de 2-butano e 0,4 g de hidróxido de sódio sob agitação em atmosfera de nitrogênio. A mistura era aquecida até 65 °C e mantida a esta temperatura. Adicionava-se 1,5 g de iodeto de sódio e a seguir 1,37 ml de 6-clorohexanol e a mistura reacional era mantida a 60 °C sob agitação em atmosfera de hidrogênio por 8 horas. O produto 3, listado na figura 3.22, era levado à estufa à vácuo mantida a

temperatura ambiente por 12 horas para remoção do solvente. A seguir era lavado com 300 ml de solução 0,4 NaOH e dietil-éter. O produto 3 era levado à estufa a vácuo com temperatura de 30 °C, e a seguir lavado mais uma vez com dietil-éter, para que todo o 6-clorohexanol fosse removido e por fim recristalizado. O produto 3 apresentava a consistência de uma pasta amarronzada com massa de aproximadamente 3,8 g.

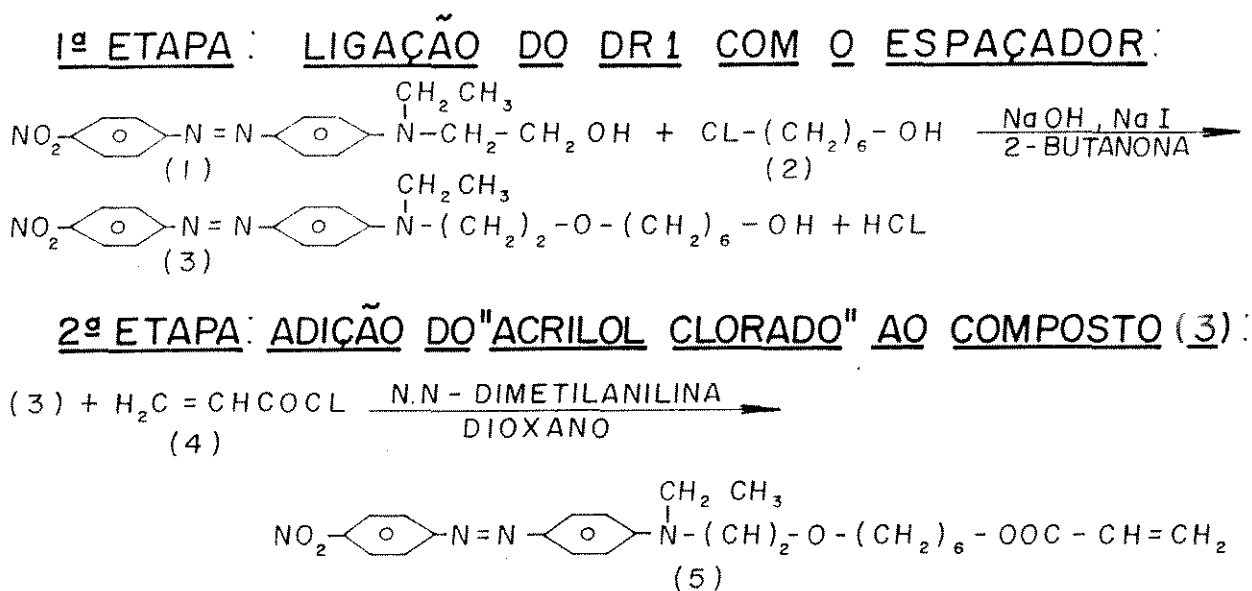


Figura 3.22 Reações para produção de monômero ACE-DR1.

A partir da massa obtida do produto 3 fazia-se os cálculos para a segunda etapa da reação. No balão adicionava-se 3,8 g do produto 3 em 22 ml de dioxano e 1,3 ml de dimetil-anilina. Quando a temperatura da mistura reacional estabilizava-se a 65 °C sob a atmosfera de nitrogênio e agitação, adicionava-se lentamente 0,83 ml de acrilol clorado e deixava-se reagir por mais 2 horas. O produto 5 (figura 3.22) era lavado com água e a seguir com dietil-éter e 2-propanol por 2 vezes. O solvente era extraído em estufa a vácuo a temperatura ambiente. O produto final tinha a consistência de uma pasta com coloração vermelho-amarronzado e massa de aproximadamente 4 g. Esquema das etapas do processo de síntese do MAC-DR1 encontram-se na figura 3.23.

3.19.1.2 Polimerização

O solvente de dimetilformamida era adicionado até obter-se uma solução com 10% em peso de monômero. Agitava-se bem a solução e adicionava-se 1% molar de AIBN como iniciador. A mistura era levada à estufa inicialmente a 30 °C por 2 h para retirar o excesso de solvente e em seguida a temperatura era elevada a 60 °C por 6 horas para que ocorresse a polimerização.

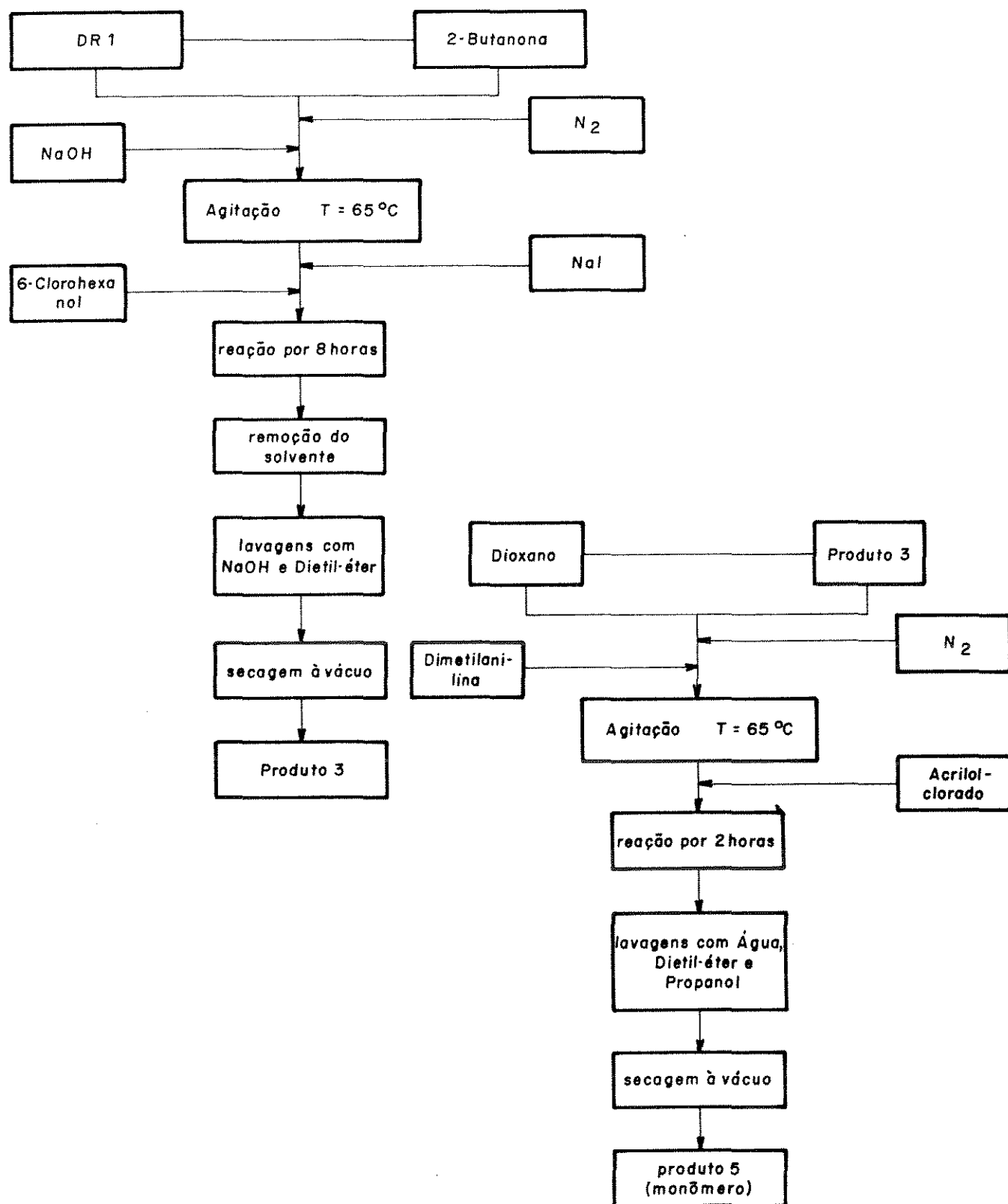


Figura 3.23 Esquema do processo de síntese do monômero ACE-DR1.

O polímero obtido era precipitado em metanol e secado sob vácuo à temperatura ambiente por doze horas. O polímero era então dissolvido em clorofórmio para obter uma solução 20% em peso em seguida levado ao "SCD" para produção dos filmes.

3.19.2 Síntese do Metaacrilol-DR1 (MAC-DR1)

3.19.2.1 Síntese do monômero

A síntese do monômero era feita a partir da esterificação de 4 g de DR1 purificado em 50 ml de piridina com 1,25 ml de metacrilol clorado a 95 °C sob agitação e em atmosfera de nitrogênio. A entrada do metacrilol clorado ocorria lentamente para que não ocorresse a polimerização imediata do monômero formado. Após 2 h de reação a mistura era resfriada e despejada em água a temperatura ambiente. O produto bruto 3, conforme figura 3.24, era purificado por cromatografia em sílica gel, usando tolueno como eluente e posteriormente recristalizado em ciclohexano. A seguir era lavado com dietil éter e secado em estufa a vácuo por 24 horas a temperatura ambiente. O produto final apresentava uma coloração vinho. Esquema das etapas do processo de síntese do MAC-DR1 são apresentados na figura 3.25.

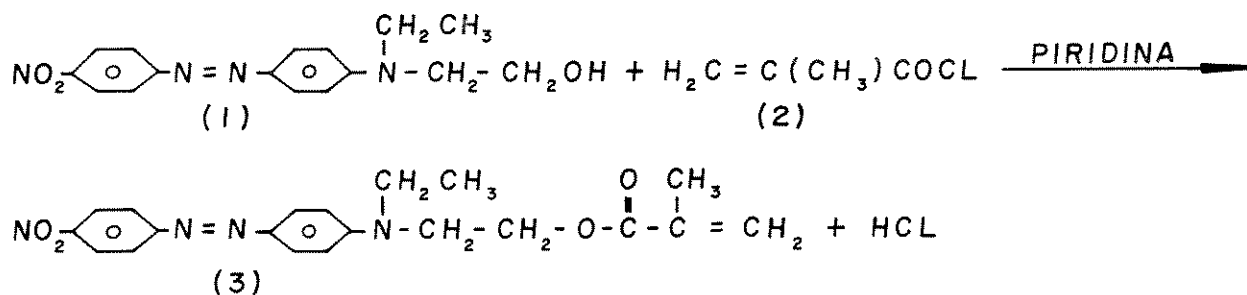


Figura 3.24 Reações para produção de monômero MAC-DR1.

3.19.2.2 Polimerização

Adicionava-se dimetilformamida e AIBN, conforme descrito no item 3.19.1.1. A seguir a solução era degaseificada pela técnica de congelamento/descongelamento com selagem e remoção à vácuo. Posteriormente era feita a polimerização conforme descrito no item 3.19.1.2.

O polímero final era dissolvido em clorofórmio para obter uma solução de 20% em peso e levado ao "SCD" para produção dos filmes.

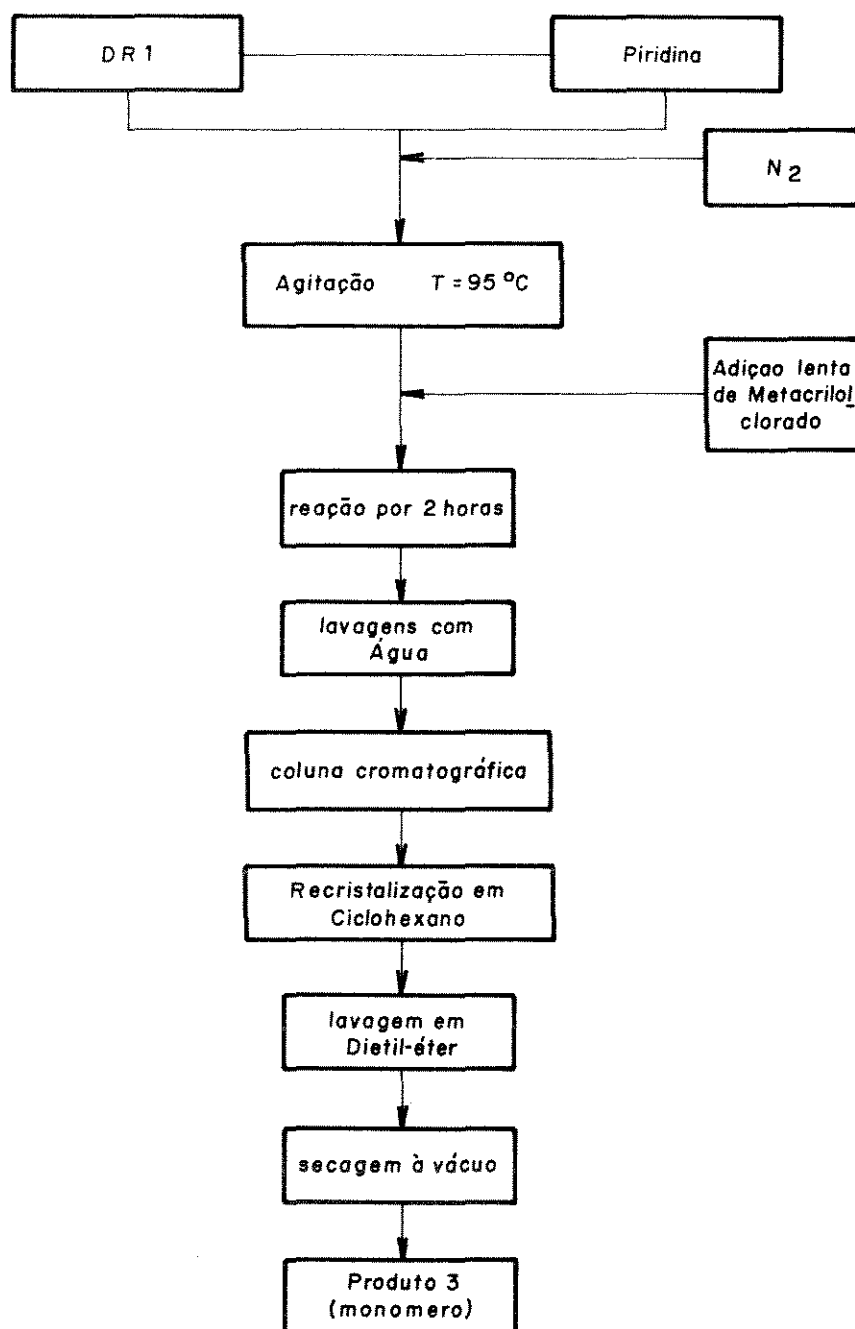


Figura 3.25 Esquema do processo de síntese do monômero MAC-DR1.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO "SCD"

Para calcular o número de Deborah foi estudado o comportamento reológico das soluções. Utilizando o gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, figura 4.1, determinou-se a viscosidade (η_0) com taxa de cisalhamento zero e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_0$) quando foi iniciado o fluxo não newtoniano. Como pode ser verificado na tabela A.1 e na figura 4.1, para a região newtoniana, quanto maior a viscosidade (η_0), menor a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}_0$). Resultados semelhantes foram obtidos por JENEKHE [38, 39, 40].

Na região newtoniana tem-se $n=1$, $\dot{\gamma}_0 \rightarrow \infty$ e $De \rightarrow 0$ e o filme é uniforme. Na região não newtoniana onde $0 < n < 1$, $\dot{\gamma}_0$ é finito, De é não nulo sendo que o filme é uniforme apenas para $De \leq 1$ [39].

A tabela A.2 apresenta os resultados obtidos para o número de Deborah em função da velocidade de rotação em experimentos de "SCD" para um suporte de aproximadamente 2,54 cm de diâmetro adotando $n = 1$. Este valor de n empregado é bastante razoável, visto que, nessas condições o valor de De é da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} . Se fosse adotado qualquer valor de n entre 0 e 1, o valor de De seria ainda menor. Estes resultados são representados na figura 4.2.

Como os valores de De obtidos nas experiências foram bem inferiores a 1, pode-se supor que os filmes produzidos apresentaram espessura bastante uniforme, fato que foi confirmado através de medidas de espessura do filme em nove pontos do disco, sendo um ponto central e oito concêntricos, ver figura 3.6. A tabela A.3 apresenta a espessura média e o desvio padrão das medidas para filmes poliméricos submetidos a várias velocidades de rotação. O desvio máximo foi de 7,9% e o mínimo de 0,9%. Verifica-se também que quanto maior a concentração da solução, maior a espessura do filme, maior o valor de De e maior o erro padrão na espessura. Os resultados experimentais confirmam os valores baixos do número de Deborah, mostrando que quanto mais finos mais uniformes são os filmes.

4.1.1 Equação Empírica Simplificada

Dos parâmetros que afetam a formação de um filme por rotação, foram analisadas a viscosidade, a concentração de sólidos, a velocidade e o tempo de rotação, o volume de fluido depositado sobre o suporte, a medida na mudança da viscosidade cinemática (α_s) e o fator de contração do filme úmido (ψ) que está relacionado com a taxa de evaporação do solvente após o término da rotação.

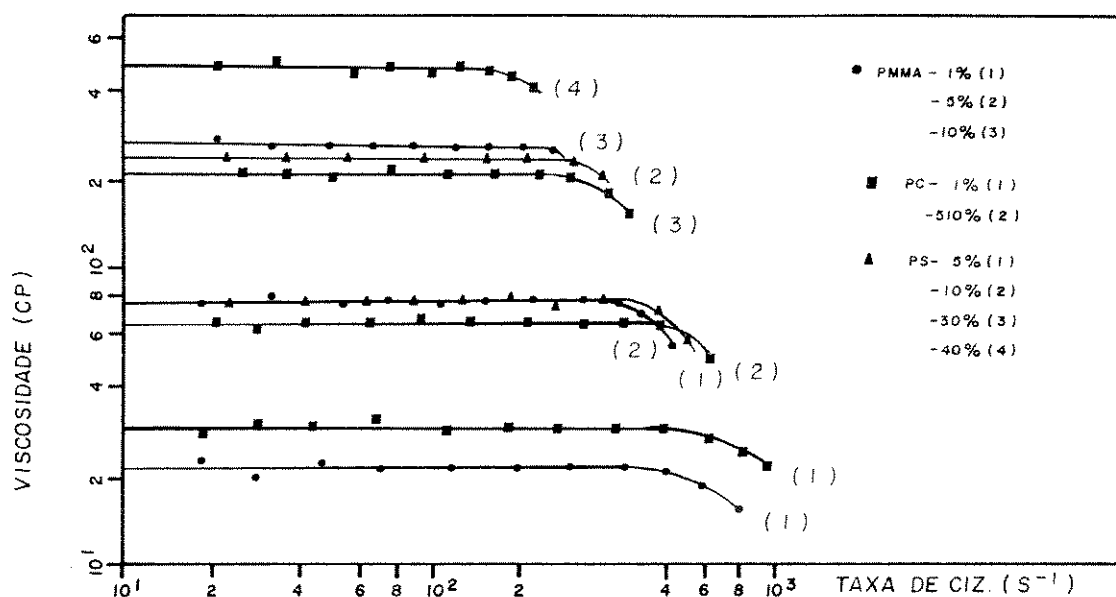


Figura 4.1 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

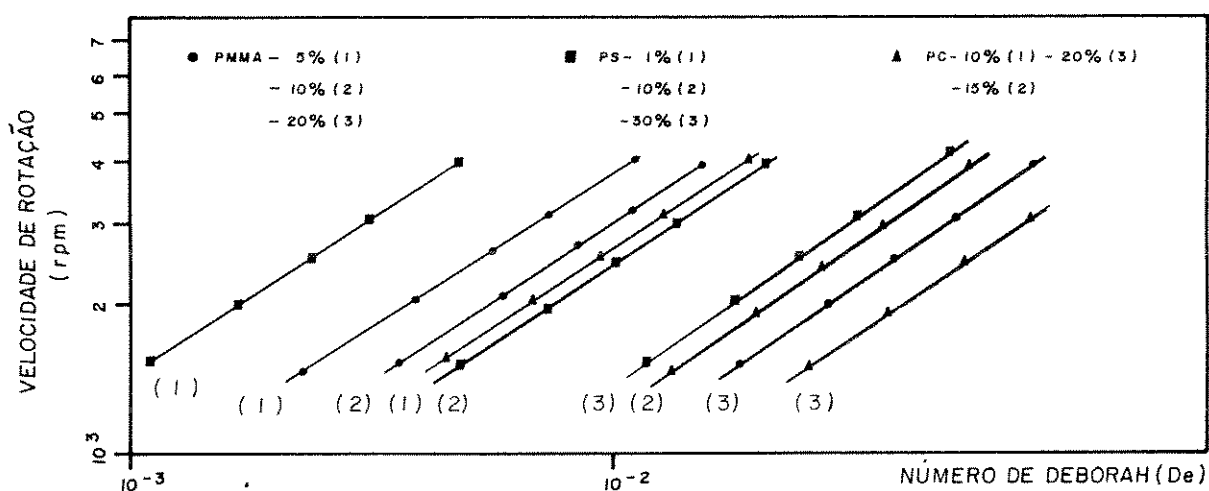


Figura 4.2 Relação entre a velocidade de rotação e o número de Deborah.

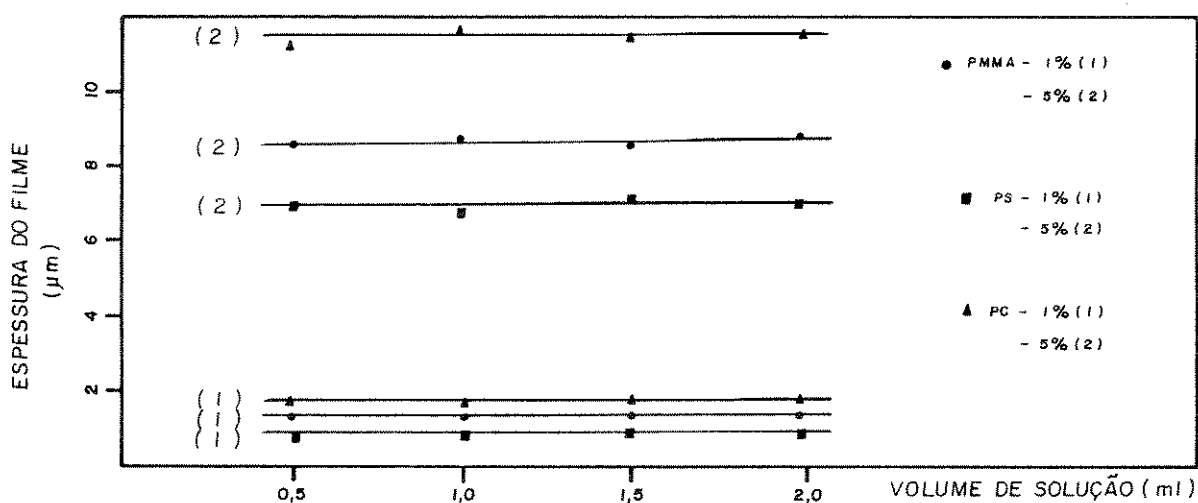


Figura 4.3 Espessura do filme em função do volume da amostra.

Para a faixa de volume do fluido depositado (0,5 a 2,0 ml) sobre o substrato de aproximadamente 6 cm², a alteração na espessura média final do filme foi desprezível para as várias soluções de PMMA (1% e 5%), PC (1%, 5%) e PS (1%, 5%), como pode ser verificado na figura 4.3. Para soluções mais viscosas isto é, mais concentradas, os resultados não foram diferentes para esta faixa de volume aplicado.

A figura 4.4 apresenta a variação da espessura final dos filmes de PMMA, PC e PS com concentrações iniciais de 1% e 5% a 1500 rpm em função do tempo de rotação em experiências de "SCD". Verifica-se que a influência do tempo de rotação na espessura do filme é importante para $t < 7$ s. Para soluções mais concentradas (mais viscosas) verifica-se também que em tempos superiores a 7 s não ocorre influência alguma na espessura do filme. Para estudar o efeito do tempo de rotação sobre a espessura do filme deve-se analisar a influência da taxa de evaporação do solvente e do fator de contração do filme úmido na faixa de velocidade de rotação utilizada. A tabela A.4, apresenta os valores de α_s e ψ calculados a partir dos dados experimentais de espessura do filme seco (h_{exp}^* e H_{exp}^*), da espessura inicial (h_o), do tempo de rotação (t), da viscosidade cinemática (ν_o) e da velocidade de rotação, utilizando as equações (2.53) e (2.54). A referida tabela mostra que os valores médios de α_s para todas as soluções de PMMA, PC e PS na faixa de viscosidade estudada são aproximadamente iguais a dois e os valores médios de ψ são aproximadamente iguais à concentração de sólidos na solução inicial (ϕ_o), o que indica que a taxa de evaporação do solvente durante a rotação é praticamente desprezível. O fato de $\alpha_s \approx 2$ e $\psi \approx \phi_o$ que a princípio parece contraditório, pode ser explicado pela grande quantidade de solução que é lançada para fora do substrato durante a rotação.

Segundo JENEKHE [39], este fato é bastante comum no caso de confecção de filmes a partir de soluções poliméricas. Assim utilizou-se $\alpha_s = 2$, $\psi = \phi_o$ e os valores experimentais de h_o , t , ν_o e w para o cálculo da espessura ($h_{cal}^*(1)$) utilizando as equações (2.53) e (2.54). Os resultados obtidos apresentaram desvio médio de no máximo de 6,9% do valor experimental.

A figura 4.5 mostra a variação da espessura do filme em função da velocidade de rotação. Observa-se que quando a velocidade de rotação é aumentada a espessura do filme é proporcionalmente diminuída. Através da inclinação dessas retas obteve-se o expoente ($p = 1/2$) para o parâmetro de velocidade de rotação (w) e propôs-se a seguinte equação empírica para as soluções de PMMA, PC e PS para a faixa de concentrações estudada.

$$h(\mu_m) = K_p x_o \nu_o^{1/4} \omega_r^{-1/2} \quad (4.1)$$

onde x_o é a concentração mássica inicial de sólidos na solução, ν_o é a viscosidade cinemática em cS, ω_r é a velocidade de rotação em rpm e K_p é a constante do equipamento.

Os resultados obtidos para a espessura do filme, utilizando a equação empírica (4.1), estão representados como $h_{cal}(2)$ na tabela A.4 e apresentam desvio padrão médio máximo de 5,9%. O

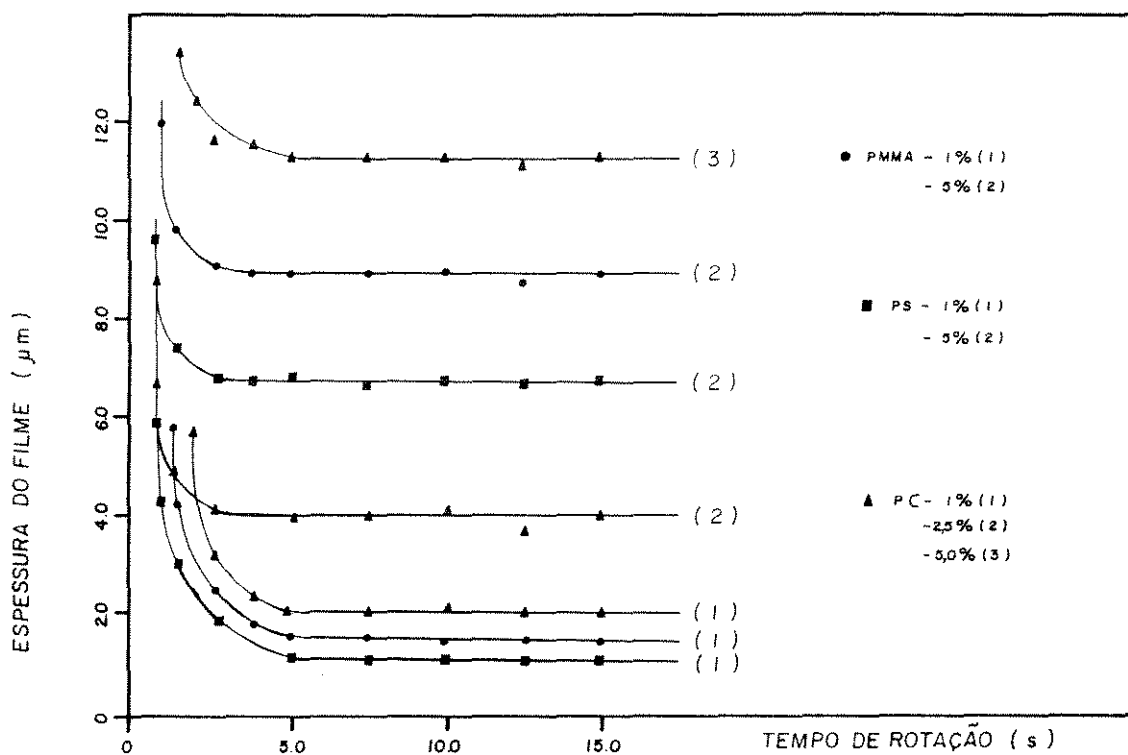


Figura 4.4 Espessura do filme em função do tempo de rotação.

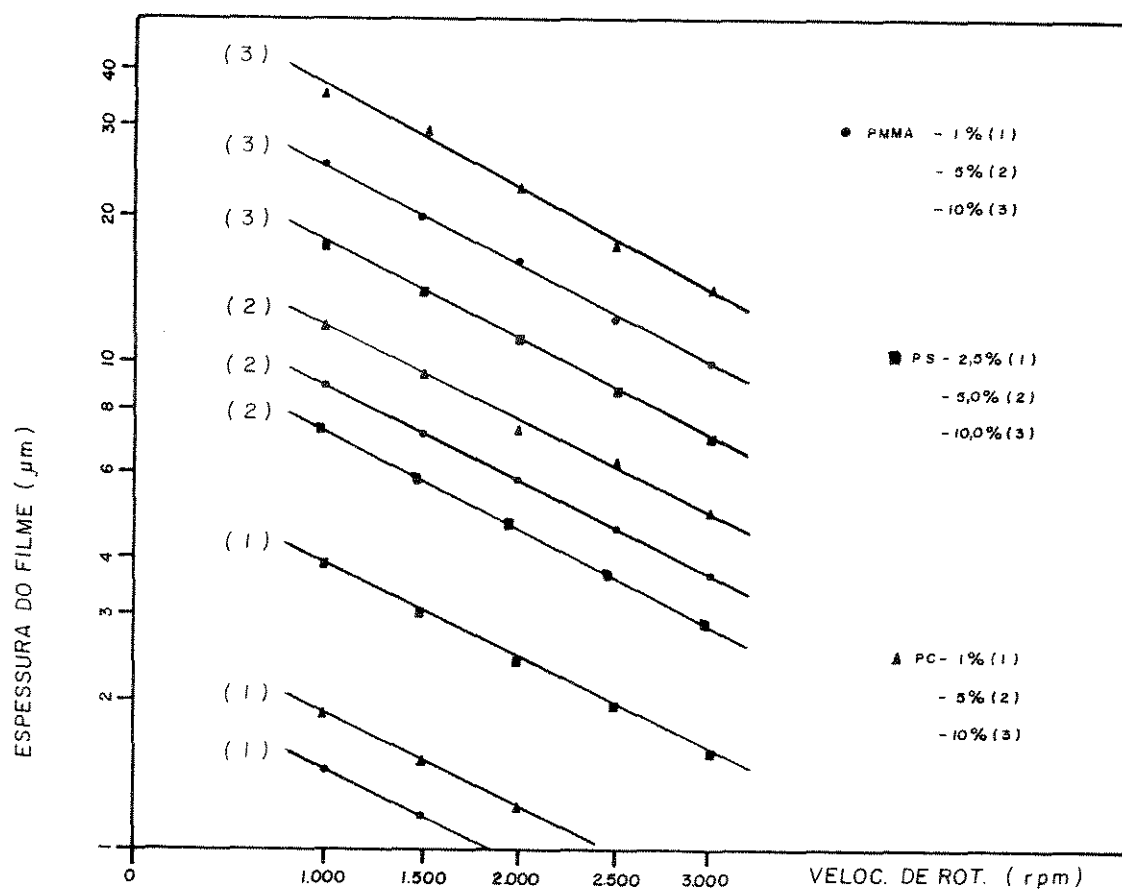


Figura 4.5 Espessura do filme em função da velocidade de rotação.

valor obtido para K_p é de aproximadamente $2,523 \times 10^3$ com desvios da ordem de décimos, conforme apresentado na tabela A.4. Estes resultados são satisfatórios para caracterizar o equipamento projetado e montado para confecção dos filmes desse estudo.

A equação (4.1) mostra que o expoente de w é igual a 0,5. Este valor é compatível com aqueles obtidos a partir de diversas equações empíricas. Alguns resultados são: 0,45; 0,5; 0,681; 0,658 (WASHO - 1977), 0,40; 0,50 (MALANGORE - 1982), 0,47-0,62 (DAUGHTON e GIVES - 1982), 0,51 (WU - 1983). O estudo de MALANGORE utilizando polímero acrilatos com viscosidade de 2200 cP obteve 0,49 para p e 0,5 para o copolímero de metilmetacrilato e metacrilato ácido. Segundo este autor o valor encontrado para p é geralmente o de 0,5 no caso de soluções poliméricas. Existem controvérsias em se adotar um único valor de p para todos os fluidos e para todas as condições de confecção de filmes. Na verdade JENEKHE [38] estabeleceu uma relação entre p e α_s :

$$p = \frac{2}{2 + \alpha_s} \quad (4.2)$$

onde α_s mede o efeito da evaporação do solvente na viscosidade do fluido durante a rotação do "SCD". No caso do equipamento montado, a relação entre p e α_s obedece exatamente a equação (4.2), isto é, obteve-se através dos dados experimentais $\alpha_s = 2,0$ e $p = 0,5$.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE DOPANTES PURIFICADOS

A pureza dos dopantes foi determinada através da espectroscopia de chama para detecção de sódio. Utilizando a percentagem de sódio presente, foi calculada a concentração de dopantes após a purificação. Os resultados apresentados na tabela A.5 mostram que a técnica de purificação proposta e utilizada foi bastante satisfatória, pois todos os dopantes apresentaram concentração superior a 99%. Foi feito também o DSC dos dopantes purificados para determinar o ponto de fusão dos mesmos conforme apresentado na tabela A.6. Devido à dificuldade de encontrar-se os valores do ponto de fusão dessas substâncias na literatura, tais valores foram obtidos através de informações fornecidas pelo fabricante. Conforme apresentado na tabela A.6 verifica-se que os resultados experimentais e os fornecidos pelo fabricante para os dopantes puros são compatíveis, o que confirma a qualidade da técnica de purificação. Nesta tabela, tem-se os cálculos do volume médio de uma molécula segundo VAN DER WAALS [11, 77].

4.3 ELETRODOS E MATRIZES POLIMÉRICAS DOPADAS

Foram efetuados alguns testes na matriz polimérica pura e dopada com moléculas orgânicas opticamente não lineares com 10% em massa em relação a massa de polímero na solução. Um deles consiste na medida da temperatura de transição vítrea (T_g), através de DSC com taxa de aquecimento de 10 K/min, conforme apresentado na tabela A.7. Estes valores são importantes para definir a temperatura ótima de polarização do filme, como será discutido mais adiante.

Foi analisados também os espectros de absorção e de atenuação das amostras de filme depositadas sobre o suporte para verificar as perdas por absorção e espalhamento na região do infravermelho próximo da faixa onde os dispositivos eletro-ópticos operam e no visível, principalmente em 532 μm , onde a orientação molecular dos filmes polarizados pode ser caracterizada utilizando a técnica de geração de segundo harmônico.

A figura 4.6 mostra o espectro de absorção do PMMA dopado com DR1, DANS, MNA e DO13 para a faixa de comprimento de onda de 0,9 a 2,0, com espessuras variando de 10 a 20 μm , verifica-se apenas uma absorção em 1,92 μm correspondente ao PMMA. O pico em torno de 1,35 μm pode ser devido ao espalhamento tanto no volume como na superfície da amostra, ou ainda a presença de impureza.

A figura 4.7 mostra o espectro de atenuação em função do comprimento de onda de 0,4 a 1,60 μm para amostras de PMMA, PC e PS puras e dopadas com DO25 e MNA com espessuras variando, entre 5 e 20 μm . Verifica-se que acima de 0,7 μm os picos de absorção que aparecem são muito pequenos e podem ser atribuídos ao espalhamento da luz, provavelmente devido a imperfeições na superfície da amostra, impurezas e entre outras. As outras substâncias dopantes com propriedades ópticas não lineares apresentaram o mesmo comportamento para comprimento de onda (λ) maior que 0,7 μm . Para λ entre 0,4 e 0,7 μm ocorre a formação de picos de absorção, e na tabela A.8 são listados os valores da atenuação e do comprimento de onda no ponto de absorção máximo para cada dopante. Observa-se que, apesar dos picos apresentarem atenuações diferentes, quando as mesmas são divididas pela espessura do filme os valores das perdas são aproximadamente iguais, independente do tipo de dopante utilizado.

Foram também medidos os espectros de absorção do clorofórmio, dicloroetileno, acetona, metanol e outros produtos usados como solvente na confecção de amostras e como agentes de limpeza do suporte. Comparando os espectros não foi verificada a presença desses produtos nas amostras, o que confirma a eficácia do procedimento de secagem das mesmas [11].

Os filmes com os dopantes DR1, DO25 e SPCD apresentaram maior espalhamento que outros. Observando-os ao microscópio verificou-se que tais materiais formam agregados e que a quantidade destes está relacionada com o tempo de agitação da solução polímero/dopante e solvente, com a concentração de dopante e com o procedimento durante a rotação para a confecção

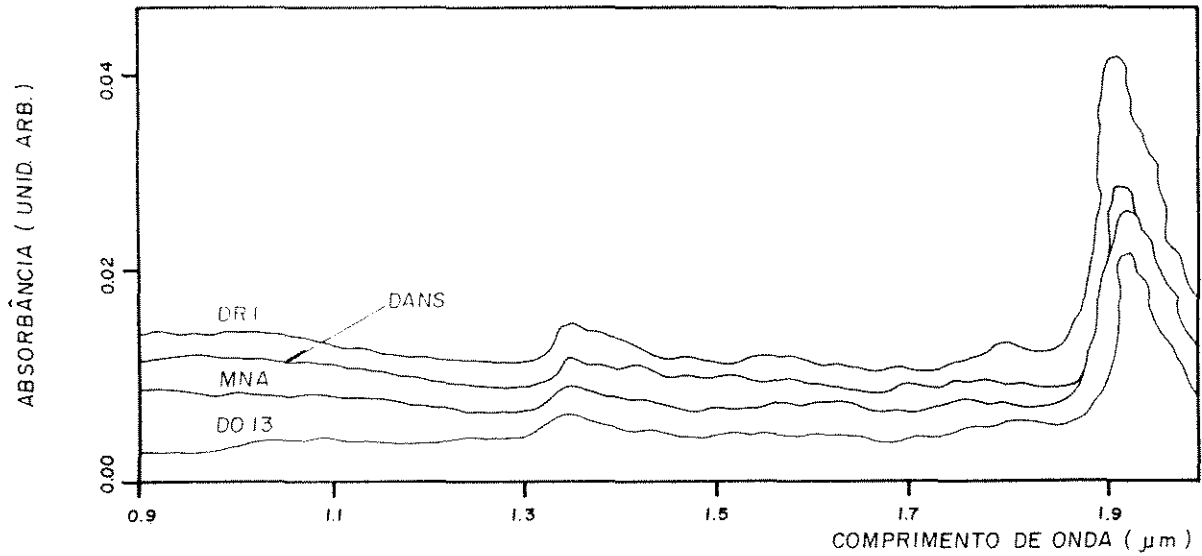


Figura 4.6 Absorbância normalizada dos filmes de PMMA dopados. Espectro obtido de um Fotômetro Perkin-Elmer Lambda 9 com registro computadorizado [65, 66].

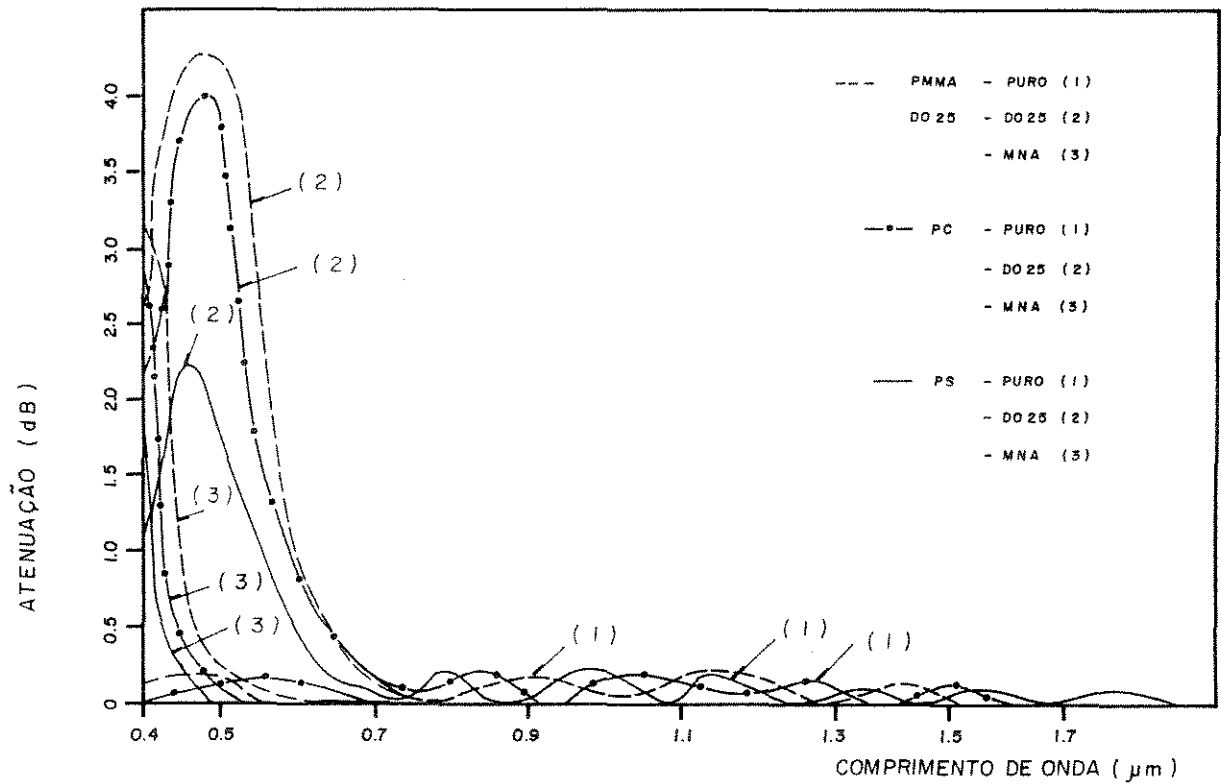


Figura 4.7 Espectro de atenuação em função do comprimento de onda de PMMA, PS e PC puras e dopadas com DO25 e MNA.

do filme ("SCD" com cuba aberta, fechada ou com jato de ar sobre a amostra durante a rotação). Com a finalidade de impedir a formação desses agregados, utilizou-se uma concentração máxima de dopante de 10% em relação a massa de polímero, o "SCD" fechado, para manter um ambiente com vapores de solvente e fixou-se o tempo máximo de agitação da solução dopada em 30 minutos.

Inicialmente as máscaras para confecção dos eletrodos consistiram de duas linhas paralelas de 10 μm de largura em eletrodos de ouro com 5 μm de espessura (conforme descrito no capítulo anterior). Devido a grande quantidade de curtos-circuitos nas amostras, confeccionou-se outra máscara com curvatura nas pontas, promovendo um distanciamento das linhas, conforme a figura 3.3, visando diminuir os efeitos de ponta. Para aumentar ainda mais a eficiência dos eletrodos e diminuir a quantidade de curtos-circuitos, depositou-se sobre a camada de 5 μm de ouro, uma fina camada de nitreto de silício que apresenta uma constante dielétrica menor que a do ouro e mais próxima do polímero. Com este procedimento, os eletrodos resistiram a uma diferença de potencial de até 2 MV/cm por várias horas sem o rompimento da amostra. Apesar do nitreto de silício apresentar uma constante dielétrica mais próxima do polímero verificou-se ao microscópio, que as linhas de abertura dos eletrodos apresentaram-se muito mais perfeitas, isto é, mais retilíneas sem ranhuras e sem resíduo da fotogração entre as mesmas. Este fato é explicado devido a regravação das linhas de nitreto sobre a de ouro já gravada. Assim, o conjunto redução da constante dielétrica e linhas mais perfeitas, contribuíram para um sensível aumento da eficiência do eletrodo.

A tabela A.9 apresenta os resultados experimentais do índice de refração médio das amostras, utilizando o método do ângulo de Brewster. Os resultados mostram que os índices de refração para as amostras de polímero puro são bem próximas das do vidro e para o polímero dopado variam pouco, para concentrações de dopante menores que 10%. É interessante que os filmes apresentem índices de refração próximos aos das fibras ópticas para evitar perdas por reflexão, nos dispositivos que eventualmente podem operar com esses filmes.

Estes índices foram medidos no comprimento de onda de 0,633 μm . As medidas supracitadas, apesar de terem sido obtidas com o auxílio de um detector, mostraram erros devido à pequenas ondulações na superfície de incidência, ocorrendo birrefringência e reflexão difusa, tornando difícil o alinhamento e apresentando variações nos ângulos de incidência para o mesmo valor obtido no detector. Foi feita então, a medida do índice de refração dos filmes, usando outro método simples, que se baseia na observação de efeitos de interferência no espectro de absorção do mesmo [65]. As medidas interferométricas do filme de PMMA sem dopante determinaram o índice de refração, $n = 1,49 \pm 0,02$ aproximadamente constante na região de 1,2 a 1,8 μm . Através dessa técnica verificou-se que para concentrações de dopante menores que 5% os índices de refração das matrizes dopadas e não dopadas são as mesmas, dentro de erro experimental. Para concentrações entre 5% e 10% o valor máximo de n variou de 5% para mesma faixa de comprimento de onda [66].

4.4 MEDIDA ÓPTICA DA BIRREFRINGÊNCIA

A intensidade da birrefringência é sensível à orientação do dopante, que é uma função do microambiente local do polímero, incluindo a mobilidade segmental, o volume livre local e o campo elétrico aplicado ao filme. Os dois primeiros parâmetros, por sua vez, são bastante sensíveis aos efeitos da temperatura acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g).

A tabela A.10 apresenta a medida da birrefringência em função do campo elétrico de polarização para as matrizes de PMMA, PS e PC com diferentes dopantes, nas seguintes condições de operação: temperatura de polarização (T_p) de 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea, tempo de polarização (t_p) de 1 hora, concentração de dopante (C_p) de 10% e temperatura final (T_f) de 25 °C. Apesar do ângulo de retardo ser muito pequeno, os valores da birrefringência foram relativamente altos, isto ocorreu porque, a birrefringência (Δn) é inversamente proporcional à espessura do filme, que é muito pequena. As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram que ocorre um aumento linear de Δn com o campo elétrico de polarização (E_p), para os filmes de PMMA, PS e PC dopados, respectivamente, dentro da faixa de E_p que foi possível utilizar com o eletrodos sem a aplicação do nitreto de silício. É interessante observar que extrapolando estas retas até o eixo da birrefringência percebe-se que existe um ponto de interseção das mesmas, isto é uma intensidade mínima de campo abaixo do qual não se consegue detectar Δn . Segundo KNABKE e colaboradores [45] existe um valor de campo elétrico abaixo do qual não se consegue vencer as forças internas e inerciais das moléculas para que se inicie o processo de movimentação rotacional das mesmas em direção do campo aplicado. Por outro lado, notou-se nos experimentos que abaixo de 1 grau de retardo a sensibilidade do método adotado tornou-se comprometida, as medidas de Δn flutuaram bastante e os resultados não foram confiáveis. Observou-se um comportamento semelhante da birrefringência em função do campo aplicado para as matrizes de PMMA, PC e PS dopadas, sendo que o dopante SPCD apresenta maior Δn que o do DR1, que é maior que o do DO25 e assim sucessivamente conforme figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Em adição, a partir de valores de hiperpolaridade (β_h) obtidos na literatura para alguns dos dopantes, verificou-se que as moléculas ONL com maior β_h , apresentaram maior Δn , mostrando que a principal contribuição para o valor de Δn deve-se ao dopante.

Os resultados mostraram que a variação de Δn em função do campo e que o distanciamento entre estas retas características para cada dopante foi maior para a matriz do PMMA do que para a de PS e de PC. Estes fatos sugerem que ocorre maior orientação das moléculas ONL na matriz de PMMA do que na de PS e na de PC, respectivamente. Provavelmente tal fato é devido à maior mobilidade das moléculas de dopante na primeira matriz.

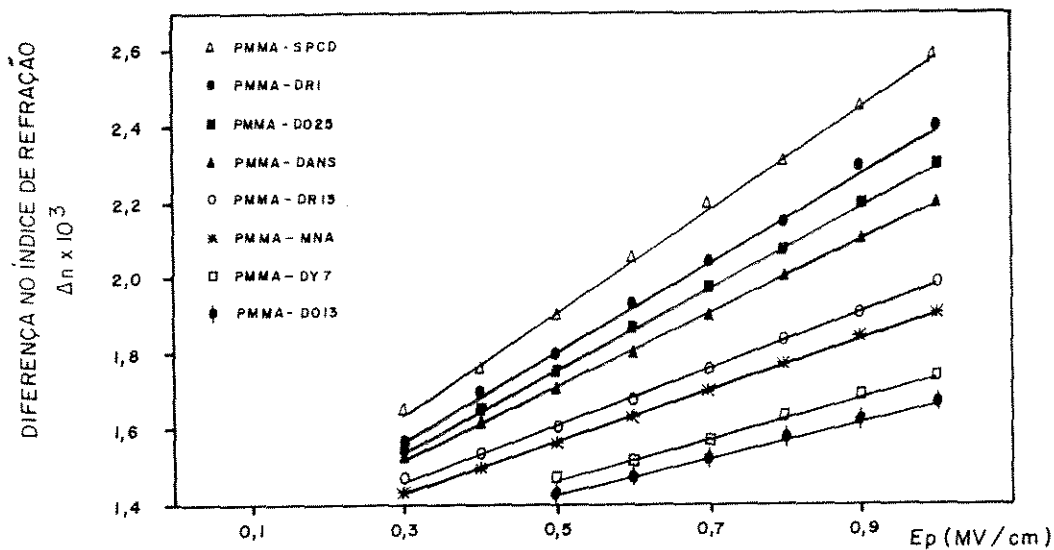


Figura 4.8 Valores de birrefringência em função do campo de polarização para filmes de PMMA dopados.

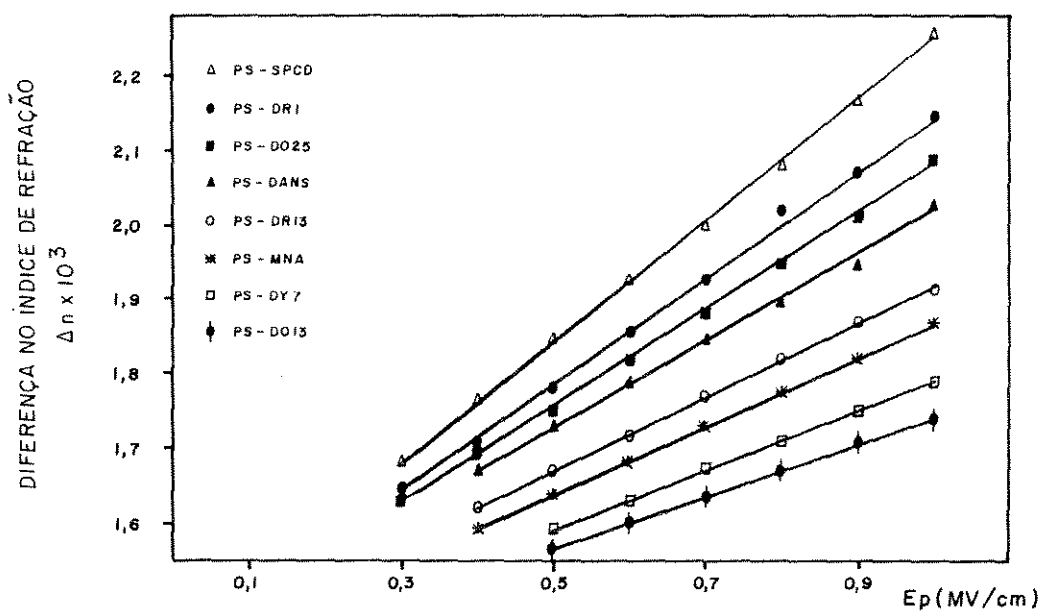


Figura 4.9 Valores de birrefringência em função do campo de polarização para filmes de PS dopados.

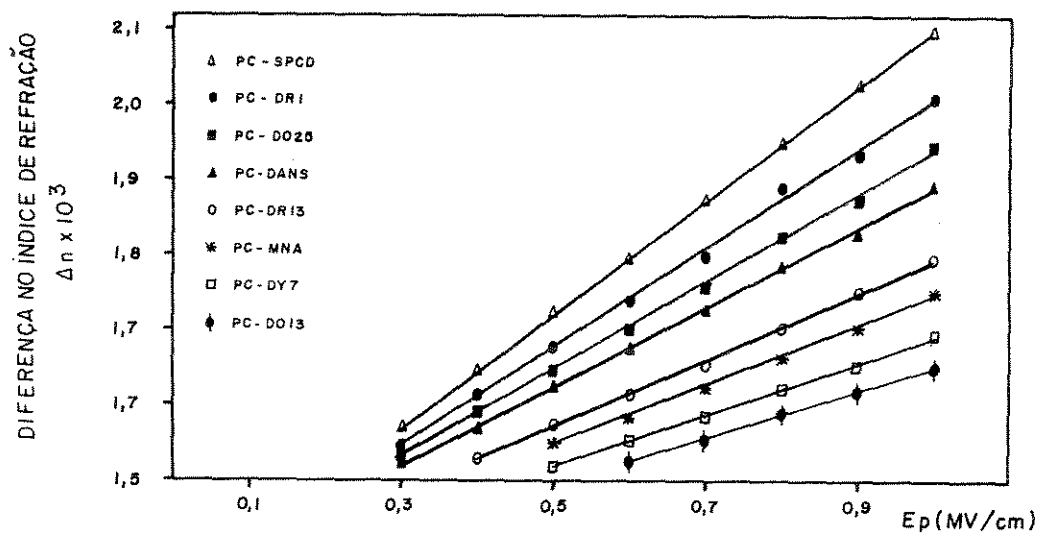


Figura 4.10 Valores de birrefringência em função do campo de polarização para filmes de PC dopados.

Apesar de ocorrerem rompimentos do eletrodo de ouro para campo elétrico de 1,0 MV/cm, procurou-se utilizar este campo para os próximos testes.

A tabela A.11 apresenta os resultados da birrefringência em função da concentração de dopante em porcentagem mássica relativamente à massa de polímero. Verificou-se que com concentrações maiores do que 10% o aumento no valor de Δn foi muito pequeno, tendendo a um número máximo para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas (conforme apresentado nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13, respectivamente). Isto ocorre devido às dificuldades de dissolução dos dopantes nas soluções poliméricas em concentrações superiores a 5% para o SPCD e a 10% para as demais moléculas ópticas não lineares. Foi observada uma grande flutuação nos valores de Δn , devido à formação de agregados das moléculas dopantes. Isto pode ser comprovado através de verificação visual em microscópio e pelo grande espalhamento de luz durante a medida. Assim optou-se em adotar a concentração de 10% para as três matrizes dopadas, a fim de determinar o melhor tempo e temperatura de polarização.

Os resultados da birrefringência em função do tempo de polarização (t_p) encontram-se listados na tabela A.12. De forma semelhante aos resultados obtidos para a concentração, quando utilizou-se o tempo de polarização superior a 1 h o aumento da birrefringência tornou-se muito pequeno. Observa-se nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16 que é possível dividir o efeito do t_p em três fases distintas. Na primeira fase (até aproximadamente 0,5 h) a variação de Δn é muito pequena, talvez devido às dificuldades de romper as forças internas inerciais para a movimentação molecular. Na segunda fase (até aproximadamente 1,0 h) a variação de Δn em função de t_p é maior, indicando que a orientação molecular é bastante sensível a t_p . Na terceira fase (maior que 1h) a variação de Δn é bem menor, tendendo inclusive a atingir um patamar para Δn . Este fato sugere que a partir de um certo tempo de polarização as forças moleculares internas tendem a um equilíbrio diminuindo conseqüentemente a movimentação das moléculas ONL na direção do campo elétrico de 1 MV/cm adotado.

A tabela A.13 mostra a variação da birrefringência em função da temperatura de polarização (T_p) para as matrizes de PMMA, PC e PS. Verifica-se que a birrefringência aumenta com T_p até aproximadamente a temperatura de transição vítrea (T_g). Acima desta, os valores da birrefringência flutuam em torno do resultado obtido para Δn em T_g , significando que não ocorre aumento na orientação molecular para esta faixa de temperatura.

As figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam a taxa de decaimento do índice de birrefringência normalizado em função do tempo para filmes de PMMA, PS e PC, respectivamente, dopados com DR1. As medidas foram efetuadas após resfriamento a temperatura ambiente e remoção do campo elétrico adotando-se várias temperaturas de polarização, isto é, as curvas de estabilidade desses materiais a várias T_p . O rápido aumento de Δn (tabela A.13) quando a temperatura de polarização encontrava-se próxima de T_g foi devido ao grande grau de mobilidade das moléculas

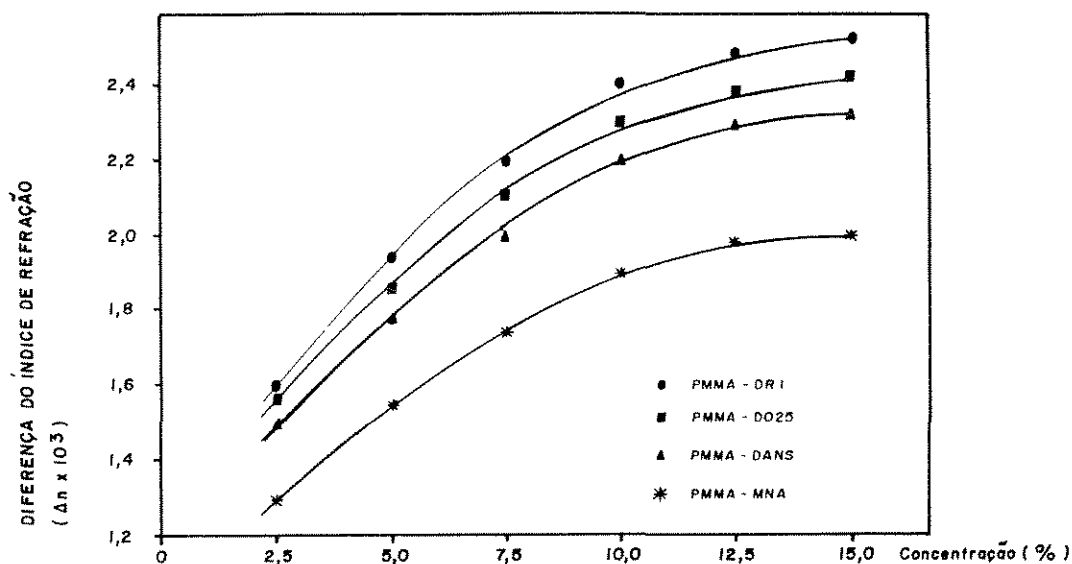


Figura 4.11 Valores de birrefringência em função da concentração de dopantes na matriz de PMMA.

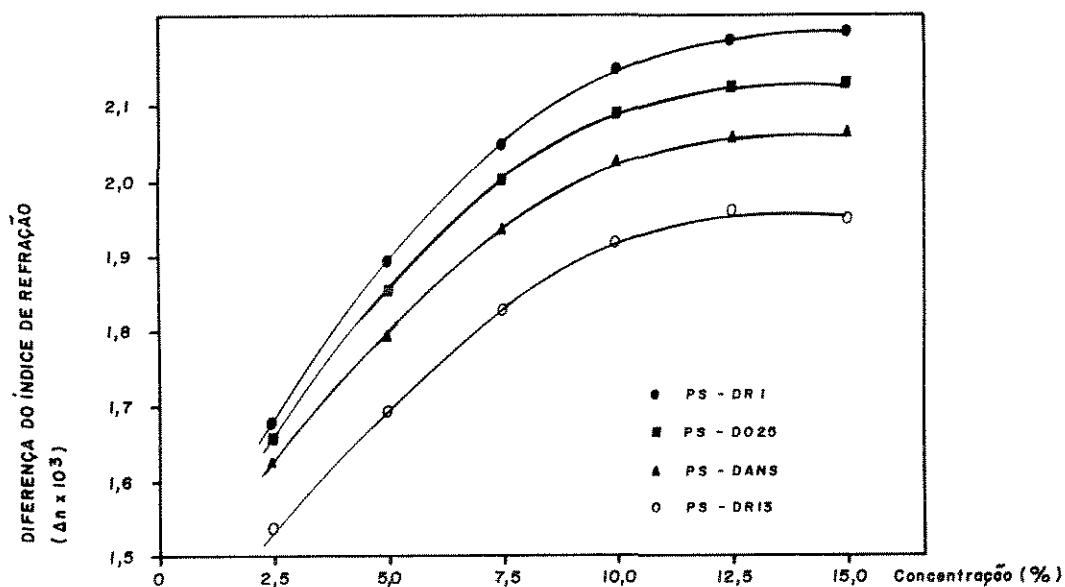


Figura 4.12 Valores de birrefringência em função da concentração de dopantes na matriz de PS.

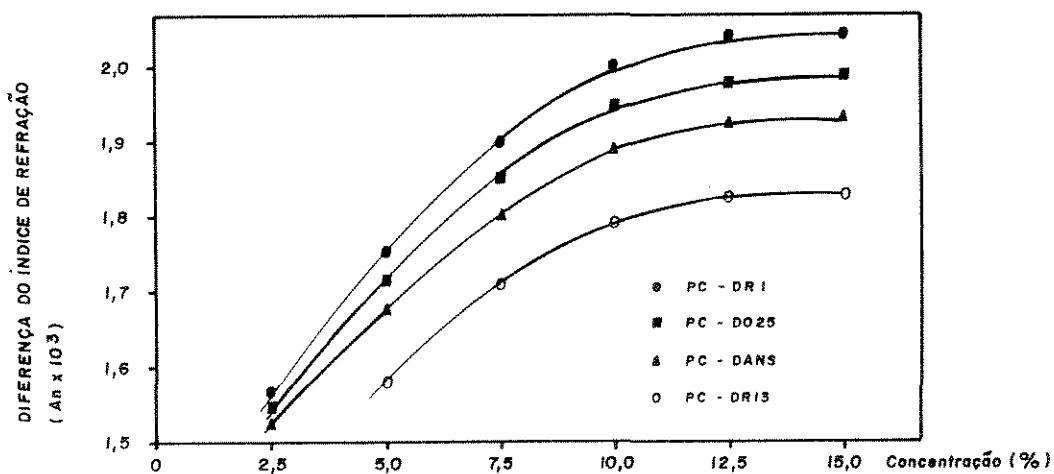


Figura 4.13 Valores de birrefringência em função da concentração de dopantes na matriz de PC.

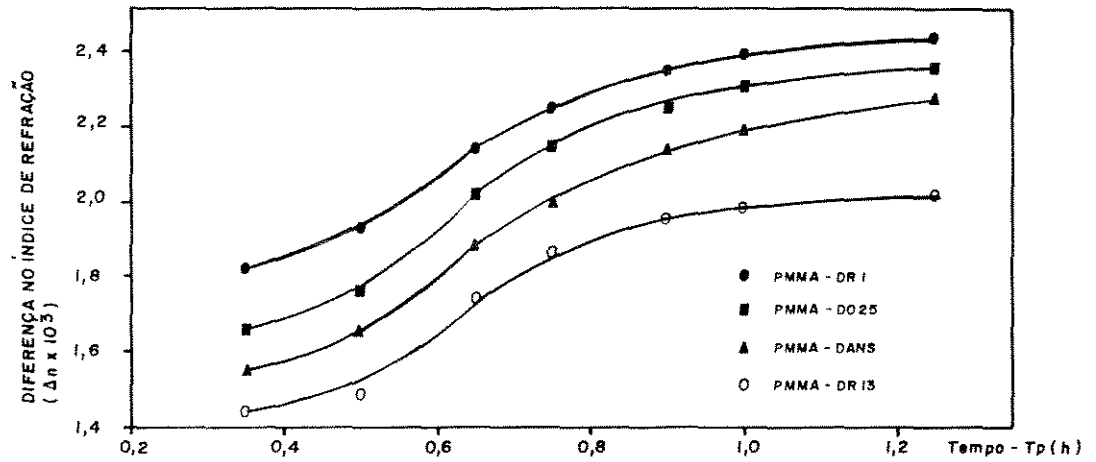


Figura 4.14 Valores de birrefringência em função do tempo de polarização para a matriz de PMMA dopada.

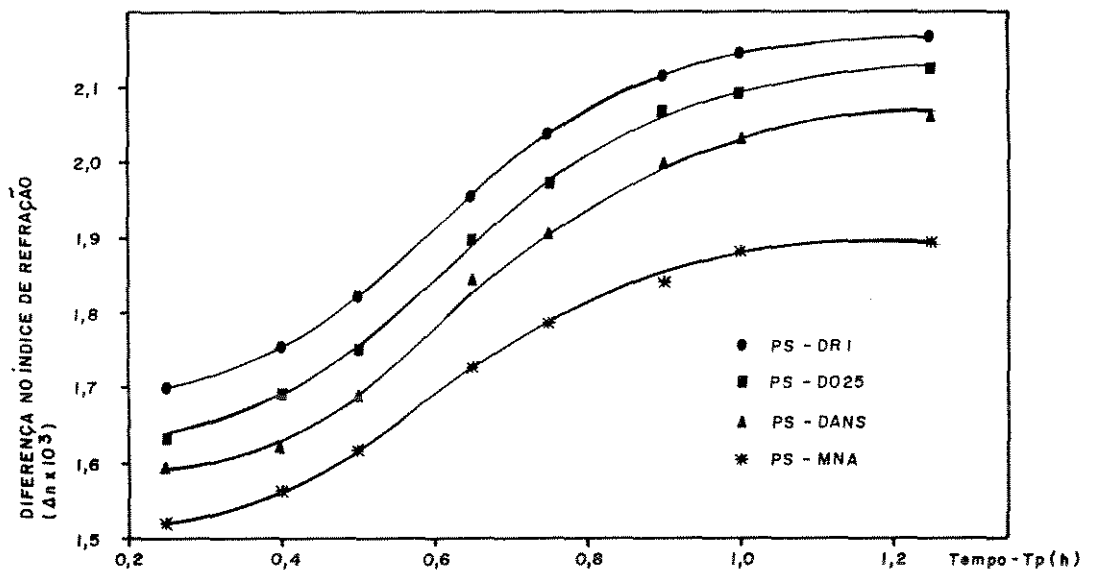


Figura 4.15 Valores de birrefringência em função do tempo de polarização para a matriz de PS dopada.

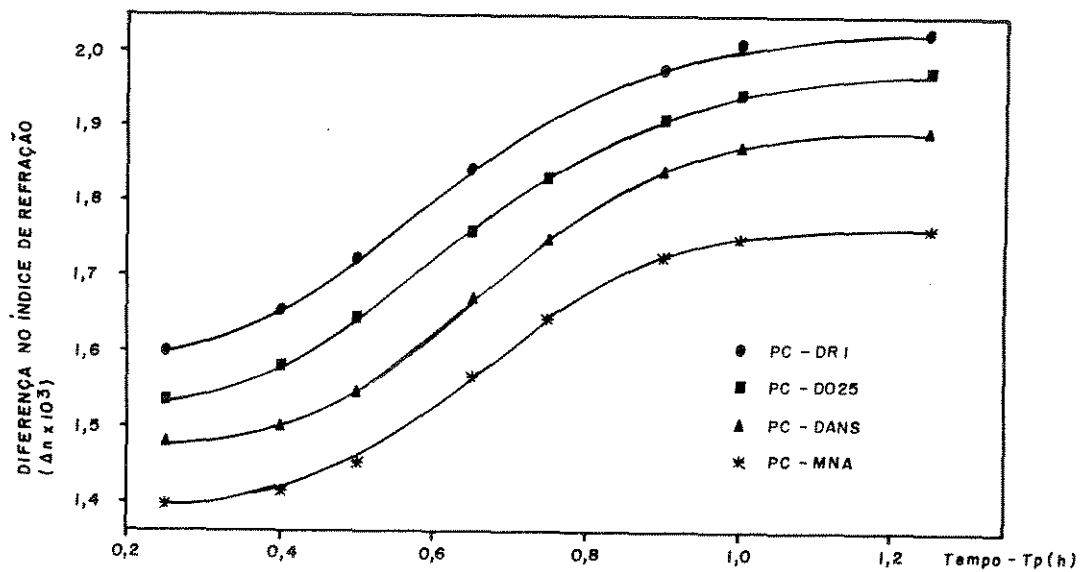


Figura 4.16 Valores de birrefringência em função do tempo de polarização para a matriz de PC dopada.

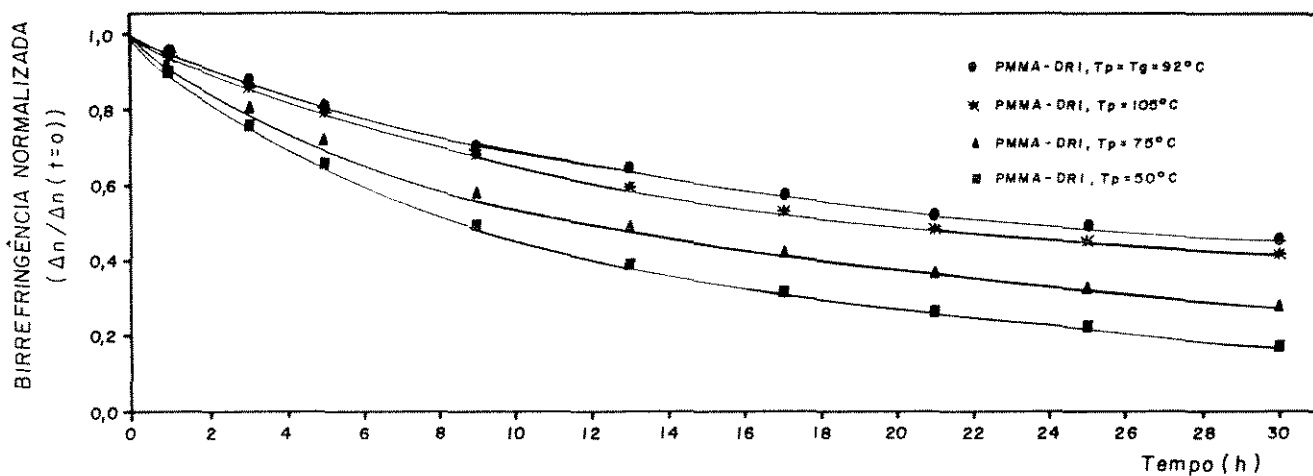


Figura 4.17 Valores de Δn normalizado em função do tempo após a polarização em várias T_p para PMMA dopada.

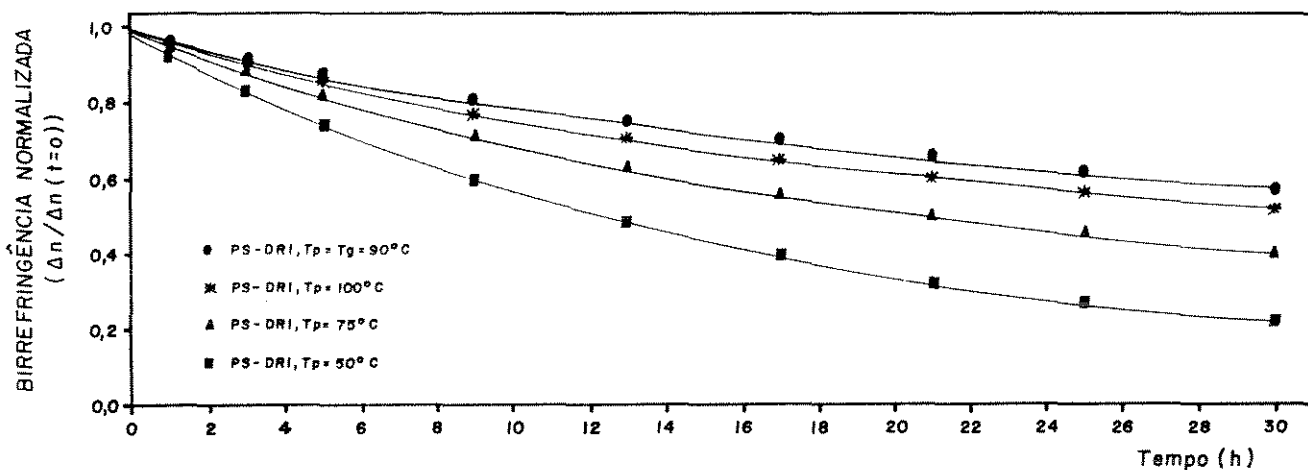


Figura 4.18 Valores de Δn normalizado em função do tempo após a polarização em várias T_p para PS dopada.

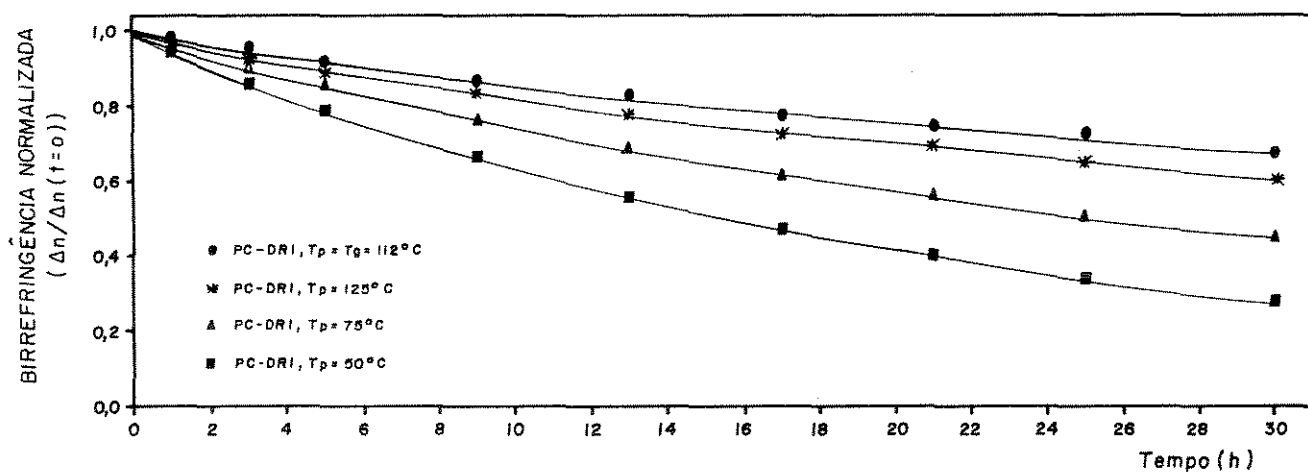


Figura 4.19 Valores de Δn normalizado em função do tempo após a polarização em várias T_p para PC dopada.

e dos segmentos moleculares da matriz polimérica, e ao volume livre local nas proximidades desta temperatura, permitindo ao dopante girar mais livremente na direção do campo elétrico. Resultados semelhantes foram obtidos para os Δn normalizados para essas matrizes dopadas com DO25, DANS e DR13, conforme apresentado na tabela A.14.

É interessante observar que os resultados de Δn e de Δn normalizado em temperaturas de polarização de 10 °C abaixo e acima de T_g , foram aproximadamente iguais ou um pouco menores que os valores obtidos para os mesmos em T_g . A redução de Δn normalizado em função do tempo e a flutuação dos resultados experimentais para T_p maior ou igual a T_g , possivelmente ocorreram, devido a injeção de cargas pelo eletrodo, que além de neutralizar alguns dipolos orientados eram rapidamente reabsorvidas pelo eletrodos quando o campo era retirado. Assim, adotou-se 10 °C abaixo de T_g como temperatura de polarização.

Os dados de Δn normalizado em função do tempo (tabela A.14, A.15 e A.16) sugerem um comportamento na forma de uma expressão biexponencial:

$$y = \theta_{b1} \exp(-t / \tau_{b1}) + \theta_{b2} \exp(-t / \tau_{b2}) \quad (4.3)$$

onde y representa $\Delta n / \Delta n(t=0)$, τ_{b1} e τ_{b2} são os tempos característicos de relaxação para os processos de relaxação polimérico "rápido" e "lento". Os parâmetros θ_{b1} e θ_{b2} são as frações de polímeros com relaxação "rápida" e "lenta", sendo sua soma igual a unidade.

Esta expressão biexponencial é uma aproximação da equação exponencial de WILLIAMS-WALTS [79], freqüentemente utilizado para expressar o comportamento da relaxação polimérica. Porém, usando esta aproximação, não foi assumido que há somente dois tempos de relaxação característicos, mas que eles estão organizados em tempos característicos "rápido" e "lento", que podem representar uma multiplicidade de tempos de relaxação. Como τ_{b2} representa longos tempos de relaxação, ele pode ser devido à mobilidade na matriz polimérica.

A equação (4.3) não descreve fielmente o processo de relaxação para tempos menores que 1 h prevendo magnitudes próximas a unidade (na faixa de 0,96 a 1,01) e estimando menores intensidades no decaimento que os valores experimentais. A medida que a temperatura se aproxima de T_g os valores de τ_{b1} aumentam em até 1,5 vezes e os valores de τ_{b2} em até 4,0 vezes. Isto indica que os processos de relaxação lentos são mais significativos quando aumenta a diferença entre T_p e a temperatura final de resfriamento na qual o campo é desligado (T_f).

O efeito das condições térmicas no microambiente em torno do dopante foi estudado usando medidas de birrefringência. Os filmes eram aquecidos à temperaturas de polarização acima ou abaixo de T_g , polarizados e mantidos a esta temperatura até o final do teste ou resfriados até T_f com o campo elétrico aplicado. O campo era removido e efetuada a medida da queda da birrefringência com o tempo nesta temperatura.

A tabela A.15 apresenta os valores de τ_{b1} , τ_{b2} , θ_{b1} e θ_{b2} obtidos a partir da variação de Δn normalizado em função do tempo para filmes de PMMA, PS e PC dopados com MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13 aquecidos a 75 °C por 1 h, polarizados por 1 h a 75 °C e mantidos a 75 °C ou resfriados a 50 e 25 °C. Os valores de τ_{b1} e τ_{b2} obtidos para as amostras mantidas a 75 °C foram menores que os valores para as amostras resfriadas a 50 °C, que foram menores que os das amostras resfriadas a 25 °C. Provavelmente isto ocorreu devido a redução da mobilidade segmental em torno do dopante e o conseqüente aumento na estabilidade temporal do dopante orientado, quando a amostra foi resfriada a baixas temperaturas. Para as mesmas amostras polarizadas e mantidas em T_g ou resfriadas a 75 °C, 50 °C e 25 °C, a taxa de polarização é maior em relação a descrita anteriormente, devido à grande quantidade de volume livre local e a maior mobilidade segmental na matriz polimérica, próximo de T_g . Com a redução da temperatura final, os valores de τ_{b1} e τ_{b2} aumentaram, sendo que τ_{b2} aumentou muito mais que τ_{b1} , mostrando que mesmo nos processos rápidos ocorreu um aumento na estabilidade temporal. O aumento de τ_{b2} e θ_{b2} com a diminuição da temperatura final indica que o processo de relaxação lento é mais significativo para temperaturas finais menores.

Na tabela A.15 são listados, também, os resultados de Δn normalizado em função do tempo para as amostras de PMMA, PS e PC dopadas polarizadas e mantidas a temperaturas de aproximadamente 10 °C acima de T_g ou resfriadas a T_g , 75 °C, 50 °C e 25 °C. A estabilidade temporal do filme polarizado e mantido a T_g foi maior que o filme polarizado e mantido a T_p maior que T_g . Para estes dados a equação exponencial simples mostrou-se bastante inadequada. Os valores de τ_{b2} para a amostra resfriada a 25 °C aumentaram de 10 vezes em relação a amostra mantida a $T_p > T_g$.

Comparando os resultados obtidos com os filmes polarizados a 75 °C com aqueles obtidos com filmes polarizados acima de T_g , verificou-se que a diminuição do Δn normalizado após a remoção do campo elétrico foi mais rápida para a amostra polarizada a 75 °C e mantida a 75 °C ou resfriada a 50 °C e 25 °C que para os filmes polarizados em temperaturas próximas ou superiores a T_g e resfriados a 75, 50 e 25 °C. Para os filmes polarizados a 75 °C, a quantidade e distribuição do volume livre foram derivados principalmente da eliminação dos efeitos térmicos (história térmica) antes da polarização. O filme foi mantido abaixo de T_g no mínimo por 0,5 h antes da polarização, para estabilização da temperatura, assim o volume livre local no sistema foi menor e a rotação do dopante ficou mais restrita do que no caso do sistema polarizado a T_g . Nos sistemas polarizados próximos ou acima de T_g os dopantes podem girar mais livremente devido à maior mobilidade segmental da matriz polimérica no volume livre local. Nos filmes resfriados de T_g para temperaturas menores, o volume livre local e a mobilidade segmental diminuí em torno do dopante que sofre maior orientação com o tempo. Esta mudança no microambiente local, proporciona maiores restrições na mobilidade do dopante e tem um grande efeito na estabilidade temporal do dopante orientado. Assim o microambiente local em torno do dopante polarizado a 75 °C sofre menor grau de mudanças durante e após a polarização, o que explica a desorientação

mais rápida do mesmo. Esta discussão será confirmada a seguir, no estudo do efeito do envelhecimento sobre as amostras.

O processo de envelhecimento físico consiste no resfriamento de um polímero amorfo que encontrava-se a temperatura maior que T_g , até uma temperatura de envelhecimento T_a , sob ação do campo elétrico.

O envelhecimento físico ou recozimento a temperatura abaixo de T_g provocam mudanças no tempo de relaxação dos segmentos de cadeia modificando a densidade local e a mobilidade dos mesmos. Como o polímero vítreo é um líquido super resfriado em estado fora do equilíbrio, as variáveis termodinâmicas tais como entropia e entalpia mudam com o tempo. O volume específico do material diminui espontaneamente, tendendo a um valor de equilíbrio. A magnitude e a taxa dessas mudanças dependem da temperatura de envelhecimento, porém mudanças significativas podem ocorrer a temperatura ambiente. A diminuição do volume específico provoca a densificação do material, a redução do volume livre na matriz polimérica, o aumento do empacotamento da cadeia e conseqüentemente a diminuição na mobilidade segmental da cadeia polimérica. Esses efeitos diminuirá a liberdade rotacional disponível para as moléculas ONL. Se o envelhecimento ocorrer durante o processo de polarização, os segmentos poliméricos densificarão em torno dos dopantes orientados, dificultando sua desorientação após a remoção do campo elétrico, aumentando conseqüentemente a estabilidade temporal do material. Se o envelhecimento ocorrer antes da polarização a densificação do polímero ocorrerá em torno do dopante orientado aleatoriamente. Assim haverá a redução do número de dopantes em regiões que permitirão sua livre mobilidade e orientação em resposta ao campo elétrico.

A figura 4.20 mostra a variação da birrefringência em função do tempo após a remoção do campo elétrico para matriz de PMMA dopada com DANS que sofreu envelhecimento físico por 1, 6 e 12 h na temperatura de 25 °C, antes da polarização. Verifica-se que este tipo de envelhecimento diminuiu a fração de dopante capaz de orientar-se (indicado pela redução de Δn), mas não afetou a forma da curva. Provavelmente o número de moléculas de dopante capaz de orientar-se não afeta o mecanismo de orientação e desorientação dos mesmos. Resultados semelhantes foram obtidos para os dopantes DR1, DO25 e DR13 em PMMA, PS e PC, conforme apresentado na tabela A.16. Nota-se nesta tabela que a taxa de redução de Δn obedece a seguinte ordem: DR13 < DO25 < DR1 < DANS. Conforme mostrado na tabela A.6, esta taxa aumenta com a redução do tamanho de dopante. É importante observar na figura 4.21 que não houve alteração na forma da curva de Δn em função do tempo de envelhecimento anterior a polarização independentemente para as matrizes de PMMA e de PC dopadas. Resultados semelhantes foram obtidos para matrizes de PS dopadas. Observa-se que a matriz de PMMA foi mais sensível a variação do tempo de envelhecimento que a de PC. Estes fatos confirmam a hipótese da influência da mobilidade da matriz na orientação do dopante.

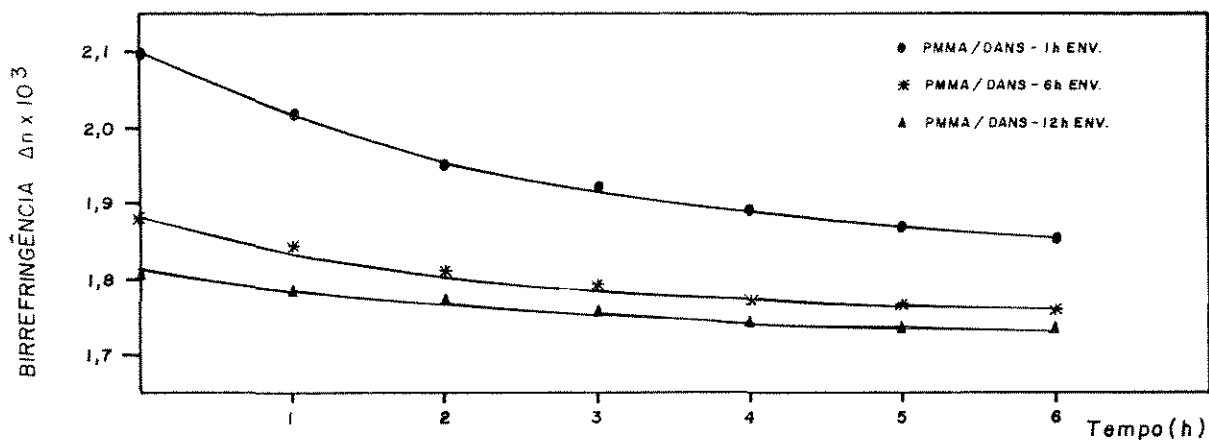


Figura 4.20 Variação da birrefringência em função do tempo para a PMMA dopada com DANS e envelhecida por 1, 6 e 12 h a 25 °C anteriormente à polarização.

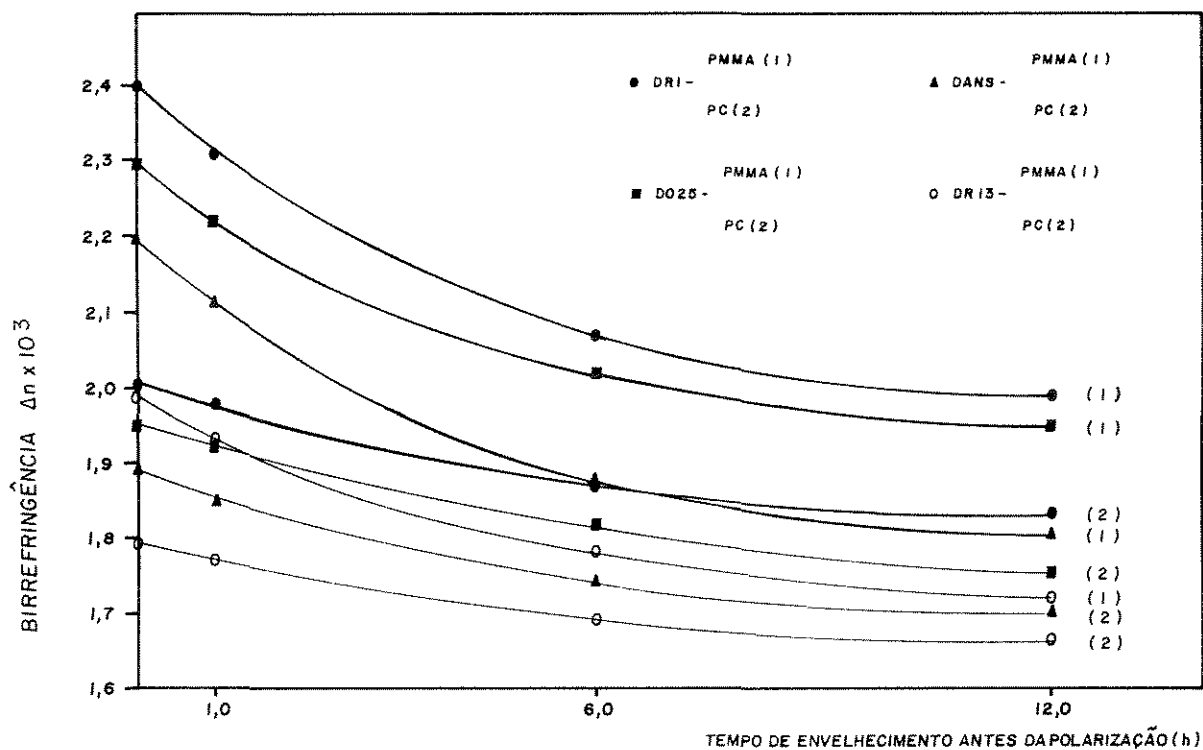


Figura 4.21 Variação da birrefringência em função do tempo de envelhecimento anterior à polarização.

A temperatura atua sensivelmente na redistribuição do volume livre local e conseqüentemente no grau de orientação molecular e na estabilidade temporal do material. Assim, visando eliminar os efeitos térmicos provocados durante a secagem do filme, as amostras foram aquecidas a 25 °C acima de T_g por aproximadamente 3 horas antes de cada teste experimental. Este procedimento mostrou-se importante para minimizar a flutuação dos resultados experimentais em cada amostra devido à mudanças na história térmica das mesmas. A tabela A.17 apresenta os valores de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir dos dados de Δn normalizado em função do tempo após a remoção do campo elétrico para amostras de PMMA, PS e PC dopadas com MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13, polarizadas a 10 °C abaixo de T_g e envelhecidas a 25 °C após polarização com o campo aplicado por 1 h, 5 h, 10 h e 15 h. Os resultados mostram aumentos significativos na estabilidade temporal provocados pela redução no volume livre e na mobilidade dos segmentos da cadeia. O aumento de τ_{b1} foi de até 3 vezes e de τ_{b2} de até 7 vezes, mostrando que o processo de relaxação lento suplanta o rápido, com o aumento do tempo de envelhecimento. Este fato pode ser confirmado através do aumento dos tempos em que o valor da birrefringência reduz-se à metade para as amostras que sofreram envelhecimento posterior à polarização, conforme mostrado na tabela A.18. As figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam estas observações, mostrando uma menor taxa de redução do Δn normalizado com o tempo de envelhecimento após a polarização para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DR1, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para essas matrizes dopadas com MNA, DANS, DO25 e DR13.

Através do envelhecimento por 10 h e 15 h conseguiu-se manter a birrefringência estável por várias horas. Na tabela A.18 encontram-se os valores dos tempos máximos em que Δn manteve-se estável após remoção do campo elétrico para as amostras de PMMA, PS e PC dopadas com MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13 envelhecidas após polarização por 1h, 5 h, 10 h e 15 h. Verifica-se que para os mesmos dopantes a matriz de PC apresenta tempo de estabilidade máxima maior do que a de PS e PMMA, respectivamente. Este fato confirma a hipótese da maior mobilidade molecular e conseqüentemente menor estabilidade temporal da matriz de PMMA em relação as demais. Nota-se que o envelhecimento por 1 h não é suficiente para promover aumento substancial na estabilidade. Por outro lado, praticamente não houve alteração do tempo máximo de estabilidade para envelhecimento de 10 e 15 h. Provavelmente por que a densificação dos segmentos poliméricos do dopante orientado já havia atingido o máximo. Os resultados apresentados nas tabelas A.17 e A.18, mostram que a estabilidade temporal aumenta com o aumento do tamanho dos dopantes. Este fato é confirmado através dos valores maiores de τ_{b2} e θ_{b2} , do tempo máximo em que Δn manteve-se estável e do tempo em que Δn reduz-se a metade. Estes resultados são consistentes com a hipótese de que a relaxação dos dopantes orientados é sensível ao volume livre local disponível na matriz polimérica. Assim, dopantes menores necessitam de volumes livres menores para girarem, orientando-se na direção do campo em menor tempo.

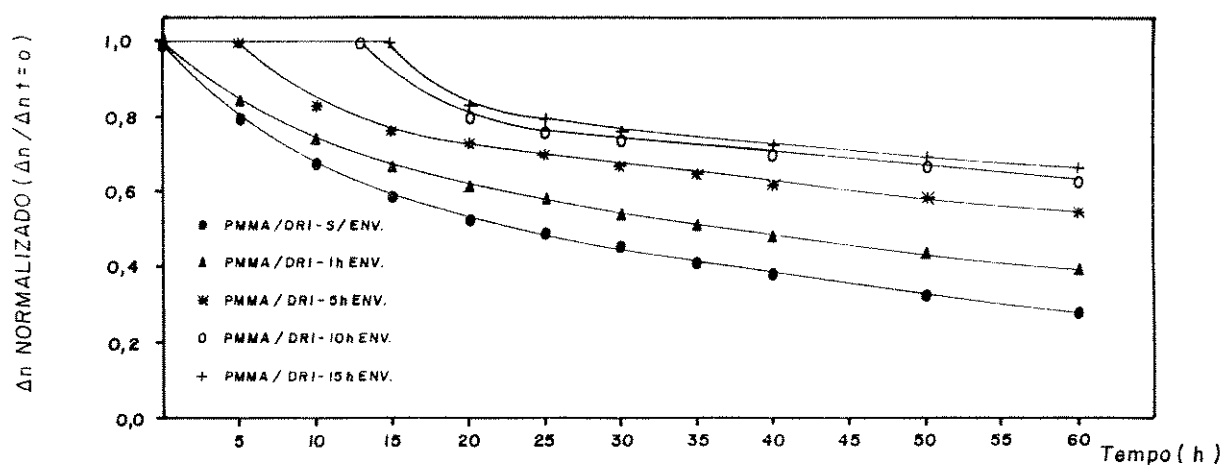


Figura 4.22 Variação de Δn normalizado em função do tempo para amostras de PMMA dopada com DR1, envelhecidas após a polarização.

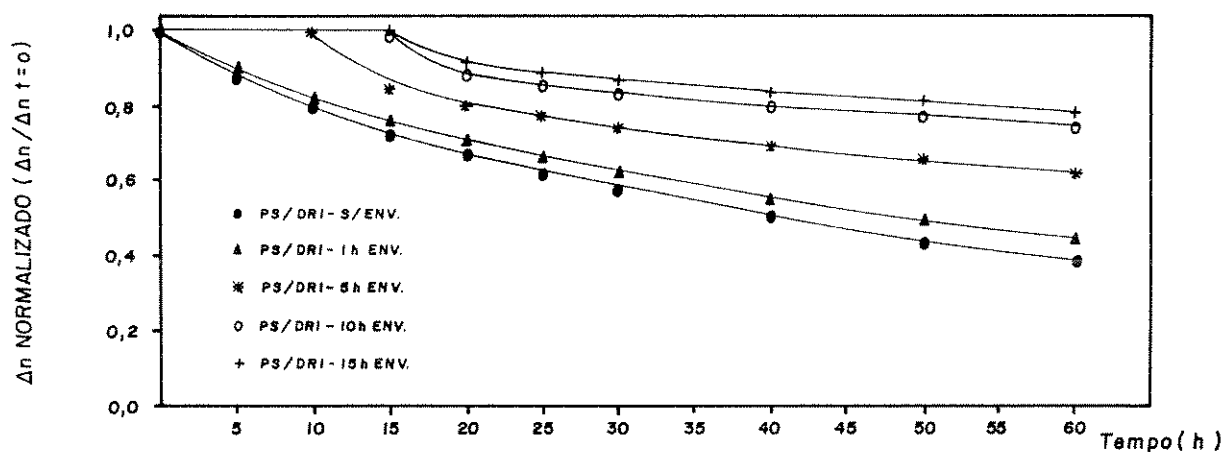


Figura 4.23 Variação de Δn normalizado em função do tempo para amostras de PS dopada com DR1, envelhecidas após a polarização.

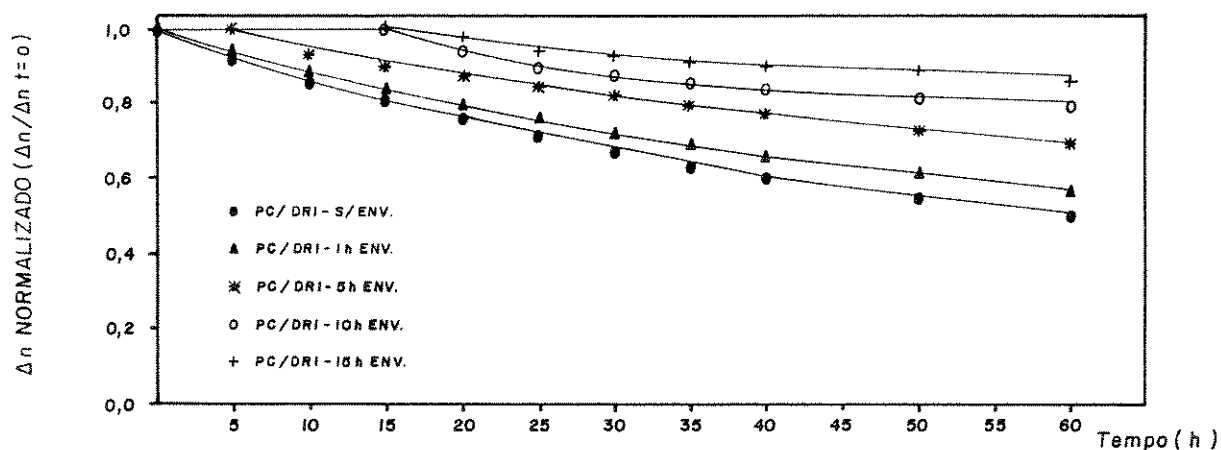


Figura 4.24 Variação de Δn normalizado em função do tempo para amostras de PC dopada com DR1, envelhecidas após a polarização.

Comparando os tempos de envelhecimento físico por 10 e 15 h para as matrizes de PMMA, PS e de PC dopadas, observou-se que, com o aumento do tempo de envelhecimento, as curvas para os vários dopantes aproximaram-se tendendo a uma única curva de estabilidade temporal independente do tamanho do dopante.

Analisando-se e ajustando-se os valores de θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , listados na tabela A.17, verificou-se que o modelo de uma função de potência genérica fornece boas estimativas:

$$y = a x^b \quad (4.4)$$

Na tabela A.19 observa-se que os valores dos termos a_{b1} e a_{b2} , que correspondem ao termo a da equação (4.4) para θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , respectivamente, são aproximadamente constantes para cada tipo de matriz polimérica independentemente do dopante. Os valores de a_{b1} relativo ao processo de relaxação rápida apresenta-se quantitativamente na seguinte ordem: PMMA > PS > PC. Por outro lado, os valores de a_{b2} relativos a fração de polímeros com relaxação lenta estão dispostos exatamente na seqüência contrária a descrita. Estes fatos sugerem que os valores de a_{b1} e a_{b2} estão relacionados com as características de mobilidade coletiva da matriz polimérica.

Os valores de b_{b1} e b_{b2} correspondem ao termo b da equação (4.4), para θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , respectivamente. Através da tabela A.19 e das figuras 4.25, 4.26 e 4.27, verifica-se que os valores de b_{b1} que estão relacionados com processo de relaxação rápida varia quantitativamente na seguinte ordem: MNA < DANS < DR1 < DO25 < DR13, independentemente se a matriz é de PMMA, PS ou PC. As figuras 4.28, 4.29 e 4.30 mostram que os valores de b_{b2} relativos a fração de polímeros com processo de relaxação lenta permanecem praticamente constante com o envelhecimento físico independente do dopante para cada tipo de matriz polimérica. Observa-se também para matriz de PC os valores de b_{b2} são ainda mais próximos um dos outros. Estes resultados sugerem que os valores de b refletem a largura da distribuição do tempo de relaxação ou medem a cooperatividade do processo de relaxação que está relacionado com o número de segmentos da cadeia que participa numa relaxação particular em função do tempo de envelhecimento físico.

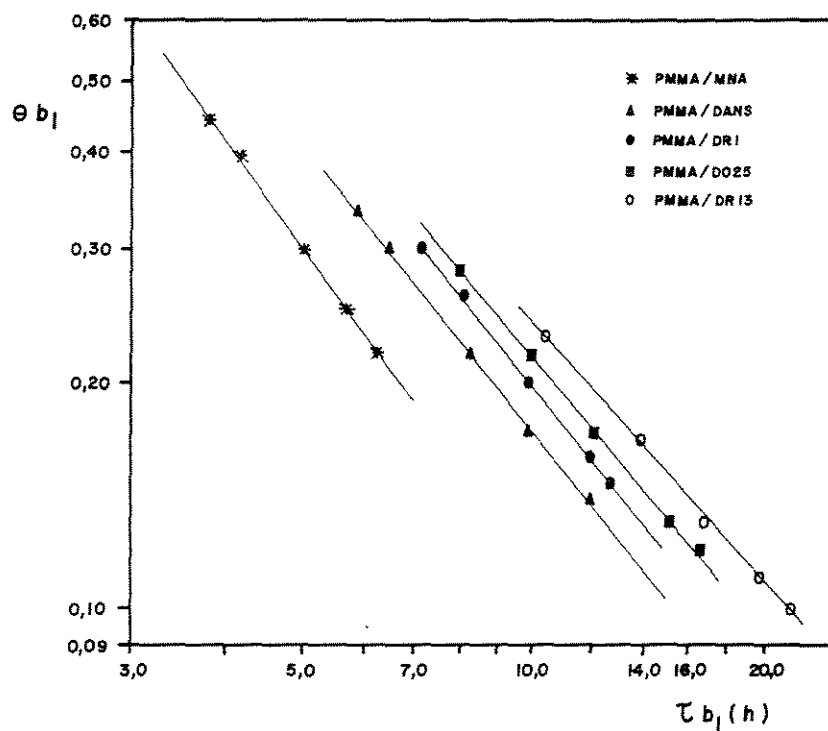


Figura 4.25 Variação de θ_{b1} em função de τ_{b1} para a matriz de PMMA dopada.

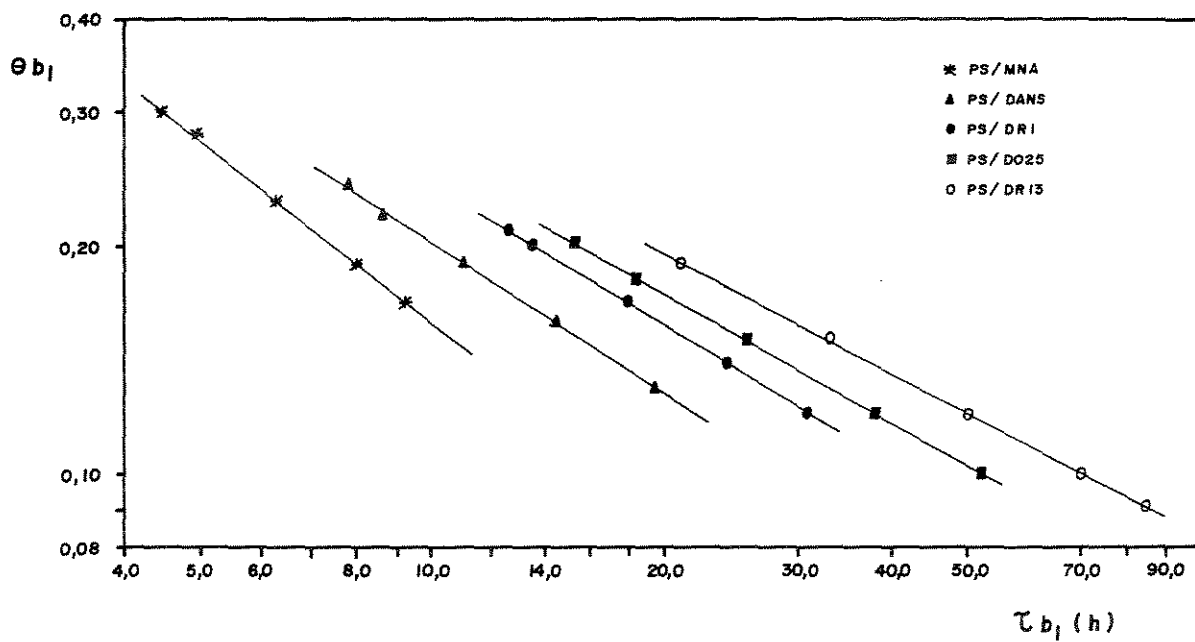


Figura 4.26 Variação de θ_{b1} em função de τ_{b1} para a matriz de PS dopada.

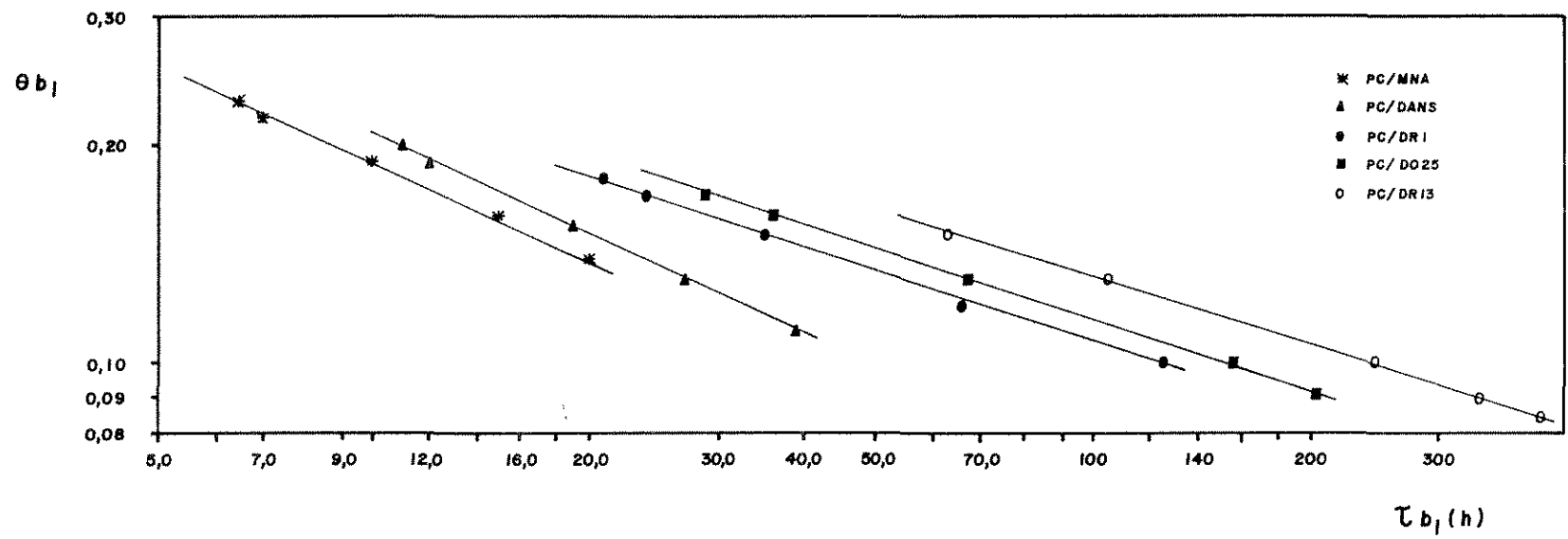


Figura 4.27 Variação de θ_{b1} em função de τ_{b1} para a matriz de PC dopada.

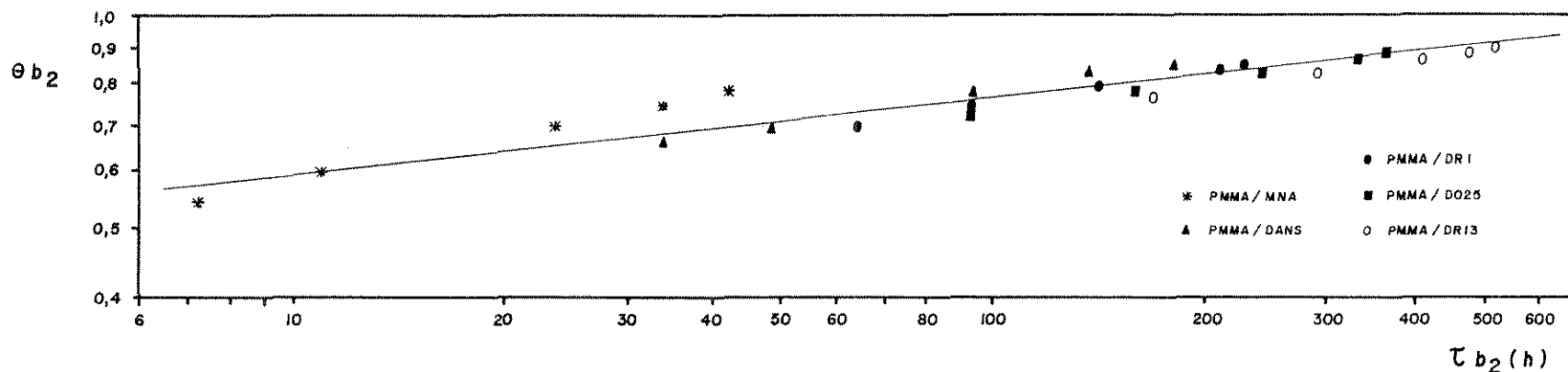


Figura 4.28 Variação de θ_{b2} em função de τ_{b2} para a matriz de PMMA dopada.

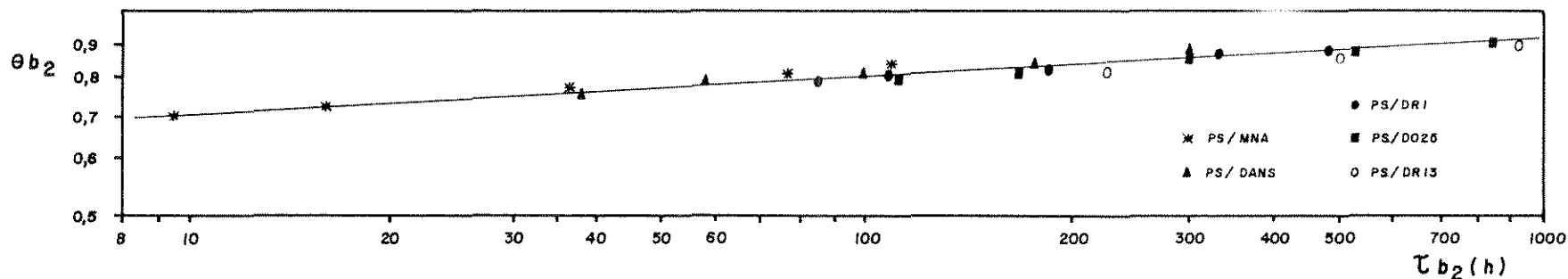


Figura 4.29 Variação de θ_{b2} em função de τ_{b2} para a matriz de PS dopada.

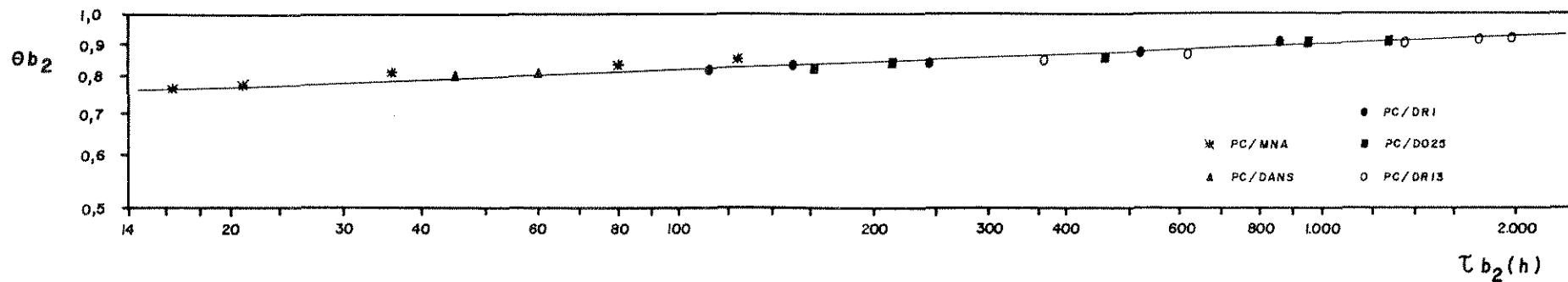


Figura 4.30 Variação de θ_{b2} em função de τ_{b2} para a matriz de PC dopada.

4.5 MEDIDA DA CORRENTE ESTIMULADA DE DESPOLARIZAÇÃO TÉRMICA (CDT)

A intensidade da corrente de despolarização térmica para as matrizes poliméricas dopadas é da ordem de 10^2 a 10^3 vezes maior que para matrizes puras, demonstrando que as moléculas dopantes, que possuem um alto momento dipolar, participam efetivamente do processo de orientação durante a polarização.

Uma das grandes dificuldades na interpretação dos gráficos da CDT é a de atribuir a cada pico um determinado tipo de movimentação a nível molecular.

Utilizando a técnica da corrente estimulada de polarização (CPT), descrita no capítulo 3, foi efetuada a identificação e o isolamento dos picos devidos à orientação de dipolos. As figuras 4.31, 4.32 e 4.33 mostram o espectro da CPT para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DO25. O campo de polarização aplicado foi de $10 \text{ V}/\mu\text{m}$, a amostra foi irradiada com radiação ultravioleta por 2 minutos à temperatura ambiente e foi promovida uma taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Após o primeiro ciclo (curva A, fig. 4.31, 4.32 e 4.33), verificou-se que aparece um pico a uma dada temperatura (T_{m1}). Porém, este pico consiste de dois componentes separados: deslocamento de cargas espaciais e orientação de dipolos. A corrente crescente que aparece no final do espectro é devida, principalmente, ao deslocamento de cargas espaciais.

A curva B mostrada nas figuras citadas anteriormente, representam o espectro obtido pelo segundo ciclo. O pico é muito menor e aparece numa temperatura (T_{m2}) um pouco maior que T_{m1} da curva A. Como a amostra não foi irradiada por UV à temperatura ambiente, e as cargas espaciais já foram despolarizadas no primeiro ciclo, este pico é devido apenas à polarização dos dipolos presentes. Para ter certeza, fez-se novamente a corrida sem utilizar a irradiação com UV, e notou-se que o pico (A) do primeiro ciclo, apesar de menor que o pico do experimento anterior, é maior que o pico (B) do segundo ciclo. O mais importante, é que o pico B do segundo experimento apresentou boa reprodutibilidade.

Nenhum pico aparece no terceiro ciclo (curva C), concordando com a teoria de MCKEEVER e colaboradores [57], na qual o pico B não é devido ao deslocamento de carga espaciais, mas devido à polarização de dipolos.

Resultados semelhantes foram obtidos para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DANS e DRS, conforme mostrados na tabela A.20.

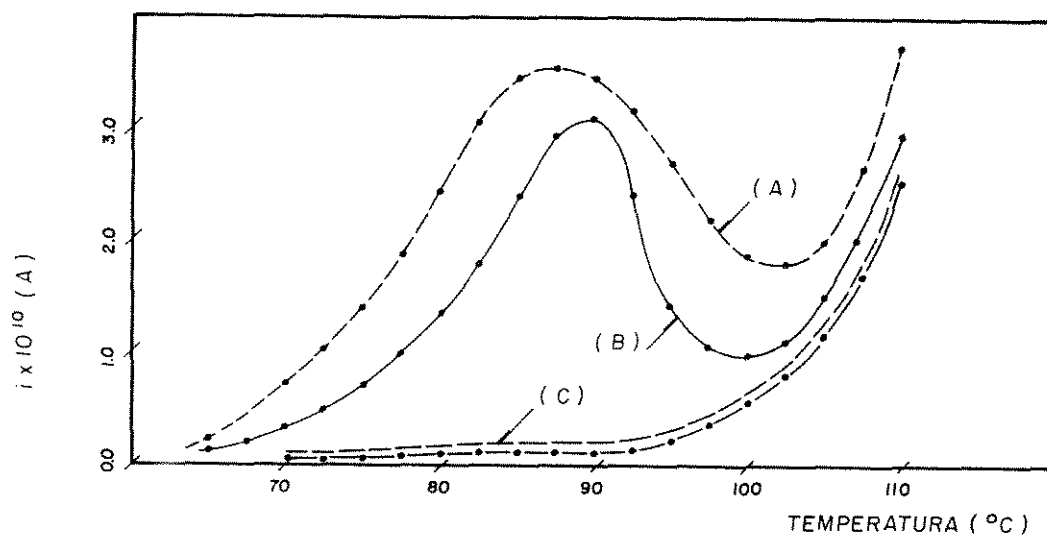


Figura 4.31 Corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura para PMMA dopada com DO25.

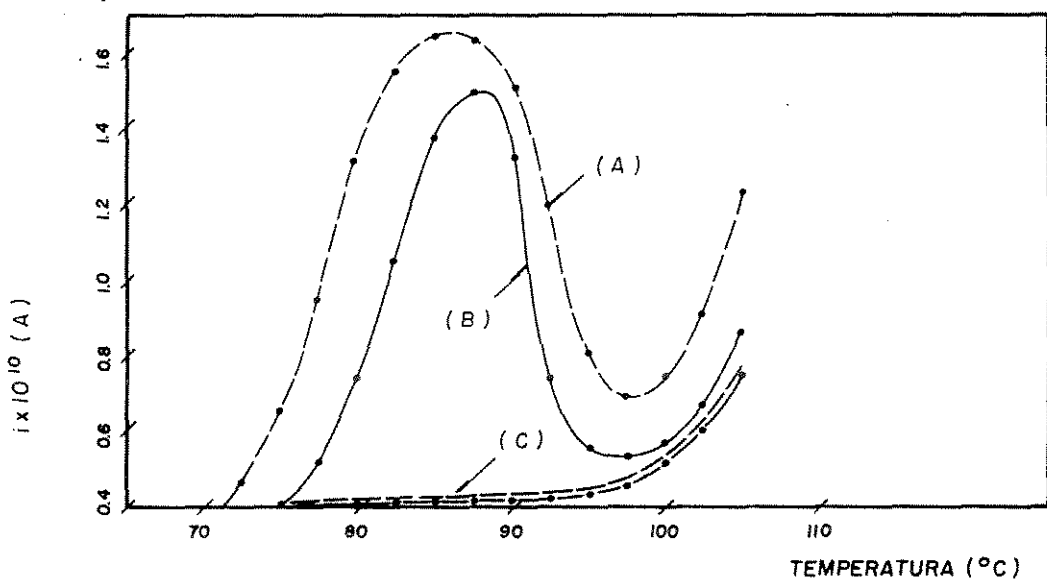


Figura 4.32 Corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura para PS dopada com DO25.

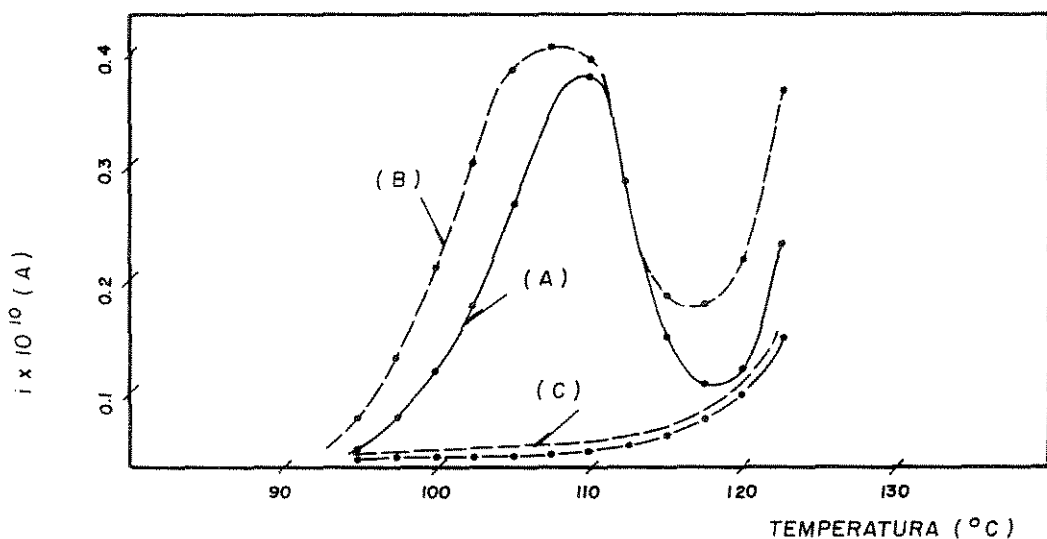


Figura 4.33 Corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura para PC dopada com DO25.

Outra técnica utilizada na identificação do pico de movimentação de dipolos foi a de acompanhamento conjunto dos experimentos da CDT e da birrefringência com o aumento da temperatura. Observa-se nas figuras 4.34, 4.35 e 4.36 que o pico da CDT coincide com a queda brusca de Δn nas vizinhanças da temperatura de transição vítrea do polímero. Este fato confirma a hipótese de que este pico é devido à desorientação dos dipolos. Resultados semelhantes foram obtidos para a matriz de PMMA, PS e PC dopadas com DANS e DR1.

As figuras 4.37, 4.38 e 4.39 mostram o pico do CDT das amostras de PMMA, PS e PC, respectivamente, dopadas com DO25 em função da temperatura, a diferentes tempos e temperaturas de recozimento. Verifica-se que existe uma forte influência do tempo de recozimento (t_a) nas formas e nas áreas das curvas para temperaturas de recozimento (T_a) mais distantes de T_g . Com o aumento da t_a verifica-se que a corrente máxima I_m aumenta, a temperatura máxima T_m desloca-se levemente para um valor menor e a carga liberada ou despolarizada (a área do pico) diminui. Resultados semelhantes foram obtidos para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DANS e DR1.

Segundo SESSLER [73], a redução da carga despolarizada e o estreitamento do pico com o aumento da t_a mostram a tendência do material de encontrar um estado mais próximo do equilíbrio a uma menor temperatura, o que é caracterizado por uma menor capacidade de orientação das moléculas devido a uma menor mobilidade molecular. Este fenômeno está relacionado com a redução do volume livre durante o processo físico de envelhecimento. Resultados semelhantes foram obtidos nos testes da birrefringência aplicando a técnica de envelhecimento físico.

Observa-se nas figuras 4.37, 4.38 e 4.39, que o aumento do tempo de envelhecimento está relacionado com o aumento de I_m e com a redução da carga despolarizada. Este fato aparentemente contraditório pode ser atribuído à maior liberação das cargas durante um menor tempo de experimento.

As figuras 4.40, 4.41 e 4.42 mostram a redução da área do pico devido à corrente de termo-amostragem (TA) após o recozimento à temperatura T_a para três diferentes tempos de recozimento: 1.800, 5.400 e 10.800 s. A temperatura máxima e a área do pico diminuem com o aumento da t_a . Como era de se esperar a intensidade de corrente diminui sensivelmente em relação a corrente TA.

A diminuição da área da corrente TA e a redução na largura do pico com o aumento da t_a indicam a formação de uma amostra mais densa com menor capacidade de movimentação e em menor estado de polarização durante o recozimento. O efeito do recozimento tornou-se mais acentuado a medida em que afastou-se da temperatura de transição vítrea. Resultados semelhantes foram observados para o PMMA, PS e PC dopados com DR1 e DANS.

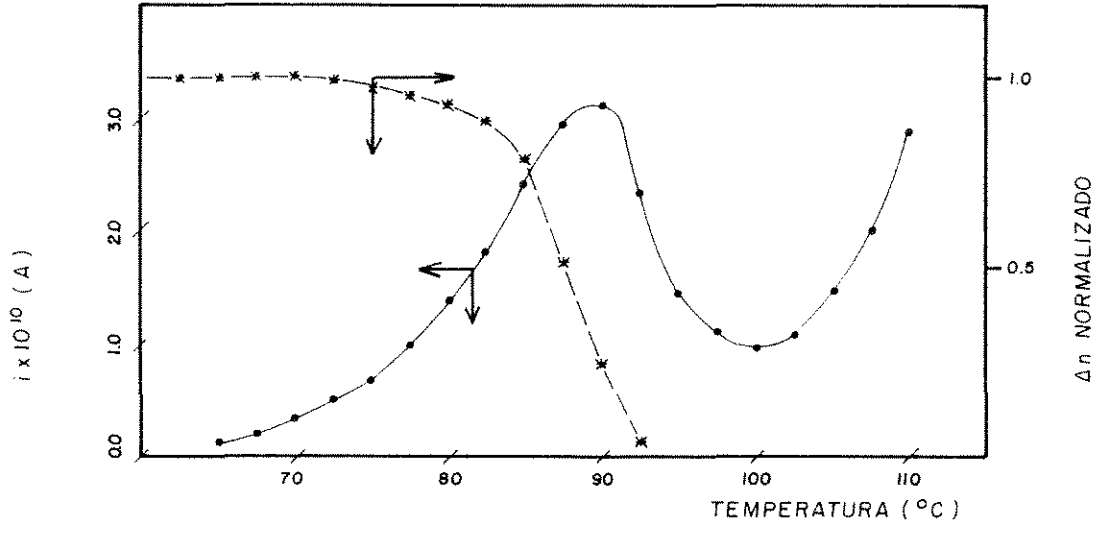


Figura 4.34 Dados da CDT e da birrefringência em função da temperatura para PMMA dopada com DO25.

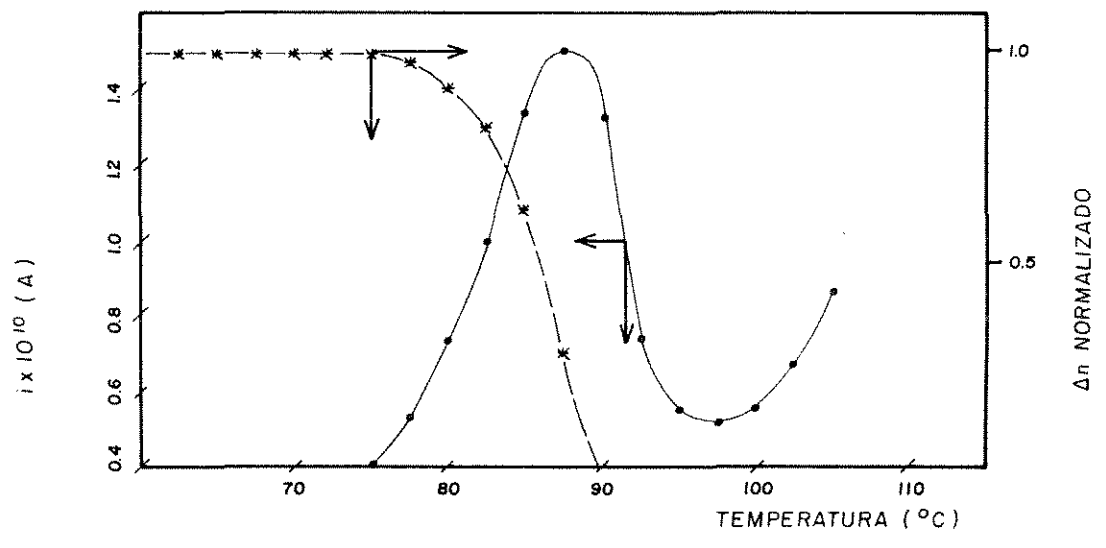


Figura 4.35 Dados da CDT e da birrefringência em função da temperatura para PS dopada com DO25.

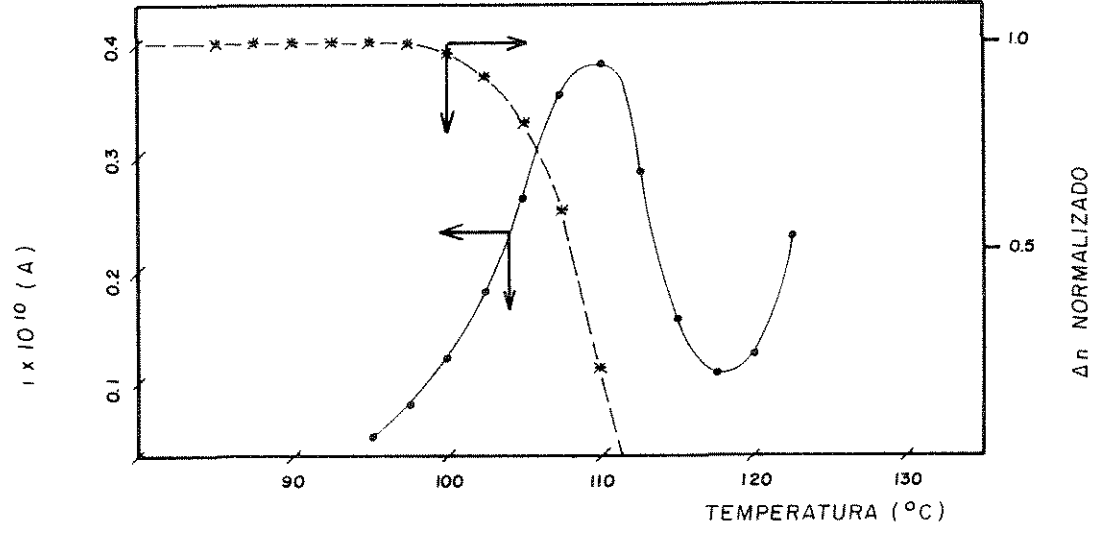


Figura 4.36 Dados da CDT e da birrefringência em função da temperatura para PC dopada com DO25.

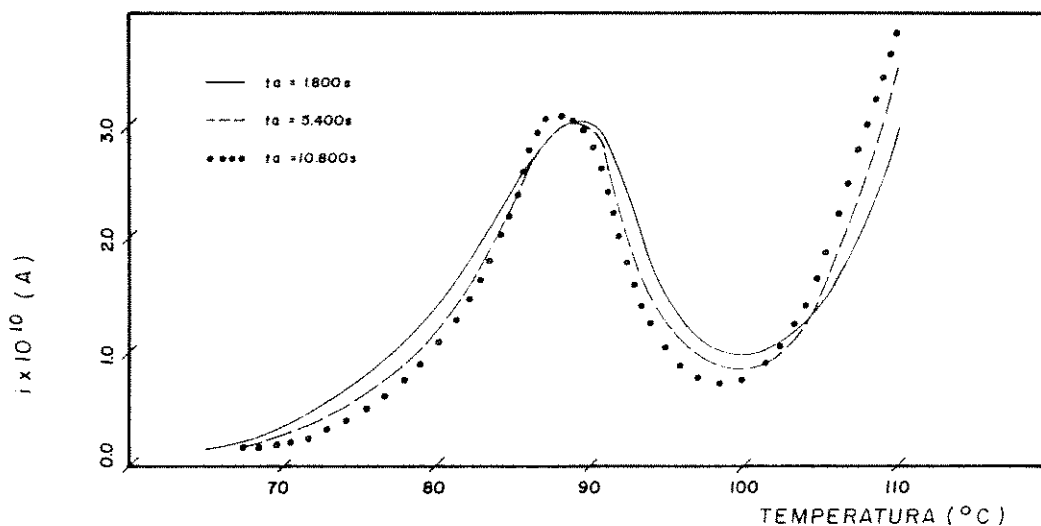


Figura 4.37 Dados da CDT em função da temperatura com diferentes t_a , para PMMA dopada com DO25 usando $T_a = 88$ °C. $T_g = 90$ °C.

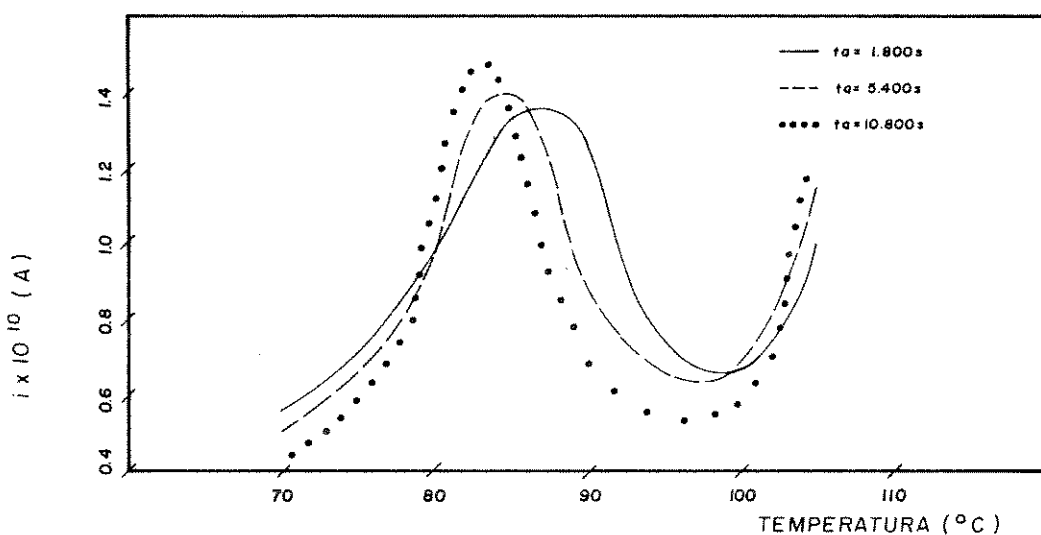


Figura 4.38 Dados da CDT em função da temperatura com diferentes t_a , para PS dopada com DO25 usando $T_a = 75$ °C. $T_g = 88$ °C.

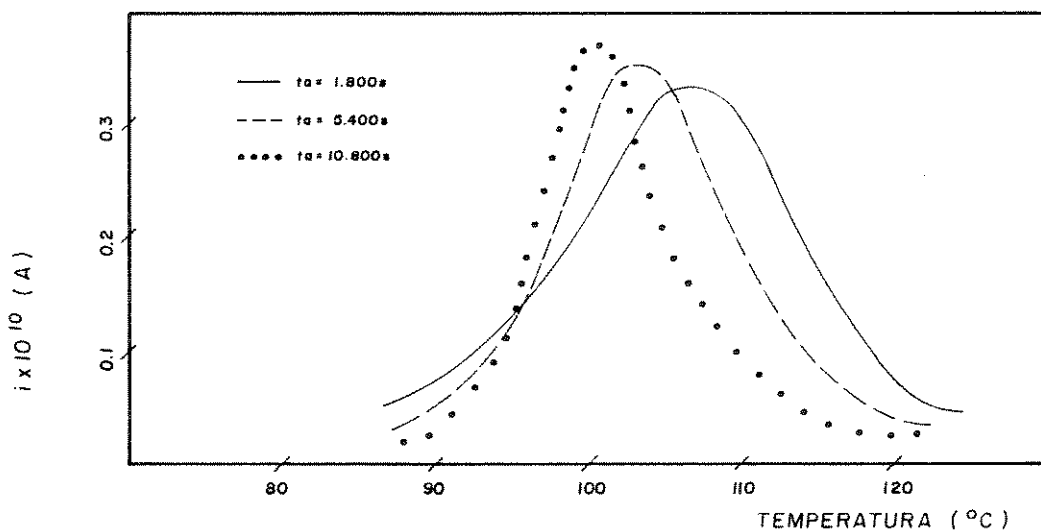


Figura 4.39 Dados da CDT em função da temperatura com diferentes t_a , para PMMA dopada com DO25 usando $T_a = 88$ °C. $T_g = 110$ °C.

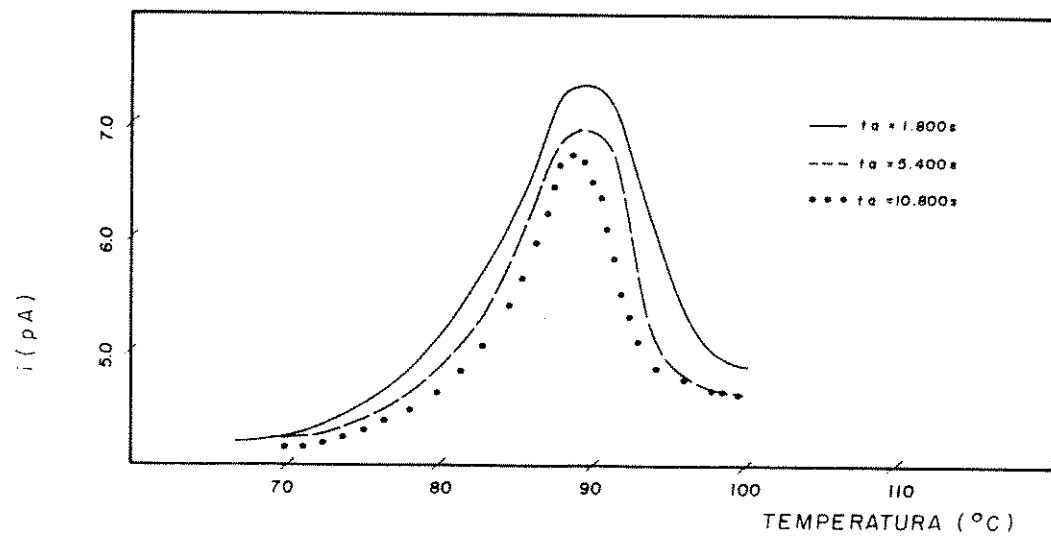


Figura 4.40 Dados da corrente TA em função da temperatura com diferentes t_a , para PMMA dopada com DO25, usando $T_a = 89\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 90\text{ }^\circ\text{C}$.

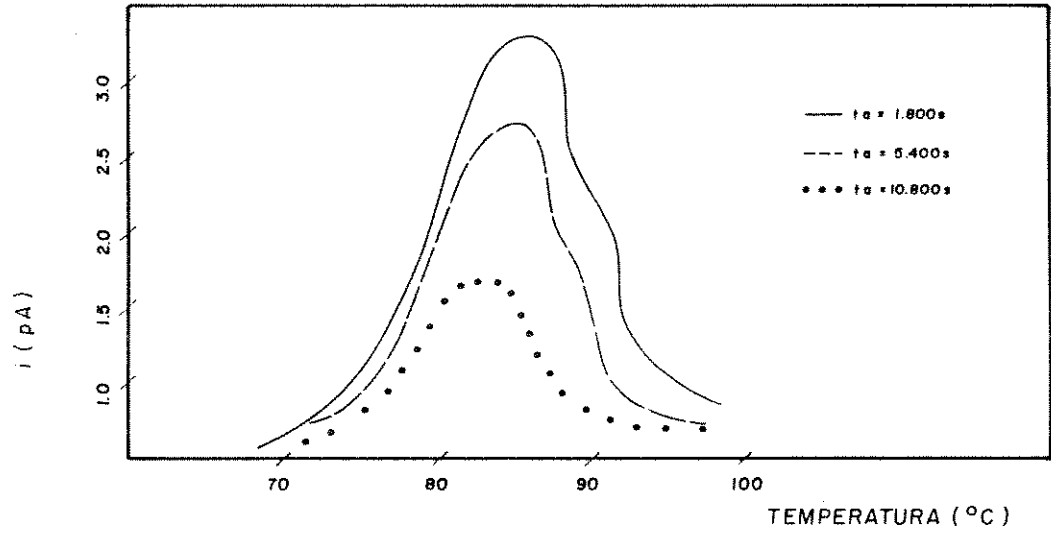


Figura 4.41 Dados da corrente TA em função da temperatura com diferentes t_a , para PS dopada com DO25, usando $T_a = 78\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 88\text{ }^\circ\text{C}$.

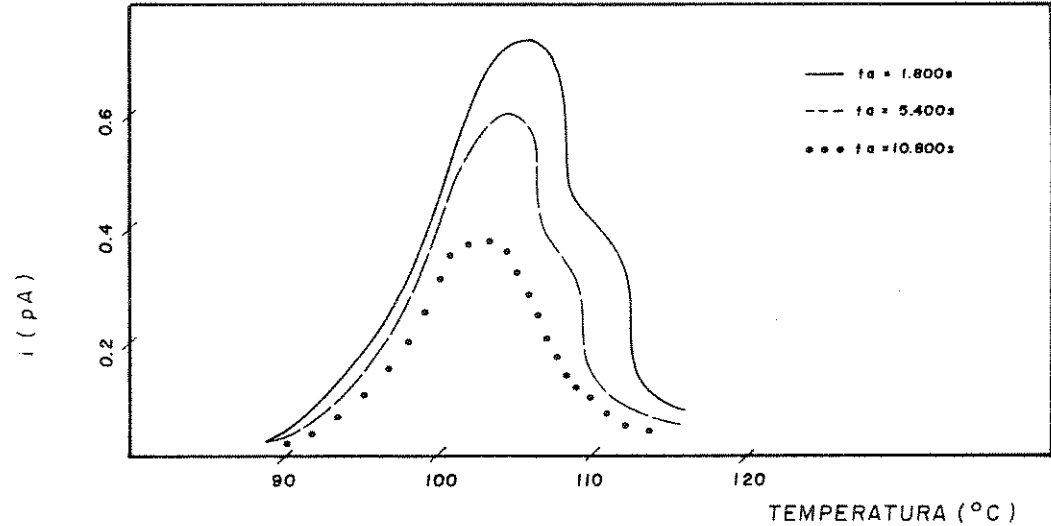


Figura 4.42 Dados da corrente TA em função da temperatura com diferentes t_a , para PC dopada com DO25, usando $T_a = 90\text{ }^\circ\text{C}$. $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo SASABE [72], a maior influência de t_a para temperaturas abaixo de T_g pode ser explicada pelo maior desvio do volume livre em relação ao seu valor de equilíbrio, e conseqüente aumento das forças motrizes (difusivas e condutivas) na direção do estado de equilíbrio, proporcionando um aumento do estado de relaxação.

Verificou-se então dois fatos bastante interessantes: para temperaturas de recozimento bem abaixo de T_g ocorreu um maior desvio do volume livre em relação ao estado de equilíbrio e conseqüentemente foi maior a taxa de relaxação do volume livre. Por outro lado, ocorreu um forte aumento no tempo de relaxação do volume livre com a redução da temperatura em relação a T_g e conseqüentemente uma queda da taxa de relaxação do volume livre. Assim, os dois fatores trabalham de forma antagônica em relação à taxa de relaxação do volume livre. Desta maneira os valores mais recomendados para o experimento são os de alguns graus abaixo da temperatura de transição vítrea.

Das figuras 4.41 e 4.42 mostram uma pequena saliência na corrente de termo-amostragem para temperatura próxima de T_g . A mesma diminui à medida que aumenta o tempo de recozimento. Segundo SESSLER [73] e CHEN [19], este efeito está relacionado ao processo de relaxação coletiva que é a principal contribuição desse pico na CDT. Assim a maior contribuição do pico da TA está relacionado com o processo de relaxação local na rede polimérica. Este comportamento foi verificado para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DANS e DR1 sendo que, no caso do DANS, a saliência foi menos acentuada. O fato do processo de relaxação estar ligado à movimentação molecular e à mudança de conformação local na rede polimérica, especialmente no caso de baixas temperaturas de recozimento, para este pico na CDT é conhecido em outros polímeros [19, 68, 69, 70, 73].

A partir dos dados da corrente de despolarização térmica em função da temperatura para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DANS, DR1 e DO25 e aplicando as equações (2.37) e (2.19), construiu-se o gráfico do logaritmo do tempo de relaxação em função do inverso da temperatura. A curva produzida mostrou-se côncava para baixo. Assim pode-se concluir que a relaxação desses polímeros dopados não ocorre como um simples processo Debye, mas deve ser descrito por um processo de distribuição do tempo de relaxação, provavelmente com diferentes energias de ativação (H) e fatores de frequência característica (τ_0).

Com os mesmos dados citados e utilizando as equações (2.37) e (2.40) aplicada à teoria de Eyring determinou-se os espectros globais das matrizes poliméricas dopadas, e observou-se que os gráficos do logaritmo de $\tau \times T$ em função do inverso da temperatura apresentaram uma forma linear. Aplicando a técnica de clareamento por termo-amostragem (TCTA) na faixa de temperatura do espectro global e adotando intervalos de temperaturas de polarização de 5 °C, verificou-se que esse espectro pode ser decomposto em contribuições elementares, conforme mostram na figuras 4.43, 4.44 e 4.45 para matrizes de PMMA, PS e PC, respectivamente,

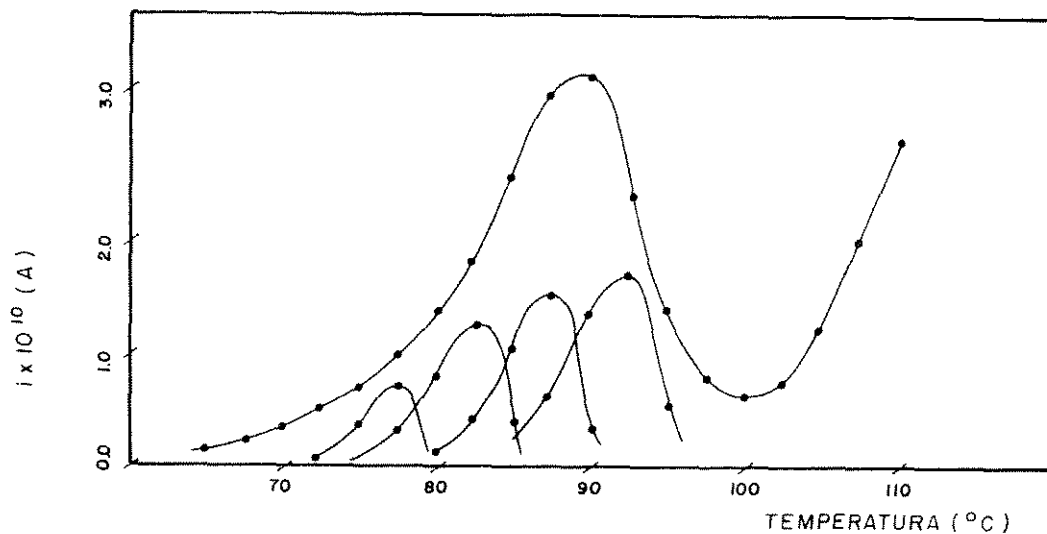


Figura 4.43 Dados da CDT em função da temperatura para o espectro global e os elementares obtidos pela TCTA, para PMMA dopada com DO25.

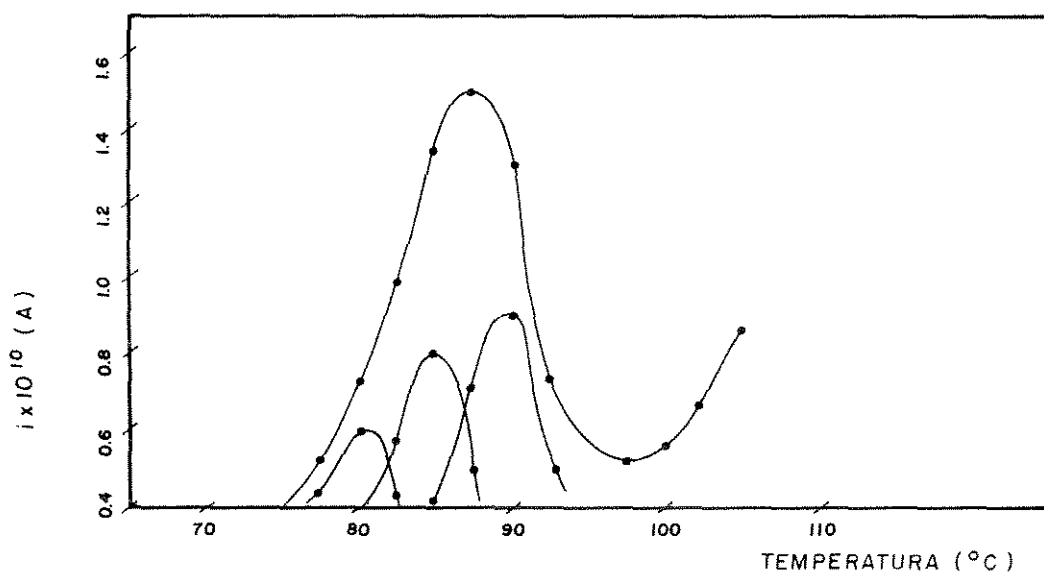


Figura 4.44 Dados da CDT em função da temperatura para o espectro global e os elementares obtidos pela TCTA, para PS dopada com DO25.

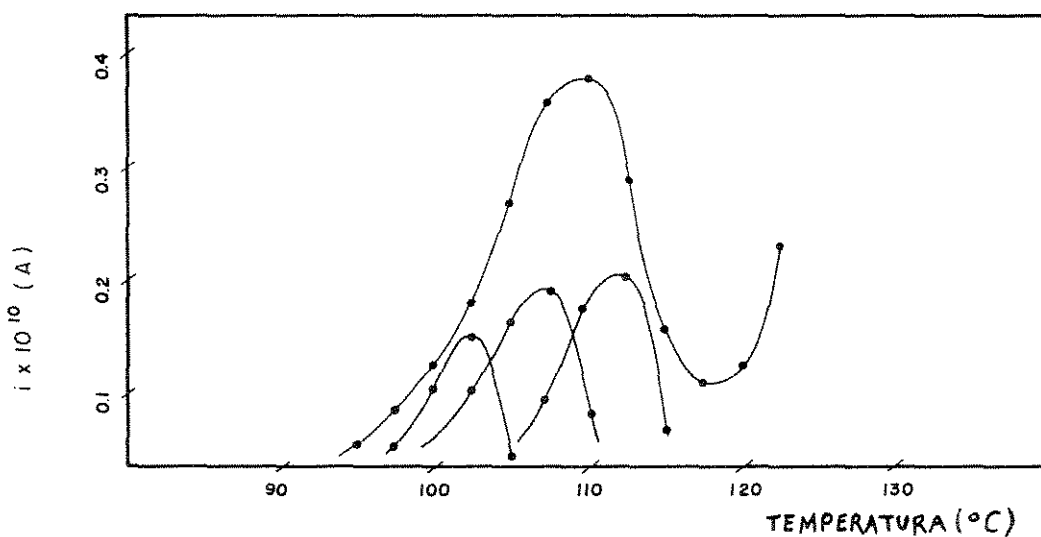


Figura 4.45 Dados da CDT em função da temperatura para o espectro global e os elementares obtidos pela TCTA, para PC dopada com DO25.

dopadas com DO25. Cada processo elementar mostra a movimentação molecular de uma fração de moléculas polarizadas dentro daquela faixa de tempo de relaxação.

Assumindo que cada pico elementar apresenta uma simples relaxação, pode-se obter tempos de relaxação para diferentes temperaturas através das equações (2.37) e (2.40), e conseqüentemente, calcular os parâmetros envolvidos no processo de relaxação para os espectros globais e elementares, aplicando a teoria de Eyring.

A tabela A.21 mostra os valores do produto do tempo de relaxação e da temperatura, da temperatura máxima (T_m), da energia livre de Gibbs (G), da entalpia (H) e da entropia (S) no estado ativado para os espectros globais e elementares das matrizes de PMMA, PS e PC dopados com DANS, DR1 e DO25.

Teoricamente, o número de picos observado corresponde ao número de polarizações elementares. Quando o número de polarizações elementares aumenta, geralmente ocorre uma maior sobreposição de picos para uma dada faixa de temperatura. Os resultados da tabela A.21 mostram que é possível obter de 3 a 4 picos bem isolados sendo que T_m é diretamente proporcional a T_p . Segundo ZIELINSKI [81, 82], isto é típico de uma distribuição contínua do tempo de relaxação, o que é característico de matrizes poliméricas.

Os resultados mostram um contínuo aumento na energia de ativação em função da temperatura de polarização, logo pode-se deduzir que a distribuição do tempo de relaxação resulta de uma distribuição das energias de ativação. Existem alguns argumentos contra o conceito de distribuição das energias de ativação devido sua pequena variação dentro dos limites do tempo de relaxação, porém um maior entendimento do fenômeno pode explicar razoavelmente essa distribuição. O modelo Debye foi definido originalmente para dipolos que não interagem (movendo-se quase livremente). Existem apenas forças de fricção que promovem resistência ao movimento de rotação dos dipolos. Microscopicamente essas forças são devidas a uma barreira conformacional a rotação molecular. Se não há interação, todas as barreiras energéticas são iguais e o processo tem uma simples relaxação Debye. Entretanto, num sólido polimérico deve-se esperar interações entre os segmentos poliméricos das moléculas vizinhas, e essas interações aumentam ou diminuem as barreiras. Devido ao maior ou menor empacotamento aleatório das cadeias, na fase amorfa do polímero, pode-se ter uma distribuição de barreiras impedindo a rotação do segmento da cadeia polimérica produzindo assim uma distribuição das energias de ativação.

Os resultados mostram que a introdução do dopante aumenta a energia de ativação, mas a distribuição dos picos não sofre grandes alterações. Estes fatos sugerem que os dopantes aumentam as interações entre as moléculas vizinhas polímero-dopante-polímero e promovem um maior empacotamento da fase amorfa, por outro lado, a movimentação dos dopantes está diretamente vinculada à movimentação da cadeia polimérica.

Os valores obtidos para a entalpia de ativação das matrizes poliméricas PMMA, PS e PC, utilizando a equação (2.40) são aproximadamente de 70% do valor determinado para a energia de ativação, utilizando a equação (2.19). Segundo CRINE [20, 21] isto pode ser explicado pelo fato de muitos autores erroneamente considerarem o termo E na equação (2.19) quando na verdade deve-se considerar a energia livre G (equação 2.39). Este mesmo autor sugere que o fato de outros autores observarem uma variação linear entre E e a temperatura é provavelmente mais uma evidência de que a energia aparente E não é a verdadeira energia de ativação, mas sim é o termo G que varia linearmente com a temperatura para cada processo elementar.

A pequena contribuição da entalpia nos valores de G , indica a importância da entropia no processo de ativação. Assim, nos polímeros os efeitos entropicos não podem ser desprezados, e o termo de energia que descreve a relaxação é G e não E .

Verifica-se na tabela A.21 que os valores da entropia são negativos. Isto ocorre devido à orientação molecular promovida pela ação do campo elétrico durante a polarização. Assim o estado ativado é mais ordenado que o estado original ou o final da despolarização, o que resulta no valor negativo da entropia.

LAWSON [50] e KEYES [43], propuseram que a variação de entropia é diretamente proporcional à variação do volume ativo. Assim um valor negativo de S no estado ativado implica numa variação negativa da entropia, isto é, ocorre uma redução do volume associado com uma dada relaxação. Esta proposição está de acordo com os dados da birrefringência de amostras polarizadas e das que foram submetidas a ação do envelhecimento físico. Nesses casos verificou-se que a redução do volume livre está associada a uma ordenação mais efetiva da fase amorfa do polímero polarizado.

A tabela A.21 mostra que a frequência natural (τ_0) é menor nos polímeros dopados que nas matrizes puras. Segundo RONARC'H e AUDREW [69], τ_0 contem informações sobre a organização da fase amorfa do polímero. Assim, ao adicionar-se moléculas dopantes na matriz pode-se induzir uma maior desordem na fase amorfa, já que estas moléculas estranhas não entram na fase cristalina e são rejeitadas pela fase amorfa do polímero, proporcionando dessa forma modificações na ambiente de cadeia polimérica. Nesta tabela, verifica-se, para cada pico elementar, que τ_0 diminui gradualmente com o aumento da temperatura de polarização, para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas, confirmando a hipótese da distribuição de frequência natural de relaxação e a suposição de que os dopantes aumentam a desordem da fase amorfa em relação à temperatura, isto é, picos a maior T_p apresentam maior entropia maior desordem na fase amorfa e menor valor de τ_0 .

Dois aspectos relevantes são observados na tabela A.21. Primeiro os valores de H e S para o PMMA são menores que os para o PS que são menores que os para o PC. Isto sugere que a matriz do PMMA encontrou-se com menor empacotamento aleatório da fase amorfa, menor grau de desordem e conseqüentemente apresenta uma menor H de ativação na distribuição das

barreiras de energia que impedem a rotação do dipolo. Este fato confirma a constatação verificada nos dados da birrefringência onde a matriz de PMMA apresenta uma orientação de dipolo mais efetiva e uma menor estabilidade temporal. Para as matrizes de PMMA, PS e PC, verifica-se que o dopante de menor tamanho apresenta menor energia e entropia de ativação, e maior fator frequência (τ_0). Isto significa que as moléculas maiores oferecem maiores barreiras de energia que impedem a rotação dos dipolos moleculares e menor ordenamento da fase amorfa, quando submetidas ao campo elétrico de orientação molecular. Como já citado, maior variação de entropia implica numa maior variação de volume livre associado a uma dada relaxação [20, 68, 70, 71]. Todas essas observações estão de acordo com os resultados dos ensaios de birrefringência, onde observou-se que dopantes maiores apresentavam menor orientação molecular e maior estabilidade temporal. Tal fato confirma a hipótese de que o envelhecimento físico promove a redução do volume livre disponível a relaxação molecular [15, 25].

4.6 ESTUDOS PRELIMINARES DE FILMES POLIMÉRICOS DO TIPO CADEIA LATERAL

Os polímeros de MAC-DR1 e de ACE-DR1 com espaçador foram sintetizados conforme descrito no capítulo 3 deste trabalho. Os filmes apresentaram boa uniformidade e qualidade óptica. A quantidade de DR1 presente nas amostras foi determinada através da conhecida técnica de absorção da luz que atravessa o filme polimérico de espessura conhecida, utilizando uma curva padrão, levantada, a partir de soluções de clorofórmio com porcentagens de DR1 conhecidas. Os resultados mostram que a amostra de ACE-DR1 e MAC-DR1 apresentaram concentrações médias de 20% e 22% de DR1, respectivamente.

Através da técnica de DSC, utilizando equipamento da DuPont, modelo V2.2A DuPont 9900, determinou-se a temperatura de transição vítrea das amostras, onde verificou-se 3 picos distintos: o primeiro à temperatura de 92 °C, o segundo à 115 °C para o ACE-DR1 e 131 °C para o MAC-DR1 e o terceiro à 160 °C. O primeiro pico coincide com a temperatura de transição vítrea da mistura de PMMA com DR1, o que significa a presença de dopante que não reagiu e não foi eliminado da amostra no processo de purificação. O terceiro pico coincide com a temperatura de fusão do DR1, confirmando a presença desse dopante livre. O segundo pico refere-se à temperatura de transição vítrea dos polímeros ACE-DR1 e MAC-DR1. Segundo ESSELIN [31] para T_g de aproximadamente 131 °C, o monômero de MAC-DR1 apresenta cerca de 15% de dopante DR1 ligado.

Os valores de Δn para matriz com moléculas dopantes quimicamente ligadas são maiores em relação as dopadas fisicamente, provavelmente devido a maior concentração de moléculas dopantes nas primeiras matrizes.

A tabela A.22 apresenta as medidas de birrefringência em função do campo elétrico de polarização para matrizes de ACE-DR1 e MAC-DR1. Verifica-se uma relação linear entre Δn e o campo elétrico de polarização. A matriz polimérica com o espaçador apresentou maiores valores de Δn , o que sugere uma maior orientação molecular da mesma, provavelmente devido à maior flexibilidade da cadeia promovida pela existência do espaçador. Para os testes posteriores foi adotado o campo elétrico máximo conseguido (1,0 MV/cm).

A tabela A.23 mostra os resultados da birrefringência em função do tempo de polarização (t_p), para o ACE-DR1 e MAC-DR1. Observa-se um aumento expressivo de Δn até aproximadamente 1,5 e 2,0 horas de polarização, respectivamente. Após esses tempos, o aumento de Δn torna-se inexpressivo com o valor tendendo a um patamar. Assim adotou-se esses tempos para a polarização das amostras de ACE-DR1 e MAC-DR1, respectivamente. O maior valor do tempo de polarização para matriz sem espaçador, confirma a hipótese da menor mobilidade das cadeias dessas matrizes. Nota-se, também, que as matrizes do tipo cadeia lateral requerem maior tempo de polarização até atingir o equilíbrio em relação as dopadas fisicamente. Este fato sugere uma menor mobilidade dos dopantes, já que sua orientação depende da movimentação de parte da cadeia polimérica.

Os resultados da birrefringência em função da temperatura de polarização (T_p) para a matriz de ACE-DR1 e MAC-DR1 encontram-se na tabela A.24. Nota-se que Δn aumenta continuamente até aproximadamente a temperatura de transição vítrea, após o que os valores da birrefringência variam muito pouco, indicando que não há aumento considerável na orientação molecular. Possivelmente tal fato é devido ao alto grau de mobilidade dos segmentos moleculares em temperaturas próximas de T_g , ocorrendo o equilíbrio das moléculas que se encontram com maior grau de liberdade para movimentação relativa.

Os dados de Δn normalizados em função do tempo também ajustam-se segundo o modelo de uma expressão biexponencial (4.3). A tabela A.25 apresenta os valores de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir dos dados de Δn normalizado em função do tempo após a remoção do campo para amostras de ACE-DR1 e MAC-DR1, polarizadas a 5 °C abaixo de T_g e envelhecidas a 25 °C com o campo aplicado por 1, 5, 10 e 15 h. Os resultados mostram que a fração de "polímeros lentos" (θ_{b2}) e os tempos característicos do processo de relaxação lento (τ_{b2}) são maiores para os polímeros do tipo cadeia lateral. Além disso, o envelhecimento físico promove um aumento no valor de τ_{b1} da ordem de 23 vezes para o ACE-DR1 e de 73 vezes para o MAC-DR1 e no valor de τ_{b2} da ordem de 9 vezes para o ACE-DR1 e de 6,7 vezes para o MAC-DR1. Isto indica um aumento bastante significativo no tempo característico de relaxação tanto para a fração "rápida" quanto para a fração "lenta", proporcionando um tempo de meia vida da birrefringência para a matriz com 15 h de envelhecimento da ordem de 3800 h para o ACE-DR1 e de 4200 h para o MAC-DR1. Esses números são muito superiores aos tempos de meia vida encontrados para a matriz fisicamente dopada. Além disso, os tempos em que a birrefringência manteve-se estável para matriz de ACE-DR1 e MAC-DR1 após 15 h de envelhecimento foram de 80 e 100 h,

respectivamente. Em adição verifica-se que, para a matriz de MAC-DR1, os valores de θ_{b1} , θ_{b2} , τ_{b1} e τ_{b2} permanecem praticamente constantes para polarizações por 10 e 15 h. Estes fatos confirmam mais uma vez a hipótese de que o espaçador promove maior mobilidade aos segmentos da cadeia polimérica e sugerem também a hipótese de que o envelhecimento físico promove o empacotamentos das cadeias com a redução do volume livre na matriz polimérica.

A tabela A.26 apresenta os valores de τ_{b1} , τ_{b2} , θ_{b1} e θ_{b2} obtidos dos dados de Δn normalizados em função do tempo, para filmes de ACE-DR1 e MAC-DR1 polarizados e mantidos a T_p ou resfriados a T_g , 85, 50, ou a 25 °C. Os resultados obtidos para essas matrizes mostram comportamento semelhante ao das matrizes fisicamente dopadas. Tais resultados sugerem que a relaxação molecular é governada pela movimentação de segmentos de tamanhos diferentes na cadeia polimérica e, conseqüentemente, pelo volume livre local disponível na matriz polimérica.

Todos os resultados citados anteriormente podem ser melhorados de forma significativa purificando-se os reagentes de síntese e aperfeiçoando-se ou adotando-se outras técnicas de purificação que separem melhor o dopante que se encontra disperso na massa polimérica.

Ajustando os dados de θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , obteve-se um comportamento segundo a equação (4.4). Verifica-se na tabela A.27 que os valores de a_{b1} e a_{b2} , para o polímero ACE-DR1 são aproximadamente iguais aos do MAC-DR1 que são menores que aos da matriz fisicamente dopada. Isto reforça a hipótese já considerada de que estes termos estão relacionados com as características de mobilidade coletiva da matriz polimérica.

Os valores de b_{b1} e b_{b2} são menores para a matriz ACE-DR1 em relação a de MAC-DR1. Verifica-se, também, que os valores de b_{b1} e b_{b2} relativos à fração polimérica com o processo de relaxação rápido e lento, respectivamente, são menores para os polímeros de cadeia lateral em relação aos fisicamente dopados. Este comportamento foi também notado para as matrizes de PMMA fisicamente dopada que apresentaram valores de b_{b1} inferiores ao da matriz de PS e de PC. Estes resultados confirmaram a hipótese de que b_{b1} e b_{b2} medem o interrelacionamento dos processos de relaxação e, conseqüentemente, o número de segmentos de cadeia que participem de uma relaxação em particular.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Tomando por base os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, pode-se enunciar as seguintes conclusões:

1. O processo de formação do filme polimérico via "SCD" é governado pela saída de fluido durante a rotação. Sendo os filmes produzidos com espessura bastante uniforme.
2. A equação empírica característica do equipamento (equação 4.1), proposta para determinar a espessura do filme em função dos parâmetros da solução e do equipamento, apresentou resultados bastante satisfatórios para a faixa de viscosidades utilizada.
3. A técnica desenvolvida para a purificação dos dopantes apresentou resultados bastante satisfatórios, purificando os mesmos até concentração superior a 99%.
4. Os dados de Δn normalizados em função do tempo para as matrizes fisicamente dopadas e os polímeros do tipo cadeia lateral sintetizados mostraram comportamento segundo uma expressão biexponencial (equação 4.3) indicando que existe uma fração polimérica com tempo característico de relaxação "lento" e outra com relaxação "rápida".
5. O envelhecimento físico atua na densificação do material, com o empacotamento das cadeias através da redução do volume livre na matriz polimérica e conseqüente diminuição na mobilidade segmental da cadeia polimérica, o que promove um aumento considerável na estabilidade temporal das matrizes poliméricas dopadas fisicamente e do tipo cadeia lateral.
6. As medidas de birrefringência e CDT confirmam a hipótese da maior flexibilidade da matriz de PMMA devido ao menor empacotamento aleatório da fase amorfa dessa matriz em relação a PS e PC.
7. A relaxação dos dopantes orientados é sensível ao volume livre local disponível na matriz polimérica. Assim, dopantes menores necessitam de volumes livres menores para girarem, orientado-se mais efetivamente na direção do campo em menor tempo. Por outro lado, eles apresentam menor estabilidade temporal.
8. Os valores da fração de polímero em função do tempo característico para o processo de relaxação "rápida" e "lenta" ajustaram-se segundo uma função de potência genérica (equação 4.4) para as matrizes fisicamente dopadas e do tipo cadeia lateral. Nessa equação verifica-se que o termo a está relacionado com a mobilidade da matriz polimérica enquanto o termo b mede a interrelacionamento (cooperatividade) do processo de relaxação que está relacionado com o número de segmentos de cadeia que participam de uma relaxação particular.

9. O processo de relaxação molecular ocorre de acordo com uma distribuição de barreiras de energia que envolvem polarização de grupos de dipolos elementares. As distribuições de energias de ativação e de frequências naturais das matrizes poliméricas puras e dopadas não são governadas pela lei de Arrhenius, mas foram melhores representadas pela teoria de Eyring, que envolve a energia livre de Gibbs na relação entre a temperatura e o tempo de relaxação, significando que a entropia não pode ser desprezada.
10. A presença do espaçador aumenta os valores da birrefringência nos polímeros do tipo cadeia lateral porém diminui a estabilidade temporal.
11. A ligação química do dopante proporciona um aumento no tempo de meia vida da birrefringência na ordem de até 7 para o MAC-DR1 e até 8,5 para o ACE-DR1 em relação ao polímero fisicamente dopado em estudo. Assim os polímeros do tipo cadeia lateral sintetizados apresentaram maior estabilidade temporal, maior concentração de dopante e conseqüentemente maior birrefringência em relação aos fisicamente dopados.
12. O envelhecimento físico promove o aumento da estabilidade temporal de zero h para até 24 h no caso de polímeros fisicamente dopados e de 5 h para até 100 h para os polímeros do tipo cadeia lateral.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES

Para dar continuidade a este trabalho e explorar outras possibilidades de uso para os filmes de polímeros fisicamente dopados e do tipo cadeia lateral sintetizados, ou ainda estudar outros tipos de filmes poliméricos com propriedades ópticas não lineares (PONL), sugere-se a realização dos seguintes estudos:

1. Testar filmes de forma hóspede-hospedeiro com alta temperatura de transição vítrea, como por exemplo a poliimida com moléculas orgânicas com PONL que permanecem opticamente ativas após a cura a altas temperaturas (maiores que 300 °C).
2. Analisar a relaxação dos dipolos em relação aos grupos químicos polares que compõem as moléculas.
3. Purificar os reagentes e aperfeiçoar as técnicas de purificação dos produtos da síntese dos polímeros do tipo cadeia lateral propostos neste estudo.
4. Promover simultaneamente a fotocura dos monômeros e a aplicação do campo elétrico de polarização utilizando o material utilizado neste estudo.
5. Fazer a caracterização físico-química mais detalhada dos polímeros sintetizados, tais como: peso molecular, ultravioleta, ressonância magnética, assim como estudar a relaxação molecular desses polímeros com CDT.
6. Determinar o coeficiente eletro-óptico e de geração do segundo harmônico (SHG) com os filmes poliméricos estudados neste trabalho.
7. Estudar os eletrodos com relação aos metais de deposição e inclusive eletrodos com outra configuração, por exemplo, na forma de "sanduíche", que apresenta um caminho óptico muito maior. Estudar os "buffers" convenientes para este tipo de eletrodo em relação ao polímero a ser testado.
8. Estudar os problemas de adesão dos filmes poliméricos sobre os metais ou sobre os "buffers" no caso de eletrodo na forma de "sanduíche".
9. Testar o equipamento desenvolvido para a confecção dos filmes "SCD", utilizando outras soluções poliméricas mais viscosas e caracterizá-lo com relação a outra faixa de viscosidade.
10. Testar os polímeros do tipo cadeia lateral sintetizados para fabricar guias de ondas, após melhoria do processo de purificação.

11. Promover estudos para aumentar a concentração de moléculas opticamente ativas incorporadas a matriz polimérica dos polímeros do tipo cadeia lateral sintetizados.
12. Projetar um sistema de polarização com controle automático de pressão e temperatura, de forma a melhorar as taxas de elevação e redução das mesmas, inclusive com registro dos dados da CDT através de microcomputador.
13. Sintetizar polímeros com moléculas ONL incorporadas na cadeia principal como por exemplo, polímeros epoxi com um tipo de nitroanilina ligada covalentemente.
14. Sintetizar polímeros com moléculas opticamente ativas incorporadas à rede através de duas ligações químicas e promover a reticulação do mesmo sobre campo elétrico de polarização [18, 28].
15. Investigar uma forma estrutural mista de polímero com moléculas opticamente ativas na cadeia principal e como grupo lateral [78].
16. Estudar teoricamente e selecionar moléculas com alta hiperpolaridade, que possam ser incorporadas à matriz polimérica reticuladas e estimar o coeficiente eletro-óptico deste novo material.

ANEXO A

Tabela A.1 Viscosidade (η_0) e taxa de cisalhamento (γ_0) para várias concentrações de PMMA, PS e PC na temperatura de 25 °C.

SOLUÇÃO POLIMÉRICA	CONCENTRAÇÃO (%)	η_0 (cP)	γ_0 (S ⁻¹)
PMMA	1,0	23,0	756,00
	5,0	80,0	504,00
	10,0	275,0	287,00
	20,0	2.220,0	48,80
PS	1,0	12,7	907,00
	5,0	30,4	727,00
	10,0	70,0	587,00
	30,0	220,0	327,00
	40,0	520,0	177,70
PC	1,0	82,0	507,00
	5,0	245,0	307,00
	10,0	1.330,0	73,70
	15,0	1.990,0	26,84
	20,0	7.200,0	7,14

Tabela A.2 Número de Deborah (De) para $n=1$.

SOLUÇÃO POLIMÉRICA	CONCENTRAÇÃO (%)	$\gamma_0 v_0$ (cm ² /s ²)	ω_r (rps)	h (μm)	De 10 ³
PMMA	1,0	118,31	25,00	1,2960	0,8690
			33,33	1,1225	1,3385
			41,66	1,0004	1,8704
			50,00	0,9165	2,4590
			66,66	0,7937	3,7860
	5,0	274,28	25,00	8,8500	2,5610
			33,33	7,6645	3,9428
			41,66	6,8556	5,5019
			50,00	6,2578	7,2440
	10,0	536,91	66,66	5,4197	11,150
			25,00	24,0989	3,5630
			33,33	20,8713	5,4844
			41,66	18,6680	7,6637
	20,0	736,98	50,00	17,0405	10,0770
			66,66	14,7583	15,5220
			25,00	81,240	8,749
33,33			70,360	13,469	
41,66			62,935	18,822	
PS	1,0	78,36	50,00	57,447	24,749
			66,66	49,753	38,098
			25,00	1,117	1,131
			33,33	0,968	1,742
			41,66	0,865	2,433
	5,0	150,52	50,00	0,790	3,201
			66,66	0,684	4,926
			25,00	6,950	3,665
			33,33	6,019	5,642
			41,66	5,384	7,884
	10,0	279,53	50,00	4,914	10,365
			66,66	4,256	15,957
			25,00	17,117	4,861
			33,33	14,820	7,480
			41,66	13,260	11,045
	30,0	489,40	50,00	12,104	11,375
			66,66	10,483	12,116
			25,00	68,374	11,089
			33,33	59,216	17,071
			41,66	52,966	23,855
40,0	628,60	50,00	48,347	31,366	
		66,66	41,872	48,284	
		25,00	113,048	14,270	
		33,33	97,899	21,975	
		41,66	87,566	30,705	
			50,00	79,930	40,372
			66,66	69,225	62,150

Tabela A.2 Continuação 1.

SOLUÇÃO POLIMÉRICA	CONCENTRAÇÃO (%)	$\gamma_0 v_0$ (cm^2/s^2)	ω_r (rps)	h (μm)	De 10^3
PC	1,0	276,02	25,00	1,770	0,509
			33,33	1,533	0,784
			41,66	1,371	1,095
			50,00	1,252	1,439
			66,66	1,085	2,218
	5,0	513,09	25,00	11,714	1,812
			33,33	10,146	2,790
			41,66	9,075	3,898
			50,00	8,283	5,126
			66,66	7,174	7,891
	10,0	666,81	25,00	35,740	4,254
			33,33	30,950	6,548
			41,66	27,680	9,150
			50,00	25,270	12,030
			66,66	21,886	18,520
	15,0	777,05	25,00	59,288	6,056
			33,33	51,348	9,323
			41,66	45,928	13,028
			50,00	41,923	17,129
			66,66	36,308	26,369
20,0	817,96	25,00	109,025	10,580	
		33,33	94,423	16,286	
		41,66	84,457	22,758	
		50,00	77,092	29,924	
		66,66	66,767	46,064	

Tabela A.3 Espessura média (h_m) e cálculo do desvio padrão para várias soluções poliméricas utilizando 1 ml de solução e tempo de rotação de 20 s.

SOLUÇÃO POLIMÉRICA / CONCENTRAÇÃO	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO (rpm)	ESPESSURA h_m (μm)	DESVIO D_p (%)
PMMA em clorofórmio 1 %	1.500	1,296	2,0
	2.000	1,221	1,8
	2.500	1,046	1,5
	3.000	0,921	1,5
	4.000	0,782	1,2
PMMA em clorofórmio 5 %	1.500	8,87	3,5
	2.000	7,76	3,2
	2.500	6,89	3,0
	3.000	6,31	2,7
	4.000	5,42	2,0
PMMA em clorofórmio 10 %	1.500	24,61	5,9
	2.000	20,98	5,3
	2.500	18,67	4,7
	3.000	17,44	4,0
	4.000	14,51	3,7
PMMA em clorofórmio 20 %	1.500	83,09	6,8
	2.000	69,84	6,0
	2.500	60,91	5,2
	3.000	58,23	5,2
	4.000	49,71	4,5
PS em clorofórmio 1 %	1.500	1,11	1,5
	2.000	0,96	1,2
	2.500	0,89	1,0
	3.000	0,77	0,9
	4.000	0,68	0,9
PS em clorofórmio 5 %	1.500	6,94	3,2
	2.000	5,97	2,9
	2.500	5,40	2,3
	3.000	4,93	2,1
	4.000	4,26	1,7
PS em clorofórmio 10 %	1.500	17,14	4,5
	2.000	14,82	4,1
	2.500	12,99	3,8
	3.000	12,09	3,8
	4.000	10,32	3,5
PS em clorofórmio 30 %	1.500	68,42	6,0
	2.000	58,99	5,8
	2.500	53,06	5,3
	3.000	48,19	5,0
	4.000	41,87	4,7

Tabela A.3 Continuação 1.

SOLUÇÃO POLIMÉRICA / CONCENTRAÇÃO	VELOCIDADE DE ROTAÇÃO (rpm)	ESPESSURA h_m (μm)	DESVIO D_p (%)
PC em clorofórmio 1 %	1.500	1,77	2,5
	2.000	1,62	2,3
	2.500	1,38	2,0
	3.000	1,21	1,5
	4.000	1,12	1,3
PC em clorofórmio 5 %	1.500	11,73	4,1
	2.000	10,15	3,9
	2.500	9,06	3,5
	3.000	8,25	3,3
	4.000	7,13	3,0
PC em clorofórmio 10 %	1.500	34,90	6,2
	2.000	30,74	6,0
	2.500	28,07	5,9
	3.000	25,29	5,9
	4.000	21,61	5,3
PC em clorofórmio 15 %	1.500	59,48	6,8
	2.000	50,32	5,3
	2.500	45,70	4,9
	3.000	42,07	4,7
	4.000	36,47	4,5
PC em clorofórmio 20 %	1.500	108,89	7,0
	2.000	94,42	7,4
	2.500	84,07	6,8
	3.000	77,72	6,5
	4.000	66,77	6,3

Tabela A.4 Valores experimentais e calculados para a espessura de filmes poliméricos, parâmetros α_s e ψ e da constante K_p do equipamento.

SOL. POL./ CONC. (%)	ω_r 10^{-2} (rpm)	H^*_{exp} $\times 10^2$	$\frac{\omega_r^2 h_o t}{v_o}$	D $\times 10^2$	α_s	ψ	K_p	$h^*(1)$ (μm)	$h^*(2)$ (μm)	h^*_{exp} (μm)	DESVIO PADRÃO (%)	
											$h^*(1)$	$h^*(2)$
PMMA / 1,0	15	0,167	479,95	0,782	2,01	0,0098	2523,71	1,30	1,32	1,29	4,9	5,2
	20	0,157	853,10	0,861	2,00	0,0110	2523,83	1,12	1,11	1,22		
	25	0,134	1332,70	0,790	2,07	0,0101	2523,92	1,00	0,99	1,04		
	30	0,118	1919,81	0,782	2,01	0,0098	2523,72	0,92	0,94	0,92		
PMMA / 5,0	40	0,100	3412,31	0,782	1,97	0,0108	2523,18	0,79	0,78	0,78	5,2	2,8
	15	1,144	138,02	3,983	1,95	0,0509	2523,94	8,85	8,82	8,87		
	20	1,001	245,33	3,991	1,98	0,0510	2523,99	7,66	7,68	7,76		
	25	0,888	383,27	3,889	2,03	0,0497	2524,09	6,86	6,81	6,89		
PMMA / 10,0	30	0,814	552,09	3,873	2,05	0,0495	2523,90	6,26	6,25	6,31	6,9	5,9
	40	0,699	981,31	3,912	2,00	0,0500	2524,01	5,42	5,40	5,42		
	15	3,304	40,15	8,373	1,97	0,102	2523,71	24,40	24,53	24,61		
	20	3,577	71,36	7,355	2,07	0,094	2523,83	20,87	20,86	20,98		
PMMA / 20,0	25	2,408	111,49	7,825	2,00	0,100	2523,85	18,67	18,76	18,67	6,9	5,5
	30	2,249	160,60	8,060	1,98	0,103	2523,77	17,19	17,24	17,44		
	40	1,872	285,46	7,668	2,01	0,098	2523,84	14,56	14,56	14,51		
	15	10,861	4,97	16,140	1,95	0,205	2523,72	82,94	82,98	83,09		
PS / 1,0	20	9,009	8,84	15,494	2,02	0,198	2523,78	70,06	70,03	69,84	1,06	0,86
	25	7,856	13,81	15,024	2,05	0,192	2523,91	60,93	60,77	60,91		
	30	7,512	19,89	15,808	1,97	0,202	2523,71	58,43	58,32	58,23		
	40	6,412	35,36	15,778	1,96	0,201	2523,03	49,75	49,73	49,71		
PS / 5,0	15	0,140	869,37	0,759	2,02	0,0097	2523,32	1,12	1,11	1,09	3,35	0,94
	20	0,120	1545,24	0,743	2,03	0,0095	2525,01	0,97	0,96	0,93		
	25	0,113	2414,15	0,798	1,99	0,0102	2522,60	0,86	0,89	0,88		
	30	0,101	3471,49	0,782	2,00	0,0100	2523,84	0,79	0,77	0,79		
PS / 10,0	40	0,088	6180,96	0,790	1,97	0,0101	2523,25	0,68	0,68	0,68	5,89	4,66
	15	0,896	362,79	3,984	1,95	0,0509	2523,94	6,95	6,94	6,94		
	20	0,770	644,83	3,929	1,97	0,0502	2523,81	6,07	6,01	6,97		
	25	0,696	1007,43	3,889	2,02	0,0497	2524,01	5,28	5,38	5,40		
PS / 30,0	30	0,636	1451,67	3,873	2,03	0,0495	2523,55	4,87	4,92	4,93	4,61	2,9
	40	0,549	2579,34	3,913	2,00	0,0500	2523,76	4,26	4,25	4,26		
	15	2,340	157,73	8,374	1,97	0,107	2523,70	17,12	17,11	17,14		
	20	1,912	280,36	7,825	2,00	0,100	2522,99	14,71	14,82	14,82		
PS / 40,0	25	1,650	438,01	7,356	2,07	0,094	2523,86	13,01	13,15	12,99	5,75	3,75
	30	1,561	630,93	7,923	1,95	0,102	2523,70	12,17	12,10	12,09		
	40	1,331	1121,43	7,669	2,01	0,098	2523,70	10,58	10,48	10,32		
	15	8,749	50,19	23,01	2,05	0,294	2523,71	68,37	68,39	68,42		
PS / 40,0	20	7,597	89,21	23,48	1,98	0,300	2523,81	59,12	59,03	58,99	80,01	79,87
	25	6,849	139,37	23,39	2,02	0,299	2523,90	52,97	53,00	53,06		
	30	6,216	200,76	23,63	1,97	0,302	2523,70	48,37	48,26	48,19		
	40	5,401	356,83	23,47	2,00	0,300	2523,81	41,87	41,97	41,87		
PS / 40,0	15	14,368	21,23	30,44	2,07	0,389	2523,93	112,05	111,95	111,98	80,01	79,87
	20	12,629	37,74	31,30	2,00	0,400	2523,61	97,97	97,97	97,90		
	25	11,319	58,96	31,69	1,96	0,405	2523,91	87,77	87,77	87,75		
	30	10,199	84,93	31,22	1,97	0,399	2523,71	80,01	80,01	79,87		
PS / 40,0	40	8,901	150,97	31,30	1,99	0,400	2523,84	69,23	69,23	69,00	69,00	69,00

Tabela A.4 Continuação 1.

SOL. POL./ CONC. (%)	ω_r 10^{-2} (rpm)	H^*_{exp} $\times 10^2$	$\frac{\omega_i^2 h_o t}{v_o}$	T $\times 10^2$	α_s	ψ	K_p	$h^*(1)$ (μm)	$h^*(2)$ (μm)	h^*_{exp} (μm)	DESVIO PADRÃO (%)	
											$h^*(1)$	$h^*(2)$
PC / 1,0	15	0,229	137,96	0,782	2,01	0,0098	2523,83	1,77	1,76	1,77	1,3	0,95
	20	0,209	245,23	0,837	1,97	0,0107	2523,78	1,59	1,60	1,62		
	25	0,177	383,12	0,782	2,01	0,0098	2523,93	1,37	1,41	1,38		
	30	0,156	551,87	0,782	1,92	0,0110	2523,73	1,25	1,21	1,21		
	40	0,144	980,91	0,782	2,07	0,0096	2523,85	1,08	1,15	1,12		
PC / 5,0	15	1,513	44,94	3,889	2,03	0,0497	2523,58	11,72	11,77	11,73	0,92	1,54
	20	1,309	79,88	3,912	2,00	0,0500	2523,83	10,15	10,16	10,15		
	25	1,169	124,80	3,967	1,95	0,0507	2523,91	9,08	9,08	9,06		
	30	1,065	179,77	3,936	1,97	0,0503	2523,70	8,17	8,17	8,25		
	40	0,919	319,52	3,873	2,01	0,0495	2523,83	7,07	7,07	7,13		
PC / 10,0	15	4,373	8,30	7,355	2,07	0,094	2523,87	34,70	34,64	34,90	5,6	5,6
	20	3,966	14,75	7,747	2,02	0,099	2523,83	30,85	30,75	30,74		
	25	3,621	23,05	7,982	1,97	0,102	2523,50	27,98	27,97	28,07		
	30	3,263	33,21	7,825	2,00	0,100	2523,70	25,27	25,48	25,29		
	40	2,787	59,02	7,826	1,95	0,105	2523,83	21,79	21,78	21,61		
PC / 15,0	15	7,479	5,54	11,503	1,98	0,147	2523,69	59,29	59,36	59,48	6,3	3,9
	20	6,624	9,86	11,740	2,00	0,150	2523,90	50,35	50,32	50,32		
	25	5,925	15,40	11,581	2,03	0,148	2523,90	45,82	45,70	45,70		
	30	5,427	22,19	11,895	1,95	0,152	2523,90	41,92	41,97	42,07		
	40	4,704	39,44	11,816	1,99	0,151	2523,83	36,31	36,59	36,47		
PC / 20,0	15	13,660	1,53	15,181	2,05	0,194	2523,70	109,02	108,78	108,89	5,4	5,2
	20	12,181	2,73	15,641	2,01	0,200	2523,83	94,38	94,38	94,42		
	25	11,974	4,25	15,808	1,97	0,202	2523,90	84,16	84,22	84,07		
	30	10,024	6,13	15,887	1,94	0,203	2523,90	77,70	77,57	77,72		
	40	8,6132	10,90	15,650	2,00	0,200	2523,82	66,77	66,87	66,77		

Tabela A.5 Concentração de dopantes após purificação.

DOPANTE	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE Na ₂ SO ₄ e NaCl (%)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE DOPANTE (%)
DY7	0,092	99,908
DO13	0,102	99,898
DR13	0,090	99,910
DR1	0,060	99,940
DO25	0,080	99,920
MNA	0,070	99,930
SCPD	0,050	99,950
DANS	0,097	99,903

Tabela A.6 Ponto de fusão dos dopantes.

DOPANTE	PESO MOLECULAR	PONTO DE FUSÃO ⁽¹⁾ (°C)	PONTO DE FUSÃO ⁽²⁾ (°C)	VOLUME ⁽¹⁾ (A ³)
DY7	316,0	153,37	154,0	262
DO13	352,0	161,08	161,0	279
DR13	348,5	129,65	129,0	276
DR1	314,0	159,92	160,0	250
DO25	323,0	174,32	174,0	256
MNA	152,0	137,80	138,0	121
SCPD	239,0	189,99	190,0	190
DANS	268,0	262,23	262,0	206

⁽¹⁾ calculado por Van Der Waals⁽²⁾ valores fornecidos pelo fabricanteTabela A.7 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g) para os filmes poliméricos puros e com 10% de dopante.

MATRIZ POLIMÉRICA/ PESO MOLEC.	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VITREA (T _g) (°C)								
	PURO	DR1	DANS	DO25	DY7	DO13	DR13	MNA	SCPD
PMMA Mw = 120.000	105	92	97	90	88	83	86	84	95
PMMA Mw = 90.000	102	90	94	88	86	80	83	81	92
PMMA Mw = 350.000	109	95	100	93	91	85	89	88	98
PS Mw = 50.000	100	90	94	88	87	80	85	83	92
PC Mw = 180.000	125	112	117	110	108	101	106	103	115

Tabela A.8 Valores de atenuação máxima no ponto de comprimento de onda (λ_m) no qual ocorreu absorção de PMMA, PS e PC.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	λ_m (μm)	ATENUAÇÃO MÁXIMA (dB)	ATEN. MÁX./COMP. (dB/cm)
PMMA	DANS	0,44	13,0	3,0
	DO25	0,47	40,0	4,0
	DR1	0,52	40,0	3,8
	DY7	0,45	35,0	3,5
	DO13	0,45	30,0	3,2
	DR13	0,51	35,0	3,3
	MNA	< 0,40	-	-
	SPCD	0,46	30,0	3,1
PS	DANS	0,43	11,0	2,8
	DO25	0,45	13,0	2,6
	DR1	0,48	10,7	2,7
	DY7	0,42	15,0	3,1
	DO13	0,42	16,0	3,2
	DR13	0,50	15,0	3,0
	MNA	< 0,40	-	-
	SPCD	0,44	14,0	2,9
PC	DANS	0,43	18,0	2,6
	DO25	0,47	40,0	3,3
	DR1	0,50	25,0	3,2
	DY7	0,45	36,0	3,0
	DO13	0,43	21,0	2,8
	DR13	0,52	42,0	3,5
	MNA	< 0,40	-	-
	SPCD	0,47	22,0	2,9

Tabela A.9 Índice de refração médio das amostras de PMMA, PS e PC puras e dopadas com moléculas com propriedades ópticas não lineares.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n)	DESVIO PADRÃO (%)
PMMA	PURO	1,4901	2,5
	DANS	1,5271	3,7
	DO25	1,5058	2,0
	DR1	1,5180	5,3
	DY7	1,5152	3,2
	DO13	1,5298	1,7
	DR13	1,5213	2,7
	MNA	1,5177	3,0
SPCD	1,5217	2,5	
PS	PURO	1,5071	2,0
	DANS	1,5357	1,8
	DO25	1,5537	1,9
	DR1	1,5277	2,3
	DY7	1,5502	2,5
	DO13	1,5534	3,4
	DR13	1,5337	2,7
	MNA	1,5277	2,6
SPCD	1,5671	3,1	
PC	PURO	1,5443	2,3
	DANS	1,5608	1,7
	DO25	1,5509	2,2
	DR1	1,5576	1,1
	DY7	1,5649	2,3
	DO13	1,5732	3,7
	DR13	1,5825	2,0
	MNA	1,5473	2,8
SPCD	1,5707	3,4	

Tabela A.10 Valores de birrefringência para campo elétrico de polarização entre 0,3 e 1,0 MV/cm para matrizes de PMMA, PS e PC dopadas.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	CAMPO DE POLARIZAÇÃO (MV/cm)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PMMA	SPCD	0,3	1,65
		0,4	1,76
		0,5	1,09
		0,6	2,05
		0,7	2,20
		0,8	2,31
		0,9	2,45
		1,0	2,60
	DR1	0,3	1,57
		0,4	1,70
		0,5	1,80
		0,6	1,93
		0,7	2,05
		0,8	2,15
		0,9	2,30
		1,0	2,40
	DO25	0,3	1,55
		0,4	1,65
		0,5	1,75
		0,6	1,87
		0,7	1,97
		0,8	2,07
		0,9	2,20
		1,0	2,30
	DANS	0,3	1,53
		0,4	1,62
		0,5	1,70
		0,6	1,80
		0,7	1,90
		0,8	2,00
0,9		2,10	
1,0		2,20	
DR13	0,3	1,47	
	0,4	1,54	
	0,5	1,60	
	0,6	1,68	
	0,7	1,75	
	0,8	1,84	
	0,9	1,90	
	1,0	1,99	
MNA	0,3	1,43	
	0,4	1,50	
	0,5	1,56	
	0,6	1,64	
	0,7	1,70	
	0,8	1,77	
	0,9	1,85	
	1,0	1,90	

Tabela A.10 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	CAMPO DE POLARIZAÇÃO (MV/cm)	BIRREFRINGENCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PMMA	DY7	0,3	-
		0,4	1,40
		0,5	1,45
		0,6	1,51
		0,7	1,57
		0,8	1,63
		0,9	1,68
		1,0	1,74
	DO13	0,3	-
		0,4	1,38
		0,5	1,43
		0,6	1,47
		0,7	1,52
		0,8	1,58
		0,9	1,53
		1,0	1,67
PS	SPCD	0,3	1,68
		0,4	1,77
		0,5	1,85
		0,6	1,93
		0,7	2,01
		0,8	2,08
		0,9	2,17
		1,0	2,26
	DR1	0,3	1,65
		0,4	1,71
		0,5	1,78
		0,6	1,86
		0,7	1,93
		0,8	2,02
		0,9	2,07
		1,0	2,15
	DO25	0,3	1,63
		0,4	1,69
		0,5	1,75
		0,6	1,82
		0,7	1,88
		0,8	1,95
		0,9	2,01
		1,0	2,09
	DANS	0,3	-
		0,4	1,64
		0,5	1,77
		0,6	1,79
0,7		1,85	
0,8		1,90	
0,9		1,95	
1,0		2,03	

Tabela A.10 Continuação 2.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	CAMPO DE POLARIZAÇÃO (MV/cm)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PS	DR13	0,3	-
		0,4	1,62
		0,5	1,67
		0,6	1,72
		0,7	1,77
		0,8	1,82
		0,9	1,87
		1,0	1,92
	MNA	0,3	-
		0,4	1,60
		0,5	1,64
		0,6	1,69
		0,7	1,73
		0,8	1,78
		0,9	1,82
		1,0	1,87
	DY7	0,3	-
		0,4	-
		0,5	1,59
		0,6	1,63
		0,7	1,67
		0,8	1,71
		0,9	1,75
		1,0	1,79
	D013	0,3	-
		0,4	-
		0,5	1,57
		0,6	1,60
0,7		1,64	
0,8		1,68	
0,9		1,71	
1,0		1,75	
PC	SPCD	0,3	1,58
		0,4	1,65
		0,5	1,73
		0,6	1,80
		0,7	1,88
		0,8	1,95
		0,9	2,03
		1,0	2,11
	DR1	0,3	1,55
		0,4	1,62
		0,5	1,68
		0,6	1,74
		0,7	1,80
		0,8	1,89
		0,9	1,94
		1,0	2,01

Tabela A.10 Continuação 3.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	CAMPO DE POLARIZAÇÃO (MV/cm)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PC	D025	0,3	1,53
		0,4	1,59
		0,5	1,65
		0,6	1,70
		0,7	1,76
		0,8	1,83
		0,9	1,88
		1,0	1,95
	DANS	0,3	1,52
		0,4	1,57
		0,5	1,63
		0,6	1,68
		0,7	1,73
		0,8	1,78
		0,9	1,83
		1,0	1,90
	DR13	0,3	-
		0,4	1,53
		0,5	1,58
		0,6	1,62
		0,7	1,65
		0,8	1,70
		0,9	1,75
		1,0	1,80
	DY7	0,3	-
		0,4	-
		0,5	1,52
		0,6	1,55
		0,7	1,59
		0,8	1,62
		0,9	1,65
		1,0	1,70
	MNA	0,3	-
		0,4	1,51
		0,5	1,55
		0,6	1,58
0,7		1,63	
0,8		1,67	
0,9		1,71	
1,0		1,75	
D013	0,3	-	
	0,4	-	
	0,5	1,50	
	0,6	1,53	
	0,7	1,55	
	0,8	1,59	
	0,9	1,63	
	1,0	1,65	

Tabela A.11 Valores da birrefringência em função da concentração mássica de dopante, utilizando o campo de 1 MV/cm e tempo de polarização de 1 h.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA POLARIZAÇÃO (°C)	CONCENTRAÇÃO (%)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PMMA	DRI	82,0	2,5	1,60
			5,0	1,93
			7,5	2,20
			10,0	2,40
			12,5	2,49
			15,0	2,52
	D025	80,0	2,5	1,56
			5,0	1,85
			7,5	2,10
			10,0	2,30
			12,5	2,38
			15,0	2,42
	DANS	87,0	2,5	1,50
			5,0	1,78
			7,5	2,00
			10,0	2,20
12,5			2,29	
15,0			2,32	
MNA	74,0	2,5	1,30	
		5,0	1,54	
		7,5	1,73	
		10,0	1,90	
		12,5	1,98	
		15,0	2,01	
PS	DRI	80,0	2,5	1,67
			5,0	1,87
			7,5	2,03
			10,0	2,15
			12,5	2,19
			15,0	2,20
	D025	78,0	2,5	1,66
			5,0	1,83
			7,5	1,98
			10,0	2,09
			12,5	2,12
			15,0	2,13
	DANS	84,0	2,5	1,63
			5,0	1,79
			7,5	1,90
			10,0	2,03
12,5			2,06	
15,0			2,07	
DR13	75,0	2,5	1,54	
		5,0	1,69	
		7,5	1,80	
		10,0	1,92	
		12,5	1,96	
		15,0	1,95	

Tabela A.11 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA POLARIZAÇÃO (°C)	CONCENTRAÇÃO (%)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PC	DR1	102,0	2,5	1,57
			5,0	1,75
			7,5	1,90
			10,0	2,01
			12,5	2,05
			15,0	2,05
	D025	100,0	2,5	1,55
			5,0	1,72
			7,5	1,85
			10,0	1,95
			12,5	1,98
			15,0	1,99
	DANS	107,0	2,5	1,53
			5,0	1,68
			7,5	1,78
			10,0	1,90
			12,5	1,93
			15,0	1,93
	DR13	96,0	2,5	1,44
			5,0	1,59
7,5			1,68	
10,0			1,80	
12,5			1,82	
15,0			1,83	

Tabela A.12 Valores da birrefringência em função do tempo de polarização, utilizando o campo de 1 MV/cm e a concentração do dopante de 10%.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPO DE POLARIZAÇÃO (h)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PMMA	DR1	82,0	0,35	1,82
			0,50	1,86
			0,65	2,15
			0,75	2,25
			0,90	2,35
			1,00	2,40
			1,25	2,45
	D025	80,0	0,35	1,65
			0,50	1,76
			0,65	2,03
			0,75	2,13
			0,90	2,25
1,00			2,30	
DANS	87,0	0,35	1,55	
		0,50	1,65	
		0,65	1,90	
		0,75	2,00	
		0,90	2,15	
		1,00	2,20	
DR13	76,0	0,35	1,40	
		0,50	1,61	
		0,65	1,75	
		0,75	1,86	
		0,90	1,95	
		1,00	1,99	
PS	DR1	80,0	0,25	1,70
			0,40	1,76
			0,50	1,82
			0,65	1,98
			0,75	2,06
			0,90	2,12
			1,00	2,15
	1,25	2,17		
	DO25	78,0	0,25	1,63
			0,40	1,67
			0,50	1,72
			0,65	1,90
0,75			1,98	
0,90			2,07	
DANS	84,0	0,25	1,61	
		0,40	1,62	
		0,50	1,67	
		0,65	1,85	
		0,75	1,93	
		0,90	2,00	
1,00	2,03			
1,25	2,06			

Tabela A.12 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPO DE POLARIZAÇÃO (h)	BIRREFRINGENCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)	
PS	MNA	73,0	0,25	1,52	
			0,40	1,54	
			0,50	1,57	
			0,65	1,73	
			0,75	1,78	
			0,90	1,84	
			1,00	1,87	
			1,25	1,89	
PC	DR1	102,0	0,25	1,60	
			0,40	1,65	
			0,50	1,72	
			0,65	1,85	
			0,75	1,93	
			0,90	1,98	
			1,00	2,01	
			1,25	2,03	
	DO25	100,0	100,0	0,25	1,52
				0,40	1,54
				0,50	1,60
				0,65	1,75
				0,75	1,85
				0,90	1,93
				1,00	1,95
				1,25	1,98
	DANS	107,0	107,0	0,25	1,48
				0,40	1,50
				0,50	1,55
				0,65	1,65
				0,75	1,75
				0,90	1,86
				1,00	1,89
				1,25	1,92
	MNA	93,0	93,0	0,25	1,39
				0,40	1,42
				0,50	1,45
				0,65	1,57
0,75				1,67	
0,90				1,72	
1,00				1,75	
1,25				1,77	

Tabela A.13 Valores da birrefringência em função do temperatura de polarização, utilizando um campo de 1 MV/cm, a concentração do dopante de 10% e tempo de polarização de 1 h.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PMMA	DR1	25	1,60
		35	1,95
		50	2,26
		72	2,36
		82	2,40
		95	2,45
		105	2,43
	D025	25	1,60
		30	1,70
		40	1,85
		50	2,05
		70	2,16
		80	2,30
		105	2,33
	DANS	25	1,55
		35	1,62
		50	1,80
		65	2,05
		77	2,14
		87	2,20
		105	2,23
	MNA	25	1,20
		35	1,40
		50	1,70
64		1,80	
74		1,90	
95		1,93	
105		1,92	
PS	DR1	25	1,76
		50	1,87
		75	2,12
		80	2,15
		90	2,17
		100	2,19
	D025	25	1,74
		40	1,85
		60	1,98
		78	2,09
		88	2,12
		100	2,14
	DANS	25	1,70
		50	1,82
		75	1,93
		84	2,03
		94	2,05
		100	2,06
	DR13	25	1,57
		40	1,67
60		1,83	
78		1,92	
88		1,93	
100		1,94	

Tabela A.13 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \cdot 10^3$)
PMMA	DRI	25	1,65
		50	1,75
		65	1,85
		80	1,95
		95	1,98
		102	2,01
		112	2,03
		125	2,05
	D025	25	1,62
		40	1,73
		50	1,80
		65	1,90
		80	1,93
		100	1,95
		110	1,98
	DANS	25	1,58
		50	1,69
		65	1,75
		80	1,82
		95	1,88
		107	1,89
		117	1,91
		125	1,92
	DR13	25	1,46
		40	1,56
		50	1,62
		65	1,69
		75	1,75
		80	1,77
		96	1,79
		106	1,80
		125	1,81

Tabela A.14 A partir dos dados de Δn normalizados em função do tempo (de zero a 60 h) à várias temperaturas de polarização (T_p) determinou-se τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas. Utilizou-se um campo elétrico de polarização de 1 MV/cm, $t_p = 1$ h e $T_f = 25$ °C.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
PMMA	DR1	105	0,31	7,0	0,69	59,0
		92	0,30	7,2	0,70	65,0
		75	0,36	6,2	0,64	36,0
		50	0,40	5,7	0,60	24,0
	DO25	100	0,29	7,8	0,71	84,0
		88	0,28	8,0	0,72	93,0
		75	0,33	7,0	0,67	57,0
		50	0,37	5,5	0,63	26,0
	DANS	105	0,35	5,8	0,65	31,0
		97	0,34	5,9	0,66	34,0
		75	0,40	5,2	0,60	19,0
		50	0,44	4,8	0,56	12,5
	DR13	100	0,23	10,5	0,77	170,0
		86	0,23	10,5	0,77	170,0
		75	0,28	8,8	0,72	109,0
		50	0,32	7,8	0,68	73,0
PS	DR1	100	0,22	11,5	0,78	70,0
		90	0,21	12,5	0,79	85,0
		75	0,24	9,9	0,76	45,0
		50	0,27	8,0	0,73	24,0
	DO25	100	0,21	14,0	0,79	91,0
		88	0,20	15,4	0,80	112,0
		75	0,23	12,0	0,77	58,0
		50	0,26	9,7	0,74	31,0
	DANS	105	0,24	7,8	0,76	38,0
		94	0,24	7,8	0,76	38,0
		75	0,27	6,5	0,73	20,0
		50	0,30	5,6	0,70	11,0
	DR13	100	0,20	18,9	0,80	170,0
		85	0,19	21,0	0,81	213,0
		75	0,22	15,8	0,78	110,0
		50	0,25	12,4	0,75	54,0
PC	DR1	125	0,19	18,0	0,81	86,0
		112	0,18	21,0	0,82	112,0
		75	0,21	13,0	0,79	50,0
		50	0,23	10,0	0,77	29,0
	DO25	120	0,18	25,0	0,82	124,0
		110	0,17	29,0	0,83	163,0
		75	0,19	21,0	0,81	95,0
		50	0,21	15,6	0,79	54,0
	DANS	125	0,20	11,0	0,80	47,0
		117	0,20	11,0	0,80	47,0
		75	0,22	8,5	0,78	28,0
		50	0,24	6,9	0,76	17,0
	DR13	120	0,16	51,0	0,84	273,0
		106	0,15	63,0	0,85	359,0
		75	0,17	34,0	0,83	206,0
		50	0,19	29,0	0,81	117,0

Tabela A.15 Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados após remoção do campo elétrico em função do tempo, para os filmes de PMMA, PS e PC dopados com MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13, polarizados a temperatura (T_p) e resfriados até T_f ou mantidos a T_p até o final do teste com o campo de 1 MV/cm aplicado.

MATRIZ POLIMÉ RICA	DOPAN TE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPERATURA FINAL (°C)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)	
PMMA	MNA	100	25	0,46	3,8	0,54	6,6	
			50	0,47	3,7	0,53	6,0	
			75	0,49	3,6	0,51	5,0	
			84	0,51	3,5	0,49	4,1	
			100	0,52	3,5	0,48	3,7	
		84	25	0,45	3,9	0,55	7,3	
			50	0,46	3,8	2,54	6,6	
			75	0,48	3,7	0,52	5,5	
			84	0,51	3,5	0,49	4,1	
		75	25	0,47	3,7	0,53	6,0	
			50	0,50	3,6	0,50	4,5	
			75	0,53	3,4	0,47	3,3	
		DANS	105	25	0,35	5,8	0,65	31,0
				50	0,37	5,5	0,63	26,0
				75	0,39	5,3	0,61	21,0
	97			0,43	4,9	0,57	14,0	
	105			0,45	4,7	0,55	11,0	
	97		25	0,34	5,9	0,66	34,0	
			50	0,36	5,7	0,64	28,0	
			75	0,39	5,3	0,61	21,0	
			97	0,42	5,0	0,58	15,5	
	75		25	0,40	5,2	0,60	19,0	
			50	0,45	4,7	0,55	11,0	
			75	0,50	4,4	0,50	6,3	
	DR1		105	25	0,30	7,2	0,70	65,0
				50	0,34	6,5	0,66	44,0
				75	0,37	6,0	0,63	32,0
		92		0,40	5,7	0,60	24,0	
		105		0,42	5,4	0,58	19,0	
		92	25	0,30	7,2	0,70	65,0	
50			0,33	6,7	0,67	49,0		
75			0,36	6,2	0,64	36,0		
92			0,39	5,8	0,61	26,0		
75		25	0,36	6,2	0,64	36,0		
		50	0,40	5,7	0,60	24,0		
		75	0,45	5,0	0,55	13,0		
DO25		100	25	0,29	7,8	0,71	84,0	
			50	0,32	7,0	0,68	63,0	
			75	0,35	6,6	0,65	46,0	
	88		0,37	6,3	0,63	37,0		
	100		0,39	6,0	0,61	30,0		
	88	25	0,28	8,0	0,72	93,0		
		50	0,31	7,3	0,69	69,0		
		75	0,34	6,8	0,66	51,0		
		88	0,36	6,5	0,64	42,0		
	75	25	0,33	7,0	0,67	57,0		
		50	0,36	6,5	0,64	42,0		
		75	0,40	5,9	0,60	27,0		

Tabela A.15 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉ RICA	DOPAN TE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPERATURA FINAL (°C)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
PMMA	DR13	100	25	0,23	10,5	0,77	170,0
			50	0,27	9,0	0,73	120,0
			75	0,30	8,3	0,70	89,0
			86	0,33	7,6	0,67	65,0
			100	0,35	7,2	0,65	53,0
		86	25	0,23	10,5	0,77	170,0
			50	0,26	9,4	0,74	132,0
			75	0,29	8,5	0,71	98,0
		75	86	0,31	8,0	0,69	69,0
			25	0,28	8,8	0,72	109,0
			50	0,32	7,8	0,68	73,0
			75	0,36	7,0	0,64	47,0
PS	MNA	100	25	0,31	4,3	0,69	7,6
			50	0,32	4,1	0,68	6,1
			75	0,33	3,9	0,67	5,0
			83	0,34	3,8	0,66	4,0
			100	0,35	3,7	0,65	3,2
		83	25	0,30	4,5	0,70	9,5
			50	0,31	4,3	0,69	7,6
			75	0,32	4,1	0,68	6,1
			83	0,33	3,9	0,67	5,0
			75	0,33	3,9	0,67	5,0
		75	75	0,34	3,8	0,66	4,0
			25	0,24	7,8	0,76	38,0
			50	0,25	7,3	0,75	31,0
			75	0,26	6,9	0,74	25,0
			94	0,27	6,5	0,73	20,0
	DANS	105	105	0,28	6,2	0,72	17,0
			25	0,24	7,8	0,76	38,0
			50	0,25	7,3	0,75	31,0
			75	0,26	6,9	0,74	25,0
			94	0,27	6,5	0,73	20,0
		94	94	0,27	6,5	0,73	20,0
			25	0,27	6,5	0,73	20,0
			50	0,28	6,2	0,72	17,0
			75	0,30	5,6	0,70	11,0
			75	0,30	5,6	0,70	11,0
	DRI	105	25	0,23	10,6	0,77	56,0
			50	0,24	9,9	0,76	45,0
			75	0,25	9,3	0,75	37,0
			90	0,26	8,7	0,74	29,0
			105	0,27	8,1	0,73	24,0
90		25	0,21	12,5	0,79	85,0	
		50	0,23	10,6	0,77	56,0	
		75	0,24	9,9	0,76	45,0	
		90	0,25	9,3	0,75	37,0	
		75	0,25	9,3	0,75	37,0	
75		25	0,24	9,9	0,76	45,0	
		50	0,26	8,7	0,74	29,0	
		75	0,26	8,7	0,74	29,0	
		75	0,27	8,1	0,73	24,0	
		75	0,27	8,1	0,73	24,0	

Tabela A.15 Continuação 2.

MATRIZ POLIMÉ RICA	DOPAN TE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPERATURA FINAL (°C)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)	
PS	D025	100	25	0,21	14,0	0,79	91,0	
			50	0,22	13,0	0,78	74,0	
			75	0,23	12,0	0,77	60,0	
			88	0,25	10,4	0,75	39,0	
			100	0,26	9,7	0,74	31,0	
		88	25	0,20	15,4	0,80	112,0	
			50	0,21	14,0	0,79	91,0	
			75	0,22	13,0	0,78	74,0	
		75	88	0,24	11,0	0,76	48,0	
			25	0,23	12,0	0,77	58,0	
		DR13	100	50	0,25	10,4	0,75	39,0
				75	0,26	9,7	0,74	31,0
	25			0,20	18,9	0,80	170,0	
	50			0,21	17,3	0,79	136,0	
	75			0,22	15,8	0,78	110,0	
	85		0,24	13,4	0,76	68,0		
	85	100	0,25	12,4	0,75	54,0		
		25	0,19	21,0	0,81	213,0		
50		0,20	18,9	0,80	170,0			
75		0,22	15,8	0,78	110,0			
75	85	0,23	14,5	0,77	88,0			
	25	0,22	15,8	0,78	110,0			
	50	0,23	14,5	0,77	88,0			
		75	0,25	12,4	0,75	54,0		
PC	MNA	115	25	0,24	5,8	0,76	13,0	
			50	0,24	5,8	0,76	13,0	
			75	0,25	5,3	0,75	10,0	
			103	0,26	4,8	0,74	8,0	
			115	0,27	4,4	0,73	6,3	
		103	25	0,23	6,4	0,77	16,5	
			50	0,24	5,8	0,76	13,0	
			75	0,26	4,8	0,74	8,0	
			103	0,27	4,4	0,73	6,3	
			25	0,26	4,8	0,74	8,1	
	75	50	0,27	4,4	0,73	6,3		
		75	0,28	4,1	0,72	4,9		
		25	0,20	12,0	0,80	47,0		
	DANS	125	50	0,21	9,6	0,79	36,0	
			75	0,22	8,5	0,78	27,0	
			117	0,23	7,7	0,77	22,0	
			125	0,23	7,7	0,77	21,0	
			25	0,20	11,0	0,80	48,0	
		117	50	0,21	9,5	0,79	37,0	
			75	0,22	8,5	0,78	28,0	
			117	0,23	7,7	0,77	22,0	
75	25	0,22	8,5	0,78	28,0			
	50	0,24	6,9	0,76	17,0			
	75	0,26	5,7	0,74	11,0			

Tabela A.15 Continuação 3.

MATRIZ POLIMÉ RICA	DOPAN TE	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPERATURA FINAL (°C)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
PC	DR1	125	25	0,19	18,0	0,81	86,0
			50	0,20	15,0	0,80	65,0
			75	0,21	13,0	0,79	50,0
			112	0,23	10,0	0,77	29,0
			125	0,24	9,1	0,76	24,0
		112	25	0,18	21,0	0,82	112,0
			50	0,20	15,0	0,80	65,0
			75	0,21	13,0	0,79	50,0
			112	0,22	11,5	0,78	38,0
		75	25	0,21	13,0	0,79	50,0
			50	0,22	11,5	0,78	38,0
			75	0,24	9,1	0,76	24,0
	D025	120	25	0,18	25,0	0,82	124,0
			50	0,19	21,0	0,81	95,0
			75	0,20	18,0	0,80	72,0
			110	0,21	15,6	0,79	54,0
		110	120	0,22	13,5	0,78	41,0
			25	0,17	29,0	0,83	163,0
			50	0,18	25,0	0,82	124,0
			75	0,19	21,0	0,81	95,0
		75	110	0,21	15,6	0,79	54,0
			25	0,19	21,0	0,81	95,0
			50	0,21	15,6	0,79	54,0
			75	0,22	13,5	0,78	41,0
DR13	120	25	0,16	51,0	0,84	273,0	
		50	0,18	34,0	0,82	156,0	
		75	0,19	28,0	0,81	117,0	
		106	0,20	24,0	0,80	88,0	
		120	0,21	20,0	0,79	65,0	
	106	25	0,15	63,0	0,85	359,0	
		50	0,16	51,0	0,84	273,0	
		75	0,18	34,0	0,82	156,0	
		106	0,20	24,0	0,80	88,0	
	75	25	0,17	34,0	0,83	206,0	
		50	0,19	29,0	0,81	117,0	
		75	0,21	20,0	0,79	65,0	

Tabela A.16 Valores da birrefringência em função do tempo de envelhecimento antes da polarização das matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DR13, DO25, DR1 e DANS. Temperatura de envelhecimento de 25 °C, $E_p = 1$ MV/cm, $t_p = 1$ h e T_p de 10 °C abaixo de T_g .

AMOSTRAS / BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \times 10^3$)	TEMPO DE ENVELHECIMENTO ANTES DA POLARIZAÇÃO (h)			
	0	1	6	12
PMMA-DR13	1,99	1,93	1,78	1,72
PMMA-D025	2,30	2,22	2,02	1,95
PMMA-DR1	2,40	2,31	2,08	2,01
PMMA-DANS	2,20	2,10	1,88	1,80
PS-DR13	1,92	1,88	1,78	1,73
PS-D025	2,09	2,04	1,91	1,86
PS-DR1	2,15	2,09	1,94	1,88
PS-DANS	2,03	1,97	1,82	1,75
PC-DR13	1,79	1,77	1,69	1,67
PC-D025	1,95	1,92	1,82	1,79
PC-DR1	2,01	1,98	1,87	1,84
PC-DANS	1,89	1,85	1,74	1,70

Tabela A.17 Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados em função do tempo para matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com 10% de MNA, DANS, DR1, DO25 e DR13, sem envelhecimento e que sofreram envelhecimento após polarização por 1, 5, 10 e 15 h a 25 °C com o campo elétrico a 1 MV/cm, T_p aproximadamente a 10 °C abaixo de T_g , $t_p = 1$ h e $T_f = 25$ °C.

MATRIZ POLIMÉ-RICA	DOPANTE	TEMPO DE ENVELHE-CIMENTO (h)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
PMMA	MNA	sem envelhecer	0,45	3,8	0,55	7,3
		1	0,40	4,2	0,60	11,0
		5	0,30	5,1	0,70	24,0
		10	0,25	5,8	0,75	34,0
		15	0,22	6,3	0,78	42,0
	DANS	sem envelhecer	0,34	5,9	0,66	34,0
		1	0,30	6,5	0,70	49,0
		5	0,22	8,4	0,78	94,0
		10	0,17	10,3	0,83	138,0
		15	0,14	12,0	0,86	171,0
	DR1	sem envelhecer	0,30	7,2	0,70	65,0
		1	0,26	8,1	0,74	93,0
		5	0,20	10,0	0,80	154,0
		10	0,16	12,0	0,84	212,0
		15	0,15	13,0	0,85	230,0
	DO25	sem envelhecer	0,28	8,0	0,72	93,0
		1	0,22	10,0	0,78	160,0
		5	0,17	12,0	0,83	244,0
		10	0,13	15,5	0,87	336,0
		15	0,12	16,5	0,88	363,0
DR13	sem envelhecer	0,23	10,5	0,77	170,0	
	1	0,17	14,0	0,83	296,0	
	5	0,13	17,5	0,87	412,0	
	10	0,11	20,0	0,89	484,0	
	15	0,10	22,0	0,90	523,0	
PS	MNA	sem envelhecer	0,30	4,5	0,70	9,5
		1	0,28	5,0	0,72	14,0
		5	0,23	6,3	0,77	37,0
		10	0,19	8,0	0,81	77,0
		15	0,17	0,3	0,83	110,0
	DANS	sem envelhecer	0,24	7,8	0,76	38,0
		1	0,22	8,5	0,78	54,0
		5	0,19	11,0	0,81	101,0
		10	0,16	14,5	0,84	177,0
		15	0,13	19,5	0,87	304,0
	DR1	sem envelhecer	0,21	12,5	0,79	85,0
		1	0,20	13,5	0,80	104,0
		5	0,17	18,0	0,83	188,0
		10	0,14	24,0	0,87	332,0
		15	0,12	31,0	0,88	482,0
	DO25	sem envelhecer	0,20	15,4	0,80	112,0
		1	0,18	18,4	0,82	167,0
		5	0,15	25,5	0,85	302,0
		10	0,12	38,0	0,88	533,0
		15	0,10	52,0	0,90	861,0
DR13	sem envelhecer	0,19	21,0	0,81	213,0	
	1	0,15	33,0	0,85	503,0	
	5	0,12	50,0	0,88	937,0	
	10	0,10	70,0	0,90	1.395,0	
	15	0,09	85,0	0,91	1.699,0	

Tabela A.17 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉ- RICA	DOPANTE	TEMPO DE ENVELHE- CIMENTO (h)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
PC	MNA	sem envelhecer	0,23	6,5	0,77	16,5
		1	0,22	7,0	0,78	21,0
		5	0,19	10,0	0,81	41,0
		10	0,16	15,0	0,84	80,0
		15	0,14	20,0	0,86	123,0
	DANS	sem envelhecer	0,20	11,0	0,80	47,0
		1	0,19	12,0	0,81	60,0
		5	0,16	19,0	0,84	124,0
		10	0,13	32,0	0,87	250,0
		15	0,11	49,0	0,89	395,0
	DRI	sem envelhecer	0,18	21,0	0,82	112,0
		1	0,17	24,0	0,83	146,0
		5	0,15	35,0	0,85	245,0
		10	0,12	66,0	0,88	520,0
		15	0,10	111,0	0,90	847,0
	DO25	sem envelhecer	0,17	29,0	0,83	163,0
		1	0,16	36,0	0,84	212,0
		5	0,13	67,0	0,87	463,0
		10	0,10	148,0	0,90	945,0
		15	0,09	203,0	0,91	1.259,0
DR13	sem envelhecer	0,150	63,0	0,850	359,0	
	1	0,130	102,0	0,870	617,0	
	5	0,100	244,0	0,900	1.357,0	
	10	0,090	346,0	0,910	1.754,0	
	15	0,085	418,0	0,915	1.992,0	

Tabela A.18 Valores do tempo em que o valor da birrefringência normalizada reduz-se à metade ($t_{1/2}$) e os valores do tempo máximo, em que Δn manteve estável (t_{estab}) para amostras que não sofreram envelhecimento e as que foram envelhecidas após polarização por 1, 5, 10 e 15 h a 25 °C com o campo aplicado, T_p aproximadamente a 10 °C abaixo de T_g , $t_p = 1$ h e $T_f = 25$ °C.

MATRIZ POLIMÉ-RICA	DOPANTE	TEMPO DE ENVELHE-CIMENTO (h)	$t_{1/2}$ (h)	t_{estab} (h)
PMMA	MNA	sem envelhecer	3,9	nulo
		1	5,0	nulo
		5	9,4	1,0
		10	15,0	3,0
		15	19,0	3,0
	DANS	sem envelhecer	12,0	nulo
		1	18,0	nulo
		5	41,0	3,0
		10	70,0	9,0
		15	90,0	9,0
	DR1	sem envelhecer	23,0	nulo
		1	36,0	nulo
		5	71,0	7,0
		10	110,0	13,0
		15	122,0	15,0
	DO25	sem envelhecer	35,0	nulo
		1	70,0	nulo
		5	120,0	8,0
		10	180,0	15,0
		15	212,0	17,0
DR13	sem envelhecer	75,0	nulo	
	1	140,0	1,0	
	5	220,0	9,0	
	10	280,0	19,0	
	15	300,0	19,0	
PS	MNA	sem envelhecer	5,5	nulo
		1	7,0	nulo
		5	17,0	1,0
		10	35,0	3,0
		15	55,0	3,0
	DANS	sem envelhecer	18,0	nulo
		1	25,0	nulo
		5	50,0	5,0
		10	93,0	11,0
		15	170,0	11,0
	DR1	sem envelhecer	40,0	nulo
		1	50,0	nulo
		5	95,0	9,0
		10	180,0	15,0
		15	270,0	15,0
	DO25	sem envelhecer	57,0	nulo
		1	83,0	1,0
		5	160,0	9,0
		10	300,0	17,0
		15	500,0	18,0
DR13	sem envelhecer	100,0	nulo	
	1	260,0	1,0	
	5	520,0	11,0	
	10	800,0	20,0	
	15	1.000,0	21,0	

Tabela A.18 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉ- RICA	DOPANTE	TEMPO DE ENVELHE- CIMENTO (h)	$t_{1/2}$ (h)	t_{estab} (h)
PC	MNA	sem envelhecer	8,5	nulo
		1	11,0	nulo
		5	22,0	3,0
		10	42,0	5,0
		15	67,0	5,0
	DANS	sem envelhecer	24,0	nulo
		1	32,0	1,0
		5	65,0	9,0
		10	140,0	15,0
		15	230,0	17,0
	DR1	sem envelhecer	58,0	nulo
		1	77,0	1,0
		5	130,0	11,0
		10	300,0	18,0
		15	500,0	19,0
	DO25	sem envelhecer	87,0	nulo
		1	110,0	3,0
		5	250,0	11,0
		10	550,0	19,0
		15	730,0	21,0
DR13	sem envelhecer	190,0	nulo	
	1	340,0	3,0	
	5	750,0	15,0	
	10	1.050,0	23,0	
	15	1.200,0	25,0	

Tabela A.19 Valores de a_{b1} , b_{b1} , a_{b2} e b_{b2} , obtidos do ajuste de dados de θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , respectivamente.

MATRIZ POLIMÉRICA	DOPANTE	a_{b1}	$-b_{b1}$	a_{b2}	b_{b2}
PMMA	MNA	3,20	1,45	0,37	0,200
	DANS	3,22	1,26	0,38	0,164
	DR1	3,21	1,20	0,37	0,153
	DO25	3,20	1,17	0,36	0,147
	DR13	3,19	1,12	0,37	0,142
PS	MNA	0,96	0,85	0,59	0,069
	DANS	0,95	0,80	0,60	0,065
	DR1	0,95	0,77	0,60	0,062
	DO25	0,95	0,75	0,60	0,061
	DR13	0,94	0,72	0,61	0,056
PC	MNA	0,51	0,44	0,67	0,055
	DANS	0,52	0,40	0,66	0,050
	DR1	0,52	0,35	0,66	0,046
	DO25	0,53	0,33	0,66	0,045
	DR13	0,52	0,30	0,65	0,043

Tabela A.20 Cálculo da corrente estimulada de polarização térmica em função da temperatura, para ciclos A, B e C, visando a determinação e isolamento do pico de polarização do dipolo das matrizes de PMMA, PS e PC. T_{m1} (temperatura máxima do 1º ciclo - curva A) e T_{m2} (temperatura máxima do 2º ciclo - curva B).

MATRIZ POLIMÉ- RICA	DOPANTE	$T_{m1}/$ T_{m2} (°C)	Tempe- ratura (°C)	corrente A 1º ciclo (i x 10 ¹⁰ A)	corrente B 2º ciclo (i x 10 ¹⁰ A)	corrente C 3º ciclo (i x 10 ¹⁰ A)
PMMA	DANS	95,0 / 97,0	75	1,10	0,80	0,10
			80	1,70	1,30	0,10
			85	2,70	2,00	0,09
			90	4,20	3,20	0,10
			95	5,50	4,70	0,12
			100	4,75	3,40	0,20
			105	2,90	1,00	0,50
	110	3,60	1,20	1,00		
	DRI	88,0 / 92,00	65	0,35	0,25	0,20
			70	0,75	0,50	0,15
			75	1,50	0,90	0,15
			80	4,65	1,40	0,20
			85	4,40	2,30	0,20
			90	4,80	3,80	0,40
			95	3,50	2,60	0,70
	100	3,00	1,40	1,20		
	105	4,70	2,80	2,00		
	D025	87,0 / 90,0	65	0,25	0,20	0,10
			70	0,70	0,35	0,10
			75	1,40	0,77	0,20
			80	2,40	1,40	0,10
85			3,45	2,40	0,20	
90			3,30	3,10	0,20	
95			2,30	1,35	0,35	
100	1,85	0,70	0,60			
105	3,70	2,00	1,50			
PS	DANS	92,5 / 94,0	70	0,40	0,35	0,30
			75	0,85	0,57	0,30
			80	1,60	0,91	0,30
			85	2,40	1,60	0,40
			90	3,40	2,65	0,40
			95	3,60	3,20	0,30
			100	2,30	1,50	0,30
	105	1,35	0,50	0,40		
	110	1,75	1,25	0,90		
	DRI	87,5 / 90,0	70	0,50	0,35	0,10
			75	0,85	0,59	0,10
			80	1,60	0,97	0,15
			85	2,85	1,80	0,20
			90	3,15	2,50	0,25
			95	1,60	1,00	0,45
	100	1,60	1,10	0,90		
	102,5	2,50	1,80	1,30		
	D025	85,0 / 88,0	70	0,30	0,22	0,04
			75	0,66	0,39	0,04
			80	1,30	0,66	0,03
			85	1,66	1,34	0,04
90			1,46	1,40	0,08	
95			1,20	0,44	0,18	
100	0,72	0,38	0,30			
105	1,24	0,86	0,64			

Tabela A.20 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉ- RICA	DOPANTE	$T_{m1}/$ T_{m2} (°C)	Tempe- ratura (°C)	corrente A 1º ciclo ($i \times 10^{10}$ A)	corrente B 2º ciclo ($i \times 10^{10}$ A)	corrente C 3º ciclo ($i \times 10^{10}$ A)	
	DANS	115,0 / 117,0	95	0,16	0,15	0,04	
			100	0,30	0,23	0,04	
			105	0,50	0,36	0,03	
			110	0,82	0,55	0,04	
			115	1,10	0,92	0,04	
			120	0,88	0,80	0,05	
			125	0,40	0,24	0,10	
			130	0,34	0,24	0,20	
			135	0,64	0,50	0,44	
	DR1	109,0 / 112,0	90	0,10	0,08	0,03	
			95	0,19	0,14	0,03	
			100	0,38	0,23	0,04	
			105	0,76	0,38	0,04	
			110	0,85	0,72	0,05	
			115	0,65	0,65	0,06	
			120	0,28	0,18	0,08	
			125	0,24	0,16	0,15	
	D025	110,0 / 107,5	95	0,07	0,05	0,03	
			100	0,21	0,25	0,03	
			105	0,38	0,27	0,03	
			110	0,38	0,38	0,04	
			115	0,22	0,34	0,06	
			120	0,18	0,10	0,12	
				125	0,32	0,23	0,25

Tabela A.21 Valores do tempo de relaxação vezes temperatura ($\tau \cdot T$), fator de frequência característico (τ_0), temperatura máxima (T_m), da energia livre de Gibbs (G), da entalpia (H) e da entropia (S) no estado ativado para os espectros globais e elementares das matrizes de PMMA, PS e PC.

MATRIZ POLIMÉRICA/ DOPANTE	T_p (°C)	T_m (°C)	τ_0 (s ⁻¹)	H (eV)	-S 10 ³ (eV)	T (K)	G (eV)	$\tau \cdot T$ 10 ⁻⁵ (s ⁻¹ K)
PMMA	107,5	107,5	1,2 10 ⁻²	0,46	1,663	368,0	1,072	0,230
						370,5	1,076	0,208
						373,0	1,080	0,189
						375,5	1,084	0,172
						379,0	1,088	0,157
						380,5	1,093	0,143
	103	105	3,5 10 ⁻²	0,42	1,759	353,0	1,041	0,350
						358,0	1,049	0,289
						363,0	1,059	0,239
						368,0	1,067	0,199
						373,0	1,076	0,167
						376,0	1,085	0,140
	102,5	102,5	1,4 10 ⁻¹	0,37	1,879	363,0	1,052	0,196
						365,5	1,057	0,182
						368,0	1,062	0,167
						370,5	1,066	0,171
						373,0	1,071	0,143
						373,5	1,076	0,133
	97,5	97,5	3,2 10 ⁻¹	0,34	1,952	360,5	1,043	0,182
						363,0	1,048	0,169
						365,5	1,052	0,157
						368,0	1,057	0,146
						370,5	1,062	0,135
92,5	92,5	7,6 10 ⁻¹	0,31	2,024	358,0	1,035	0,177	
					360,5	1,040	0,165	
					363,0	1,045	0,154	
					365,5	1,050	0,144	
PMMA/DANS	100,0	100,0	2,4 10 ⁻⁷	0,97	0,575	363,0	1,177	10,634
						365,5	1,179	8,604
						368,0	1,180	6,981
						370,5	1,182	5,680
						373,0	1,183	4,635
	98,0	98,0	2,5 10 ⁻⁶	0,82	0,934	345,0	1,166	3,657
						350,0	1,161	5,201
						355,0	1,157	7,471
						360,0	1,152	10,841
						365,0	1,147	15,900
	371,0	1,142	23,580					
	95,0	96,0	5,9 10 ⁻⁶	0,79	1,010	358,0	1,152	3,913
						360,5	1,154	4,640
						363,0	1,157	5,515
						365,5	1,159	6,571
						368,0	1,162	7,848
	90,0	91,0	1,91 10 ⁻⁵	0,75	1,111	353,0	1,153	4,958
						355,5	1,150	5,855
						358,0	1,148	7,009
						360,5	1,145	8,222
						363,0	1,142	9,779
	85,0	86,0	4,61 10 ⁻⁵	0,72	1,187	350,5	1,136	6,305
						353,0	1,139	7,439
						355,5	1,142	8,786
358,0						1,145	10,402	

Tabela A.21 Continuação 1.

MATRIZ POLIMÉRICA/ DOPANTE	T _p (°C)	T _m (°C)	τ _o (s ⁻¹)	H (eV)	-S 10 ³ (eV)	T (K)	G (eV)	τ · T 10 ⁻⁵ (s ⁻¹ K)
PMMA/DRI	95,0	95,0	2,07 10 ⁻⁷	1,06	0,500	360,5	1,239	99,806
						363,0	1,240	78,972
						365,0	1,241	62,615
						368,0	1,242	49,831
	93,0	92,0	1,5 10 ⁻⁶	0,90	0,889	340,0	1,202	318,676
						345,0	1,207	204,168
						350,0	1,211	132,480
						355,0	1,216	87,017
						360,0	1,220	57,827
	90,0	91,0	5,3 10 ⁻⁶	0,85	1,000	366,0	1,224	38,861
						355,5	1,206	59,273
						358,0	1,208	48,832
	85,0	86,0	2,3 10 ⁻⁵	0,80	1,130	360,5	1,210	40,338
						363,0	1,213	33,402
						353,0	1,197	59,750
	80,0	80,5	5,4 10 ⁻⁵	0,77	1,202	355,5	1,200	49,673
						358,0	1,203	41,406
						348,0	1,187	74,027
PMMA/D025	92,5	92,5	6,24 10 ⁻⁹	1,13	0,42	350,5	1,189	61,642
						353,0	1,193	51,470
						358,0	1,203	41,406
						366,0	1,282	228,055
	88,0	90,0	4,64 10 ⁻⁷	0,98	0,79	358,0	1,279	483,139
						360,5	1,280	374,875
						363,0	1,281	291,890
						366,0	1,282	228,055
						343,0	1,267	1.168,067
	87,5	88,0	1,04 10 ⁻⁶	0,95	0,86	348,0	1,263	725,370
						353,0	1,259	456,576
						358,0	1,255	291,127
						361,0	1,251	187,883
	82,5	83,0	4,02 10 ⁻⁶	0,90	0,98	353,0	1,261	382,526
						355,0	1,258	307,093
						358,0	1,256	247,293
	77,5	77,5	2,03 10 ⁻⁵	0,84	1,12	360,5	1,254	199,737
						350,5	1,242	351,947
353,0						1,245	284,983	
355,5						1,247	231,438	
PS	102,5	102,0	3,14 10 ⁻⁵	0,65	1,15	345,5	1,226	364,672
						348,0	1,228	297,762
						350,5	1,231	243,757
						375,5	1,0833	0,167
	99,0	100,0	1,39 10 ⁻⁴	0,60	1,28	374,0	1,0815	0,181
						370,5	1,0775	0,219
						368,0	1,0746	0,251
						372,0	1,0792	0,201
						368,0	1,0718	0,230
						363,0	1,0654	0,297
						358,0	1,0589	0,389
						353,0	1,0525	0,513
						348,0	1,0461	0,681
	97,5	97,0	2,52 10 ⁻⁴	0,58	1,33	370,5	1,0740	0,196
						368,0	1,0707	0,222
						365,5	1,0673	0,251
						363,0	1,0640	0,285

Tabela A.21 Continuação 2.

MATRIZ POLIMÉRICA/ DOPANTE	T _p (°C)	T _m (°C)	τ_0 (s ⁻¹)	H (eV)	-S 10 ³ (eV)	T (K)	G (eV)	$\tau \cdot T$ 10 ⁻⁵ (s ⁻¹ K)
PS	92,5	92,0	6,16 10 ⁻⁴	0,55	2,26	361,5	1,0576	0,267
						358,0	1,0526	0,307
						355,5	1,0486	0,354
						353,0	1,0450	0,400
PS/DANS	95,0	95,5	1,11 10 ⁻⁸	1,12	0,47	368,0	1,2913	232,905
						365,5	1,2901	296,486
						363,0	1,2889	378,649
						360,5	1,2878	485,184
	93,0	93,0	1,02 10 ⁻⁶	0,97	0,86	367,0	1,2840	206,393
						363,0	1,2805	289,268
						358,0	1,2762	445,826
						353,0	1,2719	695,588
	90	89,5	2,59 10 ⁻⁶	0,93	0,94	348,0	1,2676	1.099,234
						343,0	1,2633	1.760,591
						363,0	1,2696	203,870
						360,5	1,2672	250,489
	85,0	84,0	8,25 10 ⁻⁶	0,88	1,04	358,0	1,2649	308,628
						355,5	1,2625	381,411
						358,0	1,2507	194,898
						355,5	1,2481	238,135
PS/DR1	92,5	92,0	6,62 10 ⁻⁹	1,16	0,68	353,0	1,2455	291,789
						350,5	1,2429	358,542
						365,5	1,3136	625,714
						363,0	1,3126	806,125
	90,0	91,0	4,14 10 ⁻⁷	1,02	0,78	360,5	1,3115	1.042,122
						358,0	1,3105	1.352,276
						353,0	1,3083	2.301,933
						363,0	1,3021	576,910
	87,5	87,0	9,61 10 ⁻⁶	0,98	0,85	358,0	1,2982	909,194
						353,0	1,2943	1.451,447
						348,0	1,2904	2.348,307
						343,0	1,2865	3.853,273
	82,5	82,5	2,75 10 ⁻⁶	0,93	0,95	360,5	1,2864	464,256
						358,0	1,2843	578,517
						355,5	1,2821	723,135
						353,0	1,2800	906,765
350,5	1,2779	1.140,928			355,5	1,2645	406,304	
					353,0	1,2616	503,630	
348,0	1,2574	781,006			350,5	1,2598	626,187	
					348,0	1,2574	781,006	

Tabela A.21 Continuação 3.

MATRIZ POLIMÉRICA/ DOPANTE	T _p (°C)	T _m (°C)	τ _o (s ⁻¹)	H (eV)	-S 10 ³ (eV)	T (K)	G (eV)	τ · T 10 ⁻⁵ (s ⁻¹ K)	
PC	127,5	127,5	5,3 10 ⁻⁶	0,90	1,000	400,5	1,301	11,169	
						395,5	1,296	15,532	
						393,0	1,293	18,373	
						390,5	1,291	21,781	
	124,0	125,0	1,4 10 ⁻⁵	0,85	1,083	396,0	1,279	9,126	
						393,0	1,276	11,037	
						388,0	1,270	15,252	
						383,0	1,265	21,256	
						378,0	1,260	29,885	
	121,3	122,0	3,0 10 ⁻⁵	0,81	1,150	373,0	1,254	42,402	
						395,5	1,265	6,313	
						393,0	1,262	7,343	
						390,5	1,259	8,558	
						388,0	1,256	9,994	
	117,5	117,0	6,5 10 ⁻⁵	0,77	1,217	385,5	1,253	11,694	
						390,5	1,245	5,651	
						388,0	1,242	6,549	
						385,5	1,239	7,604	
	112,5	112,0	1,4 10 ⁻⁴	0,73	1,283	383,3	1,236	8,846	
						385,5	1,225	4,944	
						383,0	1,222	5,706	
						380,5	1,218	6,599	
	PC/DANS	120,0	120,0	1,6 10 ⁻⁹	1,25	0,300	378,0	1,215	7,646
							393,0	1,366	159,216
390,5							1,365	201,599	
388,0							1,365	256,042	
385,5							1,364	326,197	
118,0		117,0	1,1 10 ⁻⁷	1,04	0,800	383,0	1,363	416,890	
						391,0	1,324	135,387	
						388,0	1,349	158,770	
						383,0	1,345	238,184	
						378,0	1,341	361,173	
						373,0	1,337	553,817	
115,0		114,0	9,9 10 ⁻⁷	1,00	0,857	368,0	1,333	859,135	
						388,0	1,331	93,184	
						385,5	1,329	113,104	
						383,0	1,327	137,629	
						380,5	1,324	167,905	
110,0		110,0	1,9 10 ⁻⁶	0,96	0,914	378,0	1,322	205,381	
						383,0	1,308	79,441	
						380,5	1,306	96,149	
						378,0	1,304	116,665	
						375,5	1,302	141,923	
							373,0	1,299	173,105

Tabela A.21 Continuação 4.

MATRIZ POLIMÉRICA/ DOPANTE	T _p (°C)	T _m (°C)	τ _o (s ⁻¹)	H (eV)	-S 10 ³ (eV)	T (K)	G (eV)	τ · T 10 ⁻⁵ (s ⁻¹ K)
PC/DR1	115,0	115,0	1,2 10 ⁻⁹	1,36	0,280	388,0	1,467	5.429,186
						385,5	1,466	7.065,752
						383,0	1,465	9.227,325
						380,5	1,465	12.092,51
	113,0	112,0	3,1 10 ⁻⁸	1,18	0,693	385,0	1,445	3.975,536
						383,0	1,444	4.785,865
						378,0	1,440	7.675,425
						373,0	1,437	12.466,49
						368,0	1,433	20.516,81
	110,0	109,5	2,8 10 ⁻⁷	1,14	0,747	363,0	1,429	34.232,29
						383,0	1,424	2.646,943
						380,5	1,422	3.320,101
						378,0	1,420	4.177,306
	105,0	105,0	5,1 10 ⁻⁷	1,10	0,800	375,5	1,418	5.263,029
						378,0	1,401	2.273,475
						375,5	1,399	2.845,883
373,0						1,397	3.574,149	
PC/DO25	112,5	112,5	8,7 10 ⁻¹⁰	1,38	0,25	370,5	1,394	4.500,068
						385,5	1,475	9.105,432
						383,0	1,474	11937,756
						380,5	1,473	15706,898
	111,0	110,0	3,8 10 ⁻⁸	1,24	0,58	378,0	1,472	20741,228
						383,0	1,459	7.630,589
						378,0	1,456	12535,191
						373,0	1,453	20868,118
	107,5	107,0	1,7 10 ⁻⁸	1,20	0,64	368,0	1,450	35224,970
						380,5	1,442	6.069,315
						378,0	1,440	7.729,201
						375,5	1,439	9.874,781
	102,5	102,5	1,5 10 ⁻⁷	1,16	0,69	373,0	1,437	12657,458
						370,5	1,435	16278,734
						375,5	1,418	5.205,341
						373,0	1,416	6.617,201
						370,5	1,415	8.439,291
						368,0	1,413	10798,733

Tabela A.22 Valores da birrefringência para campo elétrico de polarização entre 0,3 e 1,0 MV/cm para matrizes de ACE-DR1 e MAC-DR1. T_p aproximadamente a 5 °C abaixo de T_g .

MATRIZ POLIMÉRICA QUIMICAMENTE DOPADA	CAMPO ELÉTRICO (MV/cm)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \times 10^3$)
ACE-DR1 (com espaçador)	0,3	5,77
	0,4	6,16
	0,5	6,65
	0,6	7,17
	0,7	7,70
	0,8	8,08
	0,9	8,57
	1,0	9,10
MAC-DR1 (sem espaçador)	0,3	4,95
	0,4	5,28
	0,5	5,70
	0,6	6,15
	0,7	6,60
	0,8	6,93
	0,9	7,35
	1,0	7,80

Tabela A.23 Valores de Δn em função do tempo de polarização, utilizando um campo elétrico de 1 MV/cm, temperatura de polarização de aproximadamente 5 °C abaixo de T_g .

MATRIZ POLIMÉRICA QUIMICAMENTE DOPADA	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPO DE POLARIZAÇÃO (h)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \times 10^3$)
ACE-DR1	110	0,25	6,20
		0,50	7,20
		0,75	8,00
		1,00	8,60
		1,25	8,90
		1,50	9,10
		1,75	9,12
		2,00	9,15
MAC-DR1	125	0,25	4,20
		0,50	5,20
		0,75	6,00
		1,00	6,50
		1,25	6,90
		1,50	7,30
		1,75	7,60
		2,00	7,80
		2,25	7,85
2,50	7,88		

Tabela A.24 Valores da birrefringência em função da temperatura de polarização, utilizando campo elétrico de 1 MV/cm e tempo de polarização de 2,0 h para o ACE-DR1 e de 1,5 h para o MAC-DR1.

MATRIZ POLIMÉRICA QUIMICAMENTE DOPADA	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	BIRREFRINGÊNCIA ($\Delta n \times 10^3$)
ACE-DR1	50	7,20
	75	8,00
	95	8,60
	105	9,05
	115	9,10
	120	9,12
MAC-DR1	50	6,00
	75	6,60
	95	7,00
	105	7,20
	115	7,60
	125	7,80
	131	7,80
135	7,82	

Tabela A.25 Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados em função do tempo para os filmes de ACE-DR1 e MAC-DR1 sem envelhecimento e que sofreram envelhecimento após polarização por 1, 5, 10 e 15 h a 25 °C com o campo elétrico de 1 MV/cm. Temperatura final de remoção do campo (T_f) igual a ambiente, T_f de 5 °C abaixo de T_g .

MATRIZ POLIMÉRICA QUIMICAMENTE DOPADA	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (h)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
ACE-DR1	sem envelhecer	0,12	75	0,88	598
	1	0,11	125	0,89	940
	5	0,10	220	0,90	1.470
	10	0,08	814	0,92	3.540
	15	0,07	1.784	0,93	5.456
	MAC-DR1	sem envelhecer	0,11	137	0,89
MAC-DR1	1	0,10	238	0,90	1.558
	5	0,09	520	0,91	2.519
	10	0,07	2.780	0,93	6.480
	15	0,07	2.700	0,93	6.400

Tabela A.26 Dados de τ_{b1} , θ_{b1} , τ_{b2} e θ_{b2} obtidos a partir de valores de Δn normalizados após remoção do campo elétrico em função do tempo, para os filmes de ACE-DR1 e MAC-DR1, polarizados a temperatura (T_p) e resfriados até T_f ou mantidos a T_p até o final do teste com o campo de 1 MV/cm aplicado.

MATRIZ POLIMÉRICA QUIMICAMENTE DOPADA	TEMPERATURA DE POLARIZAÇÃO (°C)	TEMPERATURA FINAL (°C)	θ_{b1}	τ_{b1} (h)	θ_{b2}	τ_{b2} (h)
ACE-DR1	120	25	0,13	47	0,87	379
		50	0,14	30	0,86	238
		85	0,15	20	0,85	149
		115	0,17	10	0,83	58
		120	0,19	5	0,81	22
	115	25	0,12	75	0,88	598
		50	0,13	47	0,87	379
		85	0,15	20	0,85	149
		115	0,17	10	0,83	58
	85	25	0,15	20	0,85	149
		50	0,17	10	0,83	58
		85	0,19	5	0,81	22
MAC-DR1	135	25	0,12	76	0,88	586
		50	0,13	45	0,87	357
		85	0,14	27	0,86	216
		130	0,16	11	0,84	78
		135	0,17	7,5	0,83	46
	130	25	0,11	137	0,89	958
		50	0,12	76	0,88	586
		85	0,14	27	0,86	216
		130	0,16	11	0,84	78
	85	25	0,13	45	0,87	357
		50	0,15	17	0,85	130
		85	0,18	5	0,82	27

Tabela A.27 Valores de a_{b1} , b_{b1} , a_{b2} e b_{b2} , obtidos do ajuste de dados de θ_{b1} em função de τ_{b1} e de θ_{b2} em função de τ_{b2} , respectivamente, para matriz de ACE-DR1 e MAC-DR1.

MATRIZ POLIMÉRICA QUIMICAMENTE DOPADA	a_{b1}	$-b_{b1}$	a_{b2}	b_{b2}
ACE-DR1	0,24	0,18	0,75	0,023
MAC-DR1	0,23	0,15	0,76	0,026

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACRIVO, A., SHAH, M. J., PETERSEN, E. E. (1960), "On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk". *Journal of Applied Physics*, 31(6):963-968.
2. ARAUJO, C. B. (1990), "Espectroscopia não Linear". Apostila da II Escola de Verão Jorge André Swieca de Óptica Quântica e Não Linear. IFQSC/USP, São Carlos, Brasil.
3. BARLOW, A. J. (1985), "Optical-Fiber Birefringence Measurement Using a Photo-Elastic Modulator". *Journal of Lightwave Techn.*, LT3(1): 135-145.
4. BARLOW, A. J., PAYNE, D. N. (1982), "Measurements of Fiber Polarization Properties Using a Photo-Elastic Modulator". *Symp. on Optical Fiber Measurement*, Boulder, France.
5. BLOOR, D. (1991), "Organic Materials for Non-linear Optics: Yesterday, Today, and Tomorrow". *Organic Materials for Nonlinear Optics II*, Royal Society of Chemistry, Oxford, Inglaterra:3-21.
6. BOER, D. J., BOVEN, J., MOL, G. N. (1989), "Oriented Polymer Networks From a Mesogenic Diacrylate". *Makromol. Chem.*, 190(12):2255-2268.
7. BOYD, G. T. (1989), "Applications Requirements for Nonlinear-Optical Devices and the Status of Organic Materials". *Adv. Mater.*, 6(4):658-692.
8. BUCCI, C., FIESCHI, R. (1976), "Thermocurrent in Dielectrics". *Phys. Rev. Lett.*, 12(16):2255-2260.
9. BUCCI, C., FIESCHI, R., GUIDI, G. (1966), "Ionic Thermocurrents in Dielectrics". *Physical Review*, 148(2):816-821.
10. CARDOSO, V. L., BITTENCOURT, E. (1990), "Pesquisa Aplicada: Polímeros com Propriedades Ópticas Não Lineares". DRE-CPqD/TELEBRAS, Campinas, Brasil.
11. CARDOSO, V. L., DINI, D. C., SANCHES, M. P. R., REGGIANI, A. E., BITTENCOURT, E. (1992), "Physical Properties of Poly(methylmetacrylate) (PMMA), Polycarbonate (PC) and Polystyrene (PS) Film Doped With Nonlinear Optical Organic Molecules". 3rd International Symposium on Organic Materials for Nonlinear Optics (AMNO), Oxford, Inglaterra.
12. CARDOSO, V. L., REGGIANI, A. E., BITTENCOURT, E. (1991), "Estudo de Parâmetros Físicos de Filmes Poliméricos Finos Obtidos por SCD". *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, Brasil.
13. CARDOSO, V. L., REGGIANI, A. E., BITTENCOURT, E. (1991), "Polarização de Filmes Finos Poliméricos Dopados com Moléculas Orgânicas Ópticamente Não Lineares". *Congresso Franco-Brasileiro de Ciências de Materiais*, Ouro Preto, Brasil.
14. CARDOSO, V. L., SANCHES, M. P. R., REGGIANI, A. E., BITTENCOURT, E. (1992), "Polymers Chemically Doped With Organic Molecules Having Nonlinear Optical Properties (NOPL)". *V International Macromolecules - Colloquium*, Gramado, Brasil.

15. CARDOSO, V. L., SANCHES, M. P. R., VILLANI, M. F., REGGIANI, A. E., BITTENCOURT, E. (1992), "Time Stability of Birefringence in Polymers Film Doped With Organic Molecules Having Nonlinear Optical Properties". V International Macromolecules - Colloquium, Gramado, Brasil.
16. CHATAIN, D., GAUTIER, P., LOACABANE, C. (1973), "Ionic Thermal Current Study of the α' Process in Poly(hexamethylene Adipamide)". Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 11(2):1631-1640.
17. CHEMLA, D. S., ZYSS, J. (1987), "Nonlinear Optical Properties of Organics Molecules and Crystals". Academic Press, New York, EUA.
18. CHEN, M., YU, L., DALTON, L. R., SHI, Y., STEIER, W. H. (1991), "New Polymers With Large and Stable Second Order Nonlinear Optical". Nonlinear Optics, Proc. SPIE, 1409:202-213.
19. CHEN, R., KIRSH, Y. (1980), "Analysis of Thermally Stimulated Processes". International Series on the Science of the Solid State, 15, Pergamon Press, Oxford, Inglaterra.
20. CRINE, J. P. (1987), "Rate Theory and Polyethylene Relaxations". IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-22(2):169-174.
21. CRINE, J. P. (1989), "A New Analysis of the Results of Thermally Stimulated Measurements in Polymers". J. Appl. Phys., 66(3):1308-1313.
22. DAUGLITON, W. J., GIVENS, F. L. (1982), "An Investigation of the Thickness Variation of Spun on Thin Films Commonly Associated With the Semiconductor Industry". J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology, 129(1):173-179.
23. DE MARTINO, R. N., EAST, A. S., CALANDANN, G. W. (1989), "Bisacrylate Monomers and Polymers Exhibiting Nonlinear Optical Response". European Patent Application, number 8812182.5, Hoechst Celanese Corp., EUROPE.
24. DE MARTINO, R., HAAS, D., KHANARIAN, G., LESLIE, T., MAN, H. T., RIGGS, J., SANSONE, M., STAMORFF, J., TENJ, C., YOON, H. (1987), "Nonlinear Optical Polymers for Electrooptical Devices". Nonlinear Optical Properties of Polymers Materials Research Society Symposium, Proc. SPIE, 109:47-53.
25. DEL VAL, J. J., ALEGRIA, A., COLMENERO, J. (1986), "Study of the α and β Relaxation on a Commercial Poly(vinyl chloride) by Thermally Stimulated Creep and Depolarization Current Techniques". J. Appl. Phys., 59(11):3829-3834.
26. DRUY, M. A., GLATKOWSKI, P. J. (1991), "Synthesis, Characterization and Processing of Organic Nonlinear Optical Polymers". Nonlinear Optics, Proc. SPIE, 1409:214-219.
27. EATON, P. F., MEREDITH, G. R., MILLER, J. S. (1992), "Molecular Nonlinear Optical Materials. Potential Applications". Adv. Mater., 4(1):45-48.
28. EICH, M., RECK, B., YOON, D. Y., WILLSON, L. G., BJORKLUND, G. C. (1989), "Novel Second-Order Nonlinear Optical Polymers via Chemical Cross-Linking-Induced Vitrification Under Electric Field". J. Appl. Phys., 66(7):3241-3247.
29. EMSLINE, A. G. (1958), "Flow of a Newtonian Liquid on a Rotating Disk". Journal of Applied Physic, 29(5):858-862.

30. ENDER, D. A., MORSHREFZADEH, R. S., BOYD, G. T., LEICHTER, L. M., LIN, J. C., HENRY, R., WILLIAMS, R. C. (1988), "Polymeric and Organic Crystalline Films for Electro-Optic Applications". *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*, Proc. SPIE, 971:144-153.
31. ESSELIN, S., LE BARNY, P., ROBIN, P., BRONSSOUX, D., DUBOIS, J. C., RAFFY, J. POCHOLLE, J. P. (1988), "Second Harmonic Generation in Amorphous Polymers". *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*, Proc. SPIE, 971:120-135.
32. FINKELMANN, H., NAEGELI, D., RINGSDORF, H. (1979), "Orientation of Nematic Liquid Crystalline Polymers in the Electric Field". *Makromol. Chem.*, 180(5):803-806.
33. GADRET, G., KAJZAR, F., RAIMOND, P (1991), "Nonlinear Optical Properties of Poled Polymers". *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV*, Proc. SPIE, 1560:226-237.
34. GORSTHUIS, W. H. O., VAN DER HORST, P. M., MOHLMANN, G. R. (1990), "Relaxation of Poled Amorphous Polymers". *Integrated Photonics Research-Technical Digest Series*, 5:23-24.
35. GROSS, B. (1971), "The Electret". *Endesavour*, 30(111):17-21.
36. HECKINGBOTTOM, R. HILL, J. R., HOLDCROFT, G. E., DUNN, P. L., PANTELIS, P., RUSH, J. D. (1989), "Second Order Nonlinearities in Organic Polymer Films and Crystal Cored Fibers". *Nonlinear Optics of Organics and Semiconductors*, Springer Proceedings in Physics, 36:284-291.
37. HILL, J. R., PANTELIS, P., DUNN, P. L., OLIVER, S. N., DAVIES, G. J. (1988), "Nonlinear Optical Properties of Organic Materials". *International Conference on Electrical Optical and Acoustic Properties of Polymers*, Canterbury, EUA:14/1-14/3 .
38. JENEKHE, S. A. (1984), "Effects of Solvent Mass Transfer on Flow of Polymers Solutions on a Flat Rotating-Disk". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23(4):425-432.
39. JENEKHE, S. A., SCHUDT, S. B. (1984), "Coating Flow of Non-Newtonian Fluids on a Flat Rotating Disk". *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23(4):432-436.
40. JENEKHE, S. A. (1983), "The Rheology and Spin Coating of Polyimide Solutions". *Polymer Engineering and Science*, 23(5):830-834.
41. JUNGBAUER, D., RECK, B., TWIEG, R., YOON, D. Y. WILLSON, L. G., SWALEN, J. D. (1990), "Highly Efficient and Stable Nonlinear Optical Polymers via Chemical Crosslinking Under Electric Field". *Appl. Phys. Lett.*, 56(26):2610-2612.
42. KATZ, H. E., DIRK, C. W. (1987), "Exceptional Second-Order Nonlinear Optical Susceptibilities in Organic Compounds". *The International Society for Optical Engineering*, Proc. SPIE, 824:86-92.
43. KEYES, R. W. (1958), "Volume of Activation for Diffusion in Solids". *The Journal of Chemical Physics*, 29(3):467-475.
44. KHANARIAM, A. (1988), "Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials". Proc. SPIE, 682:132-148.

45. KNABLE, G., FRANKE, H., FRANK, W. F. X. (1989), "Electro-Optical Properties of a Nonlinear Dye in Poly(methylmethacrylate) and Poly(α -methylstyrene)". *J. Opt. Soc. Am. B*, 6(4):761-765.
46. KOBAYASHI, T. (1989), "Nonlinear Optics Organic and Semiconductors". Springer Proceedings in Physics, 36:182-189.
47. KOHLER, W., ROBELLO, D. R., DAO, P. T., WILLIAND, C. S., WILLIAMS, D. J. (1991), "Studies of Electric Field Induced Orientation and Relaxation in Novel Nonlinear Optical Polymer". *Polymeric Materials Science and Eng.*, 64(1):57-60.
48. KOLWISKY, P. V., JONES, R. J. (1989), "Advances in Materials for Non-Linear Optics". *The Gerc. Journal of Research*, 7(1):46-58.
49. KURTZ, S. K., PERRY, T. T. (1968), "A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials". *Journal of Applied Physics*, 39(8):3798-3813.
50. LAWSON, A. W. (1960), "Diffusion of Impurities in Amorphous Polymers". *The Journal of Chemical Physics*, 32 (2):131-132.
51. LEVENSON, M. D. (1982), "Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy". Academic Press, New York, EUA.
52. LEVENSON, R., LIANG, J., TOUSSAERE, E., CARENCO, A., ZYSS, J. (1991), "A Quasi-Relaxation Free Guest-Host Poled Polymers Waveguide Modulator: Material, Technology and Characterization". *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE*, 1560:251-261.
53. LYTEL, R. (1990), "Applications of Electro-Optic Polymers to Integrated Optics". *Nonlinear Optical Materials and Devices for Photonic Switching, Proc. SPIE*, 1216:30-40.
54. LYTEL, R., LIPSCOMB, G. F., KENNEY, J. T., TICKNOR, A. J. (1991), "Application of Electro-Optic Polymers to Optical Interconnects". *Optical Enhancements to Computing Technology, Proc. SPIE*, 1563:122-138.
55. LYTEL, R., LIPSCOMB, G. F., STILLER, M., THACKARA, J. I., TICKNOR, A. J. (1989), "Organic Integrated Optical Devices" In: *Nonlinear Optical Effects in Polymers. NATO ASI Series*, 162:227-233.
56. MAN, H. T., CHIANG, K., HAAR, D., TENG, C. C., YOON, H. N. (1990), "Polymeric Materials for High Speed Electro-Optic Waveguide Modulators". *Photo-Polymers Device Physics, Chemistry and Applications, Proc. SPIE*, 1213:7-16.
57. MCKEEVER, S. W. S., HUGLES, D. M. (1975), "Thermally Stimulated Currents in Dielectrics". *J. Phys. D:Phys.*, 8(9)1520-1529.
58. MEREDITH, G. R., VAN DUSEN, J. G., WILLIAMS, D. J. (1982), "Optical and Nonlinear Optical Characterization of Molecularly Doped Thermotropic Liquid Crystalline Polymers". *Macromolecules*, 15(5):1385-1389.
59. MILLER, P. (1976), "Thermal Currents and the Internal Polarization". *Phys. Stat. Sol.*, 33(a):543-549.

60. MILLER, R. C. (1964), "Nonlinear Coefficient and Second Harmonic Generation". *Appl. Phys. Lett.*, 5(17):2253-2258.
61. MOHLMANN, G. R. (1987), "Perspectives for Optically Nonlinear Polymers in Optoelectronic Application". *Materials and Technologies for Optical Communications, Proc. SPIE*, 866, 80-84.
62. MOHLMANN, G. R. (1990), "Developments in High-Temperature, Stable Nonlinear-Optical Polymers Organic Materials for Nonlinear Optics". Royal Society of Chemistry, Oxford, Inglaterra: 275-287.
63. MOHLMANN, G. R., HORSTHINS, W. H. G., HAMS, B. H. (1991), "Organic Polymers as Optically Nonlinear Media". *Infrared and Optoelectronic Materials and Devices, Proc. SPIE*, 1512:252-254.
64. MOHLMANN, G. R., VAN DER VORST, C. P. S. M. (1989), "Side Chain Liquid Crystal Polymers". Chapman and Hall, New York, EUA.
65. PLANAS, A. S., CARDOSO, V. L., DUARTE, A. S., MAZZALI, C., PALANGE, E., FRAGNITO, H. L., SANCHES, M. P. R., REGGIANI, A. E., (1993), "Non-Linear Refractive Index of Dye Doped Organic Polymers". *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials II, Proc. SPIE*, 2025, San Diego, EUA.
66. PLANAS, A. S., CARDOSO, V. L., SANCHES, M. P. R., VILLANI, M. F., REGGIANI, A. E., FRAGNITO, H. L. (1992), "Propriedades Ópticas de Filmes Poliméricos Dopados para Aplicações em Dispositivos Eletro-ópticos". V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, São Paulo, Brasil.
67. PRASAD, P. N., WILLIAMS, D. J. (1991), "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers". John Wiley & Sons, New York, EUA.
68. ROBELLO, D. R. (1990), "Linear Polymers for Nonlinear Optics. I. Polyacrylates Bearing Aminonitro-Stilbene and Azobenzene Dyes". *J. of Polymers Science: Part A: Polymers Chemistry*, 28(1):1-13.
69. RONARC'H, D., AUDREW, P. (1985), "Amorphous Phase Separation in Polypropylene Block Copolymers as Revealed by Thermostimulated Depolarization Measurements. II Thermal Sampling Analysis". *J. Appl. Phys.*, 58(1):475-483.
70. RONARC'H, D., AUDREW, P., HARIDON, S., HERRON, J. (1983), "Compensation Temperature in Low Density Polyethylene β e γ Relaxations as Determined by Thermally Stimulated Depolarization Measurements". *J. Appl. Phys.*, 54(8):4437-4445.
71. RONARC'H, D., HARIDON, S. (1981), "Depolarization Current Study of Low-Density Polyethylene Containing an Antioxidant". *J. Appl. Phys.*, 52(10):5916-5920.
72. SASABE, H., MOYNIHAN, C. T. (1978), "Structural Relaxation in Poly(vinyl Acetate)". *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 16(3):1447-1457.
73. SESSLER, G. M., DAVIES, G. T., GRON, B., MASCARENHAS, S., BROADHURST, M. G., VAN TURNHANT, J., WERT, J. E. (1980), "Eletrets". Ed. G. M. Sessler, Berlin, Alemanha.
74. SHEN, Y. R. (1984), "The Principles of Nonlinear Optics". John Wiley & Sons, EUA.

75. TERAOKA, I., JUNGBAUER, D., RECK, B., YOON, D. Y., TWIEG, R., WILLSON, L. G. (1991), "Stability of Nonlinear Optical Characteristics and Dielectric Relaxation of Poled Amorphous Polymers With Main-Chain Chromophores". *J. Appl. Phys.*, 69(4):2568-1576.
76. THACKARA, J. I., LIPSCOMB, G. F., LYTEL, R. S. and TICKNOR, A. J. (1978), "Advances in Organic Electrooptic Devices". *Nonlinear Optical Properties of Polymers - Materials Research Society Symposium, Proc. SPIE*, 109:19-26.
77. VICTOR, J. G., TORKELSON, J. M. (1987), "On Measuring the Distribution of Local Free Volume in Glass Polymers by Photochromic and Fluorescence Techniques". *Macromolecules*, 20(9):2241-2250.
78. VOIGT-MARTIN, I. G., DURST, H., RECK, B., RINGSDORF, H. (1988), "Structure Analysis of a Combined Main-Chain/Side-Group Liquid Crystalline Polymer by Electron Microscopy". *Macromolecules*, 23(6):1620-1626.
79. WILLIAMS, G., WALTERS, D. C. (1970), "Time Stability in Polymers". *Trans Faraday Soc.*, 66(1):80-87.
80. WU, J. W., VALLEY, J. F., STILLER, M., ERMER, E. S., BINKLEY, E. S., KENNEY, J. T., LIPSCOMB, G. F., LYTEL, R. (1991), "Poled Polyimides as thermally Stable Electro-Optic Polymers". *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV, Proc. SPIE*, 1560:196-205.
81. ZIELINSKI, M., KRYSZEWSKI, M. (1977), "Theoretical Analysis of the Thermal Sampling Technique for TSD Measurements on Polymers". *Journal of Electrostatics*, 3(1):69-81.
82. ZIELINSKI, M., SWIDERSKI, T., KRYSZEWSKI, M. (1978), "Thermal Sampling in Polymers With Distributed Relaxations: PMMA". *Polymer*, 19(8):883-888.
83. ZYSS, J. (1982), "New Organic Molecular Materials for Nonlinear Optics". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 47(2).
84. ZYSS, J., NICOUD, J. F., COQUILLARY, M. J. (1984), "Chirality and Hydrogen Bonding in Molecular Crystals for Phase-Matched Second-Harmonic Generation: N-(4-nitrophenyl)-(L)-Proplinol (NPP)". *J. Chem. Phys.*, 81(9):4160-4167.
85. ZYSS, J., OUDAR, J. L. (1982), "Relations Between Microscopic and Macroscopic Lowest-Order Optical Nonlinearities of Molecular Crystals With One or Two-Dimensional Units". *Physical Review A*, 26(4):1286-1293.

ABSTRACT

Important groups of investigators around the world are trying to obtain polymer films doped with organic molecules. These yield non-linear optical properties (NLO) and can be an alternative to inorganic materials which have been used in the manufacturing of electro-optic devices (e. g. switches and modulators). The interest on polymer films doped with organic molecules has arisen from the promise of extraordinary optical, structural and mechanical properties polymeric materials seem to offer, and success of molecular design in creating new kinds of materials. From an optical standpoint, polymeric materials offer large non resonant electronic nonlinearities, low dielectric constants, high optical damage thresholds, broad-transparency ranges and high-optical quality surfaces. Polymeric materials can be easily spin thin films adequate to planar technology, and with the desired mechanical properties.

The objective of this study was fourfold. First, to develop the electrodes and design the equipment necessary for the polarization process of films; Second, to manufacture and characterize films by any of its natural physical properties (refractive index, birefringence, thermal stimulated depolarization (TSD) current and thermal sampling technique (TS)); Third, to study the molecular relaxation through the measurement of birefringence and by using TSD and TS techniques (These can be used to relate molecular relaxation with molecular orientation). And finally, to increase time stability of the films with NLO by means of a physical aging process. At present, the low time stability of polymeric films has limited its commercial use worldwide, although significant and continuous progress has been made.