

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

**ESTUDOS DE RELAXAÇÃO EM FILMES POLIMÉRICOS DE
PC,PS E PMMA COM PROPRIEDADES ÓPTICAS
NÃO LINEARES**

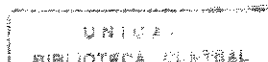
Autora: Maria Alice Martins

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

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

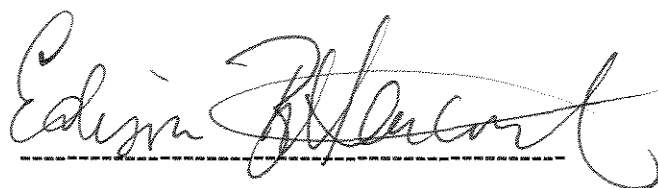
Campinas / S.P.

Janeiro / 1996



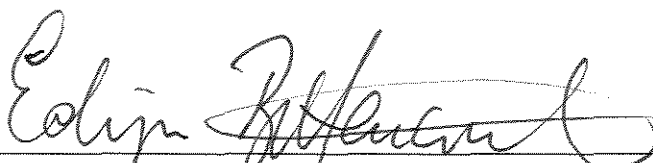
661036

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela Eng^a Maria Alice Martins, e aprovada pela Comissão Julgadora em 25 de janeiro de 1996.

A handwritten signature in black ink, reading "Edison Bittencourt", written over a horizontal dashed line.

Prof. Dr. Edison Bittencourt

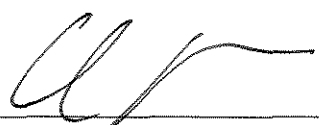
Tese defendida e aprovada, em 25 de janeiro de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt



Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Dedico

Aos meus pais, Nídia e Sebastião

À minha irmã Didica

Ao Rodrigo

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pela orientação neste trabalho.

À Vicelma pela valiosa colaboração e atenção dispensada, sem a qual não seria possível a realização deste trabalho e pelo fornecimento dos dados experimentais.

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos funcionários do DTP e da FEQ pela colaboração no decorrer deste trabalho.

Ao Grêmio (Adriana, Mariza, Inês, Lurdinha, Ana, Nancy, Rodinei, Peter, Cabral, Luiz Mário, Roger, Zé Vicente e Rodrigo) e seus agregados (Elvira, Mariana, Eduardo, Ronaldo, Ana Cristina, Tatiana, Denise, Dundum e Paulo) pelos momentos felizes que passamos juntos.

Aos amigos do DTP - Carla, Amélia, Rosana, Diego, Ana Paula, Andreia, Rodrigo, Roberto, Kitaoka, Betina, Armando, Gisélia, Juliane, Ana Paula.

À Vera, Karin, Sandro, Ruth e Frede pela amizade e ajuda na execução deste trabalho.

Ao Adriano pela amizade e pela força nos momentos complicados.

Ao Eduardo pela amizade e ajuda no tratamento dos dados.

À Elza, Clarinha, Sandrinha, Edgar e Ágassi pelo maravilhoso convívio, amizade e pelas longas conversas em volta da mesa de café.

À Kátia pela amizade, incentivo e bons conselhos nas horas difíceis e pelas farras que fazemos juntas.

À Fernanda, Ângela, Eloisa, Sílvia e Dirceu pelo cuidado, carinho, amizade e profissionalismo com que têm cuidado de mim.

Ao Sr. Antônio e a D. Jô pelo trabalho maravilhoso que desenvolvem ajudando as pessoas.

À Chirinha, Eduardo, Márcia, Lú, Eliana, Robson, Geruza, Gerson, Ivonete e Vinícius por me darem sempre a certeza que “amigo é coisa para se guardar do lado esquerdo do peito, dentro do coração”.

À dona Célia e Sr. Armindo por me darem um novo lar.

À dindinha Lourdes pelo carinho e amor. À Dalva e Dirce pela amizade e doce companhia.

Ao meu cunhado Emir pela amizade e incentivo em todos dos momentos.

À minha irmã Didica pelo amor, dedicação e apoio incondicional em todos os momentos.

Ao Guilherme por ser este “docinho de côco” que eu adoro e pelo mundo novo que eu estou tendo a oportunidade de conhecer.

À todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Maria Alice Martins

TRABALHOS PUBLICADOS

* Martins, M. A.; Cardoso, V. L.; Bittencourt, E. - “Dielectric Relaxation in Polycarbonate, Poly(methylmethacrylate) and Polystyrene Films Doped With Nonlinear Optical Organic Molecules” - Anais do 2th Ibero-American Polymer Symposium / 4th Latin-American Polymer Symposium / 6th International Macromolecular Colloquium - Gramado / R.S. - Setembro/1994.

* Martins, M.A.; Bittencourt, E. - “Dipolar Orientational Relaxation in Guest-Host Amorphous Polymers” - Anais do 5th European Polymer Federation Symposium on Polymeric Materials - Basel / Switzerland - Outubro/1994.

* Martins, M.A.; Cardoso, V. L.; Bittencourt, E. - “Estudos de Relaxação Dielétrica em Filmes de PC, PS e PMMA com Propriedades Ópticas Não Lineares” - Submetido em Novembro/1995 à revista “Polímeros: Ciência e Tecnologia”.

RESUMO

Os materiais com propriedades ópticas não lineares (PONL) de segunda ordem são de grande interesse para aplicações como moduladores eletroópticos e conversores de frequência. Os materiais poliméricos com PONL estão sendo investigados nos últimos anos devido a sua baixa constante dielétrica, alta não linearidade óptica e fácil processabilidade. A não linearidade é induzida nos materiais poliméricos através da dopagem com moléculas orgânicas chamadas cromóforos e posterior orientação molecular destas através da polarização do sistema. Uma importante propriedade para a utilização final destes materiais é a estabilidade temporal da orientação polar dos cromóforos.

Neste trabalho o processo de relaxação foi examinado em filmes de polycarbonato (PC), poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) PMMA fisicamente dopados com os cromóforos DR1, DO25, MNA, DR13 e DANS. Este estudo foi feito através do decaimento do sinal de birrefringência.

O processo de envelhecimento físico proporciona um aumento na estabilidade temporal devido a um decréscimo no volume livre local, e conseqüentemente uma menor mobilidade na orientação dos cromóforos na matriz polimérica. A matriz de PMMA apresentou menor estabilidade temporal provavelmente devido a maior mobilidade desta matriz em relação as matrizes de PC e PS. O tamanho da molécula de dopante é um fator que influencia na estabilidade temporal dos sistemas poliméricos. Foi discutida a modelagem dos dados experimentais segundo a equação Kolhrausch-Williams-Watts (KWW) e segundo a equação biexponencial. O melhor ajuste foi obtido através da equação biexponencial.

ABSTRACT

Second-order nonlinear optical (NLO) materials are of great interest for applications such as electrooptic modulation and frequency conversion. Polymeric second-order NLO materials have been extensively studied in recent years due to their low dielectric constant, large nonlinearity, and ease of processability. NLO properties were created in polymeric materials by doping them with organic chromophores followed by poling the system. Regarding their application, an important property of these materials is the temporal stability of the orientational order of the chromophores.

The relaxation process has been studied with poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS) and polycarbonate (PC) films physically doped with the organic chromophores DR1, DO25, MNA, DR13 and DANS. This study was carried out by investigating the decayment of the birefringence signal (Δn).

A decrease on the local free volume and, consequently, a smaller oriented dopant mobility in the polymeric matrix have been attributed to the physical aging process of the doped polymeric systems. PMMA polymer bears a smaller time stability than PC and PS probably due to the greater local mobility in this polymeric matrix. The dopant size is likely to influence the time stability of the polymeric systems. The validity of phenomenological Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) stretched exponential expression and the biexponential functions is discussed. More satisfactory fits are obtained with the biexponential expression.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos	5
 CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 - Óptica Não Linear	6
2.1.1 - Materiais Ópticos Não Lineares	11
2.1.2 - Aplicações dos Efeitos Ópticos Não Lineares.....	17
2.2 - Birrefringência	20
2.3 - Relaxação Dielétrica	25
2.4 - Descrição da Obtenção dos Dados	32
 CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 - Influência do Volume da Molécula de Cromóforo	41
3.2 - Influência da Matriz Polimérica	47
3.3 - Influência do Envelhecimento Físico	52
3.4 - Modelagem dos Dados Experimentais Segundo a Equação Biexponencial e Segundo a Equação KWW.....	57
 CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO	66

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO	66
CAPÍTULO 5 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	68
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE I - DADOS EXPERIMENTAIS	81
APÊNDICE II - DADOS DA MODELAGEM SEGUNDO A EQUAÇÃO BIEXPONENCIAL	91
APÊNDICE III - DADOS DA MODELAGEM SEGUNDO A EQUAÇÃO KWW	101

NOMENCLATURA

α = Polarizabilidade

α_e = Polarizabilidade eletrônica do átomo

α_m = Polarizabilidade eletrônica de uma unidade monomérica

β = Hiperpolarizabilidade

β' = Constante

γ = Segunda hiperpolarizabilidade

$\chi^{(1)}$ = Susceptibilidade dielétrica linear

$\chi^{(2)}$ = Susceptibilidade dielétrica quadrática

$\chi^{(3)}$ = Susceptibilidade dielétrica cúbica

Δn = Birrefringência

$\Delta n(t)/\Delta n_{(t=0)}$ = Birrefringência normalizada

Δn = Variação do índice de refração

ε = Constante dielétrica

$\varepsilon^*(T\omega)$ = Permitividade complexa

$\phi(t)$ = Função de decaimento da polarização normalizada

$\Phi(t)$ = Função dielétrica normalizada

ω = Frequência

ω^* = Velocidade

τ = Tempo característico de relaxação

τ_1 = Tempo característico de relaxação para processo rápido

τ_2 = Tempo característico de relaxação para processo lento

θ_1 = Fração do polímero correspondente à relaxação rápida

θ_2 = Fração do polímero correspondente à relaxação lenta

c = velocidade da luz no vácuo

$\langle \cos^3 \theta \rangle$ = Parâmetro de ordem

d = Densidade do polímero

D = Deslocamento elétrico
DANS = 4-dimetilamina-4'-nitroestibeno
DR1 = Disperse red 1
DR13 = Disperse red 13
DO25 = Disperse orange 25
E = Campo elétrico
E' = Campo elétrico local
E'' = Campo elétrico de modulação
f = Fator de correção
GSH = Geração de segundo harmônico
KWW = Kolhersch-Williams-Watts
m = peso molecular da unidade polimérica
MNA = Metil-5-norbormeno-2,3-dicarboxilício anidrido
 n = Índice de refração
N = Número de moléculas com atividade óptica não linear
 N_A = Número de avogrado
ONL = Óptica não linear
P = Polarização
PC = Policarbonato
 p_{ind} = Polarização elétrica induzida a nível molecular
PM = Peso molecular
PMMA = Poli(metacrilato) de metila
PONL = Propriedades ópticas não lineares
PS = Poliestireno
 r = coeficiente eletroóptico
rpm = rotações por minuto
S = Espaçador
SCD = Spin coating deposition, deposição por rotação
t = tempo
V = Velocidade da luz em um material
Y = Função de decaimento.

CAPÍTULO 1 -

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

A revolução da microeletrônica, que teve seu início com a invenção do transistor em 1948 e progrediu rapidamente com a invenção do laser na década de 60 e da fibra óptica na década de 70, vem exercendo uma profunda influência na sociedade moderna, particularmente no processamento e no transporte de informações [1,2]. Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento da comunicação óptica, surgiu nos países desenvolvidos um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais com propriedades ópticas não lineares (PONL) para aplicações em dispositivos como moduladores eletroópticos, conversores de frequência, chaveamento óptico e guias de onda [1-4]. No Brasil, o primeiro estudo para o desenvolvimento de materiais poliméricos com PONL foi realizado pela Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP em conjunto com CPqD Telebrás, por Cardoso e Bittencourt [5,6], com o objetivo de gerar a estrutura necessária para a pesquisa de materiais poliméricos com PONL.

A partir de 1961, muitos cristais inorgânicos com propriedades ópticas não lineares foram descobertos, alguns como LiNbO_3 , KDP, BBO, LiIO_3 , KTP, BNN e mais recentemente $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ estão sendo pesquisados e utilizados. Os materiais semicondutores como GaAs, AlGaAs, ZnSe, AgAsS_3 também estão sendo estudados [7, 8].

Durante as duas últimas décadas, o niobato de lítio vem sendo intensamente estudado para aplicação em circuito óptico integrado. Entretanto, os cristais inorgânicos têm apresentado grandes inconvenientes na sua utilização, como por exemplo: a dificuldade para integrar equipamentos ópticos a base de LiNbO_3 com equipamentos eletrônicos a base de semicondutores, devido à incompatibilidade entre os materiais; a grande defasagem na velocidade entre o campo elétrico e o óptico; o alto custo para obtenção dos cristais inorgânicos e a necessidade de alto grau de pureza dos mesmos [9,10].

O interesse nos materiais orgânicos poliméricos foi estimulado pela possibilidade do controle, a nível molecular, das propriedades físicas e químicas dos compostos a serem sintetizados, além do fato destes materiais possuírem várias características que suprem muitas das necessidades críticas dos materiais utilizados na tecnologia óptica e eletroóptica. Algumas destas características incluem [9, 11] :

- *Compatibilidade com estruturas semi-condutoras integradas possibilitando a integração de circuitos ópticos e eletrônicos;

- * Tempo de resposta em pico segundos;

- * Aumento da atividade eletroóptica mantendo uma baixa constante dielétrica, o que proporciona uma pequena defasagem na velocidade entre o campo elétrico e o óptico;

- * Utilização de altos valores de coeficiente eletroóptico com baixa atenuação óptica;

- * Alta transparência;

- * Baixo custo e fácil fabricação;

- * Controle a nível molecular das propriedades físicas e químicas.

A não linearidade óptica macroscópica de segunda ordem pode ser induzida em materiais poliméricos que contenham grupos dipolares chamados cromóforos [12]. Estas moléculas orgânicas possuem grupos doadores e receptores de elétrons separados por um sistema deslocalizado de ligações π [13]. Elas apresentam uma estrutura como a mostrada na figura 1 onde os grupos doadores e receptores de elétrons estão separados por uma ponte eletrônica formada por grupos com elétrons- π conjugados [14].

Muitos doadores são baseados no grupo amino $-NH_2$, o qual pode doar o par de elétrons livres do nitrogênio, para formar uma ligação dupla e um átomo de nitrogênio carregado positivamente. Correspondentemente, muitos receptores são baseados no

grupo nitro $-\text{NO}_2$, que pode aceitar elétrons para formar uma ligação simples, deixando o segundo átomo de oxigênio carregado negativamente, figura 2.

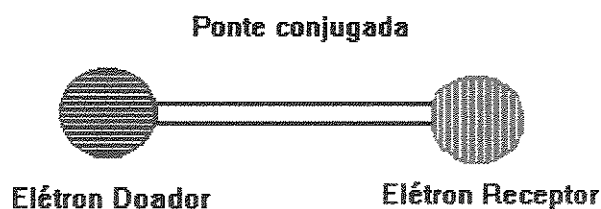


Figura 1 - Modelo estrutural para a molécula de cromóforo



Figura 2 - Grupo amina $-\text{NH}_2$ e grupo nitro $-\text{NO}_2$

Estas moléculas orgânicas são incorporadas em soluções poliméricas para fabricar filmes utilizados em processos ópticos não lineares de segunda ordem. Processos, como a geração de segundo harmônico (GSH), conversão da luz de frequência ω para a frequência 2ω , requerem uma estrutura acentrosimétrica. Em sistemas poliméricos o alinhamento não centro simétrico dos cromóforos é usualmente obtido através da técnica de polarização elétrica. Os cromóforos são convenientemente orientados na matriz polimérica de forma que a hiperpolarizabilidade molecular, (β) , de ordem par não se cancele. Pelo fato destes cromóforos possuírem um grande dipolo

elétrico permanente, eles se alinham sob a ação de um campo elétrico à uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea. O sistema, sob ação do campo elétrico, é então resfriado com o campo aplicado e, quando o campo é removido, tem-se um sistema não centro simétrico onde os cromóforos estão alinhados em uma matriz polimérica vítrea [13, 15].

Várias técnicas estão sendo investigadas para a incorporação dos cromóforos na matriz polimérica. Estas moléculas podem ser incorporadas no polímero por dopagem física, ou seja, o cromóforo é dissolvido na matriz polimérica, constituindo um sistema denominado hóspede-hospedeiro [16-19]. Outra técnica é a incorporação através de ligação química à cadeia lateral (sistema enxertado) ou à cadeia principal [20-25]. Recentemente, foi proposto um sistema de rede tridimensional constituído de moléculas opticamente não lineares introduzidas na matriz polimérica (sistema reticulado) [27, 28]; esta rede também pode ser obtida através de reações de fotorreticulação [29-31]. A primeira e a mais simples forma para se obter polímeros com PONL é através do sistema hóspede-hospedeiro. A grande vantagem desta técnica é a simplicidade do processo e a disponibilidade praticamente imediata do material para experimentação. As desvantagens são: a baixa solubilidade dos cromóforos na matriz hospedeira e a relaxação da orientação destes pela difusão nos espaços vazios da rede polimérica [26].

A orientação molecular resultante do processo de polarização não possui alta estabilidade temporal uma vez que o sistema não está em equilíbrio termodinâmico. A relaxação no alinhamento dos cromóforos é geralmente estudada através do monitoramento do decaimento do sinal de birrefringência, do coeficiente eletroóptico ou da geração de segundo harmônico em função do tempo a diferentes temperaturas [6,15].

A pesquisa para a obtenção e desenvolvimento de materiais poliméricos com PONL tem sido dividida em estudar e sintetizar vários sistemas, caracterizando-os em relação a suas propriedades físicas e químicas, em desenvolver moléculas de cromóforos com alta estabilidade térmica e alta hiperpolarizabilidade não linear (β),

em desenvolver técnicas de caracterização da susceptibilidade óptica não linear de segunda e terceira ordem e em entender o processo de relaxação nestes materiais.

Para a aplicação prática destes materiais é primordial obter-se uma estabilidade temporal que propicie a incorporação dos mesmos em equipamentos ou sistemas eletrônicos e fotônicos. Assim, a chave para o desenvolvimento de materiais mais estáveis é estudar o processo de relaxação molecular[15 - 32].

1.1 - OBJETIVOS:

- Estudar o processo de relaxação através da análise dos dados das medidas ópticas de birrefringência.

- Estudar a estabilidade temporal de filmes poliméricos com propriedades ópticas não lineares analisando os influência do processo de envelhecimento físico, da molécula de cromóforo e da matriz polimérica.

- Analisar a modelagem dos dados experimentais, obtidos no trabalho de tese de doutorado de Cardoso, V. L. [43], segundo a equação Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) e segundo a equação Biexponencial.

CAPÍTULO 2 -

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ÓPTICA NÃO LINEAR

Os primeiros estudos sobre óptica não linear surgiram em 1875 com a publicação das observações de J. Kerr sobre as trocas no índice de refração do CS_2 em um campo elétrico quadrático induzido, hoje conhecido como efeito Kerr. Esta descoberta foi seguida em 1883 pelas observações de efeito similar em campo elétrico linear em quartzo, denominado efeito Pockels. A observação destes efeitos foi limitada até a invenção do laser em 1960. No ano seguinte ocorreram as observações de P. Franken e colaboradores da geração de segundo harmônico em quartzo. Durante os anos 60, o campo da óptica não linear desenvolveu-se rapidamente, e pode ser destacado o trabalho de N. Bloembergen e colaboradores [33] que investigaram a resposta óptica não linear em uma grande variedade de sistemas de materiais e de D. Buckingham e colaboradores [33] que estudaram os processos não lineares em átomos e moléculas de interesse químico.

Na década de 70, o entendimento da origem da hiperpolarizabilidade atômica e molecular foi analisada com maiores detalhes. Técnicas experimentais para as medidas das propriedades moleculares não lineares objetivando a obtenção, síntese e crescimento de cristais que poderiam ser utilizados na geração de segundo harmônico e modulação eletroóptica da luz foram desenvolvidas e refinadas. Efeitos não lineares como o espalhamento coerente de Raman Stokes (CSRS) e o espalhamento coerente Raman anti-Stokes (CARS), e mistura de quatro ondas foram usados para estudar as propriedades eletrônicas e vibracionais de moléculas e cristais [33].

Com o advento da fibra óptica nas telecomunicações no final da década de 70, pesquisas visando aplicações práticas em equipamentos ópticos não lineares tornaram-se intensamente investigadas [33].

Pela definição geral, a óptica não linear é descrita como o estudo da interação da luz com a matéria na qual a propagação de uma onda eletromagnética é modificada por algum campo externo, elétrico, magnético térmico ou acústico, sendo que o grau

de modificação depende da intensidade deste campo. Cada um destes campos origina um grande número de efeitos específicos que podem ser classificados como eletroópticos, magnetoópticos, termoóptico e acustoóptico. As características da onda, que podem ser modificadas por um campo são: direção, frequência, polarização, distribuição espacial, potência total e duração temporal [34, 35].

Basicamente, todos os materiais exibem fenômenos ópticos não lineares [36] e isto inclui todas as formas da matéria (gases, líquidos e sólidos). O campo óptico requerido para se observar estes efeitos é que varia de intensidade, dependendo da estrutura eletrônica dos constituintes atômicos e moleculares do meio, do seu comportamento dinâmico, bem como da simetria e arranjo geométrico deste [11, 34, 37]

Quando a onda de luz passa através de um material, o campo associado com esta onda causa uma redistribuição dos elétrons mais fracamente ligados ao núcleo dos átomos. O deslocamento de cargas negativas em relação ao núcleo atômico positivamente carregado resulta em um momento dipolo induzido e o material torna-se polarizado [38]. O momento dipolo induzido por unidade de volume é chamado polarização (**P**) do meio e é linearmente proporcional ao campo elétrico aplicado (**E**) para pequenos valores do campo [39]:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (1)$$

onde: $\chi^{(1)}$ = susceptibilidade dielétrica linear, que é uma característica do material;

E = campo elétrico;

P = polarização.

Os efeitos ópticos não lineares estão relacionados com o deslocamento não linear de cargas como uma função do campo aplicado. Se um material é colocado em

um campo elétrico externo de alta intensidade, como por exemplo um campo de 2×10^7 v/m produzido por um laser de potência moderada (1 MW) com seção transversal de 1 mm^2 , o centro de gravidade das cargas positivas e negativas (elétrons, íons, etc.) será deslocado, e o efeito de polarização elétrica induzida (P_{ind}) não poderá mais ser descrito como na equação (1). Assumindo que a polarização do meio é fraca comparada com as forças existentes entre os elétrons e o núcleo, a polarização é então descrita da seguinte forma [40-42]:

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \quad (2)$$

Os termos $\chi^{(n)}$ são as susceptibilidade dielétrica de ordem n:

- linear ou de primeira ordem para $n=1$;
- não linear, quadrática ou de segunda ordem para $n=2$;
- não linear, cúbica ou de terceira ordem para $n=3$.

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 [43, 44].

A relação entre a susceptibilidade dielétrica linear ($\chi^{(1)}$), a constante dielétrica (ϵ) e o índice de refração (n) é dada por [40]:

$$\chi^{(1)} = \epsilon - 1 = n^2 - 1 \quad (3)$$

Existem algumas diferenças básicas entre as propriedades dos materiais inorgânicos e dos orgânicos. Uma importante diferença é que no caso dos materiais orgânicos, as propriedades ópticas não lineares podem ser definidas e obtidas experimentalmente a nível molecular. Nos materiais orgânicos cada molécula individualmente e quimicamente estável, pode ser polarizada, 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. A nível molecular (microscópico) a polarização elétrica induzida é expressa por [40, 45]:

$$\mathbf{p}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E}' + \beta \mathbf{E}'^2 + \gamma \mathbf{E}'^3 + \dots \quad (4)$$

Onde $\mathbf{p}_{\text{ind}}$ é o momento dipolo induzido, α é a polarizabilidade, β é a hiperpolarizabilidade, γ é a segunda hiperpolarizabilidade, $\mathbf{E}'$ é o campo elétrico local, que resulta da soma dos campos elétricos macroscópicos (equação 2) com os momentos de dipolo induzidos nas entidades vizinhas. $\mathbf{E}'$ e $\mathbf{p}$ são vetores enquanto α , β e γ são tensores.

De maneira semelhante ao caso macroscópico, somente nas moléculas acentrosimétricas os coeficientes não lineares de ordem par são diferentes de zero. Este fato pode ser explicado da seguinte maneira: para moléculas ou sistemas centro simétricos, 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 $-\mathbf{E}$ resultam em valores negativos e os pares em valores positivos. Assim, para satisfazer a condição de centrosimetria é necessário que $\beta = 0$ e $\chi^{(2)} = 0$. Nas moléculas acentrosimétricas, o sinal, bem como a magnitude da polarização induzida mudam com a inversão do sentido do campo elétrico, tendo assim todos os coeficientes

diferentes de zero. As moléculas acentrosimétricas ($\beta \neq 0$) podem apresentar centrosimetria ordenada na amostra macroscópica e portanto o efeito óptico não linear (segunda ordem) não é verificado [43].

A relação entre a polarização microscópica e a macroscópica é dada por: [5, 46, 47]:

$$\chi^{(2)} = N \beta f \langle \cos^{(3)} \theta \rangle \quad (5)$$

Onde: N = número de moléculas com atividade óptica não linear;

f = fator de correção que incorpora a influência do meio molecular (campos locais);

β = hiperpolarizabilidade;

$\langle \cos^{(3)} \theta \rangle$ = parâmetro de ordem que mede o grau de ordenação acentrosimétrico. Para uma orientação completamente aleatória, $\cos^{(3)} \theta = 0$ e para uma perfeita orientação de todas as moléculas opticamente ativas, $\cos^{(3)} \theta = 1$;

θ = ângulo de ordenação polar.

Materiais com propriedades ópticas não lineares podem influenciar as propriedades da luz que se propaga através deles quando os mesmos são submetidos a campos externos. Na aplicação de um campo elétrico, uma variação no índice de refração do material é induzida, levando à uma variação em fase da propagação da radiação. Cada troca de fase leva a um efeito eletroóptico linear (efeito Pockels) ou quadrático (efeito Kerr) e pode ser representado pela seguinte equação [40]:

$$\Delta n = \chi^{(2)} E'' / n = r n^3 E'' / 2 \quad (6)$$

Onde: Δn = índice refração não linear medido por modulação;

E'' = campo elétrico de modulação;

r = coeficiente eletroóptico;

n = índice de refração.

A luz viajando através de um material possui uma velocidade (V) dada por:

$$V = c / n \quad (7)$$

Onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Então, a troca no índice de refração devido a aplicação de um campo elétrico produz uma troca na velocidade da luz através deste material como se segue [48]:

$$\Delta V = - (c / n^2) \Delta n = \frac{1}{2} n c r E'' \quad (8)$$

Onde: r é o coeficiente eletroóptico;

E'' é o campo elétrico de modulação.

2.1.1 - MATERIAIS ÓPTICOS NÃO LINEARES

Os materiais com propriedades ópticas não lineares mais conhecidos e estudados são os cristais inorgânicos. Segundo Meredith [50], o niobato de lítio (LiNbO_3) foi o primeiro material a apresentar um grande coeficiente eletroóptico e a ser devidamente comercializado. A estabilidade química dos óxidos confere ao niobato de lítio uma posição única junto aos cristais inorgânicos. Entretanto, a umidade e outros agentes químicos são extremamente nocivos para os cristais, tornando difícil a sua processabilidade durante a fabricação de componentes.

Nenhuma investigação sistemática de novos materiais, desenvolvido especificamente para interações ópticas não lineares, foi realizada antes de 1970 [51]. O domínio dos materiais orgânicos na óptica não linear surgiu quando Davydov e colaboradores [12] estabeleceram uma ligação entre a atividade não linear e a transferência de carga em conjugados moleculares. O nitroacil cristalino foi, em 1972, o primeiro cristal orgânico a ser intensamente estudado e a sua eficiência foi comparável à do niobato de lítio. Na década de 70 surgiram trabalhos no desenvolvimento de materiais ópticos não lineares dentro da engenharia molecular. Estes estudos foram fundamentados no conhecimento das relações estrutura-propriedade. Assim, o comportamento de vários sistemas moleculares foi testado, sendo estudado propriedades como geometria, polaridade, conjugação e caráter de transferência de carga. Zyss e colaboradores [43] previram propriedades baseando-se na química quântica para aromáticos substituídos.

O trabalho pioneiro utilizando materiais poliméricos eletroópticos não lineares foi desenvolvido na Universidade da Pensilvânia na década de 70 [43]. Em 1983 iniciou-se o primeiro programa de pesquisa com materiais não lineares pela Força Aérea dos Estados Unidos.

Atualmente, a pesquisa de novos materiais encontra-se voltada para os materiais orgânicos [50], 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 processabilidade, alta estabilidade física, química, mecânica, elétrica e térmica, compatibilidade com outros materiais usados na microeletrônica, alto coeficiente eletroóptico, baixa perda óptica sob ação de laser de alta potência e baixo custo.

Nenhum material satisfaz plenamente todas essas necessidades, porém os polímeros poderão apresentar, num futuro próximo, a maioria destes requisitos.

A tabela 1 [10] mostra que os polímeros orgânicos apresentam vantagens potenciais sobre os cristais inorgânicos como o LiNbO_3 e GaAs , além do que apresentam 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 eletroóptica. Diferente dos cristais inorgânicos, onde a resposta eletroóptica é dominada pela contribuição de fótons, o efeito eletroóptico nos polímeros polarizados é, a princípio de origem puramente eletrônica, isto é, surge na estrutura eletrônica das moléculas individuais proporcionando coeficientes eletroópticos extremamente altos com pequena dispersão de frequência óptica (geração de segundo harmônico) e baixa constante dielétrica [43].

A não linearidade óptica macroscópica de segunda ordem pode ser induzida em materiais poliméricos que contenham grupos dipolares chamados cromóforos. Os processos ópticos não lineares de segunda ordem requerem uma estrutura não centro simétrica. Em sistemas poliméricos o alinhamento não centro simétrico dos cromóforos é usualmente obtido através do método de polarização elétrica. Os cromóforos são convenientemente orientados na matriz polimérica de forma que a susceptibilidade, o termo molecular de ordem par, não se cancele. Como estas moléculas orgânicas possuem um grande dipolo elétrico permanente, eles se alinham sob a ação do campo elétrico a uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea. O sistema, sob a ação do campo elétrico, é resfriado e, quando o campo é removido, tem-se um sistema não centro simétrico onde os cromóforos estão alinhados em uma matriz polimérica vítrea. A figura 3 apresenta uma representação esquemática deste método de polarização.

Tabela 1 - Comparação entre o LiNbO_3 e os polímeros na tecnologia óptica integrada

PROPRIEDADES	Ti:LiNbO_3	POLÍMEROS ORGÂNICOS
Coef. Eletroóptico (pm/V)	32	10 - 50*
Constante Dielétrica	28	4
Perda de absorção (dB/cm, $\lambda=1,3 \text{ mm}$)	0,1	0,2 - 0,5
Temperatura de crescimento de cristais ($^{\circ} \text{C}$)	1000	não existe
Temperatura de proces. do guia de onda ($^{\circ} \text{C}$)	1000	150 - 200
Tempo de processamento. do guia de onda	10 horas	10 minutos
Fabricação /processamento	difícil	simples
Tecnologia	> 30 anos	< 10 anos

*Depende do campo de polarização do comprimento de onda

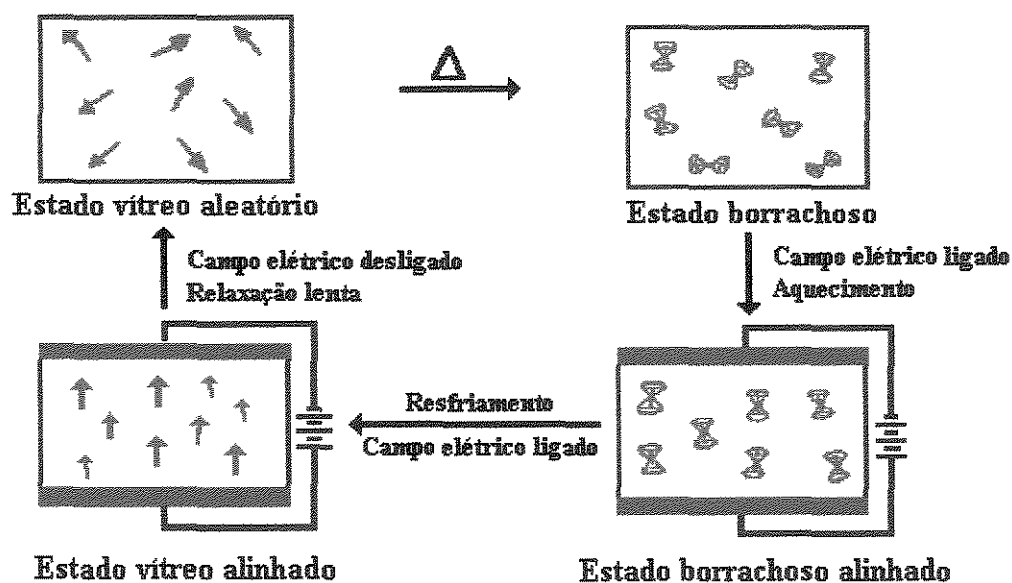
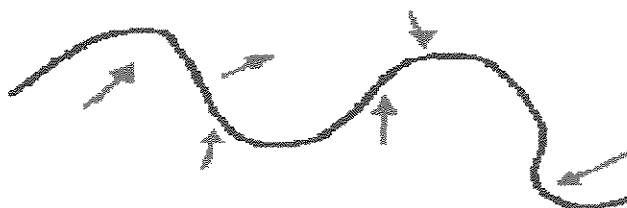


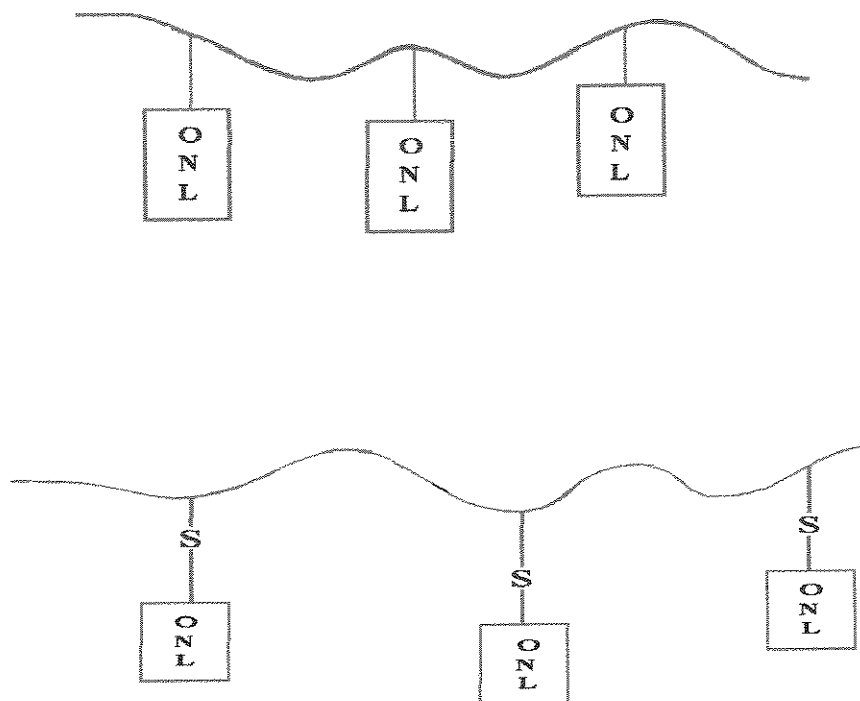
Figura 3 - Representação esquemática do processo de polarização

Existem diversas possibilidades para obtenção de sistemas opticamente não lineares (ONL) utilizando polímeros como matriz:

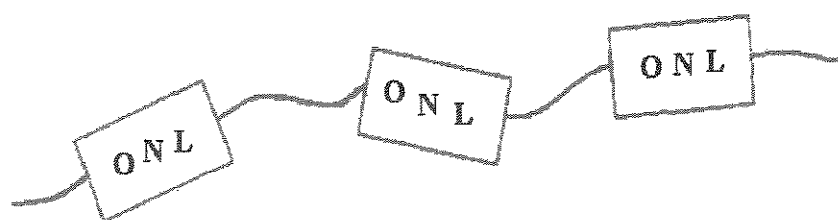
Sistema hóspede-hospedeiro - As moléculas ONL são distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica e podem girar mais livremente à temperatura de transição vítrea (dopagem física da matriz polimérica) [52].



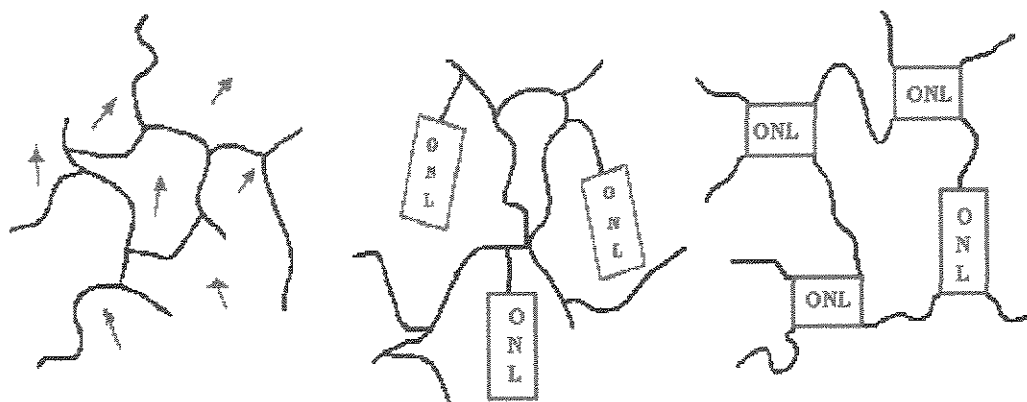
Polímero e co-polímero do tipo cadeia lateral - A molécula ativa é enxertada na cadeia principal do polímero via espaçadores (S) ou não.



Polímero cadeia principal - Neste caso a molécula ativa é inserida na cadeia principal do polímero em configurações do tipo cabeça-cabeça ou cabeça-cauda [53, 54]



Polímero com ligações cruzadas - A molécula ativa reage com a matriz polimérica através da termo ou da fotocura produzindo uma rede tridimensional estável [55, 56].



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).

A forma mais simples de obter-se polímeros opticamente ativos, consiste na mistura de substâncias com moléculas não lineares (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 desvantagens são a baixa solubilidade das substâncias hóspedes no polímero e a relaxação 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 [43].

2.1.2 - APLICAÇÕES DOS EFEITOS ÓPTICOS NÃO LINEARES

As aplicações eletroópticas da radiação emitida por um material com não linearidade óptica (ONL) 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 ONL, pode-se gerar luz com segundo harmônico, 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.

Os materiais com propriedades ópticas não lineares de segunda ordem podem gerar luz com segundo harmônico. A geração de segundo harmônico é usada em sistemas de laser para produzir luz visível de alta potência que é comercialmente bastante aplicada, por exemplo em lasers cirúrgicos. As maiores aplicações dos materiais ONL são em dispositivos eletroópticos, principalmente em chaves ópticas e moduladores de amplitude e de fase.

Inúmeras aplicações são conhecidas e novas continuam surgindo. Atualmente o desenvolvimento de materiais eletroópticos 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 destes materiais e na produção de dispositivos.

A tabela 2 apresenta um resumo dos principais efeitos ópticos lineares e não lineares e algumas das suas possíveis aplicações [39]:

Tabela 2 - Aplicações para os efeitos ópticos lineares e não lineares

Termo de Susceptibilidade	Efeitos	Aplicações
$\chi^{(1)}(\omega = \omega)$	Refração	Fibras Ópticas Guias de Onda Difração Holografia
	Reflexão	Espelhos
	Absorção	Fotocromismo
$\chi^{(2)}(2\omega = \omega + \omega)$	Duplicação da Frequência	Geração de 2º Harmônico
$\chi^{(2)}(\omega = \omega_a \pm \omega_b)$	Combinação de Frequência	Espectroscopia
$\chi^{(2)}(\omega = \omega + 0)$	Efeito Eletroóptico (Pockels)	Moduladores e Chaveamento Eletroóptico
$\chi^{(3)}(\omega = \omega + 0 + 0)$	Efeito Kerr	Estudo de Macromoléculas
$\chi^{(3)}(\omega_a = \omega_a + \omega_b + \omega_b)$	Efeito Kerr Espalhamento Raman	Chaveamento Óptico Rápido
$\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega + \omega)$	Triplificação da Frequência	Geração de 3º Harmônico
$\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$	Combinação de 4 Ondas	Holografia em Tempo Real Biestabilidade Óptica

2.2 - BIRREFRINGÊNCIA

As propriedades ópticas de um material podem ser descritas através de três índices de refração, n_x , n_y , n_z , medidos ao longo dos três eixos mutuamente perpendiculares ao meio. Quando os três índices são iguais, o meio é dito opticamente isotrópico, se existir diferença entre os índices de refração, o meio é dito opticamente anisotrópico. A birrefringência, Δn , é definida como a diferença entre quaisquer dois índices de refração [57].

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 origina 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 a chamada dupla refração. As substâncias que apresentam esta característica são chamadas de birrefringentes [43].

Soluções poliméricas são isotrópicas no estado de equilíbrio. Se ocorrer um gradiente de velocidade, as propriedades ópticas da solução tornam-se anisotrópicas. Este fenômeno é chamado de fluxo de birrefringência (ou efeito Maxwell). Campos externos como elétrico e magnético podem também originar birrefringência, que é chamada birrefringência elétrica (ou efeito Kerr) e birrefringência magnética (efeito Cotton-Mouton) respectivamente [58]. Quando um polímero inicialmente isotrópico é orientado, o índice de refração paralelo a direção de

orientação será diferente do índice de refração perpendicular a esta direção, e o polímero apresentará birrefringência, Δn , isto é [57]:

$$\Delta n = n_{\text{paralelo}} - n_{\text{perpendicular}} \quad (9)$$

onde n_{paralelo} = índice de refração paralelo ao eixo da orientação;

$n_{\text{perpendicular}}$ = índice de refração perpendicular a este eixo.

A extensão da birrefringência depende da perfeição da orientação e da anisotropia óptica das unidades que fazem o polímero.

A anisotropia óptica em moléculas pequenas e em unidades repetitivas de polímeros ocorre da seguinte forma: Quando a luz incide sobre um átomo, o campo elétrico associado com a onda de luz distorce a nuvem eletrônica do átomo e induz um momento dipolar. O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo elétrico e a constante de proporcionalidade, α_e , é a polarizabilidade eletrônica do átomo. Quando átomos se combinam para formar uma molécula, esta pode não ser isotrópica porque as interações de dipolos induzidos e a presença de uma ligação de valência distorcem sua nuvem eletrônica. Moléculas ópticamente anisotrópicas arranjadas de maneira que seus eixos ópticos tenham uma direção preferencial, apresentam birrefringência. Todos os cristais (incluindo cristais poliméricos), exceto os que pertencem a um sistema cúbico completamente simétrico, são birrefringentes. Polímeros amorfos, por outro lado, mesmo que eles consistam de cadeias de unidades monoméricas anisotrópicas, são não birrefringentes a menos que sejam orientados ou tensionados porque assim as direções dos eixos ópticos das unidades repetitivas têm uma direção preferencial e o polímero apresenta birrefringência.

A polarizabilidade eletrônica de um material pode ser relacionada ao seu índice de refração pela equação de Lorentz-Lorentz [57],

$$[(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] (m/d) = (4\pi/3) N_A \alpha_m \quad (10)$$

Onde para polímeros: n é o índice de refração do polímero;

m = peso molecular da unidade polimérica;

N_A = o número de Avogrado;

α_m = polarizabilidade eletrônica de uma unidade monomérica

d = densidade do polímero.

A medida da birrefringência geralmente tem as seguintes aplicações [59-63]:

* Determinar “tensões térmicas” ou “deformações térmicas”, isto é, distorções produzidas em um polímero não orientado, por resfriamento não uniforme através da temperatura de transição vítrea.

* No campo da fotoelasticidade, onde aplicando-se tensões a um objeto plástico, comumente no estado vítreo, observa-se a birrefringência produzida. Se a geometria for simples, o resultado fornece informações concernentes a mecanismos de resposta elástica do polímero. Se a geometria for complexa, o resultado pode fornecer uma distribuição das tensões.

* Para medir a da orientação das cadeias de polímeros ou “deformações congelada”. Esta medida leva a informações concernentes a configurações da cadeia particularmente, e ajuda a descrever movimentos da cadeia que tenham sido produzidos por alguma história anterior de tensão-temperatura [15, 54].

A medida da intensidade da birrefringência é sensível à orientação do dopante presente em um sistema polimérico, que é uma função do microambiente local do polímero, incluindo :

mobilidade segmental, o volume livre local e o campo elétrico aplicado ao sistema polimérico [43].

Para a execução da medida de birrefringência o método polarimétrico empregando um polarizador e um analisador é muito usado. 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 a esta técnica um compensador Soleil. Entretanto este método apresenta baixa sensibilidade para medir retardos inferiores a 10 graus. Além disso, a medida através deste 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 o método de modulação fotoelástica dinâmica. Esta técnica apresenta alta sensibilidade a níveis de baixos retardos (inferiores a 10 graus) e é particularmente utilizada na medida de birrefringência ultra baixa em fibras ópticas [43]. Um exemplo de uma montagem experimental para execução da medida de birrefringência é apresentado na figura 4 [61].

Recentemente, o monitoramento do sinal de birrefringência está sendo usado para investigar o processo de relaxação das moléculas de cromóforos incorporadas em matrizes poliméricas [15, 33, 43].

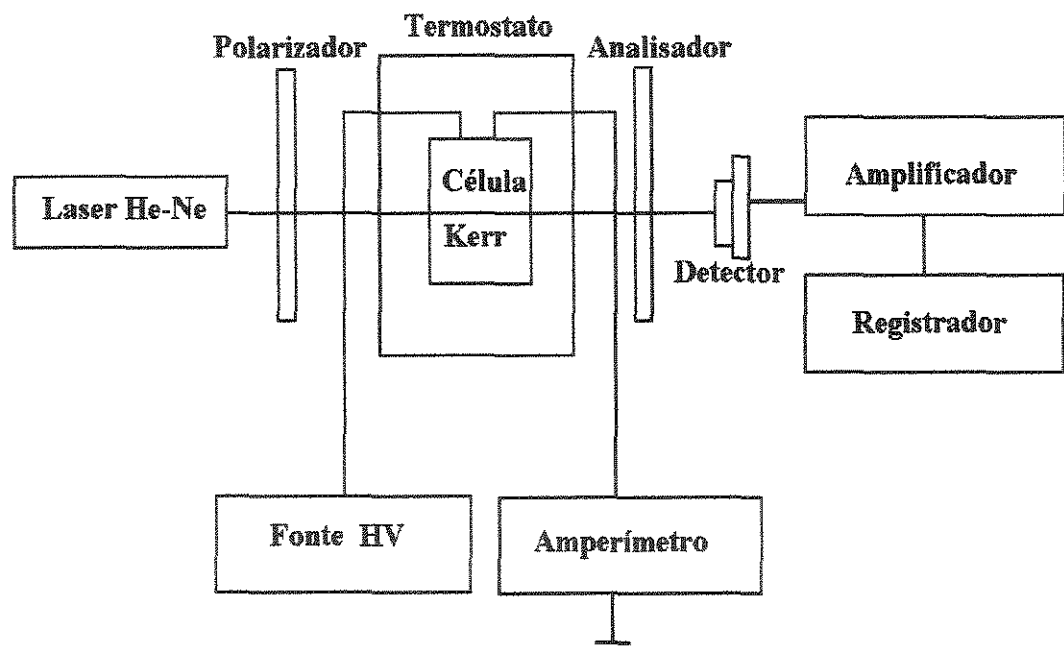


Figura 4 - Exemplo de uma montagem experimental para medição de birrefringência

2.3 - RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

O fenômeno da polarização em materiais dielétricos pode ser classificado em 3 categorias baseadas na natureza da sua origem atômica ou molecular:

- Polarização eletrônica que se origina a partir das trocas nas órbitas eletrônicas em relação ao centro do átomo;
- Polarização atômica que se origina a partir das mudanças de posição entre os átomos de carbono e hidrogênio em resposta a um campo elétrico;
- Polarização de dipolo que se origina a partir da orientação de dipolos permanentes sob a influência de um campo elétrico.

A primeira e a segunda categorias são baseadas no deslocamento de cargas positivas e negativas uma em relação a outra. A terceira categoria, por outro lado, é baseada na movimentação térmica de dipolos moleculares. Muitos estudos relacionados com o comportamento dos polímeros durante o processo de relaxação dielétrica estão relacionados com este tipo de polarização[64].

O termo relaxação é usado para descrever o processo relacionado com a dependência do tempo para retornar ao equilíbrio de um sistema que sofreu uma perturbação devido a uma força aplicada. Esta força pode ser contínua ou periódica e as observações experimentais são de algumas das propriedades do material que variam com o tempo [65,66].

Este processo inclui uma grande variedade de fenômenos como está apresentado na tabela 3. Quando a força aplicada for a de um campo elétrico, a quantidade observada, variando com o tempo, é a polarização e após a remoção do campo o retorno ao equilíbrio é denominado relaxação dielétrica [67].

Tabela 3 - Exemplos de fenômenos de relaxação relacionados com movimentação molecular

Fenômeno	Força aplicada	Propriedade observada	Movimentação envolvida
Relaxação dinâmico-mecânica	Tensão, deformação	Módulo, tensão, deformação	Translação e rotação de moléculas e segmentos de cadeia
Relaxação viscoelástica;	Tensão e taxa de cisalhamento	Viscosidade dinâmica e módulo de cisalhamento	Translação e rotação de moléculas e segmentos de cadeia
Relaxação ultrasônica	Pressão, temperatura	Absorção acústica, velocidade	Mudança de conformação
Depolarização fluorescente	Campo eletromagnético	Fluorescência polarizada	Rotação de transição eletrônica de momento dipolo
Relaxação de spin eletrônico e magnética nuclear	Campo magnético	Polarização de spin magnético eletrônico e nuclear	Rotação do momento de transição do spin das partículas
Relaxação dielétrica	Campo elétrico	Polarização elétrica, capacitância, perda de absorção	Rotação de dipolos, translação de cargas

Segundo Riande e colaboradores [66-A], a aplicação de um campo elétrico constante, E , em um dielétrico resulta em um deslocamento elétrico, D , que decresce com o tempo até atingir um valor constante, se o tempo for suficientemente longo. Depois da remoção do campo elétrico, o deslocamento elétrico retorna com o tempo para zero. Para deslocamentos elétricos suficientemente pequenos temos que:

$$\varepsilon = D / E \quad (11)$$

Onde: ε = constante dielétrica e o sistema é um sistema linear.

A constante dielétrica é uma propriedade dependente do tempo, com valores crescendo a partir de ε_∞ para $t = 0$ a ε_0 para $t \rightarrow \infty$.

O deslocamento elétrico pode ser escrito como:

$$D_{(t)} = [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \Phi_{(t)}] E \quad (12)$$

Onde $\Phi_{(t)}$ é a função dielétrica normalizada cujos valores limites são:

$$\Phi_{(t)} = 1 - \phi_{(t)} = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad (13)$$

$$\Phi_{(t)} = 1 - \phi_{(t)} = 1 \quad \text{para } t = \infty \quad (14)$$

Onde $\phi_{(t)}$ é a função decaimento da polarização normalizada.

Quando o campo elétrico macroscópico é removido do meio, adquire valores entre 1 e 0 para o tempo entre $t = 0$ e $t = \infty$ respectivamente. Se um campo elétrico é aplicado a $t = 0$, mas aumenta por uma quantidade infinitesimal, dE , para um $t = \theta$ ($0 < \theta < t$), o aumento no deslocamento elétrico num tempo t é dado por:

$$dD = \varepsilon_{\infty} dE + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \Phi(t - \theta) dE \quad (15)$$

Em sistemas lineares, o deslocamento total a um tempo, t , causado por um campo elétrico variável $E(\theta)$ é o resultado da superposição de todos os aumentos, dD e:

$$D_{(t)} = \varepsilon_{\infty} E_{(t)} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t [dE(\theta) / d\theta] \Phi(t - \theta) d\theta \quad (16)$$

Fazendo a substituição $t - \theta = u$ e integrando por partes:

$$D_{(t)} = \varepsilon_{\infty} E_{(t)} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} [d\Phi(u) / du] E(t - u) du \quad (17)$$

Para um campo alternado, $E = E_0 \exp(i\omega t)$, a equação 17 torna-se:

$$\varepsilon^*(\omega) = D_{(t)} / E_{(t)} = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \exp(-i\omega u) [-d\phi(u) / du] du \quad (18)$$

Onde: $-d\phi(u) / du = d\Phi(u) / du$;

$\varepsilon^*(T\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ é a permitividade complexa.

Rearranjando os termos da equação 18 obtemos:

$$[\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty}] / (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) = \int_0^{\infty} (-d\phi / dt) \exp(i\omega t) dt = \mathcal{L}(-d\phi / dt) \quad (19)$$

Mostrando que o primeiro termo da equação 19 está relacionado com $-d\phi / dt$ através da transformada de Laplace.

A solução desta integral requer o conhecimento da função de decaimento do processo total de relaxação. A obtenção da função de decaimento para sistemas complexos como os sistemas poliméricos ainda não foi definida [66-A].

A análise dos resultados de relaxação dielétrica usa frequentemente funções empíricas para resposta. Em particular é usada a função, denominada função KWW [68], proposta por Kohlrausch [69] para viscoelasticidade e por Williams e Watts [70] para relaxação dielétrica:

$$\Delta n_{(t)} / \Delta n_{(t=0)} = \exp [-(t / \tau)^{\beta'}] \quad (20)$$

Onde: $\Delta n_{(t)} / \Delta n_{(t=0)}$ é a função do decaimento do processo de polarização.

Esta função é monitorada através de uma propriedade do material, e aqui está representada pela birrefringência normalizada;

τ = tempo característico de relaxação, ou seja, é o tempo requerido para o sistema decair de $1/e$ do valor inicial;

$0 \leq \beta' \leq 1$ = constante que define a não idealidade do decaimento exponencial, ou seja, é uma medida da largura da distribuição do tempo de relaxação a partir de um valor mediano. Pequenos valores de β' correspondem a uma larga distribuição e $\beta' = 1$ corresponde a um decaimento exponencial simples.

No estudo da relaxação dielétrica de polímeros com PONL a função KWW é usualmente empregada para ajustar os dados experimentais [15, 32, 71] devido aos bons resultados obtidos na sua utilização como modelo para relaxação dielétrica em polímeros amorfos, líquidos super resfriados, relaxação volumétrica de polímeros, e também devido ao caráter preliminar dos dados obtidos, pois a pesquisa nesta área é recente e considerada sigilosa [69].

Walsh e colaboradores [72] obtiveram resultados satisfatórios utilizando a equação KWW para ajustar os dados experimentais dos sistemas poliméricos obtidos com as matrizes de PC, PS, PMMA, “Ultem” da G.E. e PIQ-2200 da Hitachi fisicamente dopadas com o cromóforo “Lophines”. Neste ajuste os valores para a constante β' obtidos estavam na faixa de 0,25 a 0,5.

A estabilidade temporal dos sistemas poliméricos com PONL reflete um complexo processo de reorientação através do qual os cromóforos orientados relaxam para um estado de equilíbrio. A forma exata para a função de decaimento é objeto de intensos estudos objetivando o domínio do entendimento do fenômeno de relaxação de materiais poliméricos.

O significado físico da equação KWW não está definido, sendo que ela pode estar relacionada com as propriedades fractais do sistema desordenado, bem como surgir da relaxação molecular não exponencial resultante de uma movimentação cooperativa e ainda simplesmente ser vista como um meio de caracterizar o processo de relação [33].

Um modelo segundo a equação empírica biexponencial é usualmente utilizado para o ajuste dos dados experimentais do processo de relaxação de sistemas poliméricos com PONL [73-81]:

$$Y = \theta_1 \exp(-t / \tau_1) + \theta_2 \exp(-t / \tau_2) \quad (21)$$

Onde: Y = a função de decaimento;

τ_1 e τ_2 = tempo característicos de relaxação para os processos de relaxação poliméricos “rápidos” e “lentos”;

θ_1 e θ_2 = frações de polímeros correspondentes à relaxação “rápida” e “lenta”, sendo sua soma igual à unidade.

Uma grande variedade de técnicas como corrente estimulada de despolarização térmica [43, 82, 83], geração de segundo harmônico [17, 59, 84], espectroscopia de relaxação dielétrica [85, 86], RMN [87] e birrefringência [15, 33, 43] estão sendo testadas e utilizadas para o estudo do processo de relaxação dielétrica.

Em materiais poliméricos com PONL as técnicas mais utilizadas para o estudo do processo de relaxação são a corrente estimulada de despolarização térmica, o coeficiente eletroóptico, a birrefringência e a geração de segundo harmônico.

2.4 - DESCRIÇÃO DA OBTENÇÃO DOS DADOS

Os dados experimentais utilizados neste trabalho foram obtidos a partir da tese de doutorado de Cardoso, V. L. [43] realizada nos laboratórios do CPqD Telebrás e na UNICAMP.

O procedimento desenvolvido apresentou as seguintes etapas:

- Purificação dos dopantes;
- Obtenção da solução polimérica através da técnica de dopagem física;
- Confecção do filme através do método de deposição por rotação (SCD);
- Secagem do filme;
- Confecção dos eletrodos para execução das medidas ópticas de birrefringência;
- Polarização do sistema;
- Caracterização.

Os polímeros poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliestireno (PS) e policarbonato (PC) e os cromóforos 4-{N-etil-N-[2-hidroxietil]}amino-4'-nitro-azobenzeno ou Disperse Red 1 (DR1), 4-dimetilamina-4'-nitroestilbeno (DANS), {3-[N-etil-4-(4-nitrofenilazo)fenil-amino]propionitrila} ou Dipperse Orange 25 (DO25), {2-[4-2-cloro-4-nitrofenilazo-N-etilfenilamino]etanol ou Disperse Red 13 (DR13) e metil-5-norborneno-2,3-dicarboxílico anidrido (MNA) foram selecionados para este estudo. As tabelas 4 e 5 apresentam estas estruturas e os respectivos pesos moleculares.

A solução do polímero fisicamente dopado consistiu de uma mistura da matriz polimérica com o dopante sob agitação. Um dos fatores mais importantes nesta preparação foi a escolha adequada do solvente para dissolução tanto da matriz polimérica quanto do

dopante. Os solventes utilizados foram o clorofórmio para as matrizes de PMMA e PC e o 1,2 dicloroetano para a matriz de PS.

Foi utilizada uma solução de 10 % em peso (concentração mássica de dopante em relação ao polímero). Concentrações superiores a 15% de dopante não demonstraram ser aconselháveis pois ocorreram agregações dos mesmos, alterando sensivelmente as propriedades características da solução polimérica, provocando espalhamento da luz durante as medidas de birrefringência normalizada e diminuindo a orientação dos dopantes. O processo de filtração foi de grande importância para garantir a qualidade óptica da solução utilizada, eliminando qualquer impureza insolúvel e melhorando a dissolução do dopante na mistura. Um filtro com abertura ou poro de 0,45 μm a pressão constante, foi projetado e construído especialmente para filtrar as soluções poliméricas dopadas.

Os dopantes comercializados contêm sais inorgânicos, Na_2SO_4 e NaCl , com concentrações entre 5 e 85%. A presença desses sais tem a função de diminuir a tensão superficial da água e conseqüentemente solubilizá-los neste solvente. Esta mistura é importante comercialmente, pois estes materiais são utilizados na indústria têxtil como corante 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 metodologia utilizada para purificação dos dopantes foi dividida em uma etapa mecânica e outra química. A etapa mecânica consistiu na filtração sob pressão (utilizando gás N_2 filtrado) da solução de dopante em acetato de etila, através de papel de filtro com abertura ou porosidade de 2,0 μm . A etapa química consistiu principalmente da solubilização do dopante em solvente orgânico e da extração dos sais inorgânicos através de lavagens sucessivas desta solução com água deionizada e posterior separação em funil de decantação.

Tabela 4 - Estruturas e pesos moleculares dos cromóforos utilizados

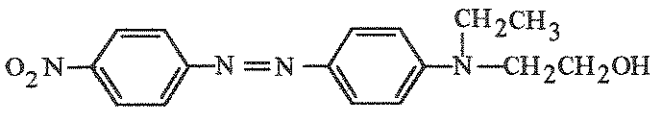
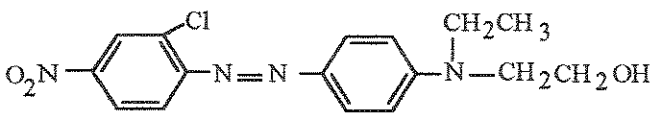
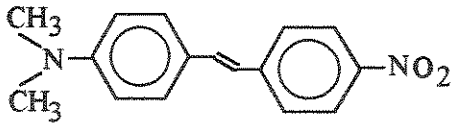
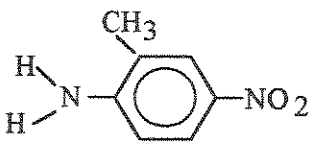
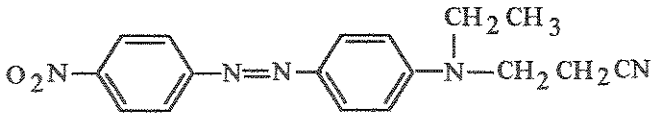
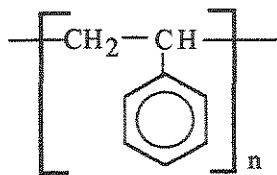
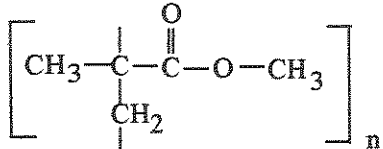
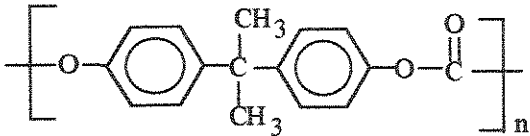
ESTRUTURA	DOPANTE	PM
	DR1	314
	DR13	348,5
	DANS	266
	MNA	152
	DO25	323

Tabela 5 - Estruturas e pesos moleculares dos polímeros utilizados

ESTRUTURA	POLÍMERO	P.M.
	PS	50.000
	PMMA	120.000
	PC	180.000

A técnica utilizada para a confecção dos filmes foi a deposição por rotação, “Spin Coating Deposition” (SCD). Este processo foi o primeiro a ser comercialmente utilizado pela indústria eletrônica para a produção de filmes finos de pequenas áreas (1 a 30 cm²) utilizando vários materiais poliméricos. A tecnologia de deposição de filmes por rotação é frequentemente usada para preparar filmes finos de uma grande variedade de materiais orgânicos, dielétricos e eletroópticos em diferentes tipos de substratos. Exemplos de algumas aplicações da deposição de filmes por SCD incluem o uso em fotoresísteres polimérico para fotolitografia, o uso em filmes dielétricos sol-gel para aplicações elétricas como camadas de isolantes e passivação, em aplicações ópticas incluindo guias de onda planares, estrutura de grade e filtros de multicamadas de interferência óptica [90 - 92].

Foi projetado e construído um equipamento para confecção dos filmes poliméricos por rotação [93]. Nesta técnica a operação era essencialmente do tipo batelada e consistiu na deposição de um determinado volume de solução no centro de um substrato de borosilicato ou de um eletrodo que entra em rotação, atingindo em poucos segundos uma velocidade constante (ω^*) [94], figura 5. Após um tempo determinado, o sistema é desacelerado

rapidamente. Durante a rotação, a força centrífuga impulsiona o fluido para as bordas do substrato. A tensão superficial e as forças viscosas promovem a retenção de uma película [95] e os resíduos são projetados e coletados em uma cuba metálica concêntrica à plataforma. O equipamento desenvolvido consiste 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 segundo. Um suporte de vidro era fixado na plataforma móvel por meio de vácuo produzido por uma bomba manual. As principais características do filme polimérico obtido através da deposição por rotação são a uniformidade na espessura, a planicidade e a ausência de defeitos mecânicos [96].

A secagem dos filmes poliméricos dopados é um fator preponderante para produzir resultados experimentais de boa qualidade e reprodutibilidade. A técnica utilizada consistiu em colocar os filmes confeccionados por “SCD” secando à temperatura ambiente por 48 horas e a seguir à vácuo por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, foi feita a secagem em estufa à vácuo por 12 horas à temperatura de 70 °C, para eliminar todos os vestígios de solvente que ainda pudessem estar contidos na amostra

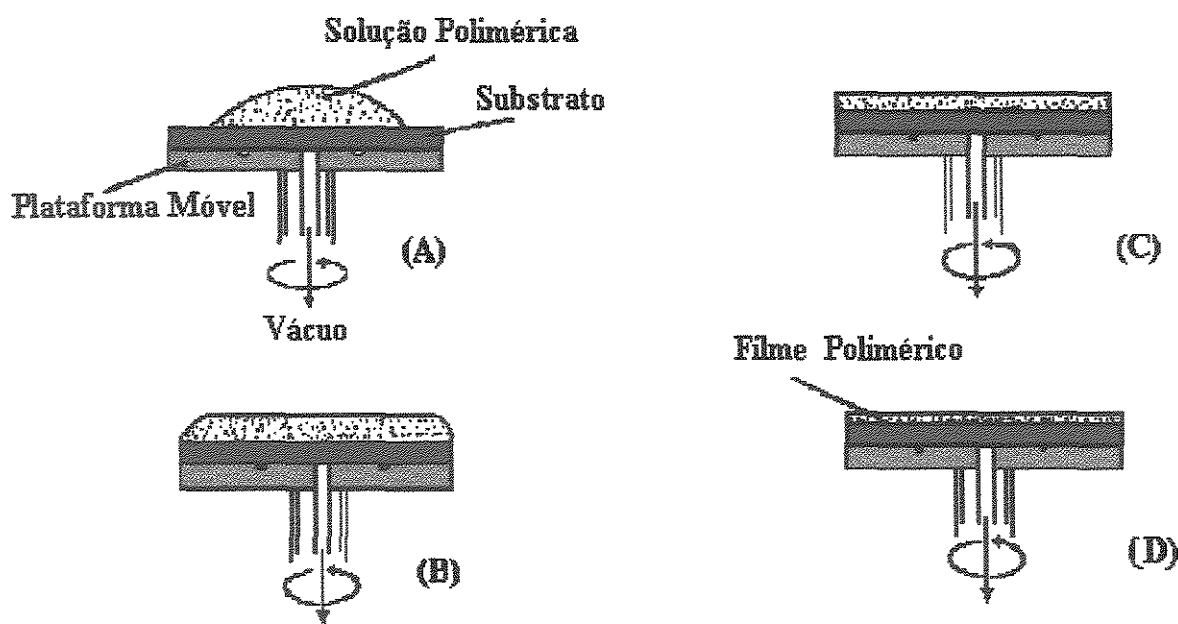


Figura 5 - Etapas da produção dos filmes por “SCD”

Com o objetivo de fazer as medidas ópticas de birrefringência, os filmes foram depositados através do processo de “SCD” em um substrato de vidro borossilicato de alta pureza, fornecido pela Corning, com espessura de 1 mm e dimensões de 25,4 x 25,4 mm. O eletrodo consistia de uma camada de níquel-cromo ou de valfrato de titânio, uma camada de ouro de 400 Å de espessura, ambas depositadas por evaporação, uma camada de ouro de 5 µm, aplicada por eletrodeposição, e finalmente uma camada de nitreto de silício; nas quais foi fotogravada uma linha de 10-20 µm de largura para a produção da abertura “gap”, onde era realizada a medida de birrefringência [97]. Na parte superior da linha foi feita uma abertura arredondada para evitar o efeito de ponta. A figura 6 mostra o eletrodo na forma de guia de onda em vista lateral e superior.

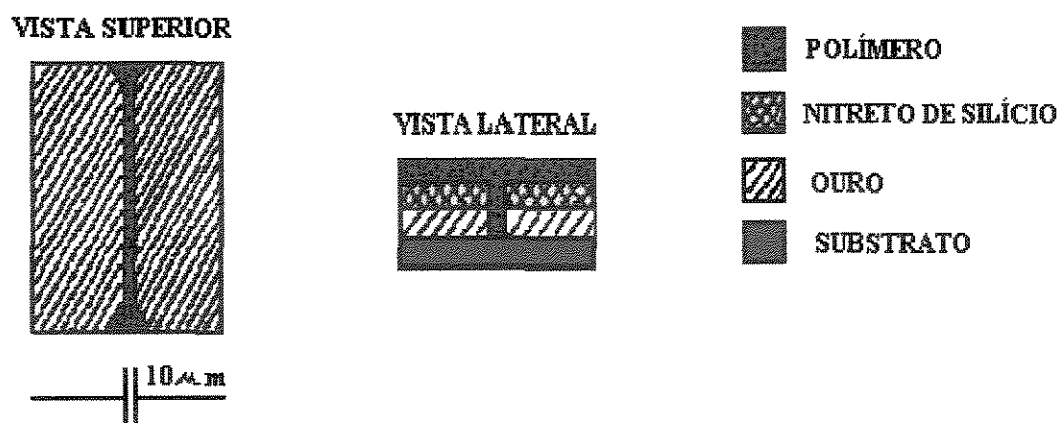


Figura 6 - Vista superior e lateral do eletrodo usado para a medida de birrefringência

O equipamento usado para a polarização das amostras foi projetado e construído para este estudo. Este polarizador constituiu-se de uma plataforma quadrada de aço inox de 100 x 100 mm fixada num disco inferior de aço inox através de 4 pés. No centro da plataforma há uma serpentina de 0,635 cm de diâmetro que propicia o controle da temperatura. Na parte superior da plataforma fixa encontra-se um disco de vidro de 50 mm de diâmetro com duas meia-luas de ouro depositadas por evaporação, engrossadas eletroquimicamente e separadas por uma linha de 10 mm de largura. Este disco de vidro funciona como um grande eletrodo,

sobre o qual são colocadas as amostras para os testes. As amostras são ligadas aos eletrodos (as meia-luas de ouro) através de fios de cobre com aproximadamente 100 μm de diâmetro, a figura 7 mostra uma visão externa da plataforma do polarizador. A polarização foi realizada através do método de eletrodos paralelos sob a ação de um campo elétrico de 1,0 MV/cm.

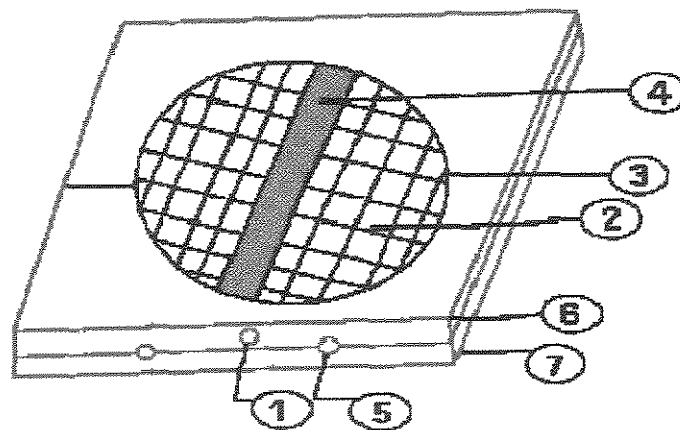


Figura 7 - Vista externa da plataforma do polarizador, onde: 1 - entrada do termopar; 2 - prato de vidro com deposição de ouro, para contato dos eletrodos; 3 - contato do prato com a fonte de voltagem; 4 - linha sem deposição de ouro no prato de vidro; 5 - entrada da serpentina; 6 - parte superior da plataforma do polarizador e 7 - parte inferior da plataforma do polarizador.

Após a polarização o filme era mantido sob tratamento térmico por 1, 5 e 10 horas à temperatura de 25° C sob a ação do campo elétrico.

As medidas de decaimento do sinal de birrefringência (Δn) foram realizadas nas seguintes condições de operação: temperatura de polarização 10°C abaixo da temperatura de transição vítrea de cada polímero, tempo de polarização de 1 hora, concentração do dopante de 10% em peso e temperatura final de 25°C. O método utilizado para a medida de birrefringência foi o de modulação fotoelástica dinâmica e a montagem experimental

consistiu de um polarizador, um modulador fotoelástico e um analisador, conforme mostrado na figura 8.

A medida da temperatura de transição vítrea foi obtida por calorimetria diferencial de varredura com taxa de aquecimento de 10 K/min. Maiores detalhes sobre o procedimento experimental são encontrados na referência [43].

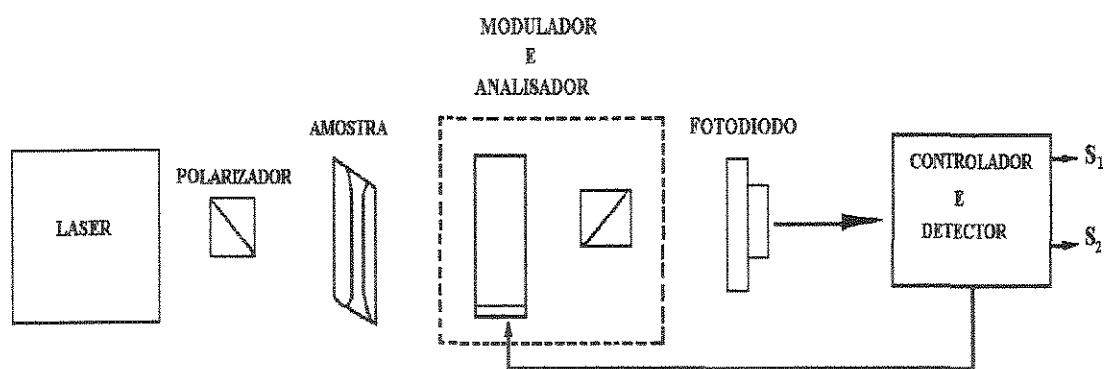


Figura 8 - Esquema da montagem experimental utilizada para medida de birrefringência

CAPÍTULO 3 -

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados que serão discutidos foram obtidos nas seguintes condições experimentais, conforme está descrito no item 2.4:

- * Tipo de dopagem - dopagem física;
- * Tipo de polarização - através de eletrodos paralelos ou na forma de guia;
- * Valor do campo elétrico aplicado - 1 MV/cm;
- * Temperatura de polarização - 10° C abaixo da Tg dos sistemas poliméricos;
- * Tempo de polarização - 1 hora;
- * Concentração do dopante em porcentagem mássica relativa à massa do polímero - 10 %;
- * Temperatura final - 25° C;
- * Técnica utilizada para medida da orientação dos cromóforos - medida de birrefringência. Os dados são apresentados em termos de birrefringência normalizada ($\Delta n_{(t)}/\Delta n_{(t=0)}$) versus o tempo (h);
- * Tempo de tratamento térmico (envelhecimento físico) - 1, 5, 10, 15 horas;
- * Os dados experimentais foram fornecidos com uma variação de $\pm 2\%$ devido ao erro experimental, o que resulta no efeito “degrau” observado nas curvas.

3.1 - INFLUÊNCIA DO VOLUME DA MOLÉCULA DE CROMÓFORO:

O estudo da influência dos cromóforos na estabilidade temporal dos sistemas poliméricos com PONL tem demonstrado que analisando-se os valores de hiperpolarizabilidade (β) destas moléculas, relatados na literatura, vemos que os sistemas poliméricos dopados com moléculas com maior valor de β apresentam maiores valores de birrefringência (Δn), sugerindo que a principal contribuição para o valor de Δn deve-se ao dopante [33, 43, 98].

Para analisar a influência da molécula de cromóforo na estabilidade do sistema polimérico pode-se observar os gráficos de birrefringência normalizada versus tempo (h). O comportamento das matrizes de PC, PS e PMMA utilizando diferentes dopantes, sem envelhecimento físico, pode ser visto pelas figuras 9, 10 e 11. Com 15 horas de envelhecimento físico pelas figuras 12, 13 e 14. Estes gráficos mostram que os sistemas dopados com o cromóforo DR13 apresentam maior estabilidade em todos os casos e que os sistemas dopados com o cromóforo MNA são os que apresentam menor estabilidade em todos os casos, podendo-se ver um decaimento acentuado deste em relação aos demais cromóforos.

O decaimento do sinal de Δn normalizado é superior a 90 % para todas as matrizes dopadas com MNA, sem envelhecimento físico, no tempo de 30 horas. E no caso dos sistemas submetidos a 15 horas de envelhecimento físico, o decaimento é de aproximadamente 35 % para o sistema PS/MNA, de 30 % para o sistema PC/MNA e de cerca de 60 % para o sistema PMMA/MNA.

Para as matrizes dopadas com DR13, sem envelhecimento físico, observa-se que o decaimento de Δn normalizado é de aproximadamente 30 % para a matriz de PMMA e cerca de 10 % para a matriz de PC, e de 20 % para o PS, no tempo de 30 horas. Quando submetido ao envelhecimento físico por 15 horas praticamente não há decaimento para o sistema PC / DR13, enquanto que o sistema PMMA / DR13 apresenta um decaimento inferior a 10 %, e o sistema PS / DR13 de aproximadamente

2,5 %. Para as demais situações (1, 5 e 10 horas de envelhecimento físico) resultados semelhantes são observados como apresentado no apêndice I.

Observa-se também que a sequência de estabilidade dos sistemas em relação aos cromóforos é a mesma em todos os casos, $DR13 > DO25 > DR1 > DANS > MNA$, independente da matriz analisada.

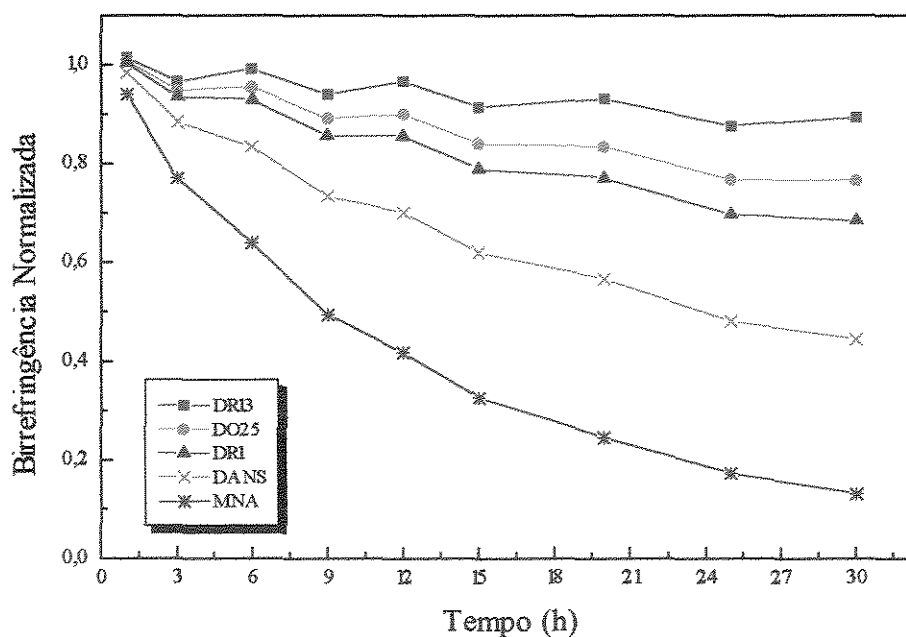


Figura 9 - Gráfico dos valores birrefringência normalizada versus tempo (h) para matriz de PC dopada sem envelhecimento físico

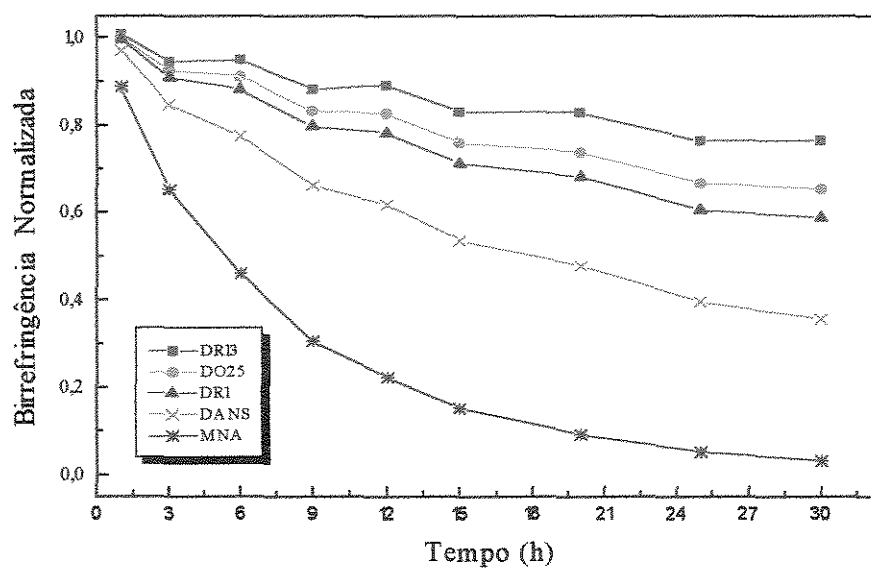


Figura 10 - Gráficos dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para matriz de PS dopada sem envelhecimento físico

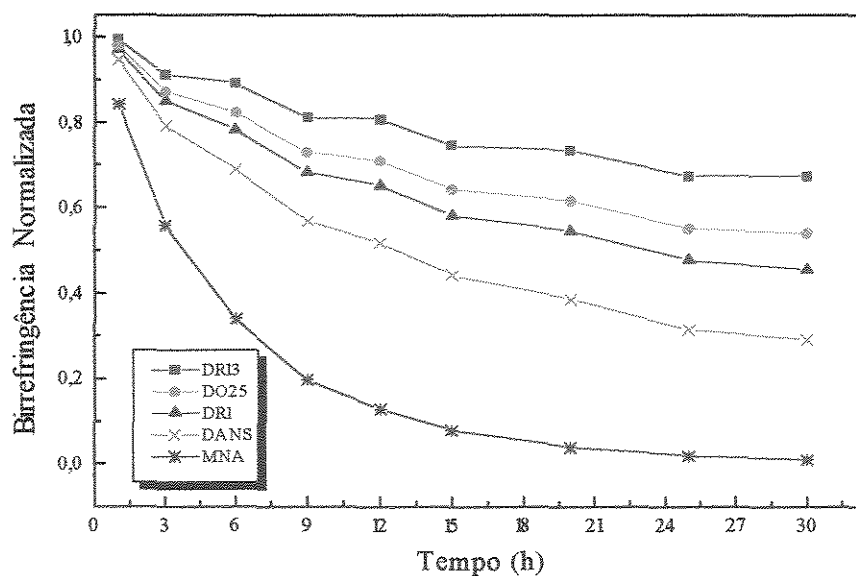


Figura 11 - Gráfico dos valores de birrefringência normaliza versus tempo (h) para a matriz de PMMA dopada sem envelhecimento físico

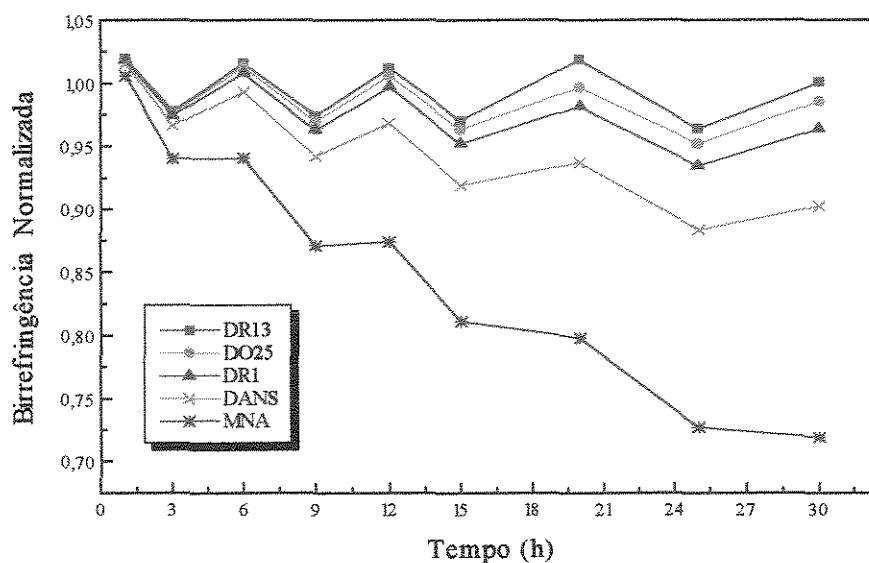


Figura 12 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para matriz de PC dopada submetida a 15 horas de envelhecimento físico

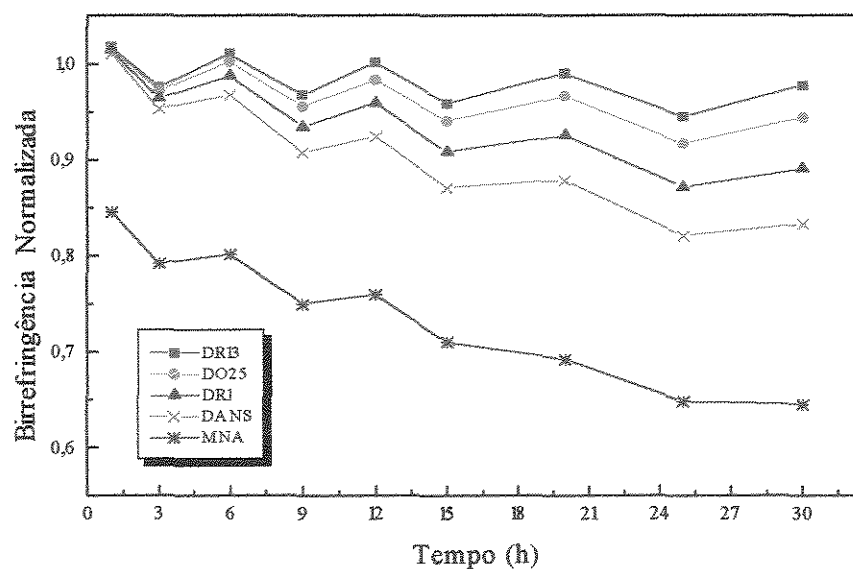


Figura 13 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para matriz de PS dopada submetida a 15 horas de envelhecimento físico

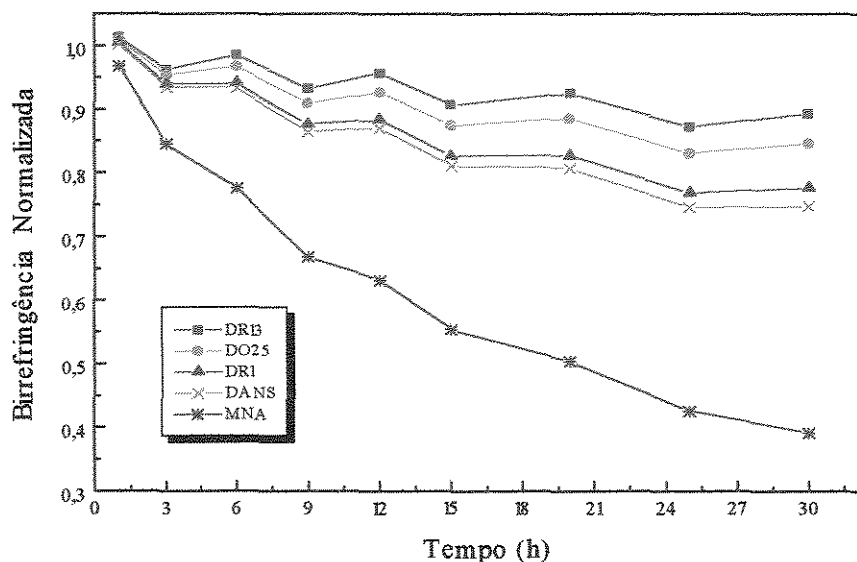


Figura 14 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para matriz de PMMA dopada submetida a 15 horas de envelhecimento físico

Os dados das propriedades destes dopantes, apresentados na tabela 6 [43] demonstram que tamanho da molécula de dopante está relacionado com a estabilidade temporal da orientação destas moléculas na matriz polimérica. Estes dados mostram que a molécula com maior volume é a do cromóforo DR13 e a de menor volume é a do cromóforo MNA, corroborando o já mencionado acima. Observamos então que a estabilidade temporal do sinal de Δn normalizado segue a seguinte sequência: DR13 > DO25 > DR1 > DANS > MNA e cujos valores de volume são diretamente proporcionais, ou seja, quanto maior o volume, maior a estabilidade; observa-se também que a diferença entre os valores do volume da molécula de cromóforo é acentuado para o caso do MNA em relação aos demais cromóforos. Esta sequência é a mesma em todos os casos como pode ser analisado nos demais dados experimentais apresentados no apêndice I.

Tabela 6 - Propriedades dos dopantes utilizados

DOPANTE	PONTO DE FUSÃO ⁽¹⁾ (° C)	PONTO DE FUSÃO ⁽²⁾ (° C)	VOLUME ⁽¹⁾ (Å ³)
DR13	129,65	129,00	276
DR1	159,92	160,00	250
DO25	174,32	174,00	256
DANS	262,23	262,00	206
MNA	137,80	138,00	121

(1) Calculado utilizando a equação de Van Der Waals

(2) Valores fornecido pelo fabricante

Esta observação é consistente com o relatado na literatura, onde muitos autores têm investigado a influência do tamanho da molécula de cromóforo no fenômeno de relaxação do alinhamento dos cromóforos [17, 33, 99-101]. Boyd e colaboradores [99] investigaram a mobilidade rotacional de uma série de cromóforos nas matrizes de PMMA e PC. Os cromóforos investigados foram p-nitroanilina (PNA), 4-amino-4'-nitroestibeno (ANS), Disperse red 1 (DR1) e 1-(4-nitrofenil)-4-(4-dimetilaminofenil)-1,3-butadieno (NDAB) com volumes moleculares de aproximadamente 103, 194, 261 e 256 Å³ respectivamente. Encontrando que o cromóforo de menor volume (PNA) apresentava maior mobilidade rotacional. O cromóforo DR1 mostrou maior restrição à mobilidade rotacional na matriz de PC, o que era esperado devido ao seu volume molecular. Boyd e colaboradores [99] sugerem que as pontes de hidrogênio entre o grupo hidroxila do DR1 e a cadeia principal do PC sejam responsáveis pela maior estabilidade deste nesta matriz em relação à matriz de PMMA.

3.2 - INFLUÊNCIA DA MATRIZ POLIMÉRICA

As figuras de 15 a 20 que apresentam os gráficos de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com MNA, com DR1 e com DR13 sem envelhecimento físico e submetidas a 15 horas de envelhecimento físico respectivamente, mostram uma análise do desempenho das 3 matrizes estudadas. Podemos observar que em todos os casos os sistemas com maior estabilidade temporal são os da matriz de PC e os com menor estabilidade são os da matriz de PMMA. Esta maior flexibilidade da matriz de PMMA provavelmente é devido ao menor empacotamento aleatório da fase amorfa dessa matriz em relação a matriz de PC. A matriz de PS se mantém na posição intermediária em todos os casos, sendo que a forma da curva do seu decaimento segue a das demais. Para os demais sistemas (PC, PS e PMMA dopados com os cromóforos DO25 e DANS) o mesmo resultado é encontrado, apêndice I.

Através da análise destes resultados podemos verificar então que independente do cromóforo utilizado, a matriz que apresenta maior estabilidade é a de polycarbonato seguida pela de poliestireno e por último a de poli(metacrilato de metila). Resultados semelhantes são encontrados na literatura [17, 99] nos quais materiais com PONL são estudados utilizando o sinal de geração de segundo harmônico como método de caracterização e mostram que a matriz de PMMA também apresenta maior mobilidade em relação à matriz de PS e PC.

Ngai e colaboradores [102], estão investigando o efeito da estrutura química dos polímeros no comportamento de relaxação mostrando que o efeitos estéricos e a estrutura da cadeia principal sugerem um movimento cooperativo intermolecular. Entretanto, maiores estudos são necessários para se formular afirmações conclusivas.

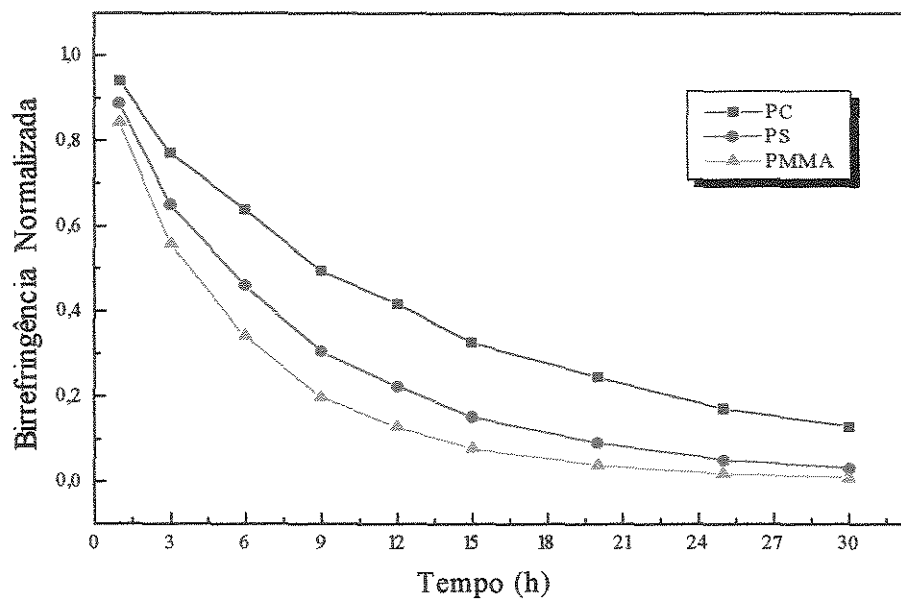


Figura 15 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com MNA sem envelhecimento físico.

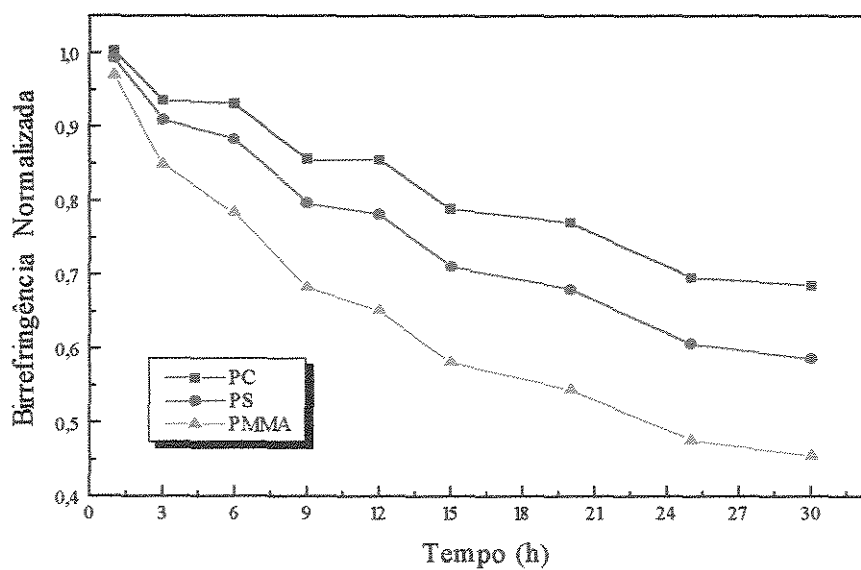


Figura 16 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com DR1 sem envelhecimento físico.

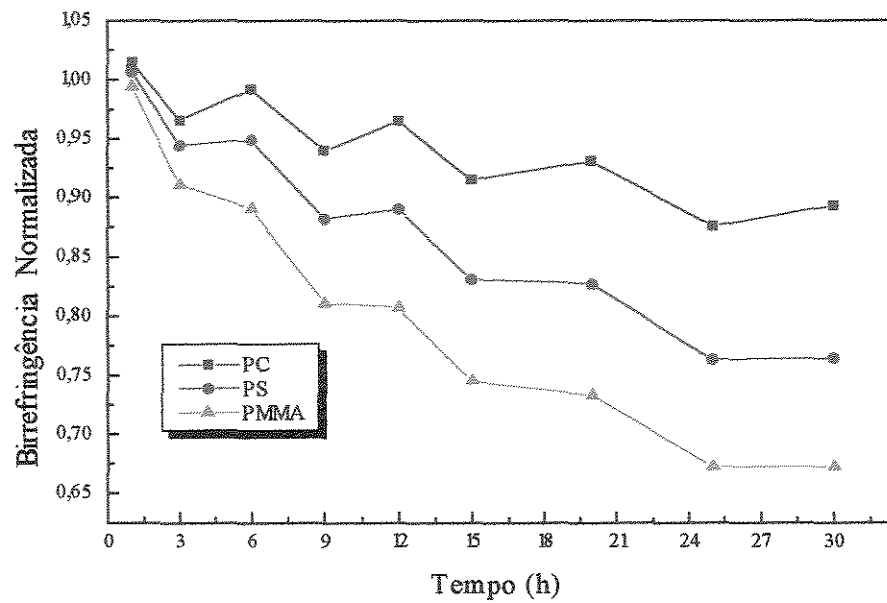


Figura 17 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com DR13 sem envelhecimento físico

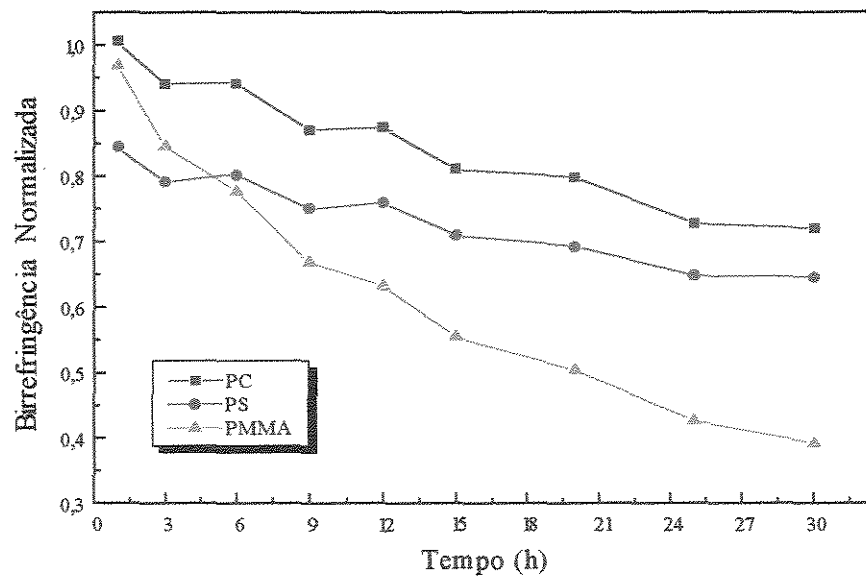


Figura 18 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com MNA submetidas a 15 horas de envelhec. físico

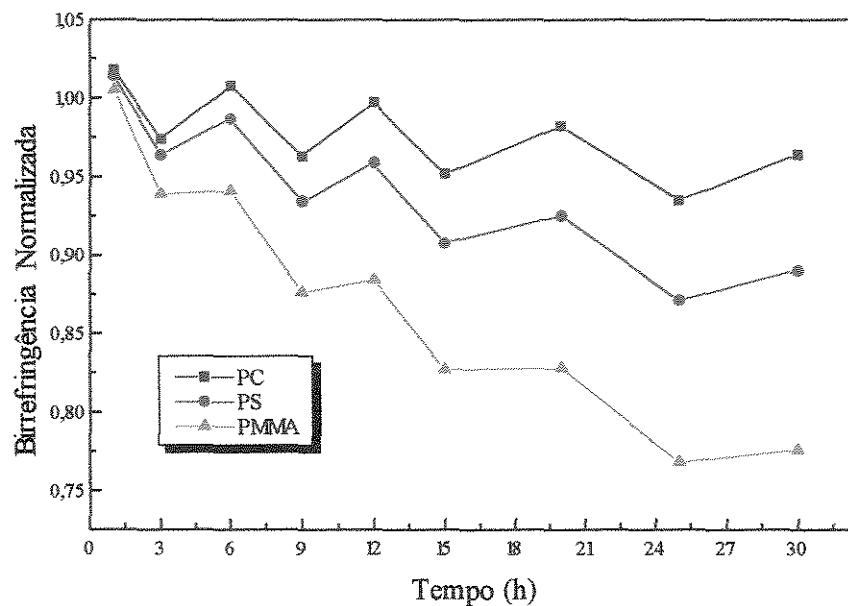


Figura 19 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com DR1 submetidas a 15 horas de envelhec. físico

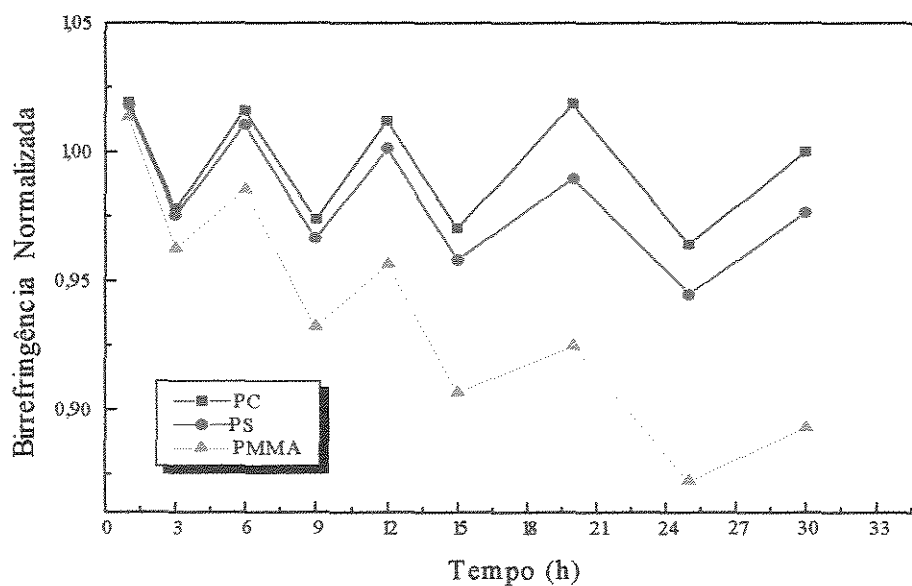


Figura 20 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com DR13 submetidas a 15 horas de envelhec. físico.

Analisando o processo de decaimento do sinal de birrefringência normalizada em relação a temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas vemos através da tabela 7, onde estão apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g) para as matrizes puras e dopadas, que a T_g dos sistemas dopados com MNA é a menor para todas as matrizes. Vemos também que a matriz com mais alto T_g tanto pura quanto dopada é a de PC.

Tabela 7 - Valores de T_g s para as matrizes puras e dopadas

MATRIZ POLIMÉRICA	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) (° C)					
	PURO	DR1	DANS	DO25	DR13	MNA
PMMA	105	92	97	90	106	84
PS	100	90	94	88	85	83
PC	125	112	117	110	106	103

3.3 - INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO FÍSICO

Cardoso, V. L. [43] descreve que o processo de envelhecimento físico sob o qual os sistemas analisados foram submetidos consiste do resfriamento de um polímero amorfo que encontra-se a temperatura maior que sua T_g até uma temperatura final de envelhecimento, sob a ação do campo elétrico, permanecendo nesta temperatura por um determinado tempo.

O envelhecimento físico ou recozimento a temperatura abaixo da 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 à 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 consequentemente a diminuição na mobilidade segmental da cadeia polimérica. Esses efeitos diminuirão a liberdade rotacional disponível para as moléculas de cromóforo. 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 consequentemente 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 [43].

Analisando a influência do envelhecimento físico na estabilidade temporal dos sistemas poliméricos através das figuras de 21 a 26 (que apresentam as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas com DR13 e MNA a diferentes tempos de envelhecimento físico respectivamente) nota-se que o decaimento do sinal de Δn é reduzido de forma

significativa com a aplicação da técnica de envelhecimento físico, sugerindo que o aumento na estabilidade temporal observado pode ser devido à redução no volume livre e na mobilidade rotacional dos segmentos de cadeia.

Os gráficos das figura 21, 22 e 23 que apresentam as matrizes poliméricas dopadas com DR13. Observa-se que os valores de Δn normalizado com 15 horas de envelhecimento físico, durante um tempo de 30 horas após a polarização, mantém-se estável em torno do valor máximo para a matriz de PC, há um aumento em torno de 22 % para a matriz de PS e de aproximadamente 33 % para a matriz de PMMA.

A figura 24 apresenta a matriz de PC dopada com MNA, observa-se que o valor de Δn normalizado sem envelhecimento físico é igual a 0,13 e com 15h de envelhecimento físico é igual a 0,719; isto representa um aumento de Δn normalizado na proporção de 1:5,5. Na figura 25 que apresenta a matriz de PS dopada com MNA observa-se que o valor de Δn normalizado sem envelhecimento físico é igual a 0,031 e com 15h de envelhecimento físico é igual a 0,645, isto representa um aumento de Δn normalizado na proporção de 1:21. Na figura 26 que apresenta a matriz de PMMA dopada com MNA observa-se que o valor de Δn normalizado sem envelhecimento físico é igual a 0,009 e com 15h de envelhecimento físico é igual a 0,391, isto representa um aumento de Δn normalizado na proporção de 1: 43.

As figuras 21, 22 e 23 mostram que a partir de 1 hora de envelhecimento físico já há uma diferença significativa na redução do decaimento do sinal de Δn , enquanto que para as figuras 24, 25 e 26, matrizes dopadas com MNA, isto só acontece a partir de 5 horas de envelhecimento físico. Observa-se também em todos os casos, pequena alteração no valor de Δn com 10 horas e 15 horas de envelhecimento físico para os sistemas dopados, provavelmente porque a densificação dos segmentos poliméricos e dos dopantes orientados já esteja próxima do máximo com 10 horas de envelhecimento físico.

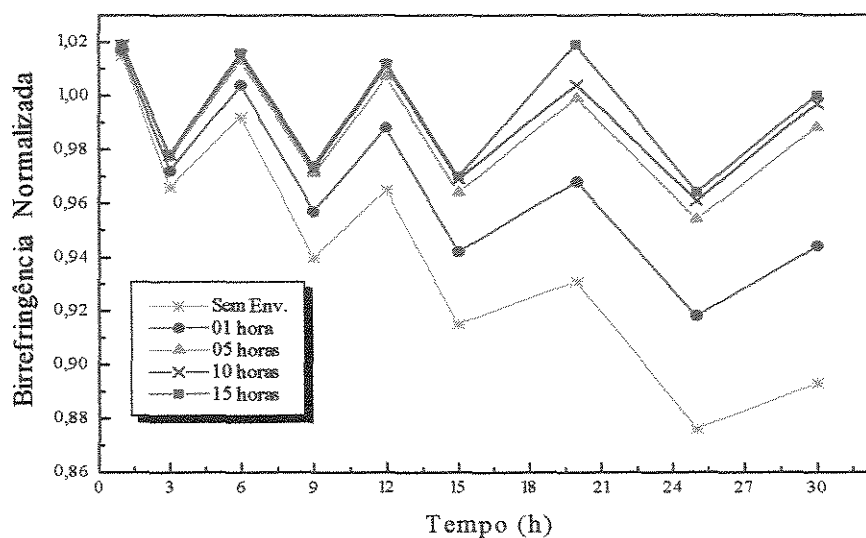


Figura 21 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz PC dopada com DR13 a diferentes tempos de envelhecimento físico

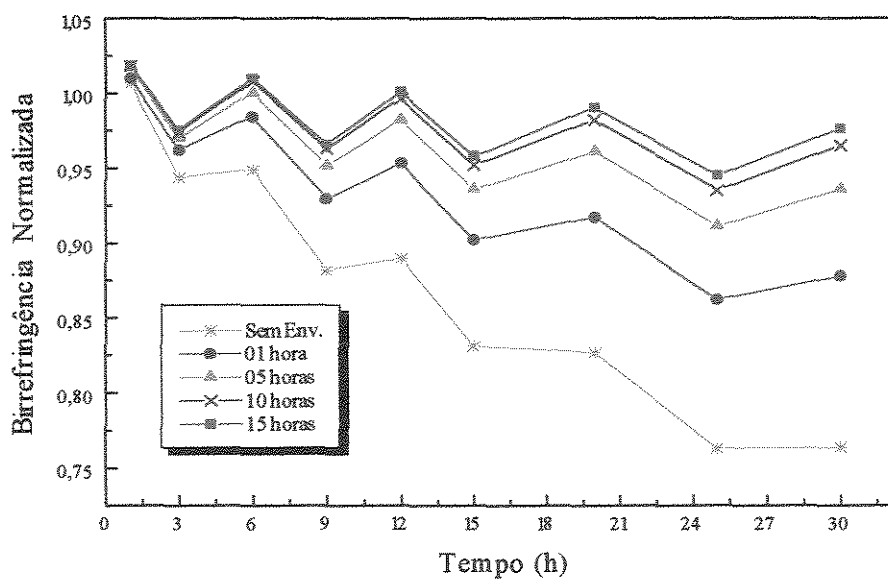


Figura 22 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz PS dopada com DR13 a diferentes tempos de envelhecimento físico

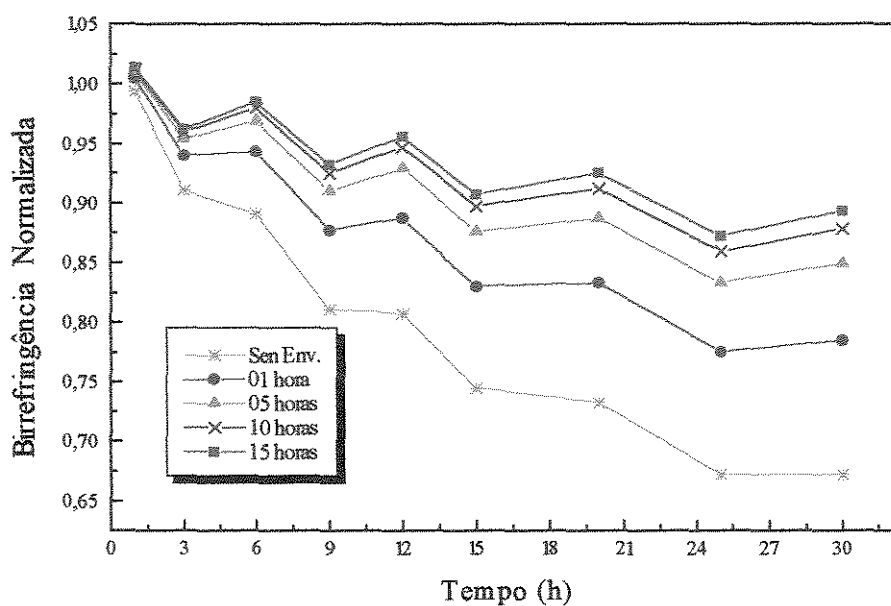


Figura 23 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz PMMA dopada com DR13 a diferentes tempos de envelhecimento físico

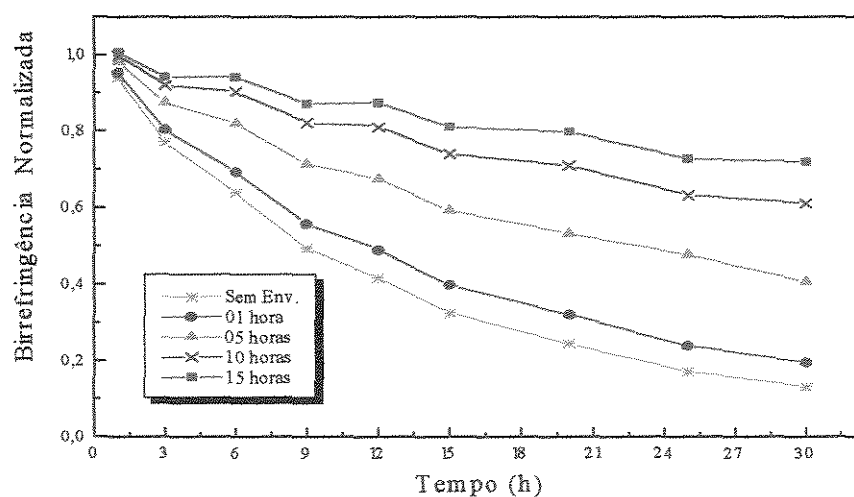


Figura 24 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz PC dopada com MNA a diferentes tempos de envelhecimento físico

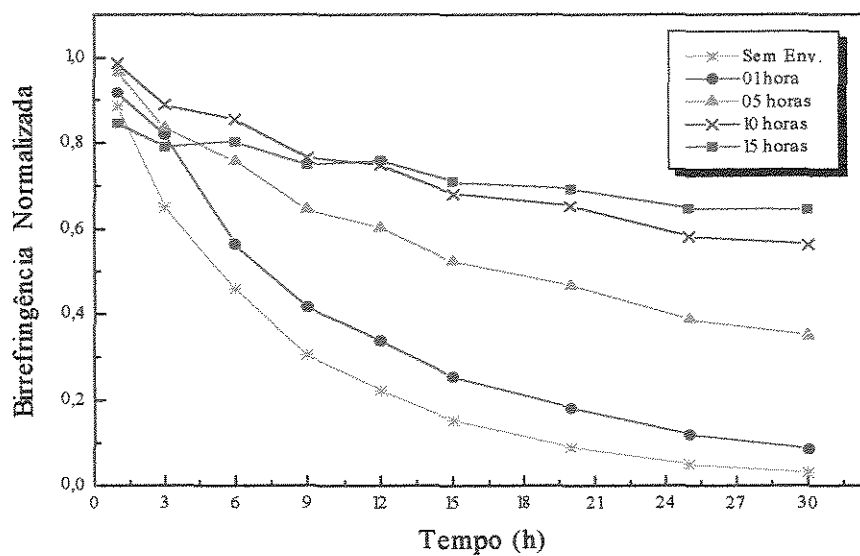


Figura 25 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz PS dopada com MNA a diferentes tempos de envelhecimento físico

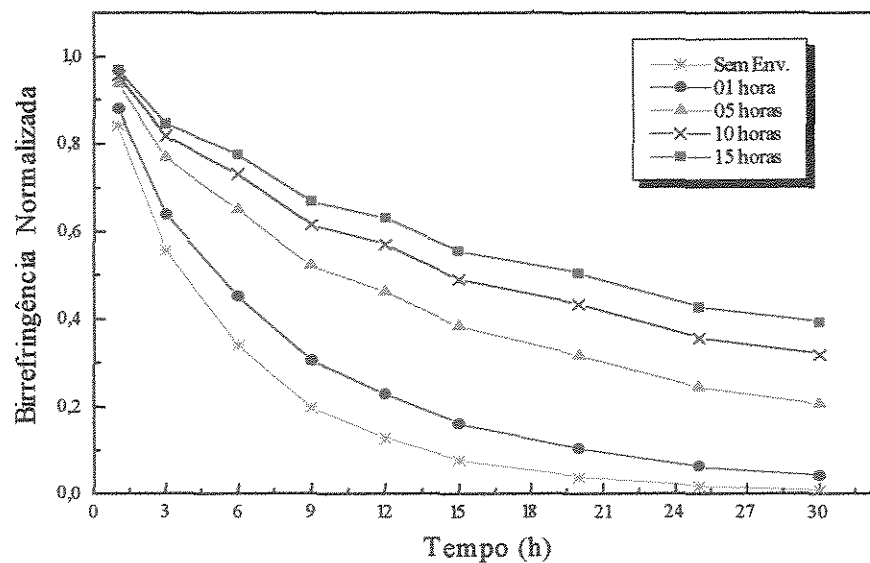


Figura 26 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz PMMA dopada com MNA a diferentes tempos de envelhecimento físico

3.4 - MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS SEGUNDO A EQUAÇÃO BIEXPONENCIAL E SEGUNDO A EQUAÇÃO KWW

As tabelas 8, 9 e 10 apresentam os valores de τ_1 , θ_1 , τ_2 e θ_2 obtidos a partir dos dados de Δn normalizado em função do tempo após a remoção do campo elétrico para as matrizes de PMMA, PS e PC dopadas com DR13, DO25, DR1, DANS e MNA [43] e ajustados segundo a equação biexponencial (equação 21):

$$Y = \theta_1 \exp(-t / \tau_1) + \theta_2 \exp(-t / \tau_2)$$

onde Y representa a birrefringência normalizada, τ_1 e τ_2 são os tempos característicos de relaxação para os processos de relaxação poliméricos “rápidos” e “lentos”. Os parâmetros θ_1 e θ_2 são as frações de polímeros correspondentes à relaxação “rápida” e “lenta”, sendo sua soma igual à unidade. Contudo, a utilização desta aproximação, não implica que exista somente dois tempos de relaxação característicos, e sim que eles estão organizados em tempos característicos “rápidos” e “lentos”, que podem representar uma multiplicidade de tempos de relaxação. Desta forma τ_2 representa longos tempos de relaxação, que podem ser associados à mobilidade de segmentos maiores na matriz polimérica num efeito cooperativo e τ_1 tempos curtos associados a acomodações de segmentos menores [73-75].

Os resultados mostram aumentos significativos na estabilidade temporal, em relação ao sistemas sem envelhecimento físico, provocados pela redução no volume livre e na mobilidade dos segmentos da cadeia. O aumento de τ_1 é de aproximadamente 3 vezes para o sistema de PS/DO25, de até 7 vezes para o sistema PC/DO25 e de cerca de 2 vezes para o sistema PMMA/DANS. O aumento no tempo característico de relaxação τ_2 é superior ao de τ_1 , como por exemplo para o sistema PS/MNA que chega a 10 vezes, mostrando que o processo lento é mais sensível ao envelhecimento físico.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos através do ajuste com a equação. Biexponencial para a matriz de PMMA

Matriz Polimérica	Dopante	Tempo de Envelhecimento (h)	θ_1	τ_1 (h)	θ_2	τ_2 (h)
PMMA	MNA	Sem envelhecimento	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 envelhecimento	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 envelhecimento	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 envelhecimento	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 envelhecimento	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

Tabela 9 - Parâmetros obtidos através do ajuste com a equação. Biexponencial para a matriz de PS

Matriz Polimérica	Dopante	Tempo de Envelhecimento (h)	θ_1	τ_1 (h)	θ_2	τ_2 (h)
PS	MNA	Sem envelhecimento	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 envelhecimento	0,24	7,8	0,76	38,0
		1	0,22	8,	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 envelhecimento	0,21	12,5	0,79	85,
		1	0,20	13,5	0,80	104,0
		5	0,17	18,0	0,83	188,0
		10	0,14	24,0	0,86	332,0
		15	0,12	31,0	0,88	482,0
	DO25	Sem envelhecimento	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 envelhecimento	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	1395,0
		15	0,09	85,0	0,91	1699,0

Tabela 10 - Parâmetros obtidos através do ajuste com a equação. Biexponencial para a matriz de PC

Matriz Polimérica	Dopante	Tempo de Envelhecimento (h)	θ_1	τ_1 (h)	θ_2	τ_2 (h)
PC	MNA	Sem envelhecimento	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 envelhecimento	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
	DR1	Sem envelhecimento	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 envelhecimento	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	1259,0
	DR13	Sem envelhecimento	0,15	63,0	0,85	359,0
		1	0,13	102,0	0,87	617,0
		5	0,10	244,0	0,90	1357,0
		10	0,09	346,0	0,91	1754,0
		15	0,085	418,0	0,915	1992,0

O ajuste dos dados experimentais ao modelo da equação KWW (equação 20) também retrata de forma satisfatória a influência do envelhecimento físico na estabilidade temporal como podemos observar através da tabela 11, onde está apresentado o valor de τ (tempo de relaxação característico) para os sistemas PMMA/MNA, PMMA/DR1, PS/DANS e PC/MNA. Observa-se um aumento do tempo característico de relaxação com o envelhecimento físico para todos os sistemas.

Os valores obtidos através do ajuste com a equação KWW para a constante β' , que é uma medida da não idealidade do decaimento exponencial foram em torno de 1, significando que no uso desta equação, para esses casos estudados, os sistemas apresentariam um comportamento no decaimento do sinal de Δn normalizado na forma de um exponencial simples, o que não ocorre.

Tabela 11 - Valores de τ obtidos através do ajuste com a equação KWW

Envelhecimento	PMMA / MNA	PMMA / DR1	PS / DANS	PC / MNA
Físico	τ (h)	τ (h)	τ (h)	τ (h)
Sem Env. Fis.	5,7	30,2	24,7	13,7
1 hora	8,0	36,8	30,9	16,7
5 horas	16,1	40,4	36,0	27,7
10 horas	22,2	139,0	119,2	27,3
15 horas	26,7	149,3	147,5	95,5

As figuras de 27 a 31 que apresentam os gráficos de Δn normalizado versus tempo (h) para as matrizes de PC, PS e PMMA dopadas, mostram que a curva representativa dos dados experimentais é mais fielmente descrita pelo ajuste segundo a equação biexponencial; sugerindo a existência de mais de um processo de relaxação no fenômeno de decaimento do sinal de birrefringência para os materiais poliméricos com PONL. Os resultados obtidos para o ajuste dos dados experimentais em relação ao

modelo da equação biexponencial e o da equação KWW estão apresentados nos apêndices II e III respectivamente. A análise destes resultados confirmam, para todos os casos, que o melhor ajuste para os dados experimentais é através da equação biexponencial uma vez que a equação KWW implica em grandes desvios dentro da faixa estudada.

Resultados semelhantes são encontrados em vários trabalhos onde é sugerida a relação entre o tipo de técnica de polarização (utilizando eletrodos paralelos ou por corona) e o melhor modelo para o ajuste dos dados de relaxação. Segundo Wang e colaboradores [103, 104] a melhor equação para o ajuste aos dados experimentais obtidos pela técnica de polarização com eletrodos paralelos é a biexponencial e quando se usa a técnica de corona observa-se que a equação que melhor se ajusta aos dados é a KWW. Outros autores [43, 105] sugerem que para curto intervalo de tempo o decaimento dos dados de relaxação se ajustam melhor a uma equação do tipo biexponencial pois, apresentam um decaimento inicial rápido e em seguida um mais lento. Entretanto, para longos períodos de monitoramento, este decaimento apresenta uma curva exponencial sendo melhor representado através do ajuste pela equação KWW. Para os dados aqui relatados não é possível verificar esta suposição pois, o monitoramento foi executado somente por 30 horas.

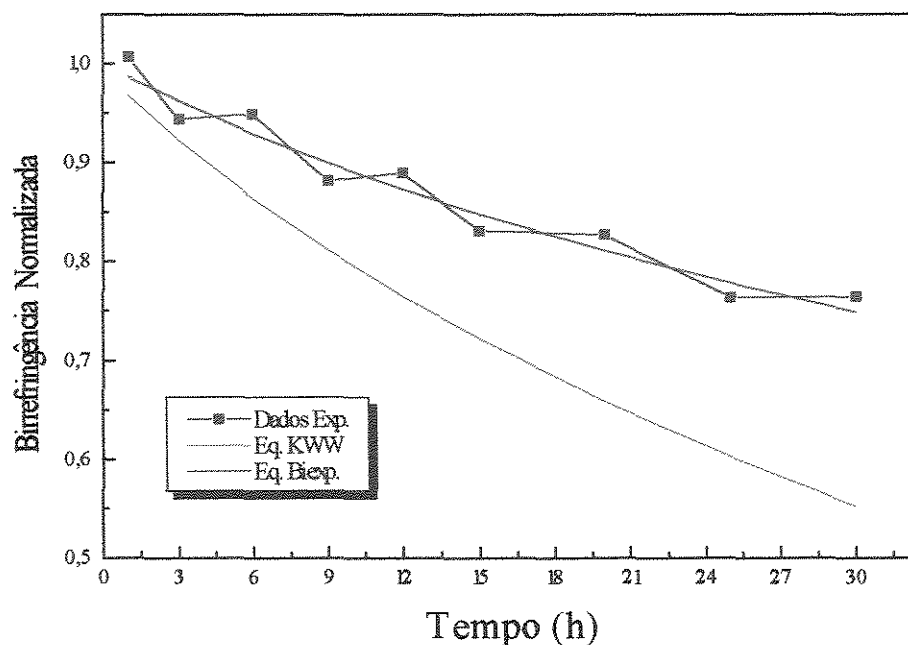


Figura 27 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz de PS dopada com DR13 sem envelhecimento físico

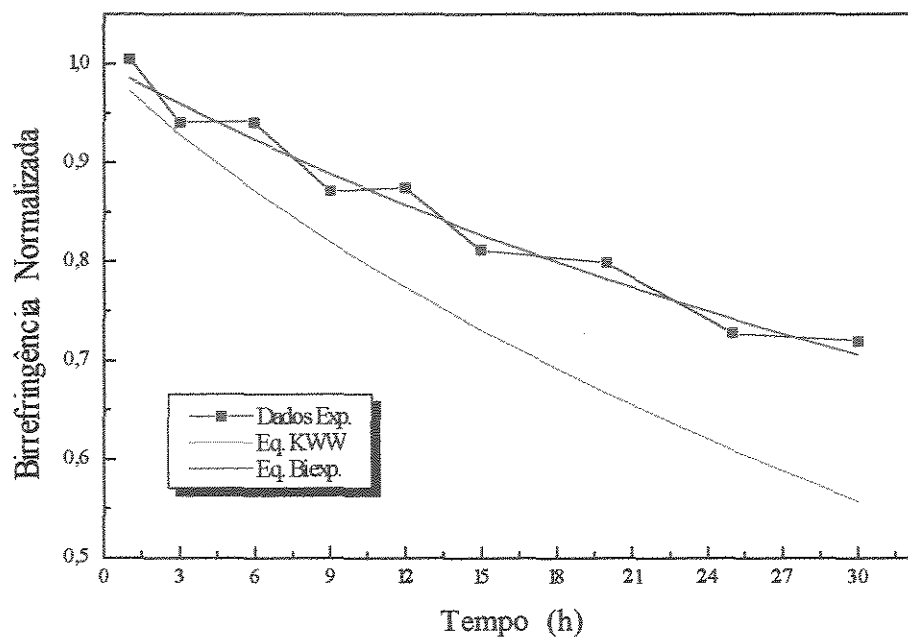


Figura 28 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz de PC dopada com MNA submetido a 15 horas de envelhecimento físico

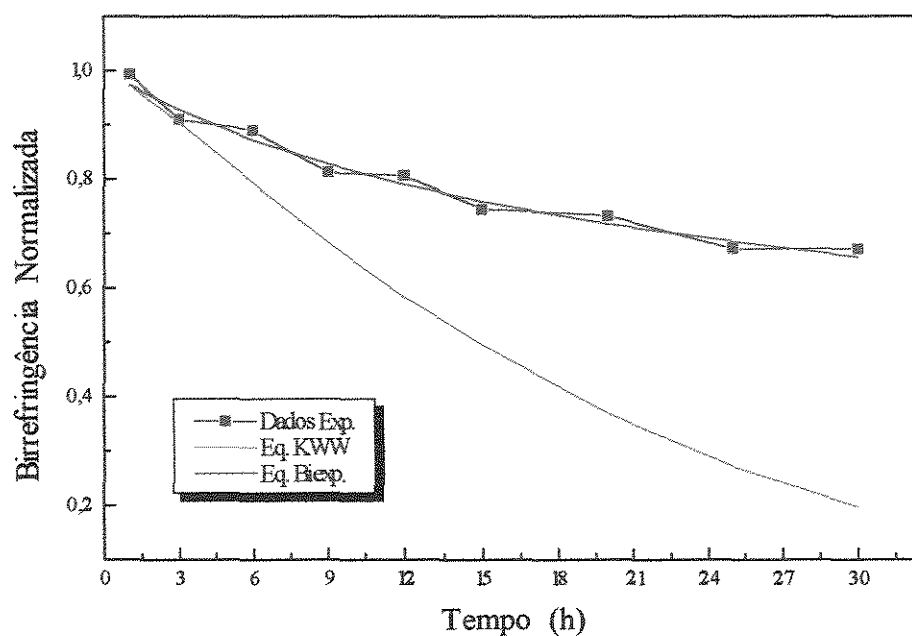


Figura 29 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz de PMMA dopada com DO25 submetido a 1 hora de envelhecimento físico

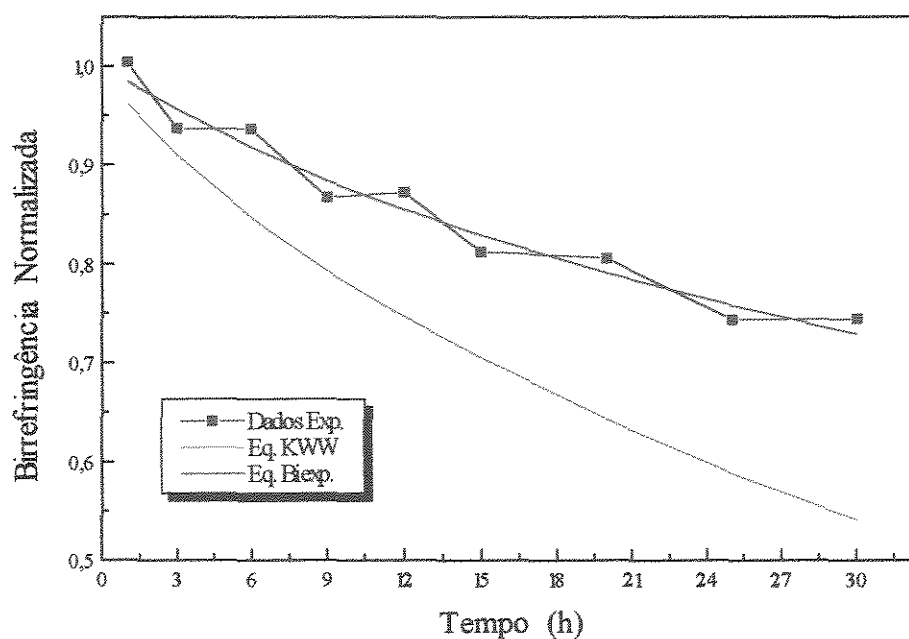


Figura 30 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz de PS dopada com DANS submetido a 10 horas de envelhecimento físico

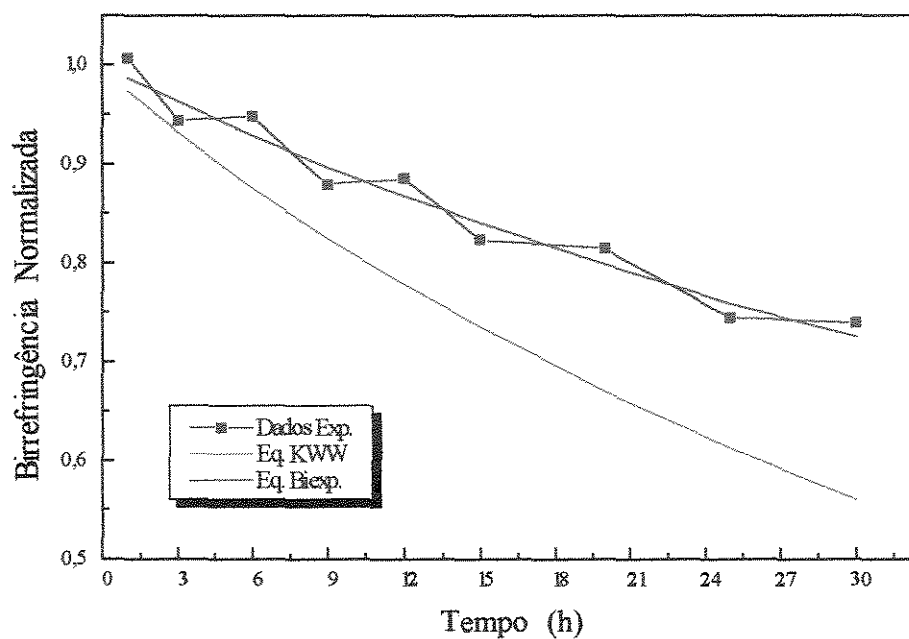


Figura 31 - Gráfico dos valores de birrefringência normalizada versus tempo (h) para a matriz de PC dopada com DR1 submetido a 1 hora de envelhecimento físico

CAPÍTULO 4 -

CONCLUSÃO

4 - CONCLUSÃO

* A estabilidade temporal dos sistemas poliméricos aumenta com o aumento do tamanho da molécula de cromóforo, mostrando que a relaxação dos dopantes orientados é sensível ao volume livre disponível na matriz polimérica. Assim, cromóforos menores necessitam de volumes livres menores para girarem, orientando-se na direção do campo em menor tempo.

* O método de envelhecimento físico isotérmico é usualmente utilizado para proporcionar a densificação e decréscimo do volume livre em polímeros amorfo e podemos verificar através dos resultados que ocorre um aumento significativo na estabilidade temporal para todos os sistemas estudados.

* O dados de Δn mostram uma participação efetiva das moléculas opticamente ativas (cromóforos) no processo de relaxação molecular.

* As medidas de Δn normalizado confirmam a hipótese da maior flexibilidade da matriz de PMMA possivelmente devido ao menor empacotamento aleatório da fase amorfa dessa matriz em relação às matrizes de PC e PS.

* Analisando o fenômeno de relaxação em filmes poliméricos dopados, dentro da faixa de tempo de relaxação utilizada, vê-se que a curva de decaimento em função do tempo não pode ser representada por uma função exponencial única (equação KWW) sugerindo a existência de mais de um mecanismo de relaxação associado ao

processo de decaimento, estando distribuídos em duas categorias em relação ao tempo: “rápido” e “lento”, ou seja indica a existência de uma fração polimérica com tempo característico de relaxação “lento” e outra com relaxação “rápida”.

* A modelagem dos dados experimentais de Δn normalizado em função do tempo apresentou um melhor ajuste segundo a equação biexponencial.

CAPÍTULO 5 -

SUGESTÕES PARA

FUTUROS TRABALHOS

5 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

* Estudar outros sistemas utilizando a técnica de dopagem física em matrizes com altas temperaturas de transição vítrea (T_g), como por exemplo as poliimidas Ultem da G.E., a Pyralin 2611D da Du Pont ou a LQ 2200 da Hitachi [19, 106, 107].

* Utilizar a técnica de polarização dos filmes poliméricos com eletrodo na forma de guia de onda (como o utilizado por Cardoso [43]) ou na forma “sanduiche” uma vez que outros trabalhos comprovam os melhores resultados obtidos através desta técnica em relação a técnica tipo “corona” [103, 108, 109].

* Investigar sistemas poliméricos obtidos através das técnicas de incorporação do cromóforo do tipo cadeia lateral, cadeia principal e reticulado [54, 110].

* Analisar a modelagem dos dados experimentais segundo outros modelos teóricos que estão sendo investigados visando o entendimento do fenômeno de relaxação em polímeros [111-112].

* Acompanhar o processo das relaxações secundárias utilizando por exemplo a técnica de DSC.

* Pesquisar e testar cromóforos com alta estabilidade térmica, pois este é um fator limitante na utilização de matrizes com altas Tgs, por exemplo o 2,4,5-triarilimidazoies (“lophines”) e o “Eriocromo negro T” [106], e com alta hiperpolarizabilidade molecular de segunda ordem (β), uma vez que o aumento na concentração do dopante diminui a Tg do sistema (efeito de plastificação) e compromete as propriedades ópticas do filme.

* Polarizar o sistema repetidas vezes visando a análise deste procedimento na estabilidade temporal do sistema [104].

* Analisar a influência da temperatura na estabilidade dos sistemas poliméricos com PONL.

* Determinar o coeficiente eletroóptico e a intensidade do sinal de geração de segundo harmônico visando a caracterização das propriedades ópticas não lineares.

CAPÍTULO 6 -

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Williams, D. - "Polymers in Nonlinear Optics" in "Electronic and Photonic Applications of Polymers", Cap 6, - M. J. Bowden; S. R. Turner, (ed.) - American Chemical Society, Washington, DC - (1988)
- [2] - Prasad, P. N.; Reinhardt, B. A. - *Chem. Mater*, **2**, 660-669 - (1990)
- [3] - Ulrich, D.R. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **189**, 3-38 - (1990)
- [4] - Chen, J. I.; Marturunkakul, S.; Li, L.; Jeng, R. J.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. - *Macromolecules*, **26**, 7379-7381 - (1993)
- [5] - Cardoso, V. L.; Bittencourt, E.; Reggiani, A. E. - "Anais do 1º Congresso Brasileiro de Polímeros" - São Paulo / S.P. - (1991)
- [6] - Bittencourt, E.; Cardoso, V. L.; Reggiani, A. E. - "Anais do Simpósio Franco-Americano de Ciências dos Materiais" - Ouro Preto / M.G. - (1992)
- [7] - Chen, C.; Liu, G. - *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **16**, 203-243 - (1986)
- [8] - Broussoux, D.; Chastaing, E.; Esselin, S.; Le Barny, P.; Robin, P.; Bourbin, Y.; Pocholle, J.P.; Raffy, J. - *Revue Tech. Thomson-CSF*, **20/21**, 151-159 - (1989)
- [9] - Walpita, L.M. - *SPIE*, **1177**, 58-66 - (1989)
- [10] - Lytel, R. - *SPIE*, **1216**, 30-40 - (1990)
- [11] - Beeson, K. W.; Horn, K. A.; McFarland, M.; Nahata, A.; Wu, C.; Yardley, J. T. - *SPIE*, **1337**, 195-198 - (1990)

-
- [12] - Prasad, P. N.; Williams, D. J. - "Introduction to Non Linear Optics Effects in Molecules and Polymers", John Wiley and Sons, Inc., New York - (1991)
 - [13] - Barry, S. E.; Soane, D. S. - *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1134-1136 - (1991)
 - [14] - Burland, D. M.; Miller, R. D.; Reiser, O.; Twieg, R. J.; Walsh, C. A. - *J Appl. Phys.*, **71**, 410-417 - (1992)
 - [15] - Teraoka, I.; Jungbauer, D.; Reck, B.; Yoon, D. Y.; Twieg, R.; Willson, C. G. - *J. Appl. Phys.*, **69**, 2568-2576 - (1991)
 - [16] - Singer, K. D.; Sohn, J. E.; Lalama, S. J. - *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248-250 - (1986)
 - [17] - Hampsch, H. L.; Yang, J.; Wong, G. K.; Torkelson, J. M. - *Macromolecules*, **21**, 526-528 - (1988)
 - [18] - Mortazavi, M. A.; Knoesen, A.; Kowel, S. T.; Higgins, B. G.; Dienes, A. - *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 733-741 - (1989)
 - [19] - Wu, J.W.; Valley, J.F.; Stiller, M.; Ermer, S.; Binkley, E. S.; Kenney, J. T.; Lipscomb, G. F.; Lytel, R. - *SPIE*, **1560**, 196-205 - (1991)
 - [20] - Müller, H.; Nuyken, O.; Strohriegl, P. - *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 125-133 - (1992)
 - [21] - Ye, C.; Marks, T. J.; Yang, J.; Wong, G. W. - *Macromolecules*, **20**, 2322-2324 - (1987)
 - [22] - Eich, M.; Sen, A.; Looser, H.; Bjorklund, G. C.; Swalen, J. D.; Tweig, R.; Yoon, D. Y. - *J. Appl. Phys.*, **66**, 2559- 2567 - (1989)

-
- [23] - Williams, D. J. - *Thin Solid Film*, **216**, 117- 122 - (1992)
- [24] - Esselin, S.; Le Barnay, P.; Robin, P.; Bronssoux, D.; Dubois, J. C.; Raffy, J.; Pocholles, J. P. - *SPIE*, **971**, 120-127 - (1989)
- [25] - Herman, W. N.; Rosen, W. A.; Sperling, L. H.; Murphy, C. J.; Jain, H. - *SPIE*, **1560**, 206-213 - (1991)
- [26] - Eich, M.; Reck, B.; Yoon, D. Y.; Willson, C. G.; Bjorklund, G. C. - *J. Appl. Phys.*, **66**, 3241- 3247 - (1989)
- [27] - Allen, S.; Bone, D. J.; Carter, N.; Ryan, T. G.; Sampson, R. B. - "Electro-Optical Resins" in "Organic Materials for NLO II Publication " - Hann, R. A.; Bloor, D. (edit.) - Special Publication N° 91, The Royal Society of Chem., 235-241, Cambridge - (1991)
- [28] - Rahamn. A. K.; Mandal, B. K.; Zhu., X. F.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **214**, 67- 70 - (1992)
- [29] - Chen, Y. M.; Mandal, B. K.; Lee, J. Y.; Miller, P.; Kumar, J.; Tripathy, S. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **214**, 35-40 - (1992)
- [30] - Mandal, B. K.; Kumar, J.; Huang, J.; Tripathy, S. - *Makromol. Chem. Commun*, **12**, 63- 68 - (1991)
- [31] - Bittencourt, E.; Cardoso, V. L.; Sanches, M. P. R.; Regginai, A. E. - "V International Macromolecules Colloquium" - Gramado / R.S. - (1992)
- [32] - Singer, K. D.; King, L. A. - *J. Appl. Phys.*, **70**, 3251-3255 - (1991)
- [33] - Burland, D. M.; Miller, R. D.; Walsh, C. A. - *Chem. Reviews*, **94**, 31-75 - (1994)

-
- [34] - Baldwin, G. C. - "An Introduction To Non Linear Optics", Plenum Press - New York - (1969)

 - [35] - Reynoso, V. C. S. - "Preparação e Caracterização de Vidros de Óxidos de Metais Pesados para Não Linear Óptica" - Campinas - UNICAMP -1992 - (Tese de Mestrado)

 - [36] - Shen, Y. R. - "The Principles of Non Linear Optics" - John Wiley and Sons, Inc. - USA - (1984)

 - [37] - Lipptsch, M. E. - *Applied Fluorescence Technology*, **1**, 11 -12 - (1989)

 - [38] - Fwoles, G. R - "Introduction to Modern Optics", Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York - (1968)

 - [39] - Kolinsky, P. V. - *Optical Engineering*, **31**, 1676-1684 - (1992)

 - [40] - Mohlmann, G. R. - *Synthetic Metals*, **37**, 207-221 - (1990)

 - [41] - Bloembergen, N. - "Non Linear Optics: A Lecture Note and Reprint Volume", W. A. Benjamin, Inc., London - (1982)

 - [42] - Burfoot, J. C.; Taylor, G. W. - "Polar dielectric and Their Applications", University of California Press, California - (1979)

 - [43] - Cardoso, V. L. - "Estudo da Estabilidade Temporal e do Processo de Relaxação Molecular de Filmes Poliméricos com Propriedades Ópticas Não Lineares" - Campinas - UNICAMP - 1994 - (Tese de doutorado)

-
- [44] - Jones, C. A.; Hill, J. R.; Pantellis, P. - "Polymer Films For Non-linear Optical Applicatons" in "High Value Polymers" - Fawcett, A. H. (Ed) - Special Publication N° 87, Royal Society of Chem., Cambridge - (1991)
- [45] - Prasad, P. N. - "Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros"- São Paulo / S. P. - (1993)
- [46] - Swalen, J. D. - *Annu. Rev. Mater Sci.*, **21**, 373-408 - (1991)
- [47] - Swalen, J. D.; Bjorklund, G. C.; Ducharme, S.; Fleming, W.; Herminghaus, S.; Jungbauer, D.; Moerner, W. E.; Smith, B. A.; Twieg, R.; Yoon, D.; Willson, G. - *SPIE*, **1337**, 2-10 - (1990)
- [48] - Jacobson, S.; Landi, P.; Findakly, T.; Stamatoff, J.; Yoon, H. - *J. of Appl. Polymer Sc.*, **53**, 649-663 - (1994)
- [49] - Singer, K. D.; Kuzuk, M. G.; Sohn, J. E. - *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 968-976 - (1987)
- [50] - Meredith, G. R.; Van Dusen, J. G.; Williams, D. J. - *Macromolecules*, **15**, 1385-1389 - (1982)
- [51] - Chemla, D. S.; Ziss, J. - "Non Linear Optics Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, Inc. - London - (1987)
- [52] - Suzuki, A.; Matsuoka, Y.; Ikushuma, A. J. - *Japanese Journal of Appl. Physics*, **30**, 1493-1495 - (1991)
- [53] - Katz, H. E.; Schilling, M. L.; Fang, T.; Holland, W. R.; King, L.; Gordon, H. - *Macromolecules*, **24**, 1201-1204 - (1991)

-
- [54] - Jungbauer, D.; Teraoka, I.; Yoon, D. Y.; Swalen, J. D.; Twieg, R. - *J. appl. Phys.*, **69**, 8011-8017 - (1991)
- [55] - Jungbauer, D.; Yoon, D. Y.; Swalen, J. D.; Twieg, R.; Reck, B.; Willson, C. G. - *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2610-2612 - (1990)
- [56] - Park, J.; Marks, T. J.; Yang, J.; Wong, G. K. - *Chem. Mater*, **2**, 229-231 - (1990)
- [57] - Simal, A. L., “Estrutura e Propriedades dos Polímeros” - Parte 2, UFSCAR / DEMA, São Carlos - (1992)
- [58] - Doi, M; Edwards, S. F.- “The Theory of Polymer Dynamics”, Clarendon Press, Oxford - (1986)
- [59] - Alfrey, T.; Gurnee, E. F. - “Polímeros Orgânicos”, Edgard Blücher Ltda, São Paulo - (1971)
- [60] - Wu, J. W. - *J. Opt. Am. B*, **8**, 142-152 - (1991)
- [61] - Knabke, G.; Franke, H.; Frank, W. F. X. - *SPIE*, **1147**, 210-218 - (1989)
- [62] - Singer, K. D.; Holland, W. R.; Kuzyk, M. G.; Wolk, G. L.; Cahill, P. A. - *Mol Cryst. Liq. Cryst.*, **189**, 123-136 - (1990)
- [63] - O’Konski, C. T.; Yoshioka, K.; Orttung, W. H. - *J. Phys. Chem.*, **63**, 1558-1565 (1959)
- [64] - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, Inc., New York - (1986)

-
- [65] - Bailey, R. T.; North, A. M.; Pethrick, R. A. - "Molecular Motion in High Polymers", Clarendon Press, Oxford - (1981)
- [66] - Halpern, V. - *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**, 1533-1537 - (1992)
- [66-a] - Riande, E.; Saiz, E. - "Dipole Moments and Birefringence of Polymers" - Prentice Hall, Inc., New Jersey - (1992)
- [67] - Krevelen, V. - "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam - (1992)
- [68] - Cumbreira, F. L.; Sanchez-Bajo, F.; Guiberteau, F.; Solier, J. D.; Munoz, A. - *Journal of Materials Science*, **28**, 5387-5396 - (1993)
- [69] - Palmer, R. G.; Stein, D. L.; Abrahams, E.; Anderson, P. W. - *Phys. Rev. Letters*, **53**, 958 - 961 - (1984)
- [70] - Williams, G.; Watts, D. C. - *Transaction of the Faraday Soc.*, **66**, 80-85 - (1970)
- [71] - Dhinojwala, A.; Wong, G. K.; Torkelson, J. M. - *Macromolecules*, **26**, 5943-5953 - (1993)
- [72] - Walsh, C. A.; Burland, D. M.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; Smith, B. A.; Twieg, R. J.; Volksen, W. - *Macromolecules*, **26**, 3720-3722 - (1993)
- [73] - Hampsch, H. L.; Yang, J.; Wong, G. K.; Torkelson, J. M. - *Macromolecules*, **23**, 3640-3647 - (1990)
- [74] - Fireston, M. A.; Park, J.; Minani, N.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. - *Macromolecules*, **28**, 2247-2259 - (1995)

-
- [75] - Hampsch, H. L.; Torkelson J. M.; Bethke, S. J.; Grubb, S. G. - *J. Appl. Phys.*, **67**, 1037-1041 - (1990)
- [76] - Ye, C.; Minani, N.; Marks, T. J.; Yang, J.; Wong, G. K. - *Macromolecules*, **21**, 2899-2901 - (1988)
- [77] - Goodson, T.; Wang, C. H. - *Macromolecules*, **26**, 1837-1840 - (1993)
- [78] - Dai, D.; Marks, T. J.; Yang, J.; Lundquist, P. M.; Wong, G. K. - *Macromolecules*, **23**, 1891-1894 - (1990)
- [79] - Schüssler, S.; Richert, R.; Bässler, H. - *Macromolecules*, **28**, 2429-2438 - (1995)
- [80] - Firestone, M. A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. - *Macromolecules*, **28**, 2260-2269 - (1995)
- [81] - Lindsay, G. A.; Henry, R. A.; Hoover, J. M.; Knoesen, A.; Mortazavi, M. A. - *Macromolecules*, **25**, 4888-4894 - (1992)
- [82] - Zimmerman, K.; Ghebremichael, F.; Kuzyk, M. G.; Dirk, C. W. - *J. Appl. Phys.*, **75**, 1267-1285 - (1994)
- [83] - Carr, S. H. - "Thermally Stimulated Discharge Current Analysis of Polymers" in "Electrical Properties of Polymers"- Seanor, D. A. (edit.), Academic Press, New York - (1982)
- [84] - Köhler, W.; Robello, D. R.; Dao, P. T.; Willand, C. S.; Williams, D. J. - *J. Chem. Phys.*, **93**, 9157-9166 - (1990)
- [85] - Furukawa, T. - *Journal of Non-Crystalline Solids*, **131-133**, 1154-1157 - (1991)

-
- [86] - Kimura, Y.; Hayakawa, R. - *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3387-3391 - (1992)
- [87] - Dhinojwala, A.; Hooker, J. C.; Torkelson, J. M. - *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172 - 174**, 286-296 - (1994)
- [88] - Liu, L.; Ramkrishna, D.; Lackritz, H. S. - *Macromolecules*, **27**, 5987-5999 - (1994)
- [89] - Schüssler, S.; Richert, R.; Bässler, H. - *Macromolecules*, **27**, 4318-4326 - (1994)
- [90] - Birnie III, D. P.; Zelinski, B. J. J.; Marvel, S. P.; Melpolder, S. M.; Roncone, R. L. - *Optical Engineering*, **30**, 2012-2020 - (1992)
- [91] - Emslie, A. G.; Bonner, F. T.; Peck, L. G. - *J. Appl. Phys.*, **29**, 858-862 - (1958)
- [92] - Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. - *J. Appl. Phys.*, **66**, 5185-5193 (1989)
- [93] - Cardoso, V. L.; Reggiane, A. E.; Bittencourt, E. - “Anais do 1º Congresso Brasileiro de Polímeros”, São Paulo / S.P. - (1991)
- [94] - Jenekhe, S. A.; Schuldt, S. B. - *Chem. Eng. Commun.*, **33**, 135-147 - (1985)
- [95] - Daughton, W. J.; Givens, F. L. - *J. Electrochem. Soc. Solid-State Sc. and Technology*, **129**, 173-179 - (1982)
- [96] - Soane, D. S.; Martynenko, Z. - “Polymers in Microelectronics: Fundamentals and Applications”, Elsevier, New York - (1989)
- [97] - Cardoso, V. L.; Dini, D. C.; Sanches, M. P. R.; Reggiani, A. E.; Bittencourt, E. - “Anais do 9º Congresso Brasileiro de Eng. Química”, Salvador / Ba. - (1992)

-
- [98] - Katz, H. E.; Dirk, C. W.; Singer, K. D.; Sohn, J. E. - *SPIE*, **824**, 86-92 - (1987)
- [99] - Boyd, G. T.; Francis, C. V.; Trend, J. E.; Ender, D. A. - *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 887-894 - (1991)
- [100] - Hampsch, H. L.; Yang, J.; Wong, G. K.; Torkelson, J. M. - *Polymer Communications*, **30**, 40-43 - (1989)
- [101] - Cardoso, V. L.; Bittencourt, E. - “Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros”, Rio de Janeiro / R. J. - (1995)
- [102] - Ngai, K. L.; Roland, C. M. - *Macromolecules*, **26**, 6824-6830 - (1993)
- [103] - Goodson III, T.; Gong, S. S.; Wang, C. H. - *Macromolecules*, **27**, 4278-4283 (1994)
- [104] - Wang, C. H.; Guan, H. W.; Gu, S. H. - *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, 705-714 - (1994)
- [105] - Planas, S. A. - “Estudos de Filmes Poliméricos para Aplicações em Dispositivos Fotônicos”- Campinas - UNICAMP - 1995 - (Tese de doutorado)
- [106] - Stähelin, M.; Burland, D. M.; Ebert, M.; Miller, R. D.; Smith, B. A.; Twieg, R. J.; Volksen, W.; Walsh, C. A. - *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1626-1628 - (1992)
- [107] - Valley, J. F.; Wu, J. W.; Ermer, S.; Stiller, M.; Binkley, E. S.; Kenney, J. T.; Lipscomb, G. F.; Lytel, R. - *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 160-162 - (1992)
- [108] - Yu, D.; Gharavi, A.; Yu, L. - *Macromolecules*, **28**, 784-786 - (1995)

[109] - Dai, D. R.; Hubbard, M. A.; Park, J.; Marks, T. J. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **189**, 93-106 - (1990)

[110] - Weder, C.; Neuenschwander, P.; Suter, U. W.; Prêtre, P.; Kaatz, P.; Günter, P. - *Macromolecules*, **28**, 2377-2382 - (1995)

[111] - Matsuoka, S. - *J. Non-Cryst. Solids*, **172-174**, 344-347 - (1994)

[112] - Winheltrahn, H. J.; Schrader, S.; Neher, D.; Wegner, G. - *Macromolecules*, **28**, 2882-2885 - (1995)

APÊNDICES

APÊNDICE I -

DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela 1 - Dados experimentais para o sistema PC / DR13

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	1,015	1,017	1,019	1,019	1,019
3	0,966	0,972	0,977	0,978	0,978
6	0,992	1,004	1,013	1,015	1,016
9	0,940	0,957	0,971	0,973	0,974
12	0,965	0,988	1,007	1,011	1,012
15	0,915	0,942	0,964	0,969	0,970
20	0,931	0,968	0,999	1,004	1,019
25	0,876	0,918	0,954	0,961	0,964
30	0,893	0,944	0,988	0,997	1,000

Tabela 2 - Dados experimentais para o sistema PC /DO25

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	1,009	1,011	1,016	1,018	1,019
3	0,949	0,956	0,969	0,975	0,977
6	0,957	0,971	0,997	1,010	1,013
9	0,892	0,911	0,948	0,966	0,970
12	0,901	0,927	0,976	1,000	1,006
15	0,841	0,870	0,927	0,957	0,963
20	0,835	0,873	0,948	0,988	0,997
25	0,768	0,810	0,896	0,942	0,952
30	0,766	0,815	0,916	0,973	0,986

Tabela 3 - Dados experimentais para o sistema PC / DR1

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhecimento	1h de envelhecimento	5h de envelhecimento	10h de envelhecimento	15h de envelhecimento
1	1,004	1,007	1,012	1,016	1,018
3	0,935	0,944	0,958	0,970	0,974
6	0,931	0,948	0,975	0,999	1,008
9	0,856	0,879	0,917	0,950	0,963
12	0,855	0,885	0,934	0,979	0,997
15	0,789	0,823	0,879	0,932	0,952
20	0,770	0,814	0,885	0,954	0,982
25	0,696	0,744	0,824	0,902	0,935
30	0,684	0,739	0,832	0,925	0,964

Tabela 4 - Dados experimentais para o sistema PC / DANS

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhecimento	1h de envelhecimento	5h de envelhecimento	10h de envelhecimento	15h de envelhecimento
1	0,985	0,991	1,004	1,012	1,015
3	0,885	0,900	0,937	0,958	0,967
6	0,836	0,865	0,935	0,976	0,993
9	0,734	0,771	0,863	0,919	0,942
12	0,701	0,748	0,865	0,937	0,968
15	0,620	0,672	0,801	0,883	0,919
20	0,566	0,629	0,786	0,890	0,938
25	0,481	0,546	0,715	0,830	0,883
30	0,444	0,517	0,707	0,839	0,902

Tabela 5 - Dados experimentais para o sistema PC / MNA

Birrefringência Normalizada					
Tempo (h)	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,940	0,953	0,982	0,999	1,006
3	0,771	0,803	0,876	0,921	0,941
6	0,639	0,693	0,820	0,904	0,941
9	0,494	0,558	0,713	0,822	0,871
12	0,417	0,490	0,675	0,811	0,874
15	0,326	0,399	0,592	0,740	0,811
20	0,245	0,320	0,533	0,710	0,798
25	0,171	0,238	0,447	0,632	0,727
30	0,130	0,194	0,407	0,611	0,719

Tabela 6 - Dados experimentais para o sistema PS / DR13

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	1,007	1,010	1,017	1,018	1,018
3	0,944	0,962	0,970	0,974	0,975
6	0,949	0,984	1,000	1,008	1,010
9	0,882	0,930	0,952	0,963	0,966
12	0,890	0,953	0,982	0,996	1,001
15	0,831	0,902	0,936	0,952	0,958
20	0,827	0,917	0,961	0,982	0,990
25	0,763	0,862	0,911	0,935	0,945
30	0,764	0,878	0,936	0,965	0,976

Tabela 7 - Dados experimentais para o sistema PS / DO25

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	1,000	1,005	1,011	1,015	1,016
3	0,925	0,939	0,955	0,966	0,971
6	0,912	0,939	0,971	0,992	1,003
9	0,833	0,870	0,912	0,941	0,955
12	0,827	0,874	0,929	0,967	0,986
15	0,760	0,813	0,874	0,918	0,940
20	0,738	0,804	0,881	0,937	0,966
25	0,666	0,737	0,822	0,884	0,917
30	0,653	0,735	0,832	0,904	0,944

Tabela 8 - Dados experimentais para o sistema PS / DR1

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,994	0,998	1,006	1,022	1,014
3	0,909	0,919	0,942	0,966	0,964
6	0,883	0,901	0,944	0,983	0,987
9	0,797	0,820	0,876	0,924	0,934
12	0,782	0,811	0,883	0,943	0,959
15	0,711	0,743	0,823	0,888	0,908
20	0,680	0,720	0,818	0,898	0,925
25	0,605	0,647	0,754	0,839	0,871
30	0,586	0,634	0,754	0,852	0,890

Tabela 9 - Dados experimentais para o sistema PS / DANS

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,970	0,980	0,995	1,004	1,010
3	0,848	0,875	0,912	0,937	0,953
6	0,775	0,823	0,891	0,936	0,968
9	0,662	0,722	0,808	0,867	0,908
12	0,618	0,692	0,799	0,872	0,925
15	0,536	0,616	0,732	0,812	0,871
20	0,477	0,571	0,709	0,806	0,878
25	0,395	0,493	0,639	0,743	0,821
30	0,357	0,463	0,626	0,744	0,832

Tabela 10 - Dados experimentais para o sistema PS / MNA

Birrefringência Normalizada					
Tempo (h)	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,888	0,918	0,965	0,987	0,845
3	0,651	0,720	0,836	0,891	0,792
6	0,460	0,564	0,758	0,856	0,802
9	0,306	0,416	0,646	0,767	0,749
12	0,223	0,338	0,603	0,750	0,759
15	0,152	0,255	0,524	0,682	0,710
20	0,091	0,181	0,467	0,653	0,692
25	0,051	0,120	0,388	0,582	0,648
30	0,031	0,087	0,351	0,564	0,645

Tabela 11 - Dados experimentais para o sistema PMMA / DR13

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,994	1,005	1,010	1,013	1,014
3	0,911	0,940	0,954	0,960	0,962
6	0,891	0,943	0,969	0,980	0,985
9	0,811	0,877	0,910	0,925	0,932
12	0,807	0,887	0,929	0,947	0,956
15	0,745	0,830	0,876	0,897	0,907
20	0,733	0,833	0,887	0,912	0,925
25	0,672	0,775	0,833	0,859	0,872
30	0,672	0,785	0,849	0,878	0,893

Tabela 12 - Dados experimentais para o sistema PMMA / DO25

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,979	0,993	1,003	1,009	1,010
3	0,872	0,910	0,933	0,950	0,953
6	0,823	0,889	0,931	0,962	0,968
9	0,730	0,812	0,863	0,901	0,909
12	0,709	0,806	0,870	0,917	0,928
15	0,643	0,744	0,813	0,864	0,875
20	0,616	0,732	0,813	0,873	0,886
25	0,551	0,672	0,755	0,817	0,831
30	0,539	0,671	0,763	0,831	0,846

Tabela 13 - Dados experimentais para o sistema PMMA / DR1

Birrefringência Normalizada					
Tempo (h)	Sem envelhecimento	1h de envelhecimento	5h de envelhecimento	10h de envelhecimento	15h de envelhecimento
1	0,969	0,981	0,995	1,003	1,005
3	0,849	0,878	0,914	0,934	0,939
6	0,784	0,834	0,897	0,934	0,941
9	0,682	0,742	0,819	0,863	0,876
12	0,651	0,724	0,816	0,870	0,884
15	0,581	0,657	0,755	0,812	0,827
20	0,544	0,631	0,744	0,810	0,828
25	0,476	0,566	0,683	0,751	0,769
30	0,455	0,553	0,682	0,757	0,776

Tabela 14 - Dados experimentais para o sistema PMMA / DANS

Birrefringência Normalizada					
Tempo (h)	Sem envelhecimento	1h de envelhecimento	5h de envelhecimento	10h de envelhecimento	15h de envelhecimento
1	0,946	0,962	0,986	0,998	1,003
3	0,793	0,831	0,891	0,920	0,935
6	0,690	0,753	0,856	0,907	0,934
9	0,569	0,645	0,768	0,832	0,864
12	0,518	0,607	0,754	0,830	0,870
15	0,442	0,534	0,688	0,768	0,811
20	0,386	0,489	0,664	0,757	0,807
25	0,315	0,418	0,597	0,693	0,745
30	0,291	0,390	0,585	0,691	0,748

Tabela 15 - Dados experimentais para o sistema PMMA / MNA

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,842	0,880	0,936	0,957	0,968
3	0,558	0,640	0,769	0,819	0,846
6	0,341	0,452	0,650	0,732	0,776
9	0,198	0,305	0,522	0,616	0,669
12	0,128	0,229	0,462	0,570	0,631
15	0,078	0,161	0,383	0,491	0,555
20	0,039	0,103	0,316	0,433	0,504
25	0,018	0,062	0,244	0,356	0,426
30	0,009	0,040	0,205	0,318	0,391

APÊNDICE II -

DADOS DA MODELAGEM

SEGUNDO A EQUAÇÃO

BIEXPONENCIAL

Tabela 1 - Dados para o sistema PC / DR13, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,995	0,997	0,999	0,998	0,999
3	0,986	0,992	0,997	0,995	0,998
6	0,972	0,984	0,994	0,990	0,996
9	0,959	0,976	0,990	0,986	0,994
12	0,946	0,969	0,987	0,981	0,992
15	0,933	0,961	0,984	0,976	0,990
20	0,913	0,949	0,979	0,969	0,987
25	0,894	0,937	0,974	0,961	0,984
30	0,875	0,926	0,969	0,954	0,980

Tabela 2 - Dados para o sistema PC / DO25, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,989	0,992	0,992	0,998	0,999
3	0,968	0,975	0,977	0,995	0,997
6	0,938	0,952	0,956	0,990	0,993
9	0,910	0,930	0,935	0,986	0,990
12	0,883	0,908	0,916	0,981	0,986
15	0,858	0,888	0,897	0,976	0,983
20	0,819	0,856	0,868	0,969	0,977
25	0,784	0,826	0,841	0,961	0,972
30	0,751	0,799	0,816	0,954	0,966

Tabela 3 - Dados para o sistema PC / DR1, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,984	0,987	0,992	0,997	0,998
3	0,954	0,963	0,977	0,990	0,994
6	0,912	0,929	0,956	0,979	0,988
9	0,874	0,897	0,935	0,970	0,983
12	0,838	0,868	0,916	0,960	0,977
15	0,805	0,840	0,897	0,951	0,972
20	0,755	0,798	0,868	0,935	0,963
25	0,711	0,759	0,841	0,921	0,957
30	0,670	0,725	0,816	0,907	0,945

Tabela 4 - Dados para o sistema PC / DANS, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,966	0,971	0,985	0,993	0,996
3	0,903	0,918	0,957	0,978	0,987
6	0,820	0,848	0,917	0,957	0,974
9	0,749	0,787	0,881	0,937	0,961
12	0,687	0,733	0,848	0,919	0,949
15	0,633	0,685	0,817	0,901	0,938
20	0,555	0,616	0,771	0,873	0,919
25	0,491	0,558	0,730	0,847	0,901
30	0,436	0,507	0,692	0,823	0,885

Tabela 5 - Dados para o sistema PC / MNA, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,922	0,934	0,962	0,979	0,986
3	0,788	0,819	0,894	0,940	0,960
6	0,627	0,680	0,804	0,887	0,923
9	0,504	0,569	0,728	0,838	0,889
12	0,408	0,480	0,662	0,795	0,857
15	0,333	0,408	0,604	0,755	0,827
20	0,240	0,314	0,523	0,696	0,782
25	0,174	0,234	0,456	0,645	0,742
30	0,127	0,190	0,399	0,599	0,705

Tabela 6 - Dados para o sistema PS / DR13, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,987	0,994	0,997	0,986	0,998
3	0,963	0,982	0,990	0,963	0,995
6	0,930	0,965	0,981	0,939	0,991
9	0,900	0,949	0,972	0,922	0,986
12	0,873	0,934	0,963	0,910	0,982
15	0,848	0,920	0,955	0,902	0,977
20	0,811	0,899	0,942	0,893	0,970
25	0,778	0,879	0,930	0,887	0,964
30	0,749	0,861	0,918	0,882	0,957

Tabela 7 - Dados para o sistema PS / DO25, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,980	0,986	0,991	0,995	0,997
3	0,943	0,958	0,975	0,986	0,991
6	0,894	0,921	0,952	0,973	0,983
9	0,850	0,887	0,930	0,960	0,975
12	0,810	0,857	0,911	0,950	0,967
15	0,775	0,829	0,892	0,936	0,959
20	0,724	0,788	0,864	0,918	0,947
25	0,679	0,752	0,839	0,902	0,936
30	0,641	0,720	0,816	0,886	0,925

Tabela 8 - Dados para o sistema PS / DR1, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,975	0,978	0,986	0,992	0,994
3	0,928	0,937	0,961	0,976	0,983
6	0,866	0,883	0,926	0,954	0,968
9	0,813	0,836	0,894	0,933	0,953
12	0,766	0,795	0,866	0,914	0,940
15	0,725	0,758	0,840	0,897	0,927
20	0,667	0,706	0,802	0,871	0,907
25	0,617	0,660	0,769	0,847	0,889
30	0,574	0,621	0,740	0,826	0,872

Tabela 9 - Dados para o sistema PS / DANS, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,951	0,961	0,976	0,985	0,991
3	0,866	0,892	0,931	0,956	0,973
6	0,760	0,807	0,873	0,918	0,949
9	0,675	0,737	0,825	0,884	0,927
12	0,606	0,678	0,783	0,855	0,907
15	0,547	0,628	0,747	0,829	0,888
20	0,467	0,559	0,695	0,791	0,861
25	0,403	0,503	0,652	0,758	0,837
30	0,350	0,454	0,614	0,729	0,816

Tabela 10 - Dados para o sistema PS / MNA, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,870	0,900	0,946	0,967	0,829
3	0,664	0,735	0,853	0,910	0,808
6	0,451	0,553	0,743	0,839	0,786
9	0,312	0,425	0,659	0,782	0,765
12	0,219	0,331	0,591	0,736	0,744
15	0,155	0,261	0,535	0,696	0,724
20	0,089	0,178	0,458	0,640	0,692
25	0,051	0,123	0,396	0,594	0,661
30	0,030	0,085	0,344	0,553	0,632

Tabela 11 - Dados para o sistema PMMA / DR13, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,975	0,985	0,991	0,993	0,994
3	0,929	0,959	0,973	0,979	0,982
6	0,873	0,924	0,950	0,961	0,966
9	0,828	0,895	0,929	0,944	0,951
12	0,791	0,869	0,911	0,929	0,938
15	0,760	0,847	0,894	0,915	0,925
20	0,719	0,817	0,870	0,894	0,907
25	0,686	0,791	0,850	0,877	0,890
30	0,656	0,770	0,832	0,861	0,875

Tabela 12 - Dados para o sistema PMMA / DO25, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,959	0,974	0,983	0,989	0,991
3	0,890	0,928	0,952	0,969	0,973
6	0,807	0,872	0,913	0,943	0,949
9	0,744	0,827	0,880	0,920	0,928
12	0,695	0,790	0,853	0,899	0,909
15	0,656	0,759	0,829	0,881	0,893
20	0,604	0,718	0,797	0,855	0,869
25	0,563	0,685	0,770	0,834	0,848
30	0,528	0,656	0,748	0,813	0,830

Tabela 13 - Dados para o sistema PMMA / DR1, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,950	0,962	0,976	0,983	0,985
3	0,866	0,896	0,933	0,953	0,958
6	0,767	0,818	0,879	0,914	0,923
9	0,695	0,757	0,836	0,881	0,892
12	0,639	0,710	0,800	0,853	0,866
15	0,593	0,671	0,770	0,828	0,844
20	0,533	0,619	0,730	0,795	0,811
25	0,486	0,577	0,697	0,766	0,784
30	0,446	0,542	0,668	0,742	0,761

Tabela 14 - Dados para o sistema PMMA / DANS, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,928	0,943	0,967	0,978	0,984
3	0,809	0,848	0,909	0,939	0,954
6	0,676	0,739	0,839	0,890	0,915
9	0,580	0,658	0,784	0,849	0,882
12	0,508	0,595	0,739	0,814	0,853
15	0,451	0,545	0,702	0,784	0,828
20	0,378	0,479	0,651	0,742	0,791
25	0,321	0,427	0,609	0,707	0,760
30	0,276	0,382	0,573	0,677	0,733

Tabela 15 - Dados para o sistema PMMA / MNA, ajuste com a equação biexponencial

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
0	1	1	1	1	1
1	0,825	0,863	0,918	0,939	0,949
3	0,569	0,653	0,784	0,836	0,863
6	0,335	0,444	0,638	0,718	0,761
9	0,202	0,312	0,534	0,629	0,682
12	0,125	0,225	0,453	0,559	0,619
15	0,079	0,165	0,390	0,501	0,566
20	0,038	0,101	0,310	0,424	0,494
25	0,019	0,063	0,249	0,363	0,434
30	0,009	0,040	0,201	0,312	0,384

APÊNDICE III -

DADOS DA MODELAGEM

SEGUNDO A EQUAÇÃO KWW

Tabela 1 - Dados para o sistema PC / DR13, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,998	0,999	0	$1,47 \times 10^{-11}$	0,983
3	0,991	0,995	0	0,483	0,978
6	0,973	0,983	0,001	0,925	0,974
9	0,948	0,965	0,792	0,979	0,972
12	0,918	0,941	0,972	0,992	0,970
15	0,884	0,912	0,995	0,996	0,968
20	0,822	0,856	1,000	0,998	0,966
25	0,755	0,790	1,000	0,999	0,964
30	0,685	0,719	1,000	1,000	0,962

Tabela 2 - Dados para o sistema PC / DO25, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,977	0,983	0,999	1,000	$2,99 \times 10^{-261}$
3	0,937	0,950	0,990	1,000	0,587
6	0,883	0,900	0,948	0,999	0,994
9	0,833	0,853	0,867	0,995	1,000
12	0,787	0,808	0,751	0,966	1,000
15	0,744	0,765	0,611	0,861	1,000
20	0,679	0,698	0,372	0,378	1,000
25	0,620	0,637	0,183	0,016	1,000
30	0,566	0,581	0,071	$1,184 \times 10^{-6}$	1,000

Tabela 3 - Dados para o sistema PC / DR1, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,972	0,974	0,985	0,99997	1
3	0,928	0,932	0,954	0,99871	1
6	0,870	0,875	0,907	0,98549	0,999
9	0,819	0,825	0,861	0,941	0,997
12	0,772	0,778	0,817	0,848	0,977
15	0,730	0,735	0,774	0,698	0,889
20	0,665	0,671	0,707	0,373	0,379
25	0,608	0,613	0,645	0,116	0,007
30	0,557	0,561	0,587	0,017	$6,292 \times 10^{-9}$

Tabela 4 - Dados para o sistema PC / DANS, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,968	0,976	0,971	0,986	0,999
3	0,894	0,910	0,925	0,955	0,993
6	0,779	0,801	0,866	0,908	0,978
9	0,672	0,692	0,814	0,862	0,956
12	0,575	0,590	0,767	0,818	0,929
15	0,489	0,499	0,725	0,775	0,897
20	0,340	0,370	0,661	0,708	0,837
25	0,276	0,269	0,604	0,645	0,770
30	0,205	0,193	0,554	0,588	0,700

Tabela 5 - Dados para o sistema PC / MNA, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,876	0,875	0,966	0,997	0,973
3	0,669	0,668	0,887	0,973	0,929
6	0,445	0,444	0,772	0,903	0,871
9	0,295	0,295	0,665	0,803	0,820
12	0,196	0,196	0,570	0,685	0,774
15	0,129	0,130	0,486	0,562	0,731
20	0,065	0,066	0,370	0,371	0,666
25	0,033	0,033	0,279	0,220	0,609
30	0,016	0,017	0,209	0,118	0,558

Tabela 6 - Dados para o sistema PS / DR13, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,970	0,992	0,994	1,000	1
3	0,923	0,970	0,977	1,000	1
6	0,864	0,932	0,944	1,000	0
9	0,812	0,891	0,907	0,994	0
12	0,765	0,850	0,868	0,963	0
15	0,723	0,809	0,828	0,855	0
20	0,659	0,741	0,761	0,378	0
25	0,603	0,676	0,695	0,018	0
30	0,552	0,614	0,631	$2,76 \times 10^{-6}$	0

Tabela 7 - Dados para o sistema PS / DO25, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,966	0,967	0,980	0,999	0,999
3	0,917	0,919	0,944	0,991	0,992
6	0,856	0,859	0,892	0,973	0,975
9	0,803	0,806	0,843	0,948	0,951
12	0,756	0,760	0,798	0,919	0,922
15	0,714	0,717	0,755	0,885	0,889
20	0,651	0,654	0,688	0,823	0,828
25	0,596	0,598	0,628	0,755	0,761
30	0,547	0,549	0,574	0,686	0,691

Tabela 8 - Dados para o sistema PS / DR1, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,981	0,993	0,967	0,992	0,995
3	0,922	0,957	0,919	0,971	0,978
6	0,816	0,872	0,859	0,934	0,946
9	0,707	0,765	0,806	0,894	0,910
12	0,603	0,651	0,760	0,853	0,871
15	0,507	0,538	0,717	0,812	0,832
20	0,370	0,370	0,654	0,744	0,765
25	0,263	0,239	0,698	0,679	0,698
30	0,183	0,145	0,549	0,617	0,633

Tabela 9 - Dados para o sistema PS / DANS, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhhecimento	15h de enve- lhhecimento
1	0,954	0,959	0,983	0,962	0,976
3	0,865	0,874	0,926	0,910	0,935
6	0,746	0,856	0,822	0,847	0,880
9	0,643	0,651	0,713	0,734	0,830
12	0,553	0,559	0,607	0,747	0,784
15	0,476	0,480	0,509	0,705	0,741
20	0,396	0,370	0,370	0,643	0,675
25	0,287	0,284	0,261	0,589	0,617
30	0,222	0,217	0,179	0,541	0,564

Tabela 10 - Dados para o sistema PS / MNA, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe cimento	5h de envelhe cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,869	0,881	0,948	0,964	0,854
3	0,661	0,674	0,855	0,885	0,802
6	0,442	0,446	0,735	0,769	0,761
9	0,297	0,294	0,633	0,662	0,734
12	0,200	0,192	0,546	0,568	0,713
15	0,135	0,125	0,471	0,485	0,696
20	0,070	0,061	0,369	0,370	0,673
25	0,039	0,030	0,290	0,280	0,654
30	0,019	0,014	0,228	0,211	0,638

Tabela 11 - Dados para o sistema PMMA / DR13, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhecimento	1h de envelhecimento	5h de envelhecimento	10h de envelhecimento	15h de envelhecimento
1	0,978	0,980	0,990	0,986	0,992
3	0,913	0,953	0,972	0,956	0,971
6	0,805	0,921	0,948	0,910	0,934
9	0,696	0,894	0,925	0,865	0,894
12	0,594	0,869	0,904	0,821	0,853
15	0,501	0,846	0,883	0,778	0,812
20	0,370	0,811	0,851	0,711	0,745
25	0,268	0,779	0,821	0,648	0,679
30	0,190	0,750	0,792	0,590	0,617

Tabela 12 - Dados para o sistema PMMA / DO25, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhecimento	1h de envelhecimento	5h de envelhecimento	10h de envelhecimento	15h de envelhecimento
1	0,950	0,974	0,976	0,986	0,989
3	0,859	0,904	0,946	0,965	0,971
6	0,740	0,793	0,911	0,937	0,946
9	0,637	0,684	0,882	0,913	0,923
12	0,549	0,585	0,856	0,890	0,901
15	0,473	0,495	0,833	0,868	0,881
20	0,369	0,370	0,797	0,835	0,848
25	0,289	0,272	0,765	0,804	0,818
30	0,226	0,197	0,736	0,775	0,789

Tabela 15 - Dados para o sistema PMMA / MNA, ajuste com a equação KWW

Tempo (h)	Birrefringência Normalizada				
	Sem envelhe- cimento	1h de envelhe- cimento	5h de envelhe- cimento	10h de enve- lhecimento	15h de enve- lhecimento
1	0,683	0,857	0,853	0,942	0,947
3	0,333	0,650	0,646	0,846	0,854
6	0,117	0,439	0,438	0,726	0,734
9	0,042	0,300	0,302	0,625	0,632
12	0,015	0,207	0,210	0,540	0,545
15	0,006	0,144	0,147	0,468	0,471
20	0,001	0,079	0,083	0,369	0,369
25	0	0,044	0,047	0,293	0,290
30	0	0,024	0,027	0,232	0,228