

Estudos Preliminares de Relaxação Dielétrica em Filmes de PC, PS e PMMA com Propriedades Ópticas não Lineares

Maria Alice Martins, Vicelma L. Cardoso e Edison Bittencourt

Resumo: Neste estudo foram preparados filmes finos através da técnica de deposição por rotação (Spin Coating Deposition - SCD) com o objetivo de se obter materiais poliméricos com propriedades ópticas não lineares (PONL) de segunda ordem. A não linearidade óptica foi induzida nestes materiais através da dopagem da matriz polimérica com cromóforos orgânicos e posterior polarização do sistema. Uma propriedade importante para a utilização final deste material é a estabilidade temporal da orientação polar dos cromóforos. O processo de relaxação polar dos cromóforos foi examinado em filmes de policarbonato (PC), poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) fisicamente dopados com o cromóforo orgânico vermelho disperso 1 (DR1). Este estudo foi realizado através do monitoramento do decaimento do sinal de birrefringência (Δn). É discutido o uso da função exponencial Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) e da função biexponencial para explicar o decaimento de Δn .

Palavras-chave: Relaxação dielétrica, polímero, óptica não linear.

Introdução

A revolução da microeletrônica começou 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. Estas descobertas levaram a uma profunda mudança na sociedade moderna, particularmente no processamento e no transporte de informações. Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento da comunicação óptica, surgiu nos países desenvolvidos um grande interesse no estudo dos materiais com propriedades ópticas não lineares (PONL) para aplicações em dispositivos como moduladores eletroópticos, conversores de frequência, chaveamento óptico e guias de onda¹. As

primeiras classes de materiais estudados foram a dos cristais inorgânicos como o LiNbO_3 , KDP, BBO, LiIO_3 e a dos semicondutores como GaAs, AlGaAs, ZnSe, Ag_3AsS_3 . Mais recentemente os materiais poliméricos vêm sendo investigados devido a sua baixa constante dielétrica, alta não linearidade, alta transparência óptica, baixo custo e boa processabilidade em relação aos materiais inorgânicos. O interesse em compostos orgânicos foi estimulado pela possibilidade do controle em escala molecular das propriedades físicas e químicas dos compostos a serem sintetizados^{2,3}.

A não linearidade óptica macroscópica de segunda ordem pode ser induzida em materiais poliméricos que contenham grupos dipolares

Edison Bittencourt e Maria Alice Martins, Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química - Departamento de Tecnologia de Polímeros, Caixa Postal 6066 CEP 13081.970, Campinas, SP; Vicelma L. Cardoso, Universidade Federal de Uberlândia - Departamento de Engenharia Química, Caixa Postal 593, CEP 4800.089, Uberlândia, MG

chamados cromóforos. Estas moléculas orgânicas possuem grupos doadores e receptores de elétrons separados por um sistema delocalizado de ligações π^4 . 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 obtido através do método de polarização elétrica. Os cromóforos são orientados na matriz polimérica de forma que a susceptibilidade, o termo molecular de ordem par, não se cancele. Pelo fato destes cromóforos possuírem um grande dipolo elétrico permanente, eles se alinham sob a ação do campo elétrico a uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea (T_g). 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 vítrea⁵. A Figura 1 mostra uma representação esquemática deste método de polarização.

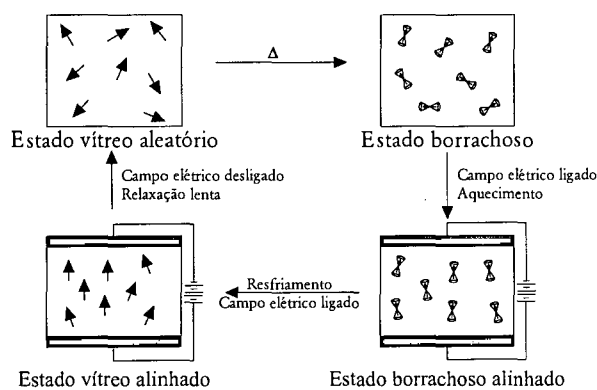


Figura 1. Representação esquemática do método de polarização

Várias técnicas estão sendo investigadas para a incorporação dos cromóforos na matriz polimérica. Estas moléculas podem ser incorporadas ao polímero por dopagem física, ou seja, o cromóforo é dissolvido na matriz polimérica, constituindo um sistema denominado hóspede-hospedeiro⁶. Outra técnica é a incorporação através de ligação química à cadeia lateral (sistema enxertado) ou à cadeia principal⁷. Recentemente, foi proposto um sistema de rede tridimensional constituído de moléculas opticamente não lineares introduzidas na matriz polimérica (sistema reticulado)⁸; a qual também pode ser obtida através de reações de fotorreticulação⁹.

A orientação molecular resultante do processo de polarização não possui alta estabilidade temporal uma vez que o sistema não está em equilíbrio termodinâmico. Para a aplicação prática destes materiais é então necessário, principalmente, se obter

uma estabilidade que propicie a sua incorporação em equipamentos ou sistemas eletrônicos e fotônicos¹⁰. O entendimento do processo de relaxação é a chave para o desenvolvimento de materiais estáveis. A relaxação no alinhamento dos cromóforos é geralmente caracterizada pelo monitoramento do decaimento do sinal de birrefringência ou de geração do segundo harmônico em função do tempo a diferentes temperaturas^{3,5}.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares sobre o estudo da estabilidade de materiais poliméricos com PONL e é discutida a validade das funções exponencial Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) e biexponencial para ajustar os dados experimentais. O processo de relaxação foi medido através do monitoramento do decaimento do sinal da birrefringência em policarbonato (PC), poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) dopados com o cromóforo orgânico vermelho disperso 1 (DR1), Figura 2, a técnica utilizada foi a dopagem física. Esta pesquisa foi desenvolvida junto com o CPqD Telebrás com o objetivo de gerar a estrutura necessária para o estudo dos materiais poliméricos com PONL.

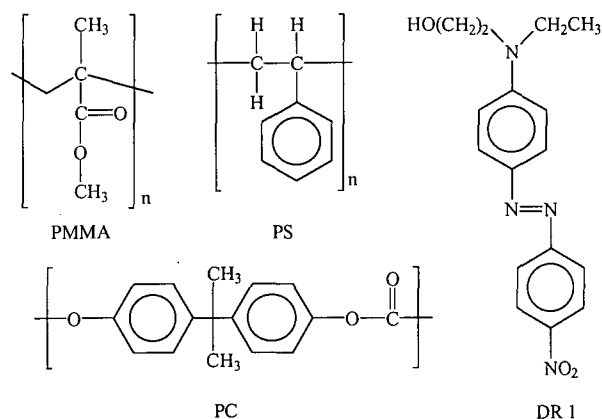


Figura 2. Polímeros e cromóforo utilizados

Experimental

Foram selecionados para este estudo os polímeros poli(metacrilato de metila)(PMMA), policarbonato (PC) e poliestireno (PS) com os seguintes pesos moleculares (Peso molecular ponderal médio - \bar{M}_w): 350.000, 180.000 e 50.000 g/mol respectivamente e o cromóforo orgânico, {4-N-etil-N(2-hidroxi-4-nitrofenil)amino-4'-nitroazobenzeno} comercialmente denominado vermelho disperso 1 (DR1).

A solução do polímero fisicamente dopado consiste na mistura da matriz polimérica com o

dopante sob agitação. Os solventes utilizados para obtenção desta solução foram clorofórmio para as matrizes de PMMA e PC e 1,2 dicloroetano para a matriz de PS. A solução obtida foi filtrada para a eliminação de impurezas e os filmes foram confeccionados através da técnica de deposição por rotação (SCD)¹¹. Os filmes foram depositados em um substrato de vidro borosilicato contendo uma camada de níquel-cromo ou valfrato de titânio, uma camada de ouro de 400 Å de espessura (ambas depositadas por evaporação), uma camada de ouro de 5µm, aplicada por eletrodeposição, e finalmente uma camada de nitreto de silício, nas quais foi fotografada uma linha de 10-20 µm de largura para produção da abertura, "gap", onde era realizada a medida de birrefringência.

A polarização foi realizada sob a ação de um campo elétrico de 1,0 MV/cm. Após a polarização o filme foi mantido por 1, 5 e 10 horas à temperatura de 25 °C sob a ação do campo elétrico¹¹.

As medidas do decaimento do sinal de birrefringência (Δn) foram realizadas nas seguintes condições de operação: temperatura de polarização 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea, 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 consistia, basicamente, de um polarizador, um modulador fotoelástico e um analisador¹¹.

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 utilizado para obtenção do sistema polimérico dopado, sobre os equipamentos desenvolvidos e sobre os resultados obtidos são encontrados em outro trabalho¹¹.

Resultados e Discussão

A relaxação das moléculas de cromóforo está relacionada com parâmetros como por exemplo: o tamanho da molécula do cromóforo^{6,12}, o tratamento térmico realizado, o tempo de envelhecimento físico após a polarização do filme, o tipo de matriz polimérica. O tratamento térmico e o envelhecimento físico estão associados com o aumento da densidade

dos materiais devido ao decréscimo e redistribuição do volume livre local na matriz polimérica afetando assim a sua estabilidade temporal^{11, 12}.

Na Figura 3, é mostrada a birrefringência normalizada ($\Delta n(t)/\Delta n(t=0)$) em função do tempo. Observa-se que há uma queda no sinal de birrefringência em função do tempo para o PC, PS e PMMA dopados com DR1, não submetidos ao envelhecimento físico após a polarização. Além disso, o sistema PC/DR1 é o que apresenta a menor relaxação. Nota-se ainda que o sistema PMMA/DR1 tem um decréscimo de 50% no sinal de birrefringência em um espaço de tempo menor em relação aos demais sistemas estudados. Analisando o processo de decaimento em relação as temperaturas de transição vítrea (T_g) desses sistemas observa-se que o sistema PC/DR1 apresenta a maior T_g (112 °C) e a maior estabilidade, enquanto que o sistema PMMA/DR1 que possui a T_g pouco maior que a do sistema PS/DR1 (92 °C e 90 °C respectivamente) porém possui a menor estabilidade temporal. Observações conclusivas com relação a este fenômeno requerem estudos adicionais associados aos diversos mecanismos de relaxação.

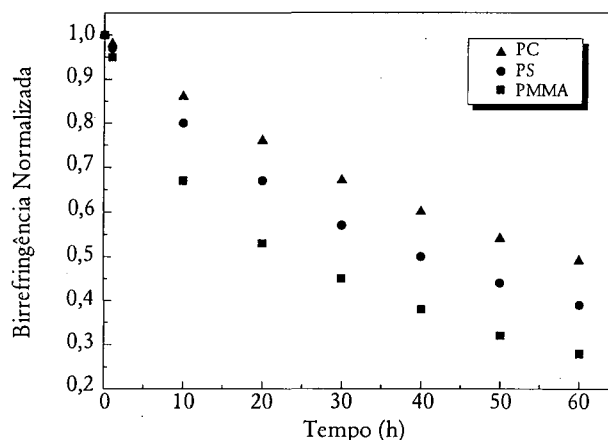


Figura 3. Birrefringência normalizada em função do tempo para PMMA, PC, PS fisicamente dopados com DR1, não submetidos a tratamento térmico

Após envelhecimento físico a temperatura de 25 °C, observa-se nas Figuras 4 a 6, que o decréscimo do sinal de birrefringência, para um mesmo período de tempo, é aproximadamente duas vezes menor comparando com o da Figura 3. É interessante notar que o tratamento térmico promove um efeito retardador na movimentação dos cromóforos na matriz de PMMA de forma mais significativa que nas matrizes de PC e PS.

Tereoka e colaboradores⁵, utilizando a medida de decaimento do sinal de birrefringência em filmes

polarizados pela técnica corona, mostraram que a função exponencial Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) é a que melhor descreve o fenômeno de relaxação¹³:

$$\Delta n_{(t)} / \Delta n_{(t=0)} = \exp(-[t/\tau]^\beta) \quad (1)$$

onde $\Delta n(t) / \Delta n(t=0)$ é a birrefringência normalizada, τ é o tempo característico de relaxação e $0 \leq \beta \leq 1$ é uma constante que define a não idealidade do decaimento exponencial, ou seja, é uma medida da largura da distribuição a partir de um valor mediano. Valores pequenos de β correspondem a uma distribuição larga e $\beta=1$ corresponde a um decaimento exponencial simples^{10, 14}. Entretanto, segundo Cardoso¹¹ o tratamento dos dados de birrefringência normalizada em função do tempo tem o melhor ajuste na forma da expressão biexponencial¹⁴:

$$Y = \theta_1 \exp(-t/\tau_1) + \theta_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

onde Y representa a birrefringência normalizada, τ_1 e τ_2 são os tempos característicos de relaxação para os processos de relaxação “rápido” e “lento”. Os parâmetros θ_1 e θ_2 são as frações de polímeros correspondentes a relaxação “rápida” e “lenta”, respectivamente, sendo sua soma igual à unidade. Contudo, a utilização desta aproximação, não implica em 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^{11, 14}.

Este estudo demonstrou que a utilização da equação (1) resulta em grandes desvios dos dados experimentais, dentro da faixa estudada neste processo de relaxação, e que o melhor ajuste dos dados é obtido através da equação (2). A análise dos resultados confirmam para todos os sistemas estudados (PC/DR1, PS/DR1 e PMMA/DR1) que o melhor ajuste para os dados experimentais é obtido através da equação biexponencial nos diferentes tempos de tratamento térmico. Na Figura 7 está representado o sistema PC / DR1, após tratamento térmico de 10 h sob um campo elétrico de 1 MV/cm, a 25 °C¹¹, a linha pontilhada representa o ajuste feito com a equação (1) e a linha reta representa o ajuste feito com a equação (2). Observa-se também que o sinal de birrefringência se mantém inicialmente constante, e a

partir de $t=10$ horas inicia-se o processo de decaimento, em acordo com o trabalho realizado por Lindsay e colaboradores¹⁵.

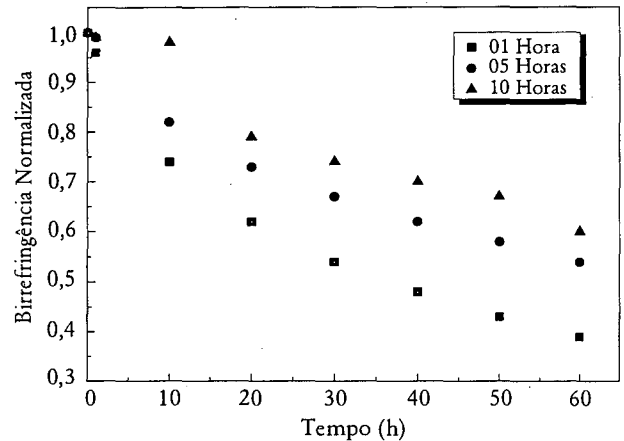


Figura 4. Birrefringência normalizada em função do tempo para o sistema PMMA/DR1 submetido a diferentes tempos de tratamento térmico após a polarização

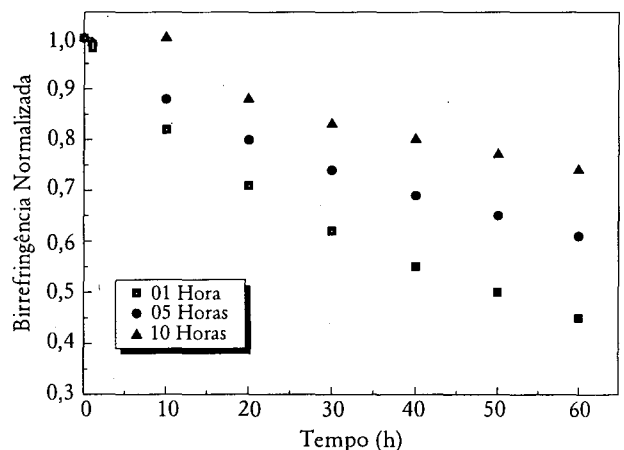


Figura 5. Birrefringência normalizada em função do tempo para o sistema PS/DR1 submetido a diferentes tempos de tratamento térmico após a polarização

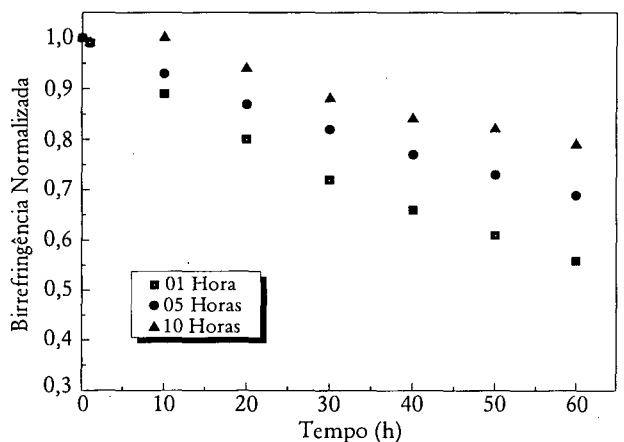


Figura 6. Birrefringência normalizada em função do tempo para o sistema PC/DR1 submetido a diferentes tempos de tratamento térmico após a polarização

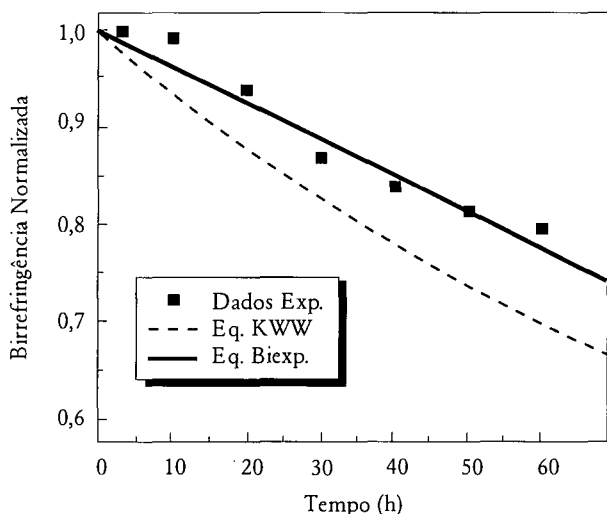


Figura 7. Birrefringência normalizada em função do tempo para o sistema PC/DR1 submetido a tratamento térmico de 10 horas após a polarização

Conclusões

Com base neste estudo, de caráter preliminar, pode-se então concluir que para a relaxação de filmes poliméricos dopados a curva de decaimento em função do tempo não pode ser representada por uma função exponencial simples, o que sugere a existência de mais de um mecanismo de relaxação associados a processos de decaimento distribuídos em duas categorias com relação ao tempo: “rápido” e “lento”. O processo de tratamento térmico proporciona um decréscimo no volume livre local, e conseqüentemente uma menor mobilidade na orientação dos cromóforos na matriz polimérica, levando a um aumento da estabilidade temporal.

Devido a grande importância do entendimento do fenômeno de relaxação para a vida útil dos dispositivos baseados em materiais com propriedades ópticas não lineares e diante dos resultados obtidos neste trabalho, temos como objetivo futuro a realização de estudos sistemáticos dos processos de relaxação incluindo sistemas com maior potencial para aplicações práticas.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da Fapesp, CAPES e da Telebrás cujos laboratórios foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e particularmente ao Sr. Atílio E. Reggianni pelo apoio e sugestões.

Referências Bibliográficas

- 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)
- Broussoux, D.; Chastaing, E.; Esselin, S.; Le Barnay, P.; Robin, P.; Bourbin, Y.; Pocholle, J.P.; Raffy, J. - *Revue Tech. Thomson-CSF*, 20-21, 151-190 (1989)
- Chen, J.I.; Marturunkakul, S.; Li, L.; Jeng, R.J.; Kumar, J.; Tripathy, S.K. - *Macromolecules*, 26, 7379-7381 (1993)
- Barry, S.E.; Soane, D.S. - *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1134-1136, (1991)
- Tereoka, I.; Jungbauer, D.; Reck, B.; Yoon, D.Y.; Twieg, R.; Willson, C.G. - *J. Appl. Phys.*, 69, 2568-2576 (1991)
- Hampsch, H.L.; Yang, L.; Waong, G.K.; Torkelson, J.M. - *Macromolecules*, 21, 526-528 (1988)
- Müller, H.; Nuyken, O.; Sotrohriegl, P. - *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 13, 125-133 (1992)
- Eich, M.; Reck, B.; Yoon, D.Y.; Willson, C.G.; Bjorklund, G.C. - *J. Appl. Phys.*, 66, 3241-3247 (1989)
- Chen, Y.M.; Mandal, B.K.; Lee, J.Y.; Miller, P.; Kumar, J.; Tripathy, S.K. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 214, 35-40 (1992)
- Singer, K.D.; King, L.A. - *J. Appl. Phys.*, 70, 3251-3255 (1991)
- Cardoso, V.L. - “Estudos da Estabilidade Temporal e do Processo de Relaxação Molecular em Filmes Poliméricos com Propriedades Ópticas Não Lineares”, Campinas, Univ. Est. de Campinas, 1994, 160 (tese de doutorado)
- Hampsch, H.L.; Yang, J.; Wong, G.K.; Torkelson, J.M. - *Polymer Commun.*, 30, 40-43 (1989)
- Williams G.; Watts, D.C. - *Trans. of Faraday Soc.*, 66, 80-85 (1970)
- Hampsch, H.L.; Yang, J.; Wong, G.K.; Torkelson, J.M. - *Macromolecules*, 23, 3640-3647 (1990)
- Lindsay, G. A.; Henry, R. A.; Hoover, J.M.; Knoesen, A.; Mortazavi, M. A. - *Macromolecules*, 25, 4888-4894 (1992)