**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Síntese e Caracterização de Derivados do
Poli-(Fenileno-Vinileno) com Diferentes Massas Molares**

PATRÍCIA BUENO DE CAMPOS

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr^a. Débora Terezia Balogh

USP/IFSC/SBI

8-2-001543

**São Carlos
2003**

Campos, Patrícia Bueno

Síntese e Caracterização de derivados do poli (fenileno-vinileno)
com diferentes massas molares / Patrícia Bueno de Campos
São Carlos, 2003.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de
São Carlos / Instituto de Física de São Carlos/Instituto
de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo,
2003.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr^a. Débora Terezia Balogh.

1.Massa Molar. 2. Síntese. 3. PPV 4. LEDs.
5. poli-(fenileno-vinileno). I. Título.

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP - Fone (16) 273-9588 - Fax (16) 273-3173

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
PATRÍCIA BUENO DE CAMPOS, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26/09/2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Dra. Débora Tereza Balogh (Presidente) – IFSC/USP

Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli – FFCLRP/USP

Dr. Rodrigo Fernando Bianchi – IFSC/USP

Dedico essa dissertação aos
meus pais *José Carlos e Madalena*
pelo amor, apoio e compreensão
durante a elaboração desse trabalho

A G R A D E C I M E N T O S

- ✓ À Deus: pela vida, proteção e provisão diária;
- ✓ À Dra. Débora T. Balogh pelo apoio e pela valiosa orientação que muito contribuíram para minha formação profissional;
- ✓ A todos os professores do Grupo de Polímeros: Débora, Osvaldo (Chu), Giacometti, Mariângela e Roberto Faria; e à secretária Rosângela, por sempre se dispor a nos ajudar;
- ✓ Ao prof. Francisco Guimarães (Chico) pelo apoio nas medidas de luminescência;
- ✓ Aos técnicos do Grupo de Polímeros, Ademir, Bertho e Níbio; do Grupo Crescimentos de Cristais, Geraldo e Manoel; e da Biofísica, Andressa;
- ✓ Aos meus companheiros do grupo: Marystela, Karen, Valtencir (Xuxa), Thiago, Clarissa, Renata, Cristina, Alex, Carla, Rodrigo, Letícia, Maurício, Edivaldo, Silmar, Lucas e Luciana pelo apoio e amizade sólida que conquistamos durante esse período;
- ✓ À minhas amigas Vanessa, Flávia, Patrícia e Juliana, pelo ombro amigo durante os momentos mais difíceis;
- ✓ Ao Luiz Henrique pela companhia, compreensão e indispensável contribuição na elaboração desse trabalho;
- ✓ A todos os meus familiares e amigos por estarem sempre ao meu lado me incentivando a prosseguir;
- ✓ À CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Lista de abreviaturas	vii
Lista de Símbolos	viii
Resumo	ix
Abstract	x
 CAPÍTULO 1 - - - - -	 1
Polímeros Orgânicos Conjugados Luminescentes	1
1.1 - Luminescência e materiais orgânicos luminescentes	1
1.2 - Processos de absorção e emissão dos compostos	2
1.3 - Polímeros luminescentes	5
1.4 - Síntese do PPV e seus derivados	7
1.5 - Efeito das Variáveis no Processo de Polimerização	10
OBJETIVO	10
 CAPÍTULO 2 - - - - -	 12
Caracterização de polímeros: Propriedades Térmicas e	
Massas Molares	12
2.1 - Massas molares e sua distribuição em polímeros	12
2.1.1 - Introdução	12
2.1.2 - Estudos do Efeito de aditivos na distribuição de massa molar dos	
polímeros luminescentes.	14
2.1.3 - Caracterização dos Polímeros em Relação à Massa Molar	17
2.1.3.1 - Cromatografia de exclusão por Tamanho (HPSEC)	17
2.1.3.2 - Viscosimetria	20
2.2 - Caracterização dos polímeros – Análise Térmica	21
2.2.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	21
 CAPÍTULO 3 - - - - -	 26
Experimental	26
3.1 - Síntese do monômero de MHPPV	26
3.1.1 - Preparação experimental do éter aromático (p-hexiloxi-metoxi-	
benzeno)	27
3.1.2 - Síntese do 2,5 – (bisclo-ro metil)-4 hexiloxi – 1-metoxi-benzeno	
(monômero)	28
3.1.3 - Síntese do Polímero MHPPV	32
3.2 - Estudo do efeito das variáveis do processo de polimerização nas	
propriedades do MHPPV	35

3.2.1 - Estudo da influência do modo de adição da base ao monômero na distribuição de massa molar do polímero	36
3.2.2 - Estudo da influência da concentração da base terc-butóxido de potássio na distribuição de massa molar do polímero.....	36
3.2.3 - Estudo da utilização de aditivos no processo de polimerização do MHPPV	37
3.2.3.1 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 4- metoxifenol	37
3.2.3.2 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 2-cloro-2-metil propano.....	38
3.2.3.3 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo cloreto de benzila	38
3.3 - Medidas de caracterização dos polímeros	40
3.3.1 - Cromatografia de Exclusão por Tamanho (HPSEC).....	40
3.3.2 - Viscosidade.....	41
3.3.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
3.3.4 - Absorção UV-VIS	42
3.3.5 - Fotoluminescência.....	42
3.3.6 - Microscopia Óptica	43
Resultados e Discussão	44
4.1 - Estudo da influência do modo de adição da base ao monômero na distribuição de massa molar do polímero	44
4.2 - Estudo da influência da concentração da base terc-butóxido de potássio na distribuição de massa molar do polímero.....	46
4.2.1 - Medidas Ópticas (Fotoluminescência)	49
4.3 - Estudo do uso de aditivos no processo de polimerização	50
4.3.1 - Estudo da polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 4- metoxifenol	51
4.3.2 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 2-cloro-2-metil propano	55
4.3.3 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo cloreto de benzila	57
4.3.3.1 - Polimerização do MHPPV utilizando diferentes proporções do aditivo cloreto de benzila.....	57
4.3.3.2 - Estudo do modo de adição do aditivo cloreto de benzila no processo de polimerização	67
4.3.3.3 - Estudo do efeito da temperatura no processo de polimerização na presença do aditivo cloreto de benzila	75
4.4 - Relação da viscosidade dos polímeros com os valores de massas molares obtidos por HPSEC.	82
4.5 - Medida de Análise Térmica (DSC)	85
Conclusões Finais.....	89
Referência Bibliográfica.....	93

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Processos foto-físicos de moléculas conjugadas. A: absorção eletrônica; IC: conversão interna; VR: relaxação vibracional; ST: cruzamento intersistemas singlete-triplete; F: fluorescência; P: fosforescência ^[5]	4
Figura 1.2 - Representação do monômero do PPV	5
Figura 1.3 - Esquema representativo da PL. (a) fotoexcitação, (b) formação do éxciton singleto e (c) emissão.	6
Figura 1.4 -Estrutura típica de um LED	6
Figura 1.5 - Rota utilizada na preparação do PPV ^[15]	8
Figura 2.1 - Esquema da reação de polimerização utilizando o aditivo 4 terc-butilbenzeno ^[13]	16
Figura 2.2 - Esquema de eluição das moléculas do polímero na coluna do cromatógrafo.	18
Figura 2.3 - Forma gráfica para a determinação das massas molares médias.	20
Figura 2.4 - Ilustração de um termograma típico de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	24
Figura 3.1 - Reações envolvidas na síntese dos derivados alcóxilados do PPV: a) síntese do éter; b) síntese do biscloreto.	27
Figura 3.2 - Representação esquemática simplificada do sistema de geração de ácido clorídrico gasoso.	29
Figura 3.3 - Espectro de infravermelho do monômero do MH-PPV	31
Figura 3.4 - Reação de polimerização do polímero MH PPV	32
Figura 3.5 - Esquema demonstrativo do sistema de refluxo acoplado a um destilador.	34
Figura 3.6 - Espectro de FTIR do polímero MHPPV	35
Figura 3.7 - Sistema de medidas de Fotoluminescência.	43
Figura 4.1 - Cromatogramas dos polímeros obtidos em diferentes velocidades de adição da base. a) cromatograma referente à polimerização onde a base foi adicionada ao monômero em intervalos de tempos não determinados. b) cromatograma referente à reação de polimerização em que a adição da base ao monômero foi monitorada. O eixo à direita e os pontos representam a curva de calibração utilizada.	45
Figura 4.2 - Cromatogramas dos polímeros sintetizados utilizando diferentes concentrações da base terc -butóxido de potássio.	48
Figura 4.3 - Curvas de emissão obtidas para os polímeros sintetizados em diferentes concentrações de base.	50

Figura 4.4 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerização onde são utilizadas diferentes porcentagens do aditivo 4- metoxi-fenol.	53
Figura 4.5 - Espectros obtidos dos polímeros sintetizados utilizando diferentes porcentagens do aditivo 4-metoxifenol: a) absorção (em solução) e b) luminescência (filmes).	54
Figura 4.6 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerização realizadas em diferentes proporções molares do aditivo 2-cloro-2-metil-propano.	56
Figura 4.7 - Cromatogramas das medidas de HPSEC realizadas a 20° e a 40°C dos polímeros sintetizados utilizando diferentes proporções molares do aditivo: a) 0,75 b) 1,0 e c) 1,3.....	59
Figura 4.8 - Relação entre os cromatogramas dos polímeros sintetizados em diferentes proporções do aditivo.....	59
Figura 4.9 - Relação entre os cromatogramas obtidos na polimerizações realizadas utilizando as proporções molares (A / M) iguais a 1,0 e 1,3.	61
Figura 4.10 - Espectros obtidos dos polímeros sintetizados utilizando diferentes proporções do aditivo (a) absorção e (b) fotoluminescência dos polímeros em soluções e (c) Fotoluminescência dos polímeros em filmes casting a temperatura de 4 K.....	64
Figura 4.11 - Imagens de microscopia óptica obtida com filmes dos polímeros sintetizados com diferentes proporções do aditivo: (a) 0.75, (b) 1.0 e (c) 1.3.....	65
Figura 4.12 - Distribuição de massas molares para os polímeros obtidos com diferentes métodos de adição do aditivo: (a) método1 (b) método 2 e (c) método3.	68
Figura 4.13 - Relação entre os cromatogramas dos polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo.	69
Figura 4.14 - Espectros obtidos a partir dos polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo: a) absorção b) emissão dos polímeros em solução c) emissão dos filmes a 4K e d) emissão dos filmes a temperatura ambiente.	73
Figura 4.15 - Imagens de microscopia óptica obtidas a partir dos filmes dos polímeros sintetizados por diferentes métodos de adição do aditivo : a) método 1, (b) método 2 e (3) método 3.	74
Figura 4.16 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos a partir da análise de HPSEC referentes as polimerizações realizadas nas temperaturas: (a) 10°C, (b) 15°C e (c) 25°C.	76
Figura 4.17 - Representação da sobreposição dos cromatogramas dos polímeros sintetizados nas temperaturas de 10°C, 15°C e 25°C utilizando a proporção do aditivo/ monômero igual a 1,3.....	77
Figura 4.18 - Valores das massas molares referentes a integração dos gráficos separando o pico de baixa massa na temperatura de 10°C.....	78

- Figura 4.19 - Espectros obtidos a partir do polímero sintetizado a temperatura de 10°C: a) absorção b) fotoluminescência em solução. 80
- Figura 4.20 - Imagens de microscopia óptica obtidas a partir dos filmes dos polímeros sintetizados em diferentes temperaturas: (a) 25°C e (b) 10°C..... 81
- Figura 4.21 - Gráficos de viscosidade relativa (η_r) em função das massas molares: (a) $\bar{M}_w$ e (b) $\bar{M}_n$ 84
- Figura 4.22 - Termogramas de DSC (referente a segunda corrida de aquecimento) dos polímeros sintetizados segundo os métodos : (a) Método 1, (b) Método 2 e (c) Método 3..... 86

Lista de Tabelas

Tabela 3.1- Concentração da base em mols/L, massa da base terc-butóxido de potássio(g) e volume do solvente THF.....	33
Tabela 4.1 - Quadro comparativo dos valores de rendimento, massa molar $\bar{M}_w$ e polidispersão para os polímeros A e B.....	44
Tabela 4.2 - Quadro comparativo dos valores de rendimento, massa molar e polidispersão para os polímeros sintetizados em diferentes concentrações da base terc –butóxido de potássio.....	46
Tabela 4.3 - Quadro comparativo dos valores de massa molar $\bar{M}_w$ e polidispersão dos polímeros obtidos a partir das polymerizações realizadas com diferentes quantidades do aditivo 4 – metoxifenol.	52
Tabela 4.4 - Resultados dos rendimentos obtidos a partir da reação de polymerização utilizando diferentes razões molares do aditivo cloreto de benzila.....	58
Tabela 4.5 - Quadro comparativo dos valores de polidispersão e de obtidos a partir das análises de HPSEC a 20°C e a 40°C para os polímeros sintetizados em diferentes proporções do aditivo.....	63
Tabela 4.6 - Resultados dos rendimentos obtidos a partir da reação de polymerização utilizando diferentes métodos de adição no processo de polymerização.....	67
Tabela 4.7 - Quadro comparativo dos valores de polidispersão e de $\bar{M}_w$ obtidos a partir das análises de HPSEC a 20°C e a 40°C para os polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo no meio reacional.....	71
Tabela 4.8 - Resultados dos rendimentos obtidos a partir das reações de polymerizações realizadas em diferentes temperaturas.....	75
Tabela 4.9 - Quadro comparativo dos valores de polidispersão e $\bar{M}_w$ obtidos a partir das análises de HPSEC a 20°C e a 40°C para os polímeros sintetizados em diferentes temperatura.....	79
Tabela 4.10 - Quadro comparativo dos valores de viscosidade relativa (η_r) e massas molares ($\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$) obtidos por HPSEC.....	83

Lista de abreviaturas

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
HPSEC	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (High Performance Liquid Chromatography)
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
ITO	Indium-tin oxide (óxido de estanho e índio)
LED	Light Emitting-Diode
MH-PPV	poli(2-metoxi-5-hexiloxi- <i>p</i> -fenileno-vinileno)
THF	Tetraidrofurano
PL	Fotoluminescência
PPV	poli(<i>p</i> - fenileno-vinileno)
UV-VIS	Ultravioleta-visível

Lista de Símbolos

$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda máximo
$\bar{M}_n$	Massa Molecular Numérica Média
$\bar{M}_w$	Massa Molecular Ponderal Média
$\bar{M}_v$	Massa Molecular Viscosimétrica Média
η	Viscosidade Intrínseca
T_g	Transição Vítrea (Glass Transition)
T_m	Temperatura de Fusão (Melting Temperature)

Resumo

Os polímeros com propriedades luminescentes, e mais especificamente, os eletroluminescentes, tem atraído muita atenção devido a sua possível aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos do tipo LEDs (*light-emitting diodes*). Grande parte das pesquisas realizadas no campo da eletroluminescência se baseia em estudos sobre poli (arilenos-vinilenos), como o poli-(p-fenileno vinileno), PPV, e seus derivados. No processo de polimerização de tais polímeros, a influência de algumas variáveis são importantes em suas propriedades finais. Este trabalho descreve a exploração da influência de diversas variáveis no processo de polimerização do derivado do PPV, o poli-(2-metoxi-5-hexiloxi-p-fenileno-vinileno) MH-PPV. Além disso, com o intuito de verificar a influência da presença de aditivos na massa molar dos polímeros foram realizadas polimerizações utilizando-se os aditivos 4-metoxifenol, cloreto de terc-butila e cloreto de benzila durante o processo de polimerização. Também foram realizados estudos sobre o modo de adição e temperatura de polimerização utilizando o aditivo cloreto de benzila. Todos os produtos foram caracterizados por HPSEC (Cromatografia de Exclusão por Tamanho) para determinação das massas molares dos polímeros. Observou-se que a temperatura e a velocidade de adição da base no meio reacional são variáveis que influenciam significativamente no processo de polimerização e, conseqüentemente, na distribuição na massa molar dos polímeros. Foi constatado que o uso de aditivos no processo de polimerização previne a formação de géis; fornece polímeros com baixa massa molar, aumentando a solubilidade dos polímeros em solventes orgânicos como clorofórmio e THF. A análise térmica dos polímeros revelou que além da T_g em torno de 160°C, todos os polímeros apresentaram uma transição em torno de 75°C. Os espectros de absorção e emissão não foram afetados de forma significativa dentro dos valores de massas molares médias obtidas. Foi possível também obter uma relação entre os valores de massa molar obtidos por HPSEC e valores de viscosidade relativa, que pode ser utilizada para estimar valores de $\bar{M}_w$ através de medidas de tempo de escoamento.

Abstract

Electroluminescent polymers have been widely investigated due to its potential applications in optoelectronic devices such as polymer light-emitting-diodes (PLEDs). Most of the polymers suitable for application in PLEDs are related to the poly(arylenes-vinylene) polymers, including the poly(p-phenylene-vinylene) (PPV) and its derivatives, which are of special interest. Such materials can exhibit significant differences on their final properties upon changes on specific synthesis parameters. In this work it is described the influence of three different additives, viz. 4-methoxyphenol, *tert*-butyl chloride and benzyl chloride, on the polymerization process of the derivative poly(2-methoxy-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene) MHPPV. Size Exclusion Chromatography analyses revealed that the type and rate of incorporation of the additives to the polymerization reaction largely affects the molecular weight of the polymers. In addition, it was observed that the use of additives leads to the synthesis of low molecular weight polymers, increasing their solubilities in common organic solvents, eg. chloroform and tetrahydrofuran. The glass transition temperature (T_g) of the polymers was determined by differential scanning calorimetry (DSC) to be *ca.* 160°C. Interestingly, all the polymers presented an additional transition point at *ca.* 75°C. Neither the electronic absorption nor the emission spectra were affected by the differences on the molecular weight of the polymers. Finally, it was possible to establish correlations between the molecular weight analyses (from HPSEC) and viscosity experiments, which can be useful for $\bar{M}_w$ determination.

Capítulo 1

Polímeros Orgânicos Conjugados Luminescentes

1.1 - Luminescência e materiais orgânicos luminescentes

Atualmente, grandes quantidades de substâncias orgânicas estão sendo estudadas por apresentarem o fenômeno de luminescência quando ativadas por diferentes tipos de radiação. Dependendo do tipo de energia utilizada na excitação podem ocorrer diferentes mecanismos de luminescência^[1].

- fotoluminescência: gerada pela excitação por radiação ultravioleta ou visível;
- radiolumiscência: gerada pela radiação proveniente de substâncias radioativas;
- catodoluminescência: causada por bombardeamento de elétrons de alta velocidade;
- químio e eletroquimioluminescência : resultante de reações químicas e eletroquímicas;
- eletroluminescência: quando a emissão é produzida a partir da condução de energia elétrica através do material luminescente;
- triboluminescência: produzida por fricção entre dois materiais.

As substâncias que apresentam luminescência em respostas aos vários processos que promovem a excitação da molécula são conhecidas

como luminescentes. Dentre estes processos os mais estudados em materiais orgânicos são a foto e a eletroluminescência^[2].

Os materiais orgânicos semicondutores luminescentes vem sendo pesquisados devido ao fato de apresentarem propriedades ópticas e elétricas que podem ser utilizadas em dispositivos opto-eletrônicos^[3]. Estes materiais possuem a vantagem de possuir, na maioria dos casos, um menor custo comparado aos semicondutores tradicionais. Dentre esses materiais destacam-se as moléculas orgânicas de baixa massa molar e os polímeros^[4].

1.2 - Processos de absorção e emissão dos compostos

O espectro eletrônico das substâncias luminescentes é caracterizado por transições de energia entre os estados fundamental e excitados da molécula. A transição do estado fundamental para o excitado corresponde ao espectro de absorção e a transição na direção oposta corresponde a emissão (luminescência). Além disso, o estado de energia da molécula também é determinado por um conjunto de subníveis associados com os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula como um todo ou de suas partes. Sendo assim, o espectro de absorção representa a energia de transição do estado fundamental para diferentes subníveis do estado excitado. Por outro lado o espectro de luminescência representa a energia de transição do mais baixo nível do estado excitado para diferentes subníveis do estado fundamental^[1,5]. Na literatura, o termo “banda 0-0” (zero fônon) refere-se às energias de transições entre os níveis mais baixos dos estados eletrônicos correspondentes^[1].

O comprimento de onda da luz emitida é sempre maior que o da radiação de excitação (lei de Stokes). O deslocamento do máximo de luminescência (normalmente entre 50-70 nm), para maiores comprimentos de onda é denominado de deslocamento de Stokes e ocorre devido às perdas não-radioativas envolvidas no processo de luminescência^[5].

Através da excitação da luz ultravioleta ou visível, é possível promover transições de elétrons do estado fundamental para diversos níveis vibracionais do estado excitado, como mostrado na figura 1.1. A molécula no estado altamente energético pode perder o excesso de energia através de uma rápida desativação térmica, que ocorre no intervalo de 10^{-13} a 10^{-12} segundos. A desativação da molécula também pode ocorrer por processos radiativos e não radiativos^[5,6].

O processo de decaimento radiativo é um processo em que a molécula perde a energia de excitação na emissão de um fóton. Quando a emissão de luz vem da transição dos elétrons do estado tripleto (T_1) para o estado singleto (S_0) (figura 1.1, processo P) o processo é denominado fosforescência, e trata-se de um processo de longa duração (10^{-4} – 10s). Já a fluorescência, é um processo em que a radiação é emitida através da transição dos elétrons do mais baixo estado excitado singleto, S_1 , para os diversos níveis vibracionais do estado fundamental (figura 1.1, processo F). Essa transição, que se dá entre os estados excitados e fundamental de mesma multiplicidade (singleto), ocorre após 10^{-11} a 10^{-7} segundos após a excitação e é a mais importante transição em materiais luminescentes^[5].

Os processos de desativação não-radiativos podem ser divididos em duas categorias, devido ao fato de ocorrer ou não mudança de spin. Se não

ocorre mudança de spin, o processo de desativação será denominado relaxação vibracional, dado pela perda de energia dentro de um mesmo estado eletrônico (figura 1.1, processo VR) ou conversão interna (figura 1.1, processo IC) que ocorre quando a molécula passa por uma transição não radiativa de um estado eletrônico excitado de maior energia para outro de menor energia. Quando o decaimento não radiativo envolve mudança na multiplicidade de spin ele é chamado cruzamento intersistemas (figura 1.1, processo ST) e para moléculas orgânicas existem dois importantes cruzamentos intersistemas: o primeiro, que compete com a fosforescência, ocorre quando os elétrons retornam para o estado singleto fundamental (figura 1.1, processo ST, seta ondulada). O segundo é o processo que converte os elétrons do estado singleto excitado, S_1 para um estado tripleto de menor energia, T_1 e está portanto em competição com a fluorescência e com a conversão interna do estado singleto excitado mais baixo, S_1 , para o estado fundamental (figura 1.1, processo IC, seta ondulada) ^[5,6].

Figura 1.1 - Processos foto-físicos de moléculas conjugadas. A: absorção eletrônica; IC: conversão interna; VR: relaxação vibracional; ST: cruzamento intersistemas singleto-triplete; F: fluorescência; P: fosforescência ^[5].

1.3 - Polímeros luminescentes

Nos últimos anos, polímeros luminescentes, dentre eles o poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV) e seus derivados, tem sido objetos de muitos estudos devido as suas aplicações em dispositivos ópticos e eletrônicos, como diodos e displays emissores de luz (*polymer light-emitting diodes - LEDs*)^[7]. O fenômeno de fotoluminescência e eletroluminescência no polímero PPV foi inicialmente descoberto por Burroughes *et al.* em 1990^[8]. Os resultados foram obtidos a partir da aplicação do polímero em diodos emissores de luz (LEDs). O PPV é uma molécula composta de anéis benzênicos ligados entre si por ligações vinílicas^[9]. A figura 1.2 abaixo mostra a unidade monomérica do polímero PPV.

Figura 1.2 – Representação do monômero do PPV.

No processo de fotoluminescência em polímeros, acredita-se que quando o polímero é submetido a fotoexcitação dentro do espectro de absorção UV - VIS, ocorre a formação de pares elétron-buraco em um único segmento conjugado, o qual relaxa-se rapidamente dando origem a uma espécie denominada de éxciton singleto, como mostrado na figura 1.3. Este por sua vez se difunde através da cadeia polimérica até encontrar uma região de menor energia, ou maior conjugação, onde ocorrerá o decaimento radiativo, responsável pelo espectro de emissão do polímero^[4].

Figura 1.3 - Esquema representativo da PL. (a) fotoexcitação, (b) formação do éxciton singlete e (c) emissão.

Um simples LED polimérico pode ser feito usando um filme fino do polímero intercalado entre um par de eletrodos. Nesse caso, o eletrodo negativo, de mais baixa função trabalho, injeta elétrons dentro do filme polimérico, enquanto que o eletrodo positivo de mais alta função trabalho injeta buracos. Quando um elétron encontra um buraco dentro do polímero eles podem formar um éxciton neutro, o qual é uma ligação no estado excitado que pode decair e emitir luz. A cor da luz emitida é essencialmente determinada pela estrutura química do polímero, enquanto a eficiência do dispositivo depende dos valores das funções trabalhos dos eletrodos utilizados e também dos orbitais moleculares dos polímeros (HOMO - *highest occupied molecular orbital* e LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*). O processo de decaimento oriundo da injeção de portadores positivos e negativos é conhecido como eletroluminescência, visto que a emissão de luz é causada pela diferença de campo elétrico entre os eletrodos^[9]. A figura 1.4 mostra um esquema de como é projetado o dispositivo.

Figura 1.4 -Estrutura típica de um LED.

Nessa figura, o óxido de estanho índio (ITO) é o eletrodo de mais alta função trabalho, enquanto Ca é o de mais baixo valor. O ITO é usado por ser um óxido condutor e transparente, necessário para podermos visualizar a emissão de luz do polímero.

Atualmente, grande parte das pesquisas realizadas no campo da eletroluminescência se baseia em estudos sobre poli (arilenos - vinilenos) como o PPV e seus derivados, devido a sua possível aplicação em dispositivos do tipo LEDs (light-emitting diodes), fotodiodos, células fotovoltaicas, células eletroquímicas e em displays^[9].

1.4 - Síntese do PPV e seus derivados

O PPV possui a desvantagem de possuir muita baixa solubilidade e conseqüentemente menor versatilidade de processamento, principalmente na forma de filmes. Contudo, uma melhor solubilidade do polímero pode ser obtida através da introdução de grupos laterais na estrutura polimérica^[10,11].

Uma desvantagem dentre as propriedades dos derivados do PPV é sua sensibilidade em relação ao ar e à luz. A baixa estabilidade de alguns dos polímeros exige cautela durante a síntese e preparação do dispositivo^[12].

O PPV e seus derivados têm sido sintetizados principalmente através de dois métodos: utilizando-se a rota do precursor ou a da cadeia lateral^[13]. A rota do precursor consiste em obter o polímero conjugado por conversão térmica de um polímero precursor solúvel. Todavia, essa rota apresenta alguns inconvenientes. Um deles é que o polímero conjugado geralmente apresenta estrutura molecular mal-definida, podendo ser encarado como um

copolímero que contém segmentos convertidos e não convertidos. Outro inconveniente é a presença de defeitos estruturais que resultam da termoconversão incompleta e das reações colaterais do polímero com compostos orgânicos voláteis gerados durante a conversão térmica. Estes aspectos dificultam a reprodução dos filmes poliméricos além de prejudicar as propriedades elétricas dos dispositivos^[13,14].

A rota da cadeia lateral envolve a polimerização de um monômero contendo substituintes solúveis ou grupos laterais que induzem a solubilidade do polímero final, não sendo necessária a etapa da conversão. Ambas as rotas são mecanisticamente similares e podem ser descritas pelo esquema da figura 1.5^[15]. Na rota do precursor a conversão do polímero não conjugado (precursor) no polímero final conjugado (etapa 3, figura 1.5) é feita termicamente, enquanto que na rota da cadeia lateral é utilizado um excesso de base forte que promove a conversão na etapa 3.

Figura 1.5 - Rota utilizada na preparação do PPV^[15]

A polimerização de *bis* (halometil) benzenos na presença de um grande excesso de base para gerar derivados do PPV foi publicada pela primeira vez por Gilch et al. em 1996^[14]. A partir daí, diversas rotas com adaptação da rota de Gilch foram publicadas^[13]. Nesse trabalho utilizou-se o

esquema da síntese química patentada por Wuld e Srdanov, que também é uma adaptação da rota de Gilch^[14].

O mecanismo de polimerização (etapa 2 da figura 1.5) não está totalmente esclarecido e diversos processos tem sido sugeridos. Apenas o intermediário p-quinodimetano foi isolado, mas tanto as formas de ressonância radicalares como aniônicas podem estar presentes e serem responsáveis pelo processo de propagação da polimerização. Contudo a natureza dessas espécies que se propagam não está firmemente estabelecida. Diversas pesquisas têm sugerido uma polimerização radicalar, enquanto outras uma polimerização aniônica^[16]. Também já foi sugerido que ambos mecanismos radicalares e aniônicos participam do processo de polimerização^[17].

Devido a esta ambigüidade no processo de polimerização, pesquisas adicionais estão sendo realizadas para obter um melhor entendimento do mecanismo de polimerização. Um caminho para investigar a natureza do mecanismo tem sido estudar o efeito de aditivos na distribuição da massa molar dos polímeros.^[16,17] Dados recentes da literatura mostraram que uma série de aditivos tem sido testados nas reações de polimerização e polímeros com diferentes massas molares estão sendo obtidos^[16].

Em princípio, os produtos obtidos a partir da adaptação da rota de Gilch para a polimerização de bis (halometil) benzenos deveriam ser solúveis. Contudo, durante o processo de polimerização tem-se observado a formação de produtos insolúveis devido a gelificação do polímero, provavelmente devido à presença de cadeias possuindo alta massa molar. Acredita-se que alguns fatores são determinantes no processo de

polimerização e conhecê-los é de fundamental importância, principalmente para a reprodutibilidade dos produtos de polimerização. Assim sendo, estudos estão sendo realizados no sentido de buscar um melhor controle das variáveis que regem o processo de polimerização^[13].

1.5 - Efeito das Variáveis no Processo de Polimerização.

As condições de polimerização dos derivados do PPV influenciam significativamente na distribuição da massa molar dos polímeros. Devido ao grande número de variáveis a serem exploradas, existem grandes variações nas propriedades finais dos polímeros de uma síntese para outra, levando a baixa reprodutibilidade dos sistemas. Tanto a temperatura de reação e o solvente utilizado, como a forma e a velocidade de adição da base ao monômero podem levar a polímeros com diferentes características, como distribuições de massas molares^[18]. A preocupação com a reprodutibilidade das distribuições de massa molar reside em sua influência sobre algumas propriedades importantes como: solubilidade, viscosidade, facilidade de formação de filmes, morfologia final dos filmes, entre outras propriedades^[19].

OBJETIVO

O objetivo principal desse trabalho foi realizar um estudo exploratório sobre a influência das variáveis envolvidas no processo de polimerização sobre a massa molar de um dos derivados do poli-(fenileno-vinileno).

Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos das variáveis do processo de polimerização (como velocidade de adição e concentração da base) sobre a massa molar do poli- (2-metoxi,5 hexiloxi-*p*- fenileno-vinileno), MH-PPV.
- Estudar os efeitos da presença de aditivos no processo de polimerização sobre a massa molar do derivado.
- Verificar a influência da massa molar na solubilidade dos polímeros e na qualidade de filmes formados a partir de soluções pelo método *casting*.
- Verificar o efeito da massa molar nos espectros de absorção e de emissão dos polímeros preparados.
- Verificar possíveis relações entre as diferentes massas molares obtidas e as medidas de viscosidade e de análise térmica.

Capítulo 2

Caracterização de polímeros: Propriedades Térmicas e Massas Molares

2.1 - Massas molares e sua distribuição em polímeros

2.1.1 - Introdução

O material polimérico se diferencia dos demais materiais por possuir uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar. Isto vai influenciar nas suas propriedades físico-químicas de tal modo que seu conhecimento e controle é de fundamental importância^[20].

Para uma mesma estrutura macromolecular, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com a massa molar; e, dependendo do caso, essa variação pode tornar-se pouco expressiva quando essas massas atingem ou excedem a ordem de grandeza de 10^5 . Como os polímeros são misturas de moléculas de diferentes massas molares é importante conhecer a curva de distribuição dessas massas, assim como a massa molar média do polímero. O cálculo da massa molar média de uma amostra polimérica, por necessariamente apresentar uma distribuição de valores, deve ser estatístico. Dependendo das considerações feitas no transcorrer da dedução matemática, pode-se obter vários tipos de massas molares médias^[21]. As mais freqüentemente utilizadas são:

a) Massa Molar Numérica Média ($\bar{M}_n$)

A massa molecular numérica média, $\bar{M}_n$, que depende do número de moléculas; e é dada pela expressão:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

onde:

M_i = massa molecular de moléculas de classe i

n_i = número de moléculas de classe i

b) Massa Molar Ponderal Média ($\bar{M}_w$)

A massa molecular ponderal média ($\bar{M}_w$) depende do número e da massa das moléculas presentes na solução do polímero, e é obtida através da expressão:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

c) Massa Molar Viscosimétrica ($\bar{M}_v$)

A viscosidade de soluções diluídas é função do volume hidrodinâmico do soluto na solução e quanto maior o volume, mais viscosa é a solução. O volume hidrodinâmico de um polímero varia de acordo com o solvente e temperatura utilizados bem como depende também da massa molar do polímero e do arranjo da sua cadeia (linear, ramificada, etc)

Medidas da viscosidade de soluções poliméricas diluídas permitem o cálculo de uma massa molar média. Matematicamente, a massa molar viscosimétrica média pode ser representada por:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i (M_i)^{1-a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}$$

onde a é uma constante que depende do polímero, solvente e temperatura.

Mark-Houwink introduziram a seguinte equação, relacionando a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica e a massa molar do polímero.

$$[\eta] = K(\bar{M})^a$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, K e a são constantes dependentes do polímero, solvente e temperatura.

A observação das diferenças entre os tipos de média descritos proporciona a informação sobre a amplitude da variação das massas molares na amostra. A razão $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ é o índice de heterogeneidade (ou índice de polidispersão) e será tanto maior quanto mais heterogêneos forem as massas molares.

2.1.2 - Estudos do Efeito de aditivos na distribuição de massa molar dos polímeros luminescentes.

Durante o processo de polimerização dos polímeros derivados do PPV, tem-se constatado a formação de gel e precipitados insolúveis em determinados solventes orgânicos^[13]. Acredita-se que a formação desses produtos indesejáveis se deve a presença de cadeias possuindo alta massa molar^[18]. O alto valor de massa molar do polímero pode estar associado com a alta velocidade de polimerização e também ao rápido crescimento cinético das cadeias. Por esta razão, alguns experimentos em que se adicionam

compostos que retardam a velocidade de polimerização, ou que podem controlar a cinética de crescimento da cadeia no sistema de polimerização vem sendo realizados e estudados. O uso de aditivos como o cloreto de benzila e 2,6-di-terc-butil-1,4-metil fenol forneceram produtos com menor massa molar e solúveis em solventes orgânicos^[18].

Pesquisas realizadas utilizando aditivos como o cloreto de 4-terc-butilbenzeno^[13] apresentaram uma relação inversa entre a quantidade do aditivo e a massa molar do polímero. Isso sugeriu um possível controle da massa molar do polímero e um proposto mecanismo aniônico da reação, pois acredita-se que ocorre uma desprotonação do cloreto de 4-terc-butilbenzeno pela base terc-butóxido de potássio, que por sua vez pode atacar nucleofilicamente a espécie mono (clorometil) benzeno desprotonada e iniciar uma polimerização aniônica para gerar o derivado do PPV^[13] (figura 2.1). Além disso, observou-se também que na ausência do aditivo, obteve-se como resultado da polimerização, um gel insolúvel em solventes orgânicos.

Em proporções molares do aditivo em relação ao monômero, superiores a 0,06, obtinha-se uma diminuição gradativa na massa molar do polímero e ao mesmo tempo um aumento relevante na solubilidade^[13]. Por outro lado, Hontis et al^[16] não obtiveram os mesmos resultados em seus experimentos utilizando cloreto de 4-terc-butilbenzeno, pois detectaram que o aditivo não exibe nenhum efeito abaixo da proporção molar igual a 0,5; e além disso discordam da idéia do aditivo estar atuando como iniciador aniônico da reação^[16].

Figura 2.1 - Esquema da reação de polimerização utilizando o aditivo 4 terc-butilbenzeno^[13].

Trabalhos realizados também mostraram que a massa molar do polímero pode ser controlada utilizando o 4-metoxi-fenol como iniciador aniônico da reação^[17]. Nesse caso verificou-se que a base terc-butóxido ocasiona a completa desprotonação do aditivo, gerando o íon fenóxido, que por sua vez atua como nucleófilo da reação. Os resultados mostraram que as massas molares dos polímeros sintetizados apresentaram-se linear e inversamente dependentes da quantidade de iniciador utilizada, observando-se uma diminuição da massa molar com o aumento da quantidade de iniciador na reação. Este mesmo comportamento também foi observado em outros trabalhos, contudo observou-se baixa reprodutibilidade das massas molares dos polímeros sintetizados^[16].

2.1.3 - Caracterização dos Polímeros em Relação à Massa Molar

Existem vários métodos experimentais para a determinação da massa molar dos polímeros, sendo que cada um deles permite a determinação de um único e característico tipo de massa molar média, exceto a cromatografia de exclusão por tamanho, que permite a obtenção de todas^[20,22]. Dentre estes métodos, os mais utilizados são: Osmometria, Ebulliometria, Espalhamento de luz, Ultracentrifugação, Viscosimetria e HPSEC (Cromatografia de exclusão por tamanho).

Para caracterização dos polímeros obtidos no presente trabalho foram utilizados apenas dois métodos: HPSEC e Viscosimetria. Assim, só os princípios dessas duas técnicas serão resumidos a seguir.

2.1.3.1 - Cromatografia de exclusão por Tamanho (HPSEC)

Na cromatografia de exclusão por tamanho, uma solução do polímero a ser analisado é bombeada através de uma coluna recheada com gel poroso. Este gel (normalmente esferas de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno e com ligações cruzadas) possui uma porosidade com dimensões tal, permitindo às cadeias poliméricas entrarem neles e excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao entrarem nos poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, levando maior tempo para percorrer a coluna. Ao final da coluna de separação cadeias de massa molecular maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e distribuição dos poros de gel, consegue-se uma separação contínua das

massas molares das amostras poliméricas^[20,23]. A Figura 2.2 mostra um esquema de como ocorre o processo de eluição das moléculas do polímero na coluna.

Figura 2.2 - Esquema de eluição das moléculas do polímero na coluna do cromatógrafo.

O tempo para passagem das moléculas através da coluna diminui com o aumento da massa molecular. O uso de um detector apropriado (por exemplo, índice de refração ou UV-VIS) mede a quantidade de polímero através da coluna em função do tempo.

A SEC é um método relativo, e portanto precisa de calibração com padrões conhecidos, obtendo-se uma Curva de Calibração. Para calibração inicialmente obtém-se a curva de SEC para amostras formadas por uma mistura de dois a quatro padrões (esse artifício é usado para reduzir o tempo de análise e o consumo de solvente), escolhido de forma a apresentarem uma boa resolução dos picos. Normalmente são usados padrões de poliestireno, obtidos por polimerização aniônica com baixa polidispersividade, com massas molares na faixa de 162 a 5.000.000,

dependendo da faixa de exclusão da coluna, medidas por uma outra técnica que deve ser absoluta (por exemplo, espalhamento de luz).

Nos equipamentos modernos, o cálculo das massas moleculares médias características de um polímero é feito automaticamente após a marcação da linha de base, esta feita pelo operador. O cálculo é feito a partir dos dados de intensidade Vs tempo de eluição, subdividindo-se a curva de distribuição de massa molecular em intervalos de tempos pequenos o suficiente, como mostrado na figura 2.3. Para cada ponto, definido por n na figura 2.3a, calcula-se o volume de eluição a partir da taxa constante de bombeamento. A automação com a utilização de softwares para a coleta do sinal e armazenamento dos dados permite obter-se curvas com milhares de pontos ($n > 1000$), tornando os cálculos rápidos e confiáveis.

O resultado é mostrado como uma distribuição de massas molares (fig. 2.3b) e os valores médios (item 2.1) são calculados pelo software no intervalo de volume de eluição escolhido.

(a)

(b)

Figura 2.3 - Forma gráfica para a determinação das massas molares médias.

2.1.3.2 - Viscosimetria

Experimentos viscosimétricos mostram a existência de uma relação entre tamanho de partícula ou tamanho molecular e a viscosidade de soluções macromoleculares. Essa relação torna possível determinar a massa molar a partir da viscosidade de soluções macromoleculares diluídas. Desde que este é um experimento que pode ser feito rapidamente e requer equipamentos simples, constitui, na prática, um dos importantes e baratos métodos para a determinação da massa molar^[20].

Medidas de viscosidade de soluções são normalmente feitas pela comparação entre o tempo de escoamento t requerido para que um dado volume de solução polimérica passe através de um tubo capilar, e o tempo requerido para o escoamento do solvente puro t_0 . A viscosidade da solução polimérica η é, naturalmente, maior que a do solvente puro η_0 e portanto o seu tempo de eluição é maior. Partindo dos tempos de escoamento obtidos é possível obter várias grandezas relacionadas com a viscosidade:

Viscosidade relativa: $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0}$

Viscosidade específica: $\eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$

Viscosidade reduzida: $\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$

Viscosidade inerente: $\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_r}{C}$

Viscosidade intrínseca: $[\eta] = (\eta_{esp}/C)_{c=0} = [(\ln \eta_r)/C]_{c=0}$

As soluções macromoleculares obedecem, freqüentemente, a equação de Mark-Kuhn-Houwink – Saturada:

$$[\eta] = K(\bar{M})^a$$

onde a e K são constantes que dependem do solvente e do tipo de macromolécula.

2.2 - Caracterização dos polímeros – Análise Térmica

O termo análise térmica é freqüentemente usado para descrever técnicas de análises experimentais em que se estuda o comportamento da amostra em função da temperatura. As técnicas convencionais de análise térmica mais utilizadas na caracterização dos polímeros são: Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria (TG), Análise Termomecânica (TMA) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA)^[24]. No presente caso, apenas a técnica de DSC foi utilizada e será descrita com maiores detalhes.

2.2.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC é a técnica de análise térmica mais difundida na análise de polímeros, materiais orgânicos e vários materiais inorgânicos. Fornece informações qualitativas e quantitativas a respeito de processos exotérmicos e endotérmicos, bem como de eventos que envolvem mudanças na capacidade calorífica dos materiais. Várias características garantem a intensa utilização do DSC, incluindo tempo de análise (usualmente menor que 30 min); facilidade de preparação das amostras; aplicabilidade a sólidos e líquidos; grande intervalo de temperatura e capacidade quantitativa excelente^[25].

Existem dois tipos equipamentos de DSC: Fluxo de calor e Compensação de Calor. No DSC–Fluxo de Calor, a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte e a diferença no fluxo de calor entre a amostra e uma referência inerte é medida como função do tempo e temperatura, estando tanto a amostra quanto a referência em um ambiente controlado de tempo, temperatura e pressão. O fluxo de calor diferencial é medido como a variação linear da temperatura da amostra e da referência a diferentes taxas (aquecimento ou resfriamento). Já no DSC tipo Compensação de Calor, a amostra e a referência são aquecidas individualmente. O controle da temperatura é feito através de dois sistemas. O primeiro controla a temperatura média entre a amostra e a referência, de forma que o aquecimento ou o resfriamento possa ser feito à velocidade controlada. O segundo garante que, se há diferença de temperatura entre a amostra a referência devido à absorção ou perda de calor, a potência nos aquecedores individuais é ajustada de forma a restaurar o equilíbrio. Desta forma é mantida a mesma temperatura para a amostra e para a referência

por meio de ajustes contínuos e automáticos da potência. Monitora-se então a diferença de potência, proporcional à diferença de calor transmitida para a amostra e para referência^[26].

Os equipamentos de DSC fabricados pela Perkin Elmer são controlados por compensação de potência, enquanto que os equipamentos fabricados pela TA. Instruments (antiga Du Pont Instruments) e pela Mettler o princípio de operação é diferente, isto é, são aparelhos de DSC controlados por fluxo de calor^[27].

O fluxo diferencial de calor para as transições ou reações endotérmicas e exotérmicas são registrados em termogramas como apresentado na figura 2.4. O ponto de fusão cristalino (T_m), que é uma transição endotérmica, de primeira ordem sob o aspecto termodinâmico, envolvendo uma mudança de estado associada às regiões cristalinas do polímero, aparece no termograma da figura 2.4 como um pico endotérmico. Já a temperatura de transição vítrea (T_g), que está associada à região amorfa do polímero e que é uma transição termodinâmica de segunda ordem (com variação nas derivadas de variáveis termodinâmicas primárias), aparece no termograma da figura 2.4 como uma mudança de inclinação da linha base do termograma. A determinação da T_g , dentro do deslocamento endotérmico produzido pela transição vítrea no termograma é freqüentemente efetuada a partir dos métodos de extrapolação das inclinações da linha de base para pontos extremos desta transição^[27].

Figura 2.4 - Ilustração de um termograma típico de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Em polímeros eletroluminescentes, a técnica de DSC é empregada principalmente para observar a temperatura de transição vítrea, já que, os polímeros aqui estudados são materiais amorfos e apresentam esse tipo de transição térmica. O conhecimento dos valores de T_g para os polímeros estudados é necessário no processo de formação de filmes para a fabricação de dispositivos, onde muitas vezes a retirada completa do solvente requer aquecimento, mas sem que haja variação do volume livre. Além disso, pretende verificar se a variação de massa molar dos polímeros obtidos afeta a temperatura de transição vítrea por eles apresentados. Estudos baseados na literatura mostram que o aumento da temperatura provoca o aumento da movimentação entre as moléculas, ocasionando o aumento do volume livre entre as moléculas, sendo que o volume livre está associado com os grupos finais de cada cadeia no sistema polimérico.

Assim, conforme aumenta-se a concentração desses grupos finais de cadeias, ou melhor, diminuindo a massa molar do polímero aumenta o volume livre entre as moléculas. O aumento do volume livre permite uma maior mobilidade das cadeias e conseqüentemente interfere no valor de transição vítrea dos polímeros^[28,29].

Essa variação dos valores de T_g com a massa molar no caso de um polímero simples (poliestireno) mostrou sofrer forte influência da massa molar, com variação de até 150°C até um certo tamanho de cadeia (no caso cerca de 60 meros) e acima dessa massa molar atinge quase uma saturação com variação de 10 - 20°C ^[29].

No caso específico dos polímeros luminescentes não há um estudo específico na literatura acerca dos valores de T_g com a massa molar.

Capítulo 3

Experimental

3.1 - Síntese do monômero de MHPPV

O método de preparação do monômero do MH-PPV foi adaptado anteriormente no Grupo de Polímeros e basicamente envolve duas etapas consecutivas: síntese do éter e a síntese do biscloreto. A primeira etapa da preparação, que consiste na síntese do éter aromático, é feita através de uma reação de eterificação de Williamson do p-metoxi-fenol com o cloreto de n-hexila. O composto resultante dessa síntese é o 4-hexiloxi-1-metoxi benzeno. Esse composto é então bisclorometilado através do uso de um íon clorocarbônio (o qual é formado *in situ* pela reação de formaldeído com ácido clorídrico), gerando o monômero do MHPPV.

O esquema apresentado pela figura 3.1 ilustra cada uma das etapas necessárias para obtenção do éter e do biscloreto.

Figura 3.1 - Reações envolvidas na síntese dos derivados alcoxilados do PPV: a) síntese do éter; b) síntese do biscloreto.

3.1.1 - Preparação experimental do éter aromático (p-hexiloxi-metoxi-benzeno)

Para a preparação do p-hexiloxi-metoxi-benzeno foram pesados 55g (0,44 mols) de 4-metoxi-fenol e colocados em um balão de 500 ml. Em seguida foram adicionados 100 ml de solução 5,4 M (0,54 mols) de metóxido de sódio em metanol. Passou-se um leve fluxo de nitrogênio no balão, fechou-se, e foi deixado em repouso até o dia seguinte (aproximadamente 14 horas) para completa dissolução do fenol.

Foram adicionados ao balão contendo o fenóxido, 100 ml (0,75 mols) de cloro-hexano em 100 ml de metanol. A mistura foi colocada em um banho de água sobre um agitador magnético e refluxada por 16 horas. Após alguns

minutos de refluxo houve a formação de cloreto de sódio na forma de pó dentro do balão.

Terminado o tempo de refluxo, o sistema de banho foi retirado e o balão deixado esfriar. Após o resfriamento, o conteúdo foi transferido para um béquer pelo qual foi passado um leve fluxo de nitrogênio até a evaporação de quase todo líquido. Adicionou-se 250 ml de éter etílico ao béquer e transferiu-se a mistura para um funil de separação.

A mistura reacional contida no funil de separação foi lavada com hidróxido de sódio 10 %. A fase aquosa (inferior) foi descartada e a lavagem da fase superior foi repetida por mais duas vezes. Em seguida, o procedimento foi repetido utilizando água destilada e realizado até que a fase aquosa separada apresentasse pH neutro.

A fase do éter (superior) foi colocada em um béquer, na capela, e foi passado um leve fluxo de nitrogênio até que começasse a cristalizar. O béquer foi deixado em geladeira até ocorrer completa cristalização. Os cristais foram separados por filtração, lavados com éter gelado e colocados em dessecador a vácuo por 24 horas. Os cristais obtidos foram pesados obtendo-se um rendimento aproximado de 15 %.

3.1.2 - Síntese do 2,5 – (biscloro metil)-4 hexiloxi – 1-metoxi-benzeno (monômero)

Para a síntese do 2,5 (bisclorometil)-4-hexiloxi-1metoxi-benzeno montou-se o sistema de geração de ácido clorídrico como representado na figura 3.2. Foram adicionados cerca de 15 g de cloreto de sódio no erlenmeyer e 20ml de ácido sulfúrico concentrado no funil de separação. O

ácido sulfúrico foi gotejado vagarosamente sobre o sal e o HCl gasoso gerado foi conduzido através de uma mangueira de Teflon até o balão de reação.

Figura 3.2 - Representação esquemática simplificada do sistema de geração de ácido clorídrico gasoso.

Pesou-se 15,4 (cerca de 0,07mols) do éter sintetizado na etapa anterior e colocou-se em um balão de 250 ml. Foram adicionados 374 ml de dioxano e o balão foi resfriado em banho de gelo picado (5° C), sob agitação magnética. Em seguida foram adicionados 63 ml de ácido clorídrico concentrado e 35 ml de solução de formaldeído a 37 %. Iniciou-se a produção de HCl abrindo-se um pouco a torneira do funil e adicionando o ácido sulfúrico concentrado sobre o NaCl. O tubo de borbulhamento foi colocado no balão de reação e deixou-se borbulhar HCl na reação por 30 min. Em seguida, diminui-se a produção de HCl fechando a torneira de adição do ácido sulfúrico e colocando o tubo de borbulhamento no béquer

com água. Retirou-se o banho de gelo, tampou-se o balão e deixou-se em agitação a temperatura ambiente por três horas. Após esse período, o balão foi colocado novamente no banho de gelo, esperou-se cerca de 20 min para equilibrar a temperatura dentro do balão e adicionou-se mais 35 ml de formaldeído e borbulhou-se HCl por 20 min, como anteriormente, seguido por uma hora de agitação a temperatura ambiente. O procedimento de resfriamento, adição de formaldeído, borbulhamento de HCl e agitação a temperatura ambiente foi repetido por mais duas vezes, com intervalos de uma hora. Terminado esse processo o sistema foi deixado sob agitação a temperatura ambiente por 16 horas.

Em seguida, o balão foi colocado em um banho de água acoplado com um condensador de refluxo e aquecido até o refluxo por três horas. Desligou-se o aquecimento e quando o balão já havia resfriado, seu conteúdo foi transferido para um balão de 500 ml e colocado em um evaporador à pressão reduzida para evaporação do solvente. O produto obtido foi uma "massa amarelada".

Para purificação do produto, foram adicionados cerca de 200 ml de hexano e levado ao aquecimento. Assim que a massa foi dissolvida adicionou-se, ainda a quente, pequenas porções de metanol, até que começasse a formação dos precipitados. A solução foi retirada do aquecimento e deixada na capela até o resfriamento, obtendo-se um sólido com aparência de algodão na fase metanol. O produto foi filtrado em funil de Büchner e lavado com metanol gelado. O rendimento obtido nessa fase foi cerca de 20 %. O ponto de fusão para o produto foi observado na faixa de 79 a 81 °C. Como o rendimento dessa etapa da reação é muito baixo, foram

necessárias três repetições do processo, nas mesmas condições, até se conseguir uma quantidade do produto suficiente para ser usado no estudo da etapa posterior.

As estruturas dos produtos obtidos foram verificadas por espectroscopia na região do infravermelho e as amostras apresentaram espectros idênticos ao apresentado na figura 3.3. Os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de KBr e foram registrados em um equipamento Bomem- Modelo 102 com transformada de Fourier, pertencente à Central de Análises Instrumentais, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

Figura 3.3 - Espectro de infravermelho do monômero do MH-PPV

As atribuições das bandas dos espectros de FTIR do monômero do MHPPV encontram-se na dissertação de mestrado de Flávia M. Marconi, do Grupo de Polímeros/IFSC^[14]. No espectro do monômero podemos notar o aparecimento das bandas em 609 e 688 cm^{-1} . Essas bandas são características da deformação axial simétrica da ligação C-Cl, e indicam que ocorreu a formação do composto clorometilado. Houve ainda o surgimento de bandas em 1414 e 1263 cm^{-1} que são pertinentes às deformações C-H

do grupo CH_2Cl . Uma outra evidência de que o anel foi substituído é o aparecimento da banda em 875 cm^{-1} , característica de anel tetrassubstituído, e o desaparecimento da banda em 825 cm^{-1} , de anéis dissustituídos na posição *para*. Por outro lado, não foi observada a presença de bandas característica da ligação do estiramento axial da ligação O-H, que aparecia em torno de 3400 cm^{-1} e poderia indicar que o produto final não estaria livre de impurezas.

3.1.3 - Síntese do Polímero MHPPV.

O processo de polimerização do monômero foi realizado segundo uma modificação da rota de Gilch, utilizando excesso de uma solução de terc-butóxido de potássio em THF. A figura 3.4 ilustra a reação envolvida nesta etapa da síntese.

Figura 3.4 - Reação de polimerização do polímero MH PPV.

A preparação da base foi realizada dissolvendo-se diretamente o terc-butóxido de potássio em pó (Aldrich) em um volume de THF suficiente para obter a concentração desejada, como é visto na tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3.1- Concentração da base em mols/L, massa da base terc-butóxido de potássio(g) e volume do solvente THF.

Concentração da base (mols/L)	Massa da base terc-butóxido de potássio (g)	Volume THF(ml)
0,24	0,22	8,0
0,40	0,22	4,8
0,60	0,22	3,2
0,80	0,22	2,4
1,0	0,22	1,9

Toda preparação foi feita em uma *gloove bag* em ambiente de nitrogênio e utilizando THF seco, devido a alta reatividade da base com água e com o CO₂. Para garantir que o solvente estivesse bem seco, foi planejada a montagem de um sistema de refluxo acoplado a um destilador. Assim o THF foi deixado na presença de pastilhas de KOH e depois de três dias filtrado e submetido a um processo de destilação simples. O destilado foi colocado na presença de sódio metálico e deixado em descanso por 24 horas. Logo após adição do sódio no solvente observou-se desprendimento do gás hidrogênio e formação de uma camada de hidróxido de sódio sobre o sódio metálico. Após as 24 horas de repouso, adicionou-se cerca de 1g de benzofenona e o sistema foi colocado sob o refluxo por aproximadamente 8 horas. Após este período foi fechada a torneira que dá acesso ao refluxo e aberto o acesso ao destilador. A figura 3.5 mostra o esquema do sistema utilizado.

Figura 3.5 - Esquema demonstrativo do sistema de refluxo acoplado a um destilador.

O procedimento geral das reações de polimerização utilizado foi misturar a solução do monômero em THF seco com a base em uma proporção molar de monômero:base igual a 1:6, sob agitação magnética. Em todas as variações utilizadas deste procedimento geral, salvo onde citado, conforme a base foi sendo adicionada sobre o monômero a solução pouco a pouco passou de transparente para amarela depois para laranja e finalmente vermelha. Terminada a adição da base, o balão foi tampado e deixado em repouso por 24 horas. A reação foi interrompida despejando-se o conteúdo do balão de reação em 250 ml de metanol sob agitação. O polímero precipitou-se na forma de "fiapos vermelhos", que foram separados por filtração a vácuo e lavados com 500 ml de água destilada e secos em dessecador a pressão reduzida.

Os polímeros sintetizados também foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho. A figura 3.6 mostra o espectro

típico do polímero MHPPV obtido nas reações de polimerização. O espectro foi registrado a partir de um filme auto-sustentável do polímero, por transmitância, em um equipamento Nicolet 470 pertencente ao Grupo de Polímeros.

Figura 3.6 - Espectro de FTIR do polímero MHPPV.

Comparando o espectro de FTIR do polímero MHPPV obtido neste trabalho com os valores referentes à atribuição das principais bandas do polímero MHPPV encontrados na literatura^[14] comprova-se a formação do polímero. As bandas atribuídas à formação da ligação vinílica aparecem nitidamente a 3050 e 970 cm^{-1} e as bandas referentes às ligações $\text{CH}_2\text{-Cl}$ foram eliminadas.

3.2 - Estudo do efeito das variáveis do processo de polimerização nas propriedades do MHPPV

Nessa seção do trabalho serão descritos os procedimentos utilizados nos estudos sobre a influência da velocidade de adição da base e de sua concentração, bem como da utilização de aditivos no processo de polimerização.

3.2.1 - Estudo da influência do modo de adição da base ao monômero na distribuição de massa molar do polímero

Primeiramente foi realizada uma reação de polimerização com adição da base ao monômero sem controle no tempo de adição. Para realizar a polimerização, foram colocados 0,30g ($9,8 \times 10^{-4}$ mol) do monômero em um balão de 100ml e adicionados 6ml de THF seco, protegidos da luz por papel alumínio. Ligou-se a agitação e gotejou-se com uma pipeta de Pasteur, 24 ml da base terc-butóxido em THF seco (aproximadamente 0,24 M). O modo de preparação da base está descrito no item anterior.

Posteriormente foi realizado outro experimento nas mesmas condições, mas dessa vez monitorando a velocidade de adição da base ao monômero em aproximadamente 0,2 ml/min.

Após a purificação e formação dos filmes dos polímeros sintetizados foram preparadas soluções de ambos os polímeros e realizadas medidas para determinação da massa molecular dos polímeros por cromatografia de exclusão por tamanho (HPSEC).

3.2.2 - Estudo da influência da concentração da base terc-butóxido de potássio na distribuição de massa molar do polímero

Foram realizadas polimerizações em concentrações de base (0,24; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,0)M. Para cada concentração de base preparada foi realizada a polimerização mantendo constante o modo e a velocidade de adição da base ao monômero, sendo esta de $1,0 \times 10^{-4}$ mols a cada minuto de reação. Os polímeros foram analisados por HPSEC, para obtenção da

distribuição de massas molares e respectivas médias e fotoluminescência na forma de filmes.

3.2.3 - Estudo da utilização de aditivos no processo de polimerização do MHPPV

Foram realizadas reações utilizando três tipos de aditivos: 4-metoxifenol, cloreto de benzila e 2-cloro-2metil propano.

3.2.3.1 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 4- metoxifenol

Partindo-se de dados obtidos na literatura^[12] em que utilizou-se o aditivo 4-metoxifenol, os experimentos foram realizados usando o aditivo nas seguintes proporções molares (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0) mol %.

Para efetuar os experimentos utilizou-se um balão (50 ml) munido de um agitador magnético. Foram adicionados ao balão 0,20g ($6,6 \times 10^{-4}$ mols) do monômero MHPPV, 4-metoxifenol (%mol) e 4 ml de THF. Após a completa dissolução dos reagentes, a base (0,80 M, 4,8 ml) foi sendo adicionada a solução utilizando- se uma pipeta graduada em velocidade de 0,25 ml/min ($1,0 \times 10^{-4}$ mols/min). Após a filtragem e purificação, o polímero foi guardado em um dessecador para completa secagem. Posteriormente efetuou-se a pesagem do filme para cálculo do rendimento obtido. Esse procedimento foi repetido para cada uma das proporções de aditivo utilizada.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por HPSEC para obtenção das massas molares, medidas de viscosidade e fotoluminescência na forma de filmes.

3.2.3.2 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 2-cloro-2-metil propano

Foram realizadas polimerizações utilizando o aditivo 2- cloro-2- metil propano. As proporções molares (aditivo / monômero) utilizadas foram de 3,6; 5,0; 10 e 20. Em um balão de 50 ml adicionou-se 0,10g ($3,3 \times 10^{-4}$ mols) do monômero, o aditivo (segundo as proporções descritas acima), e 2 ml de THF seco. A concentração da base utilizada foi de 0,24 M e adição da base foi realizada em velocidade de 0,4 ml/min ($1,0 \times 10^{-4}$ mols/min). Foram realizadas medidas de HPSEC para análise da distribuição de massa molar.

3.2.3.3 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo cloreto de benzila

Primeiramente foram realizadas polimerizações utilizando as razões molares aditivo/ monômero nas seguintes proporções: 0,75; 1,0 e 1,3. A reação foi realizada em temperatura ambiente, adicionando-se o aditivo à solução contendo o monômero dissolvido em THF. Logo após a adição do aditivo, iniciou-se a adição da base terc-butóxido de potássio (0,80 M) a solução, mantendo-se constante a velocidade de adição da base de $1,0 \times 10^{-4}$ mols a cada minuto da reação. Após a purificação e secagem dos polímeros sintetizados, estes foram analisados por HPSEC, viscosidade, fotoluminescência, absorção UV-VIS e medidas de microscopia óptica.

a) Estudo do modo de adição do aditivo cloreto de benzila no processo de polimerização

Foram realizadas três polimerizações adicionando-se o aditivo em etapas diferentes durante o processo de polimerização, utilizando a proporção 1,3 aditivo/monômero. Na primeira polimerização realizada (Método 1), o aditivo foi adicionado a solução do monômero em meio de THF logo no início da reação, no momento em que começa a adição da base ao monômero, como já se fazia nos processos anteriores. Em seguida foi realizada outra polimerização (Método 2) em que o aditivo foi adicionado a solução após adição da metade da solução da base, e após a rápida adição do aditivo no meio reacional continuou-se o mesmo seguimento da adição de base. Na terceira polimerização realizada (Método 3), o aditivo foi adicionado na fase final do processo, após toda adição da base ao monômero.

Foram realizadas medidas de cromatografia de exclusão por tamanho, para análise da massa molar dos polímeros, medidas ópticas (espectroscopia UV-visível e fotoluminescência), análise térmica (DSC), viscosidade e microscopia óptica.

b) Estudo do efeito da temperatura no processo de polimerização na presença do aditivo cloreto de benzila

Neste estudo, as polimerizações foram realizadas sob temperatura de 10° C e 15° C, utilizando a proporção 1,3 aditivo/monômero. Para realizar esse experimento foi utilizado um banho controlado na temperatura desejada e a adição do aditivo se deu logo no início da reação (Método 1). Após a adição da base, a reação permaneceu durante 24 horas sob temperatura constante e após esse período a reação foi interrompida, a mistura reacional foi adicionada em metanol para precipitação e filtrada. Para caracterização

do polímero foram realizadas medidas de HPSEC, viscosidade, luminescência, UV-Visível e microscopia óptica.

3.3 - Medidas de caracterização dos polímeros

Para caracterização dos polímeros sintetizados foram utilizadas as técnicas de cromatografia de exclusão por tamanho (HPSEC), viscosidade, calorimetria exploratória diferencial, absorção UV-VIS, fotoluminescência e microscopia óptica. A seguir estão descritas as condições que foram utilizadas em cada técnica para realização das análises dos polímeros.

3.3.1 - Cromatografia de Exclusão por Tamanho (HPSEC)

As medidas de HPSEC realizadas para estudo da velocidade de adição da base no meio reacional foram realizadas em um equipamento Shimadzu, com detector de ultravioleta em 254 nm, que pertence ao grupo de Físico-Química Orgânica, IQSC, utilizando como padrão amostras de poliestireno monodisperso, fluxo de eluente (THF) de 1,0 ml/min, e três colunas em série da marca PLGel com tamanhos de poros de 500Å, 10^3 Å e 10^4 Å. As concentrações utilizadas foram:

- (Polímero 1): $C = 1,6 \times 10^{-3}$ g/ml para o polímero obtido na polimerização em que a velocidade de adição da base ao monômero não foi determinada;
- (Polímero 2): $C = 0,7 \times 10^{-3}$ g/ml para o polímero obtido na polimerização com controle da velocidade de adição da base ao monômero.

Já as medidas de HPSEC para estudo da influência da concentração da base e da utilização de aditivos no processo reacional foram em realizadas em um equipamento Agilent 1100, com detector de índice de refração, pertencente ao Grupo de Polímeros do IFSC. Para realizar as análises foram preparadas soluções dos polímeros em THF utilizando-se concentrações de aproximadamente 1,25 mg/ml. As medidas foram feitas utilizando THF como eluente a 1ml/min em duas colunas PL gel mixed e padrões de poliestireno.

3.3.2 - Viscosidade

As medidas foram realizadas em um banho a 20 °C ($\pm 0,01$ °C), utilizando um viscosímetro de diluição Cannon, Ubbelohde, número 75, (1,6 – 8 cts). Para realizar as medidas foram preparadas soluções dos polímeros em THF em concentração de 1 mg/ml.

3.3.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas no laboratório de Cerâmica e Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos, em um equipamento TA modelo DSC 2919. As amostras foram aquecidas à taxa de 10° C/min em placas de alumínio sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de nitrogênio de 30 ml/min, da temperatura ambiente até 250 °C. A massa utilizada foi de 4 mg para as amostras dos polímeros sintetizados pelo Método 1 e 3 e de 3 mg para o polímero sintetizado segundo o Método 2. Foi realizada uma corrida prévia até 120 °C com o intuito de eliminar traços de solvente que eventualmente estivesse presente nas amostras.

3.3.4 - Absorção UV-VIS

Para realizar as medidas de absorção na região do UV–VIS foi utilizado um espectrofotômetro *Hitachi*, modelo U-2001 de feixe duplo pertencente ao Grupo de Polímeros que permite a realização de medidas por transmissão. Para isso, foram preparadas soluções dos polímeros em clorofórmio em concentração de 0,01 mg/ml.

3.3.5 - Fotoluminescência

Para realizar as medidas de fotoluminescência foram obtidos filmes dos polímeros pelo método casting. Os filmes foram preparados a partir das soluções dos polímeros dissolvidos em clorofórmio em concentração de 0,5 mg/ml.

Os espectros de emissão (fotoluminescência) dos filmes poliméricos foram registrados em um sistema disponível no laboratório de semicondutores do IFSC. Esse sistema consiste de um laser com potência igual a 6 mW, um monocromador (0,5m) e uma fotomultiplicadora, além de instrumentos ópticos para colimar e melhorar a intensidade do sinal. Nesse aparato, o feixe do laser (441nm) atinge a superfície de uma amostra e, em seguida, a intensidade luminosa emitida pelo polímero é colimada e captada por um monocromador, passando depois por uma fotomultiplicadora. O sinal da amostra entra no “*Lock-in*” e, em seguida, o sinal da intensidade luminosa emitida, como função do comprimento de onda (λ), é gravado em um micro PC. O esquema desse sistema é mostrado na figura 3.7.

Figura 3.7 - Sistema de medidas de Fotoluminescência.

Também foram realizadas medidas de fotoluminescência a partir das mesmas soluções utilizadas para preparar os filmes. As medidas foram realizadas em um Fluorímetro ISSK2 (ISS, Fluorescence, Analytical and Biomedical Instrumentation –Illinois/ USA), pertencente ao Grupo de Biofísica do IFSC / USP.

3.3.6 - Microscopia Óptica

As medidas de microscopia foram obtidas a partir dos mesmos filmes preparados para medidas de fotoluminescência. As medidas foram realizadas em um Microscópio Óptico trinocular com ampliação de 100 vezes, modelo BH –751-P-LS-Olympus, pertencente ao Grupo de Cerâmica e Crescimento de Cristais do IFSC/ USP.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 - Estudo da influência do modo de adição da base ao monômero na distribuição de massa molar do polímero

No processo de polimerização, a velocidade de adição da base de terc-butoxido de potássio ao monômero é uma variável importante que pode influenciar significativamente na distribuição de massa molar do polímero.

Com o intuito de verificar esse comportamento, foram realizadas reações de polimerização com e sem controle da velocidade de adição da base (0,24 M) ao monômero. A Tabela 4.1 abaixo expõe os resultados de rendimento e $\bar{M}_w$ obtidos. O polímero A é o produto da polimerização resultante da adição aleatória da base ao monômero, enquanto B é o resultado da polimerização obtida com o controle da velocidade de adição da base (aproximadamente $4,8 \times 10^{-5}$ mols a cada minuto da reação)

Tabela 4.1 - Quadro comparativo dos valores de rendimento, massa molar $\bar{M}_w$ e polidispersão para os polímeros A e B.

Polímero	Rendimento (%)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
(A)	12	239000	18,6
(B)	3	32000	14,7

A - Polimerização resultante da adição aleatória da base ao monômero

B - Polimerização obtida com controle da velocidade de adição da base (aproximadamente $4,8 \times 10^{-5}$ mols cada minuto da reação).

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.1 observamos que os valores de rendimentos obtidos para os polímeros A e B foram muito abaixo do esperado. Isso pode ser devido à perda de material durante o processo de filtração, pois como o polímero obtido nesta fase precipitou na forma de um pó muito fino, parte dele não pode ser retido no processo de filtração. Os valores de rendimento desses polímeros foram determinados após processo de purificação do polímero, sendo que nesse processo a perda de massa é ainda maior.

Na figura 4.1 estão representados os cromatogramas referentes às polimerizações A e B citadas acima.

Figura 4.1 - Cromatogramas dos polímeros obtidos em diferentes velocidades de adição da base. a) cromatograma referente à polimerização onde a base foi adicionada ao monômero em intervalos de tempos não determinados. b) cromatograma referente à reação de polimerização em que a adição da base ao monômero foi monitorada. O eixo à direita e os pontos representam a curva de calibração utilizada.

Observa-se através dos cromatogramas que, quando a adição da base é controlada obtêm-se polímeros um pouco mais homogêneos, pois verifica-se um estreitamento na curva de distribuição. Dessa forma, pode-se concluir que o controle do modo de adição da base é um parâmetro muito importante no processo de polimerização, pois influencia no grau de

homogeneidade do polímero em relação a massa molar. Assim, os próximos experimentos serão realizados com monitoramento da adição da base ao monômero.

Também foi realizado outro experimento em que o monômero é adicionado à base, utilizando a mesma velocidade de adição da base ao monômero. Esse método apresentou como inconveniente um valor de rendimento ainda menor que o valor obtido quando a base foi adicionada ao monômero e assim optou-se por descartá-lo.

4.2 - Estudo da influência da concentração da base terc-butóxido de potássio na distribuição de massa molar do polímero

A concentração da base é outra variável importante no estudo dos parâmetros que regem o processo de polimerização. Afim de verificar a influência da concentração da base nas propriedades finais dos polímeros, foram realizados experimentos utilizando diferentes concentrações de base.

A tabela abaixo mostra os valores de rendimentos e polidispersão para os polímeros obtidos em função da concentração da base utilizada.

Tabela 4.2 - Quadro comparativo dos valores de rendimento, massa molar e polidispersão para os polímeros sintetizados em diferentes concentrações da base terc-butóxido de potássio.

Concentração da base (mols/L)	Rendimento (%)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
0,24	29	391000	8,8
0,40	13	208300	6,7
0,60	58,5	285000	7,6
0,80	26	161000	3,7
1,0	68	243000	5,6

Os polímeros sintetizados com concentrações de base igual a 0,60 M e 1,0 M apresentaram maiores rendimentos, mas também sofreram processo de gelificação durante a polimerização. O gel formado não é destruído no processo de purificação e é insolúvel em THF e em outros solventes como clorofórmio.

Os demais polímeros não apresentaram gelificação visível, mas não apresentaram-se completamente solúveis em THF.

Dessa forma, os dados de massa molar apresentados na Tabela 4.2, assim como as distribuições obtidas por HPSEC são referente apenas à parte solúvel em THF, após o aquecimento a cerca de 60 °C e filtragem em filtro Millipore de PTFE (0,5 μm).

Observando os dados da Tabela 4.2 vemos que os valores de $\bar{M}_w$ obtidos estão dentro da mesma ordem de grandeza (10^5 g/mol) e os valores de polidispersividade estão variando entre 3,7 a 8,8. Não há uma tendência definida para a massa molar média ou polidispersão das frações solúveis em THF com a concentração de base utilizada.

Os valores de massa molar $\bar{M}_w$ e polidispersão foram obtidos através dos cromatogramas de HPSEC. Na figura 4.2 estão representadas as curvas dos respectivos polímeros.

Figura 4.2 - Cromatogramas dos polímeros sintetizados utilizando diferentes concentrações da base terc –butóxido de potássio.

As curvas de eluição (cromatogramas) para as amostras obtidas com base 0,6 e 1,0 M são muito similares, com fração principal aparecendo em tempos de retenção muito próximos (por volta de 13,2 min). Assim, aparentemente, nas amostras em que há formação de gel, a parte solúvel sofre pouca influência da concentração da base e é bastante similar, em termos de padrão de eluição, à amostra obtida com concentração de 0,4 M. Embora esta última apresente tempo de eluição da fração principal similar às amostras com base 0,6 e 1,0 M, o valor médio de massa é menor e isso se deve a presença de uma pequena fração com menor massa molar.

Já a amostra obtida com concentração da base igual 0,24 M apresenta a fração principal em 13,7 min (correspondente a uma massa molar de 391000 g/mol). Apesar de apresentar a fração principal a tempos maiores que as a outras amostras já citadas, o valor médio de massa molar apresentado na Tabela 4.2 é maior que as demais. Isto se deve a pequena fração de massa molar mais alta (entre 11 e 12 min) que aparece de forma mais acentuada na amostra e que eleva o valor médio $\bar{M}_w$.

Dessa forma, não pode-se considerar a variação da concentração da base como um parâmetro essencial no processo de polimerização para a obtenção de produtos menos dispersos ou com maior rendimento. Por outro lado, a formação de gel durante o processo de polimerização é um fator importante na obtenção de produtos solúveis. Assim nos próximos itens que descrevem as tentativas de obtenção de polímeros com valores de massa molar em diferentes ordens de grandeza será utilizada a menor concentração de base (0,24 M). Nos experimentos onde serão utilizados aditivos para prevenir a formação de gel será utilizada a concentração igual a 0,80 M. É importante lembrar que todos os polímeros foram sintetizados mediante o controle do modo de adição da base ($1,0 \times 10^{-4}$ mols a cada minuto de reação), sendo esse o fator principal que contribuiu para obtenção de polímeros com valores de polidispersividade razoáveis.

4.2.1 - Medidas Ópticas (Fotoluminescência)

Com o intuito de verificar se as amostras poliméricas obtidas apresentaram diferenças em seus espectros de emissão, filmes foram preparados a partir de soluções em clorofórmio. Filmes preparados a partir de solução de THF apresentam-se pouco homogêneos e muitas vezes, opacos. Já os preparados em clorofórmio apresentaram-se mais homogêneos e de melhor qualidade óptica. Vale observar que todas as soluções preparadas, embora apresentassem boa solubilidade, foram filtradas em filtros Millipore de PTFE ($0,5 \mu\text{m}$).

A figura 4.3 apresenta os espectros de emissão obtidos a partir dos filmes dos polímeros sintetizados em diferentes concentrações de base.

Figura 4.3 - Curvas de emissão obtidas para os polímeros sintetizados em diferentes concentrações de base.

Observando o gráfico acima vemos que a variação na concentração da base no processo de polimerização, pouco interferem nos espectros de emissão dos mesmos, já que obteve-se praticamente uma sobreposição das curvas.

4.3 - Estudo do uso de aditivos no processo de polimerização

Como estabelecido na introdução desta dissertação, alguns autores utilizam aditivos no processo de polimerização com o intuito de controlar melhor a reação com respeito à distribuição de massa molar dos polímeros e em relação a possível formação de géis insolúveis. A partir destes estudos na literatura, foram escolhidos três aditivos: 4-metoxifenol, 2 cloro-2metil propano (cloreto de terc-butila) e cloreto de benzila.

O metoxifenol (ou monometil éter de hidroquinona) é um conhecido inibidor de radicais livres. Sua função no processo de polimerização pode ser tanto a inibição de um mecanismo de polimerização radicalar, quanto, segundo alguns autores^[17] de nucleófilo.

Já os cloretos escolhidos poderiam, principalmente no caso do cloreto de benzila por sua maior similaridade com o monômero, atuar como terminadores de cadeias por serem monofuncionais. Além disso, alguns autores utilizaram compostos similares na obtenção de polímeros sem a ocorrência da formação de gel^[13,18].

Nos ítems a seguir serão apresentados os resultados obtidos. As proporções utilizadas em todos os casos foram baseados em estudos reportados na literatura em compostos similares ao estudado neste trabalho.

Em todos os casos, a principal característica analisada foi a distribuição de massa molar através da técnica de HPSEC.

4.3.1 - Estudo da polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 4-metoxifenol

Todos os produtos obtidos dessas reações utilizando o aditivo 4-metoxifenol apresentaram boa solubilidade tanto em THF como em clorofórmio. Além disso, durante o processo de polimerização não foi constatada a formação de géis.

Na Tabela 4.3 estão representados os valores $\bar{M}_w$ e polidispersão obtidos para os polímeros sintetizados em diferentes quantidades do aditivo 4-metoxifenol.

Tabela 4.3 - Quadro comparativo dos valores de massa molar $\bar{M}_w$ e polidispersão dos polímeros obtidos a partir das polimerizações realizadas com diferentes quantidades do aditivo 4 – metoxifenol.

4-metoxifenol (% molar)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
0,5	283000	11,3
1,0	194000	6,6
1,5	97300	3,1
2,0	65300	4,0

Observando os valores da tabela 4.3 nota-se que o aumento da quantidade do aditivo 4-metoxifenol no meio reacional, fornece produtos com menor massa molar e mais homogêneos. Observa-se que de 0,5 % a 2,0 % a massa molar do polímero apresenta-se cerca de quatro vezes menor. Na literatura^[17], onde o 4-metoxifenol também é utilizado para controle da massa molar, observa-se que a massa molar diminui cerca de três vezes utilizando as mesmas quantidades do aditivo. Isso significa que os resultados aqui obtidos condizem com os dados da literatura, pois em ambos observa-se uma dependência praticamente linear da massa molar em relação à quantidade de aditivo no meio reacional.

A figura 4.4 apresenta os gráficos de distribuição de massa molar obtidos para os polímeros aqui estudados.

Figura 4.4 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerização onde são utilizadas diferentes porcentagens do aditivo 4- metoxi-fenol.

Observando o gráfico acima verifica-se que, conforme aumenta-se a quantidade de aditivo ocorre um deslocamento das curvas e um leve estreitamento das mesmas, indicando a presença de cadeias com massas molares menores e de mais baixa polidispersividade.

Um ponto importante a ressaltar é que esses polímeros apresentaram-se mais solúveis em solventes orgânicos como clorofórmio e THF, sendo esse fator de extrema importância nas propriedades dos polímeros, pois influencia significativamente na facilidade de preparação dos filmes e, conseqüentemente, na possibilidade de fabricação de dispositivos eletrônicos (tipo LEDs) desses materiais.

Com o intuito de observar a influência da massa molar nas propriedades ópticas dos polímeros foram realizadas medidas de absorção e emissão dos mesmos. A figura 4.5 mostra os espectros de absorção (em

solução de clorofórmio) e de emissão na forma de filmes. Os filmes foram preparados a partir de soluções dos polímeros em clorofórmio utilizando o método *casting*, sobre substrato de vidro.

Figura 4.5 - Espectros obtidos dos polímeros sintetizados utilizando diferentes porcentagens do aditivo 4-metoxifenol: a) absorção (em solução) e b) luminescência (filmes).

A figura 4.5 mostra que a variação da massa molar obtida (aproximadamente entre 6×10^4 e 3×10^5) não interfere no comprimento de onda de absorção dos polímeros, já que os espectros de absorção obtidos a partir das soluções dos polímeros em clorofórmio apresentaram-se semelhantes, com máximo de absorção em torno de 490 nm. Da mesma forma, os espectros de emissão obtidos a partir dos filmes poliméricos apresentaram pequenas variações, principalmente na relação da intensidade dos picos, mas não foi encontrada uma relação linear entre as intensidades e as porcentagens de aditivos. O valor de $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão para o pico de zero fônon está em torno de 620 nm.

4.3.2 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo 2-cloro-2-metil propano

Durante o processo de polimerização utilizando o aditivo 2-cloro-2-metil propano, os polímeros não apresentaram gelificação visível utilizando as proporções molares do aditivo iguais a 3,6, 5,0 e 10. Contudo testes foram realizados utilizando uma concentração menor do aditivo e constatou-se a formação de gel durante o processo de polimerização.

A figura 4.6 mostra os cromatogramas obtidos para os polímeros sintetizados nas proporções molares (aditivo / monômero) iguais a 3,6 e 5,0 e 10.

Figura 4.6 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerização realizadas em diferentes proporções molares do aditivo 2-cloro-2-metil-propano.

Observando os cromatogramas da figura 4.6 verifica-se que as polimerizações realizadas em proporções molares (aditivo/monômero) iguais a 3,6 e 5,0 apresentam perfil de distribuição de massa molar muito similar. Para o polímero sintetizado com proporção molar igual a 10, observa-se um deslocamento da curva para esquerda, indicando a presença de cadeias com massas molares menores. No entanto, é importante considerar que os polímeros sintetizados com proporções molares iguais a 3,6 e 5,0 apresentaram baixa solubilidade em THF e assim os cromatogramas obtidos referem-se apenas a porção do polímero solúvel em THF. Já o polímero sintetizado com proporção do aditivo igual a 10 apresentou melhor solubilidade em THF. Acredita-se que esse aumento na solubilidade e variação da massa molar do polímero está relacionado tanto a influência do próprio aditivo na reação, como ao efeito de diluição da solução com a adição de grande quantidade do aditivo que também poderia funcionar como

um solvente da reação. Uma outra possibilidade seria a reação entre a base e o aditivo (haletos) com a formação do éter correspondente, diminuindo a quantidade de base disponível para a reação de polimerização.

Todos os polímeros apresentaram valores de rendimento muito mais baixos que os anteriores, sendo que, o polímero sintetizado em proporção molar igual a 20 apresentou um valor ainda menor, sendo insuficiente para realizar as medidas de caracterização.

4.3.3 - Polimerização do MHPPV utilizando o aditivo cloreto de benzila

Nos próximos itens serão apresentados os resultados de caracterização dos polímeros sintetizados na presença do aditivo cloreto de benzila. Os resultados estão subdivididos em três etapas: polimerização do MHPPV utilizando diferentes proporções do aditivo cloreto de benzila, estudo do modo de adição do aditivo no processo de polimerização e estudo do efeito da temperatura no processo de polimerização.

4.3.3.1 - Polimerização do MHPPV utilizando diferentes proporções do aditivo cloreto de benzila

A Tabela 4.4 mostra os valores de rendimento obtidos para os polímeros sintetizados adicionando o aditivo cloreto de benzila em razões molares aditivo/ monômero (A / M) iguais a 0,75, 1,0 e 1,3.

Tabela 4.4 - Resultados dos rendimentos obtidos a partir da reação de polimerização utilizando diferentes razões molares do aditivo cloreto de benzila.

Razão molar (aditivo/monômero)	Rendimento (%)
0,75	22,6
1,0	26,6
1,3	22,4

Observando os dados da tabela 4.4, nota-se que os valores de rendimentos obtidos em diferentes razões molares do aditivo não diferem muito entre si, indicando que os rendimentos dos produtos obtidos praticamente independem da quantidade de aditivo no meio reacional.

4.3.3.1.a - Medidas de Cromatografia de Exclusão por Tamanho (HPSEC)

As medidas foram realizadas a 20 °C e a 40 °C. Para efeito de comparação das curvas de distribuição de massa molar, utilizaremos somente os cromatogramas obtidos a 40 °C, pois nesta condição as linhas de base obtidas no equipamento mostraram-se mais estáveis por estarem a uma temperatura acima da ambiente. As medidas realizadas a 20 °C serão utilizadas para fins comparação com os valores obtidos de viscosidade realizados posteriormente nessa mesma temperatura. As distribuições de massas molares obtidas para os polímeros nas temperaturas citadas estão expostas na figura 4.7, abaixo.

Figura 4.7 - Cromatogramas das medidas de HPSEC realizadas a 20° e a 40°C dos polímeros sintetizados utilizando diferentes proporções molares do aditivo: a) 0,75 b) 1,0 e c) 1,3.

As distribuições de massas molares indicam uma pequena melhora na resolução da cromatografia com o abaixamento da temperatura para a amostra 0,75 e uma pequena piora na de 1,3.

O gráfico apresentado na figura 4.8 mostra a relação entre os cromatogramas de HPSEC obtidos para os três polímeros a 40°C.

Figura 4.8 - Relação entre os cromatogramas dos polímeros sintetizados em diferentes proporções do aditivo.

Observando a relação entre as distribuições apresentadas na figura 4.8 obtidas para os polímeros sintetizados utilizando as proporções molares do aditivo em relação ao monômero iguais a 0,75, 1,0 e 1,3, verificou-se que conforme aumenta a proporção de aditivo no meio reacional, nota-se a presença de uma pequena fração de cadeias de menor massa molar (por volta de 10^3). A presença dessas cadeias com menor massa molar proporciona melhor solubilidade desses polímeros em solventes orgânicos como clorofórmio e THF. Isso condiz com os dados obtidos na literatura, onde pesquisas mostram que a presença do aditivo cloreto da benzila nas reações nestas mesmas proporções molares (0,75 – 1,3) aumentam significativamente a solubilidade dos polímeros e impedem a formação de geis^[30]. Acreditam também que esse aumento na solubilidade se deve a presença de cadeias menores no produto final da reação^[31].

O polímero sintetizado utilizando a proporção do aditivo igual a 1,0 apresentou melhor homogeneidade em relação aos demais. Isso é verificado

analisando os valores de polidispersão dos polímeros apresentados na tabela 4.5.

Como os polímeros sintetizados com proporções do aditivo iguais a 1,0 e 1,3 apresentaram melhor solubilidade que o polímero sintetizado utilizando proporção molar igual a 0,75, foram testadas a reprodutibilidade das reações apenas para as proporções molares iguais a 1,0 e 1,3.

Para testar a reprodutibilidade dessas reações utilizando aditivo, foram repetidas as polimerizações nas mesmas condições. A figura 4.9 apresenta a relação entre as distribuições obtidas para os polímeros em ambas proporções do aditivo.

Figura 4.9 - Relação entre os cromatogramas obtidos nas polymerizações realizadas utilizando as proporções molares (A / M) iguais a 1,0 e 1,3.

Observando os cromatogramas referentes às polymerizações realizadas utilizando a razão molar do aditivo em relação ao monômero igual a 1,0 (figura 4.9a), verifica-se que não obteve-se reprodutibilidade da primeira polymerização em relação a segunda e a terceira polymerizações. Já essas duas últimas apresentaram um perfil de distribuição de massas molares muito similares.

Utilizando a proporção do aditivo igual a 1,3 observa-se através da figura 4.9b que os formatos das curvas de distribuição de massa molar da primeira e da segunda polymerização são similares, demonstrando que a reprodutibilidade do processo de polymerização foi mais razoável do que a de razão molar igual a 1,0 e por isso foi utilizada nos experimentos que são apresentados posteriormente.

A Tabela 4.5 mostra os valores de polidispersão e $\bar{M}_w$ obtidos dos polímeros a 20 °C e a 40 °C em função das proporções de aditivo utilizadas:

Tabela 4.5 - Quadro comparativo dos valores de polidispersão e de obtidos a partir das análises de HPSEC a 20 °C e a 40 °C para os polímeros sintetizados em diferentes proporções do aditivo.

Razão Molar (aditivo/ monômero)	Temperatura (°C)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
0.75	20	(1ª) 122100	10,6
	40	(2ª) 116500	10,1
1.0	20	(1ª) 65600	12,6
		(2ª) 240700	12,6
		(3ª) 289000	10,3
	40	(1ª) 75700	4,3
		(2ª) 248800	10,6
		(3ª) 284100	6,2
1.3	20	(1ª) 127800	14,1
		(2ª) 89800	14,8
	40	(1ª) 113800	15,5
		(2ª) 129300	20,9

OBS: 1ª, 2ª e 3ª - indicam os processos de polimerização.

Observando a Tabela 4.5 nota-se que os polímeros sintetizados utilizando proporções do aditivo iguais a 0,75 e 1,3 apresentam valores próximos de $\bar{M}_w$. Esses valores diferem um pouco dos resultados obtidos das três polimerizações realizadas para o polímero sintetizado com proporção molar do aditivo igual a 1,0; mas ainda encontram-se na mesma ordem de grandeza.

Embora tenham sido apresentados os valores de polidispersão e $\bar{M}_w$ da segunda e terceira polimerização para o polímero com proporção do aditivo igual a 1,0 e da segunda polimerização para o polímero com

proporção molar do aditivo igual a 1,3, os resultados das medidas de caracterização seguintes serão referentes às amostras dos polímeros obtidos a partir da primeira polimerização em ambas proporções do aditivo.

4.3.3.1.b - Medidas Ópticas

Os espectros de absorção e de emissão realizados a partir de filmes e soluções dos polímeros estão representados na figura 4.10 abaixo.

Figura 4.10 - Espectros obtidos dos polímeros sintetizados utilizando diferentes proporções do aditivo (a) absorção e (b) fotoluminescência dos polímeros em soluções e (c) Fotoluminescência dos polímeros em filmes casting a temperatura de 4 K.

Observando os gráficos apresentados na figura 4.10 acima vemos que a variação na quantidade de aditivo nessas condições de polimerização

não interfere nos espectros de absorção dos mesmos, já que obteve-se uma sobreposição das curvas. Nos espectros de emissão, há uma pequena variação (cerca de 5 nm) do comprimento de onda da luz emitida nos espectros em solução. Nos espectros dos filmes há apenas diferenças nos formatos de linha dos espectros, embora o pico de zero fônon apareça no mesmo comprimento de onda (em torno de 620 nm). Essas diferenças de formatos de linha podem estar ligadas, entre outras coisas, à homogeneidade dos filmes utilizados, as quais serão discutidas no próximo item.

4.3.3.1.c - Microscopia Óptica

Imagens de microscopia óptica foram realizadas com o intuito de observar a superfície dos filmes preparados, verificando homogeneidade, presença de manchas ou impurezas, ou ainda a formação de agregados durante o processo de preparação dos filmes.

As imagens obtidas a partir dos filmes preparados pelo método casting sobre vidro BK7 usando clorofórmio como solvente na concentração de 0,5 mg/ml referente aos polímeros sintetizados em diferentes proporções do aditivo estão apresentadas na figura 4.11. As imagens foram obtidas focalizando a borda e o centro da amostra.

Figura 4.11 - Imagens de microscopia óptica obtida com filmes dos polímeros sintetizados com diferentes proporções do aditivo: (a) 0,75, (b) 1,0 e (c) 1,3.

Como podemos observar, os filmes preparados a partir da solução do polímero utilizando a proporção do aditivo em relação ao monômero (A / M) igual a 0,75 e 1,3 apresentaram melhor homogeneidade, embora as imagens indiquem uma pequena quantidade de impureza tanto no centro como nas bordas da amostra do filme preparado utilizando a relação A / M igual a 1,3. Já o filme preparado utilizando a relação A / M igual a 1,0 apresentou uma concentração muito alta de impurezas (ou agregados) nas bordas da amostra evidenciando a baixa uniformidade do filme.

Considerando apenas as fotos, pode-se dizer que o melhor filme é o preparado utilizando a proporção do aditivo igual a 0,75. É importante lembrar que esses mesmos filmes também foram usados para medidas de fotoluminescência.

4.3.3.2 - Estudo do modo de adição do aditivo cloreto de benzila no processo de polimerização

Como a polimerização ocorre durante o processo de adição da base ao monômero é importante conhecer o modo como ocorre a formação e crescimento das cadeias e qual a influência do aditivo no decorrer da reação. A seguir serão descritos os resultados de caracterização dos polímeros sintetizados em três diferentes métodos de adição do aditivo.

Na Tabela 4.6 estão representados os valores de rendimento dos polímeros sintetizados em diferentes modos de adição do aditivo, utilizando a proporção 1,3 aditivo/monômero.

Dos valores de rendimentos obtidos na Tabela 4.6 observa-se que o polímero obtido pelo método 2 apresentou um valor de rendimento bem abaixo dos demais. O baixo rendimento dessa síntese foi devido a uma perda de material ocorrida durante o processo de filtração do produto.

Tabela 4.6 - Resultados dos rendimentos obtidos a partir da reação de polimerização utilizando diferentes métodos de adição no processo de polimerização.

Métodos de adição do aditivo no meio reacional	Rendimento (%)
Método 1	22,4
Método 2	9,3
Método 3	34,4

Método 1 – Polimerização em que o aditivo foi adicionado no meio reacional no início da reação.

Método 2 – Polimerização cuja adição do aditivo foi realizada após metade da adição da base na reação.

Método 3 – Polimerização em que a adição do aditivo foi efetuada após toda adição da base no meio reacional.

4.3.3.2.a - Medidas de Cromatografia de Exclusão por Tamanho (HPSEC)

As medidas de cromatografia para determinação da massa molar dos polímeros sintetizados segundo os métodos descritos foram realizadas a 40°C. A figura 4.12 mostra os cromatogramas obtidos:

Figura 4.12 - Distribuição de massas molares para os polímeros obtidos com diferentes métodos de adição do aditivo: (a) método1 (b) método 2 e (c) método3.

Observando os gráficos obtidos pelos métodos 1, 2 e 3 nota-se que do método 1 para o método 2 houve uma inversão na posição dos picos, significando uma diminuição da quantidade de cadeias com baixa massa molar e aumento da quantidade de cadeias com massa molar maior. Avançando para o método 3, nota-se que embora as curvas possuem o mesmo formato, observa-se um deslocamento das curvas para direita indicando um aumento de massa molar. Através do gráfico apresentado na figura 4.13 é possível observar melhor essa relação.

Figura 4.13 - Relação entre os cromatogramas dos polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo.

Observando a figura 4.13 vemos que, quando o aditivo é colocado logo no início do processo, há uma quantidade bastante significativa de cadeias com massa molar na faixa de 5000g/mol, que representa aproximadamente 20 unidades repetitivas e também de cadeias com massa molar na faixa de 200000 (cerca de 850 unidades repetitivas).

No caso em que o aditivo é colocado no meio do processo de adição da base às quantidades relativas das cadeias de aproximadamente 20

unidades é bastante reduzida em relação às de aproximadamente 850 unidades.

Já quando o aditivo é adicionado após a adição de toda base, a quantidade relativa das cadeias menores (aproximadamente 20 unidades) em relação às maiores não é alterada de modo significativo se comparado ao método 2. Mas o tamanho médio das cadeias de maior massa molar aumenta para cerca de 3000 unidades repetitivas.

Estas observações sugerem que no início da adição da base a formação de várias cadeias pequenas prevalece sobre a formação das maiores. Após cerca de metade da adição da base, a formação dessas cadeias pequenas “se estabiliza” e o crescimento das cadeias maiores aumenta com a quantidade de base adicionada.

Essa diferença nas curvas de distribuição de massas molares obtidas indica que existe uma forte influência da presença do aditivo, principalmente nos estágios iniciais do processo de polimerização, sendo possível a obtenção de polímeros com uma boa variação de massa molar, embora ainda muito polidispersos.

De acordo com estudos realizados, a alta velocidade de polimerização induz o rápido crescimento das cadeias e acredita-se que o aditivo age diminuindo a velocidade da reação ou interrompendo o crescimento das cadeias^[18,30]. Relacionando com os resultados aqui presentes, é possível dizer que o crescimento das cadeias ocorre rapidamente, logo após o início da adição da base ao monômero, pois é o momento que mais percebe-se a ação do aditivo na reação. Assim, dos três métodos utilizados, o método 1 é melhor método no sentido de se obter produtos com menor massa molar e

melhor solubilidade, embora os outros métodos também forneçam produtos com solubilidade razoáveis, sendo que em nenhum dos casos foram obtidos géis.

Na Tabela 4.7 estão relacionados os valores de $\bar{M}_w$ e polidispersão obtidos para os polímeros através da análise de HPSEC.

Tabela 4.7 - Quadro comparativo dos valores de polidispersão e de $\bar{M}_w$ obtidos a partir das análises de HPSEC a 20°C e a 40°C para os polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo no meio reacional.

Polímeros relacionados de acordo com o método de adição do aditivo utilizado.	Temperatura (°C)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
Método 1	20	127800	14,1
	40	113800	15,5
Método 2	20	254800	12,0
	40	246000	13,6
Método 3	20	350000	16,1
	40	394000	17,9

Observando as distribuição de massa molar obtidas dos polímeros sintetizados segundo os métodos descritos e os valores de $\bar{M}_w$ contidos na tabela acima, verifica-se que do Método 1 ao Método 3 ocorre um aumento da massa molar do polímero. Isso significa que o produto final obtido não depende somente da presença do aditivo na reação, mas do estágio em que é adicionado durante o percurso da reação. Quanto a polidispersividade, observa-se que os polímeros sintetizados segundo os métodos 1, 2 e 3

apresentam alta polidispersividade e uma diferença não muito relevante entre os valores obtidos.

Apesar da alta polidispersividade obtida, é possível obter polímeros com diferentes massas molares variando-se o modo de adição de aditivo no meio reacional e mantendo constante as outras variáveis como a velocidade de adição da base terc-butóxido de potássio, a quantidade de aditivo e a temperatura da reação.

4.3.3.2.b - Medidas Ópticas

Como os polímeros obtidos pelos métodos estudados apresentaram uma variação maior nos valores de massa molar média, foram realizadas medidas de absorção e emissão dos polímeros com o intuito de observar se há alguma influência da massa molar nos espectros.

Foram realizadas medidas de absorção e luminescência dos polímeros sintetizados segundo os métodos descritos. A figura 4.14 mostra os espectros obtidos de absorção (a) e emissão dos polímeros em solução (b) e em filmes sobre o vidro (c).

Figura 4.14 - Espectros obtidos a partir dos polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo: a) absorção b) emissão dos polímeros em solução c) emissão dos filmes a 4K e d) emissão dos filmes a temperatura ambiente.

Os espectros de absorção e emissão obtidos para os polímeros, mostram que dentro dessa variação de massa molar as medidas de absorção e luminescência também não sofrem influências significativas, visto que as curvas de absorção dos polímeros apresentaram-se sobrepostas e as de emissão apresentaram principalmente diferenças principalmente no formato de linha, como as amostras anteriores. Os espectros de emissão dos filmes obtidos a temperatura ambiente apresentam um pequeno deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ em relação aos espectros

dos filmes obtidos a 4 K. Acredita-se que essa variação esteja relacionada a erros experimentais do aparato utilizado nas medidas.

4.3.3.2.c - Microscopia Óptica

A figura 4.15 apresenta as imagens obtidas para os polímeros sintetizados pelos métodos 1, 2 e 3. A imagem focaliza a borda e o centro da amostra.

Figura 4.15 - Imagens de microscopia óptica obtidas a partir dos filmes dos polímeros sintetizados por diferentes métodos de adição do aditivo : (a) método 1, (b) método 2 e (3) método 3.

As imagens de microscopia óptica mostram que os filmes obtidos pelos métodos 1 e 3 apresentaram boa homogeneidade, embora as imagens indiquem uma pequena quantidade de impurezas nas bordas dos filmes. Já o filme obtido pelo método 2 apresentou algumas rachaduras sobre sua superfícies. Novamente, as fotos são dos mesmos filmes utilizados nas medidas de luminescência.

4.3.3.3 - Estudo do efeito da temperatura no processo de polimerização na presença do aditivo cloreto de benzila

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos através durante a caracterização dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerizações realizadas em três diferentes temperaturas: 10 °C, 15 °C e 25 °C; na presença do aditivo cloreto de benzila utilizando a proporção 1,3 aditivo/monômero.

Na Tabela 4.8 estão representados os valores de rendimentos obtidos para os polímeros sintetizados.

Tabela 4.8 - Resultados dos rendimentos obtidos a partir das reações de polimerizações realizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura de síntese	Rendimento (%)
10 °C	9,8
15 °C	16,3
25 °C	22,4

Os valores da Tabela 4.8 indicam um aumento nos rendimentos das reações realizadas em temperaturas mais altas. Isso indica que a temperatura é um parâmetro crítico a ser considerado, pois influencia

significativamente nos rendimentos das reações, para um mesmo intervalo de tempo.

4.3.3.3.a - Medidas de Cromatografia de exclusão por Tamanho

A figura 4.16 mostra os cromatogramas de HPSEC realizados para os polímeros sintetizados nas temperaturas estudadas.

Figura 4.16 - Distribuição de massa molar dos polímeros obtidos a partir da análise de HPSEC referentes as polimerizações realizadas nas temperaturas: (a) 10°C, (b) 15°C e (c) 25°C.

A figura 4.17 traz as distribuições obtidas para polímeros sintetizados nas três temperaturas.

Figura 4.17 - Representação da sobreposição dos cromatogramas dos polímeros sintetizados nas temperaturas de 10°C, 15°C e 25°C utilizando a proporção do aditivo/ monômero igual a 1,3.

Observa-se através dos cromatogramas apresentados na figura 4.17 que a temperatura influencia significativamente na distribuição de massa molar dos polímeros a temperatura abaixo de 15 °C, havendo uma grande concentração de compostos de baixa massa molar.

Separando o pico de baixa massa molar do restante no cromatograma obtido a temperatura de 10 °C, através da integração utilizando-se a linha de base mostrada na figura, pode-se fazer uma estimativa dos valores médios de massa molar. As distribuições obtidas utilizando-se essa aproximação estão mostradas na figura 4.18.

Figura 4.18 - Valores das massas molares referentes a integração dos gráficos separando o pico de baixa massa na temperatura de 10°C.

O pico obtido em baixas massas molares apresentado na figura 4.18 pode estar relacionado à presença de uma mistura de monômeros e dímeros, pois a massa molar obtida (374 g/mol) é um pouco menor que a massa molar de um dímero (464 g/mol) e muito próxima do monômero (305g/mol).

Já o pico de mais alta massa molar representa cadeias com cerca de 20-50 unidades repetitivas. Observando a figura 4.18 verifica-se que este pico de mais alta massa molar da amostra a 10 °C praticamente coincide com os de mais baixa massa molar das demais temperaturas. Isso poderia indicar que a polimerização ocorre em "blocos", ou seja, a adição dos monômeros não é feita um a um ao polímero já formado, mas com dímeros formando oligômeros que depois juntam-se ao polímero.

Na Tabela 4.9 estão representados os valores de rendimento, $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ e polidispersividade obtidos através das medidas de cromatografia de exclusão por tamanho para os polímeros sintetizados na presença do aditivo cloreto de benzila em proporção 1,3 monômero/aditivo nas seguintes temperatura : 10 °C, 15 °C e 25 °C.

Tabela 4.9 - Quadro comparativo dos valores de polidispersão e $\bar{M}_w$ obtidos a partir das análises de HPSEC a 20°C e a 40°C para os polímeros sintetizados em diferentes temperatura.

Temperatura de síntese	Temperatura (°C)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	Polidispersão
10°C	20	7400	7,6
	40	8150	7,3
15°C	20	92400	7,9
	40	72200	5,7
25°C	20	127800	14,1
	40	113800	15,5

Através dos dados apresentados na Tabela 4.9, verifica-se que as polimerizações realizadas em baixas temperaturas fornecem produtos com valores de massa molar mais baixos, mas mais homogêneos. Como a velocidade da reação depende da temperatura em que a reação é efetuada, era esperado uma diminuição da velocidade de reação com o abaixamento da temperatura. Isso significa que a temperatura é um outro fator além da presença do aditivo que retarda a velocidade de polimerização, ou seja, impede o rápido crescimento cinético das cadeias, proporcionando a obtenção de produtos com menor massa molar. Essa diminuição na massa molar contribui significativamente com o aumento da solubilidade dos polímeros em solventes orgânicos conforme discutido na seção 2.1.2.

Os dados da Tabela 4.9 revelam que ocorre um aumento quase exponencial nos valores de $\bar{M}_w$, pois observa-se que de 10 – 15 °C (uma variação de 5 °C), ocorre um aumento de 60000 na massa molar, enquanto

que de 15 °C a 25 °C o aumento de massa é de 50 000 em uma variação de 10 °C.

4.3.3.3.b - Medidas Ópticas

A figura 4.19 apresenta os espectros de absorção e luminescência obtidos para os polímeros sintetizados a 10°C, 15°C e 25°C.

Figura 4.19 - Espectros obtidos a partir do polímero sintetizado a temperatura de 10°C: a) absorção b) fotoluminescência em solução.

Analisando a figura 4.19 observa-se que os espectros de absorção apresentam-se quase sobrepostos com uma pequena diminuição do valor do comprimento de onda máximo (cerca de 10 nm) para a amostra obtida a

10 °C. Na emissão observa-se um deslocamento do máximo de emissão para menor comprimento de onda, no caso do polímero sintetizado a 15 °C. Acredita-se que a presença desse deslocamento está relacionado a erros experimentais gerados durante as medidas.

4.3.3.3.c - Microscopia Óptica

A figura 4.20 compara as imagens de microscopia óptica obtidas para os polímeros sintetizados a 10 °C e 25 °C. As imagens focalizam a borda e o centro das amostras.

Figura 4.20 - Imagens de microscopia óptica obtidas a partir dos filmes dos polímeros sintetizados em diferentes temperaturas: (a) 25°C e (b) 10°C.

Comparando as imagens de microscopia dos filmes observamos que ambas indicam a presença de impurezas nas bordas das superfícies dos filmes, sendo que nos filmes preparados a partir dos polímeros sintetizados

a 10 °C a quantidade de impurezas presentes é ainda maior. As soluções em clorofórmio desses polímeros possuindo baixa massa molar (como é caso do polímero sintetizado a 10 °C) apresentam viscosidade muito baixa e isto dificulta na preparação dos filmes, resultando em filmes poucos espessos e não uniformes.

4.4 - Relação da viscosidade dos polímeros com os valores de massas molares obtidos por HPSEC.

Experimentos de viscosidade de soluções poliméricas podem fornecer uma relação entre a massa molar dos polímeros e a viscosidade de soluções macromoleculares. Os experimentos de medidas de viscosidade são relativamente mais rápidos e de muito menor custo do que as medidas de massa molar em geral. No presente trabalho, as medidas de viscosidade foram realizadas para fins de comparação com os resultados de massa molar obtidos por HPSEC. Visando estudar a viabilidade de utilização de experimentos de viscosidade para estimar as variações de massa molar das futuras sínteses do MH-PPV, foram realizadas medidas de viscosidade dos polímeros sintetizados em diferentes proporções do aditivo, dos polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo e dos polímeros sintetizados em diferentes temperaturas. O solvente escolhido foi o THF por ser o mesmo utilizado nas medidas de HPSEC. Infelizmente neste trabalho não foi possível obter a variação da viscosidade relativa com a concentração e conseqüentemente o valor da viscosidade intrínseca, devido a baixa solubilidade do polímero em THF (não ultrapassando a 1mg/ml). Assim, optou-se por fixar a concentração em 1mg/ml em THF a 20 °C e medir a

viscosidade relativa (ver item 2.1.3.2) e verificar sua relação com as massas molares médias obtidas por HPSEC.

A tabela 4.10 expõe os valores de viscosidade relativa (η_r) e das massas molares $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$ obtidas por HPSEC.

Tabela 4.10 - Quadro comparativo dos valores de viscosidade relativa (η_r) e massas molares ($\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$) obtidos por HPSEC.

Polímero	η_r	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$
1	$1,06 \pm 0.012$	7400	970
2	$1,16 \pm 0.008$	92400	11700
3	$1,21 \pm 0.003$	127800	9100
4	$1,21 \pm 0.001$	65600	5200
5	$1,31 \pm 0.009$	254800	21200
6	$1,45 \pm 0.010$	122100	11500
7	$1,53 \pm 0.007$	350000	21700

Polímero 1 – Sintetizado a 10°C.

Polímero 2 – Sintetizado a 15°C.

Polímero 3 – Sintetizado utilizando a razão molar aditivo/ monômero igual a 1,3, pelo Método 1, a 25°C.

Polímero 4 – Sintetizado utilizando a razão molar aditivo/ monômero igual a 1,0.

Polímero 5 – Sintetizado segundo método 2.

Polímero 6 – Sintetizando utilizando a razão molar aditivo/ monômero igual a 0,75.

Polímero 7 – Sintetizado segundo método 3.

A figura 4.21 mostra os gráficos obtidos traçando-se os valores de viscosidade relativa em função de $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$:

Figura 4.21 - Gráficos de viscosidade relativa (η_r) em função das massas molares: (a) $\bar{M}_w$ e (b) $\bar{M}_n$.

Observa-se pela figura 4.21(a) que a massa molar $\bar{M}_w$ apresenta uma variação aproximadamente linear com os valores de viscosidade relativa (para um melhor ajuste desconsiderou-se o ponto referente ao polímero 6) apresentando menor dispersão do que os valores de $\bar{M}_n$. Este resultado mostra, que apesar das amostras apresentarem uma grande polidispersão, as medidas de viscosidade podem ser utilizadas para estimar

o valor de $\bar{M}_w$ para o MHPPV de uma maneira rápida e bastante útil no caso, por exemplo, de um possível acompanhamento do crescimento do polímero durante o processo.

4.5 - Medida de Análise Térmica (DSC)

Os polímeros amorfos apresentam uma transição térmica denominada transição de segunda ordem, chamada transição vítrea. A temperatura em que ocorre essa transição é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), sendo que a partir dessa temperatura as regiões amorfas readquirem progressivamente sua mobilidade. Com o intuito de verificar se as diferentes distribuições de massas molares obtidas neste trabalho afetam as propriedades térmicas dos polímeros, principalmente em relação à transição vítrea, medidas de DSC foram realizadas para alguns dos polímeros sintetizados.

Os valores de T_g foram obtidos através do ponto de inflexão da curva. A figura 4.22 apresenta os termogramas obtidos da segunda corrida a partir da análise por DSC das amostras dos polímeros sintetizados pelos métodos 1, 2 e 3.

Figura 4.22 - Termogramas de DSC (referente a segunda corrida de aquecimento) dos polímeros sintetizados segundo os métodos : (a) Método 1, (b) Método 2 e (c) Método 3.

A figura 4.22 mostra os termogramas obtidos para os polímeros analisados. No caso do polímero sintetizado utilizando o método 1, observa-se com nitidez uma variação da linha de base em torno de 82°C . Cabe salientar que a escala dos gráficos foi bastante expandida para permitir a visualização das transições. Esta mesma variação pode ser observada nas outras amostras. Apenas a amostra 3 apresentou uma segunda transição por volta de 160°C como foi observado anteriormente^[14]. Vale lembrar que os termogramas são referentes a segunda corrida e por isso efeitos de acomodação da amostra ou presença de solvente residual podem ser descartados.

Como os polímeros obtidos possuem duas frações de massas molares bastante distintas, a transição a mais baixa temperatura pode também ser atribuída à transição referente à fração de mais baixa massa molar além da transição referente à movimentação da cadeia lateral. Experimentos com uma gama maior de amostras deverão ser realizados para obter-se uma conclusão.

Como foi discutido anteriormente, cada polímero possui uma faixa de massa molar onde a T_g sofre maior influência. No caso do MHPPV esta faixa ainda é indeterminada. Sendo assim, torna-se difícil afirmar se os valores de transição obtidos a baixa temperatura em todas amostras pode ser devido à variação de massa molar dos polímeros aqui presentes, ou estão relacionados à movimentação da cadeia lateral dos polímeros^[14].

Experimentos de DSC com MHPPV foram apresentados na dissertação de mestrado de uma aluna de mestrado do Grupo de Polímeros^[9]. Os resultados mostraram que o MHPPV com massa molar na

ordem de 10^5 apresentou uma transição vítrea em uma faixa de temperatura relativamente larga e difícil de ser visualizada, mas podendo-se afirmar que ela ocorre em torno de 160°C . Em alguns outros derivados do PPV com cadeias laterais mais longas, também pode-se observar uma transição a aproximadamente 70°C atribuída a movimentação das cadeias laterais.

Capítulo 5

Conclusões Finais

As principais observações obtidas através da análise dos resultados deste estudo exploratório estão listadas a seguir:

1. O controle do modo de adição da base terc-butóxido de potássio é um parâmetro muito importante, pois influencia no grau de homogeneidade do polímero.

2. A concentração da base não pode ser considerada um parâmetro crítico no processo de polimerização para a obtenção de produtos menos dispersos ou com maiores rendimentos. Os polímeros sintetizados com concentrações de base 0,6 e 1,0 M sofreram processo de gelificação durante a polimerização, enquanto que os demais polímeros embora não tenham apresentado gelificação visível, não apresentaram-se completamente solúveis em THF.

3. Através das medidas de HPSEC foi constatado que o aumento da concentração do aditivo 4-metoxifenol no meio reacional fornece produtos com menor massa molar, mais homogêneos e de melhor solubilidade em solventes orgânicos.

4. Foi verificado que a presença do aditivo cloreto de benzila nas reações de polimerização, nas proporções molares estudadas, impede a formação de géis e aumentam significativamente a solubilidade do polímero em solventes orgânicos como THF e clorofórmio.

5. Dentre as três proporções molares (0,75, 1,0 e 1,3) testadas para o aditivo cloreto de benzila, os polímeros sintetizados utilizando a proporção molar igual a 1,3 apresentaram melhores resultados no que diz respeito a solubilidade e reprodutibilidade.

6. A variação na quantidade do aditivo cloreto de benzila não interfere de maneira significativa nos espectros de absorção e emissão dos mesmos.

7. Os resultados das análises de HPSEC obtidos dos polímeros sintetizados em diferentes métodos de adição do aditivo revelaram que quando o aditivo é adicionado no início da reação ocorre a formação de uma quantidade significativa de cadeias com menor massa molar, que por sua vez garante uma melhor solubilidade dos polímeros, embora todos os métodos forneçam produtos com solubilidade razoáveis e em nenhum dos casos foi constatado a formação de gel durante o processo de polimerização.

8. As polimerizações realizadas em temperaturas abaixo da ambiente forneceram produtos de menor massa molar ($\bar{M}_w$ na ordem de 10^3) mais homogêneos e conseqüentemente de melhor solubilidade em solventes orgânicos.

9. As análises de microscopia óptica revelaram que os filmes preparados a partir dos polímeros com menores massas molares não apresentaram uma boa uniformidade em relação ao demais. Acredita-se que isso se deve a baixa viscosidade do polímero em clorofórmio, que por sua vez, dificulta a formação dos filmes.

10. As medidas de viscosidade podem ser como parâmetro para estimar as variações das massas molares dos polímeros de forma rápida e eficaz.

11. As medidas de análise térmica revelaram que todos os polímeros possuem uma transição na faixa de aproximadamente 75°C. Acredita-se que essa transição pode estar relacionada à movimentação das cadeias laterais dos polímeros ou às frações de menor massa molar.

Através destas observações podemos concluir que:

- Dentro da variação de valores de massa molares médias obtidas, tantos os espectros de absorção quanto de emissão não são afetados de forma significativa. Há variação na qualidade dos filmes formados, mas quanto à influência da massa molar pode-se afirmar que apenas amostras com massa molar muito baixa formam filmes de pior qualidade quando mantidas as mesmas concentrações.

- As variáveis que mais afetam o processo de polimerização, dentre as estudadas, são a temperatura de reação e a velocidade como a base é adicionada ao meio reacional.

- O uso de aditivos pode ajudar significativamente no controle da reação de polimerização. Dentre os três aditivos testados, os melhores resultados foram obtidos com cloreto de benzila, e em seguida com metoxifenol e cloreto de terc-butila.

- Estes dois últimos, apesar de apresentarem resultados positivos quanto a prevenção da formação de gel, apresentaram rendimentos muito mais baixos.

- Como a reação de polimerização ocorre principalmente durante o processo de adição da base ao monômero, o ponto em que o aditivo é incorporado à reação também mostrou-se crítico na definição da faixa de massa obtida, sendo menor quanto mais cedo o aditivo é incorporado.

- Embora não tenha sido possível obter os valores de viscosidade intrínseca, a variação dos valores de viscosidade relativa obtidos apresentaram uma boa correlação com os dados de massa molar média em ($\bar{M}_w$) podendo ser usada para “estimar” o valor da massa molar do MHPPV.

- Os efeitos da massa molar sobre as propriedades térmicas do MHPPV ainda precisam ser melhor exploradas, mas os resultados preliminares obtidos neste trabalho indicam que as diferenças nas distribuições de massa molar podem afetar as diferentes transições do MHPPV.

Capítulo 6

Referência Bibliográfica

- [1] Krasovitski, B.M. e Bolotin, B.M. - **"Organic Luminescent Materials"**, VCH - Weiheim (1988).
- [2] Heeger A.J. **"Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials"** Synthetic Metals 125, 23-42
- [3] Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D. D.C., Dos Santos D.A., Bredas J.L., Logdlund, Salaneck W.R. **"Electroluminescence in conjugated polymers"** Nature, 397 (1999)
- [4] Gymer, R.W. – **"Organic electroluminescent displays"**, Endeavour 20 (3): 115 – 120, 1996
- [5] Schulman, S. G – **Molecular luminescence spectroscopy** – methods and applications, part 1. New York, John Wiley & Sons, 1985
- [6] Atkins P. W. – **Physical Chemistry** - Sixth Edition, 1997
- [7] Bradley DDC, Brown AR, Burn PL, Burroughes JH, Friend RH, Holmes AB, Mackay KD, Marks RN **"Light – Emission from poly (p-phenylene vinylene) A comparison between photoluminescence and electroluminescence"** Synthetic Metals, 43 (1-2): 3135-3141 JUN 7 1991
- [8] J.D. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P. L. Burns, and A.B. Holmes, Nature 347, 539 (1990)
- [9] Friend R., Burroughes J., Shimoda T., **Polymer diodes**, Phys. World, vol 12, no. 6, 35, 1999.
- [10] Marr P.C., Crayston J.A., Halim M., Samuel D.W. **"Synthesis and characterisation of partially-conjugated 2,5 dialkoxy-p-phenylenevinylene light-emitting polymers"** Synthetic Metals 102 (1-3) 1081-1082 (1999)
- [11] Menon A., Dong H, Niazimbetova Z.I., Rothberg L.J., Galvin M.E. **"Polydispersity Effects on Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes"** Chem Mater, 2002
- [12] D. Mikael Johansson, Gordana Srdanov, Gang yu, Mathias Theander, Olle Inganäs R. Andersson. **"Synthesis and Characterization of Highly Soluble Phenyl – Substituted Poly (p –phenylenevinylene)s"** Macromolecules ,2525-2529,33,2000.

- [13] Bing R. Hsieh, Yuan Yu, Anita C. Vanlaeken, and Hookun Lee “**General Methodology toward Soluble Poly (p- phenylenevinylene) Derivates**”, *Macromolecules* 1997, 30, 8094 – 8095
- [14] Marconi F, “**Síntese e Caracterização de Polímeros com Propriedades Eletroluminescentes**”, Dissertação (mestrado) / 2002
- [15] Hontis L., Van Der Borgh M., Vanderzande D., Gelan J. “**Radical as well as anionic polymerisation mechanisms in the synthesis of poly(p-arylene vinylene) precursors**” *Polymer* 40, 66145 ,1999.
- [16] Hontis L., Vrindts V., Vanderzande D., and Lutsen L. “**Verification of Radical and Anionic Polymerization Mechanisms in the Sulfinyl and the Gilch Route**”, *Macromolecules*, 36, 3035 – 3044.(2003)
- [17] Neef C. J., Ferraris J. P. **MEH – PPV: “Improved Synthetic Procedure and Molecular Weight Control**” *Macromolecules*, 33, 2311 – 2314 (2000)
- [18] Pan, J., Chen, Z; Xiao, Y.; Haung, W. “**Synthesis and characterization of Fully Soluble Polyphenylenevinylene**”- *Chin. J. Polymer. Sci.* 18, 541 (2000)
- [19] Hoshino S; Furukawa K.; Ebata, K.; Breyll, I.; Suzuki, H. *J. Appl. Phys.* 88, 3408 (2000).
- [20] Canevarolo S. V. “**Ciência dos Polímeros**” Artliber Editora, 2002
- [21] Mano E. B., Mendes L.C. “**Introdução a polímeros**” 2ª edição revista e ampliada, 1999.
- [22] Collins E. “**Experiments in Polymer Science**”, 1973.
- [23] Billmeyer JR., Fred W. “**Textbook of polymer science**”, 1971
- [24] Quinn F. X., Hatakeyama T. “**Thermal Analysis**” Fundamentals and Applications to polymer Science, Second
- [25] Machado L.B. “**Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros**”. IPEN, Curso ABPol 1999. Apostila.
- [26] Felisberti M.I. “**Caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica**”. UNICAMP, 2000. Apostila do curso da ABPol.
- [27] Agnelli J.A. “**Noções sobre comportamento Térmico**”. UFSCar/DEMa, 2000. Apostila.
- [28] Fox T.G., Loshaek S. “**Influence of Molecular Wight and Degree of Crosslinking on the Specific Volume and Glass Temperature of Polymers**”, *Jornal of Polymer Science*, Vol XV, 371-390 (1955)
- [29] Ueberritter K., Kanig G. “**Self – Plasticization of Polymers**”, 1952

- [30] WU X., SHI G., QU L., ZHANG J., CHEN F. “ **Novel Route to Poly (p-phenylene vinylene) Polymers**, 2002.
- [31] Chen Z.K., Pan J.Q., Xiao Y., Lee N.H.S., Chua S.J.,Huang W. “ **Fully soluble poly(p-phenylenevinylene)s via propagation control of the polymer chain conjugated legths**”,Thin Solid Films 363(2000) 98-101