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

**Síntese e Caracterização de Polímeros com Propriedades
Eletroluminescentes**

FLÁVIA MARIA MARCONI

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.

Orientadora: Dra. Débora Terezia Balogh

**São Carlos
2002**

USP/IFSC/SBI

8-2-001481

Marconi, Flávia Maria

Síntese e caracterização de polímeros com propriedades eletroluminescentes / Flávia Maria Marconi. – São Carlos, 2000.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dra. Débora Terezia Balogh.

1. Síntese. 2. PPV. 3. Eletroluminescência.
4. LEDs. 5. Poli(*p*-fenileno-vinileno). I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FLÁVIA MARIA MARCONI, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 30-08-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Dra. DEBORA TEREZIA BALOGH (Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. HANS VIERTLER – IQ-USP

Prof. Dr. TITO JOSÉ BONAGAMBA – IFSC-USP

AGRADECIMENTOS

- À Dra. Débora T. Balogh, pela valiosa orientação;
- Ao Prof. Dr. Roberto M. Faria pela orientação nos dois primeiros meses;
- Ao Dr. Rodrigo F. Bianchi por todo incentivo, pelas proveitosas discussões e por sua amizade;
- Aos técnicos Mauro e Silvana (CAQI/IQSC), Geraldo e Manoel (Laboratório Multi-usuários/IFSC), Paulo e Luciana (Ressonância/DQ/UFSCar) e Márcia (Orgânica/IQSC);
- Ao Toni pelo apoio nas análises térmicas dos polímeros;
- Aos professores Luis Antonio Nunes, Otaciro e Aprígio pelo espaço cedido para medidas de PL, FTIR, TG e TMA em seus grupos de pesquisa;
- À Letícia pelo apoio com as imagens de AFM;
- Aos técnicos Níbio, Bertho e Ademir e às secretárias Rosângela, Érica e Wladerez, por estarem sempre dispostas a ajudar;
- A todos os colegas do Grupo de Polímeros, que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho;
- À Cristina, Thiago, Tiago e Ludmila, pelo ombro amigo;
- À Cristina e Edinalva pela amizade e por ajudarem a simplificar o dia-a-dia;
- Aos meus pequenos amores Julia e Geovanna, por toda a alegria.
- Ao Márcio, pela companhia;
- Aos meus pais Alair e Cleusa e ao meu irmão João, por acreditarem em mim e pelo apoio incondicional;
- À FAPESP, pelo suporte financeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Simetria especular das bandas de absorção e luminescência de um composto orgânico.	6
Figura 1.2 – Processos foto-físicos de moléculas conjugadas. A: absorção eletrônica; IC: conversão interna; VR: relaxação vibracional; ST: cruzamento intersistemas singlete-triplete; F: fluorescência; P: fosforescência.	7
Figura 1.3 – Exemplos de estrutura química de alguns polímeros conjugados.	9
Figura 1.4 – Esquema do modelo de bandas em polímeros semicondutores.	10
Figura 1.5 – Espectros de absorção e fotoluminescência para um filme de MH-PPV.	10
Figura 2.1 – Reações envolvidas na síntese dos derivados alcoxilados do PPV: (a) síntese do éter; (b) síntese do dicloreto e (c) polimerização.	16
Figura 2.2 – Sistema montado para a síntese do éter aromático.	18
Figura 2.3 - Espectros de infravermelho do <i>p</i> -metoxi-fenol purificado e do terceiro <i>p</i> -hexiloxi-metoxi-benzeno.	21
Figura 2.4 – Representação esquemática do sistema de geração de ácido clorídrico gasoso.	23
Figura 2.5 – Espectros de infravermelho do éter aromático e do primeiro monômero do MH-PPV.	26
Figura 2.6 – Estrutura do 2,5-bisclorometil-4-hexiloxi-1-metoxi-benzeno.	27
Figura 2.7 - Fórmula estrutural do monômero do MH-PPV, com seus diferentes carbonos enumerados.	28
Figura 2.8 – Espectros de infravermelho do éter aromático e dos produtos das três primeiras reações para obtenção do monômero do MD-PPV.	37
Figura 2.9 – Espectros de infravermelho dos produtos das segunda, terceira e quarta reações de obtenção do monômero do MD-PPV.	41
Figura 2.10 – Fórmula estrutural do monômero do MD-PPV, com seus prótons enumerados.	42
Figura 2.11 – Fórmula estrutural do monômero do MD-PPV, com seus diferentes carbonos enumerados.	44
Figura 2.12 – Estrutura do <i>p</i> -hexadecoxi-metoxi-benzeno, com seus diferentes prótons enumerados.	50
Figura 2.13 – Fórmula estrutural do monômero do MHd-PPV, com seus prótons enumerados.	54
Figura 2.14 – Fórmula estrutural do monômero do MHd-PPV, com seus carbonos enumerados.	55
Figura 2.15 – Espectro de FTIR do éter do MHd-PPV e dos produtos das reações 2 e 3, obtidos no IFSC a partir de filmes depositados sobre janelas de ZnSe.	57

Figura 3.1 – Espectro de FTIR do MH-PPV (produto da reação 2), MD-PPV (produto da reação 1) e MHd-PPV (produto da reação 1). Os espectros dos produtos das outras sínteses são semelhantes aos apresentados.	63
Figura 3.2 – Cromatograma de HPSEC do primeiro MH-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção da amostra, em minutos.	67
Figura 3.3 – Cromatograma de HPSEC do segundo MH-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção da amostra, em minutos.	67
Figura 3.4 – Cromatograma de HPSEC do primeiro MD-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção da amostra, em minutos.	69
Figura 3.5 – Cromatograma de HPSEC do segundo MD-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção das frações, em minutos.	69
Figura 3.6 – Cromatograma de duas amostras de MD-PPV. A que passou por uma única purificação é representado pela curva cheia, e a curva tracejada (a de baixo) representa o MD-PPV que sofreu duas purificações.	70
Figura 3.7 - Cromatograma de HPSEC do primeiro MHd-PPV preparado, juntamente com a curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção das frações, em minutos.	72
Figura 3.8 - Cromatograma de HPSEC do segundo MHd-PPV preparado, juntamente com a curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção das frações, em minutos.	72
Figura 3.9 – Termograma de TG do segundo MH-PPV e dos primeiros MD-PPV e MHd-PPV.	75
Figura 3.10 – Termograma de DSC (segundo aquecimento) do segundo MH-PPV e dos primeiros MD-PPV e MHd-PPV preparados.	78
Figura 3.11 – Configurações de provas utilizadas em TMA.	81
Figura 3.12 - Curva de TMA para a determinação da T_g do PET ^[52] .	82
Figura 3.13 – Termograma de TMA para duas amostras de um mesmo filme de MD-PPV, com carga inicial de 50 g.	84
Figura 3.14 – Termograma de TMA do filme de MD-PPV, com carga inicial de 5 g.	84
Figura 3.15 – Termograma de TMA para duas amostras (diferentes espessuras) de um mesmo filme de MHd-PPV, com carga inicial de 5g.	85
Figura 4.1 – Imagem de AFM obtida durante o procedimento de medida de espessura, pelo modo contato, do filme de MH-PPV obtido por <i>casting</i> .	89
Figura 4.2 – Imagem de um filme de MH-PPV, preparado a partir solução de <u>clorofórmio</u> . $\overline{R}_{ms} = 2,7 \text{ nm}$.	90
Figura 4.3 – Imagem de AFM de um filme de MH-PPV, preparado a partir da solução de <u>THF</u> . $\overline{R}_{ms} = 24,2 \text{ nm}$.	90
Figura 4.4 – Imagem de um filme de MD-PPV, preparado a partir solução de <u>clorofórmio</u> . $\overline{R}_{ms} = 1,5 \text{ nm}$.	91

Figura 4.5 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de <u>THF</u> . $\overline{R}_{ms} = 54,5$ nm.	91
Figura 4.6 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de <u>benzeno</u> . $\overline{R}_{ms} = 10,5$ nm.	92
Figura 4.7 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de <u>tolueno</u> . $\overline{R}_{ms} = 6,7$ nm.	92
Figura 4.8 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de <u>xilenos</u> . $\overline{R}_{ms} = 5,7$ nm.	93
Figura 4.9 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de <u>clorofórmio</u> . $\overline{R}_{ms} = 1,7$ nm.	94
Figura 4.10 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de <u>THF</u> . $\overline{R}_{ms} = 87,4$ nm.	94
Figura 4.11 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de <u>benzeno</u> . $\overline{R}_{ms} = 26,1$ nm.	95
Figura 4.12 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de <u>tolueno</u> . $\overline{R}_{ms} = 3,5$ nm.	95
Figura 4.13 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de <u>xilenos</u> . $\overline{R}_{ms} = 6,4$ nm.	96
Figura 4.14 – Imagem de AFM de um filme de MH-PPV, preparado por <i>spin-coating</i> a partir da solução de <u>CHCl₃</u> . $\overline{R}_{ms} = 2,2$ nm.	98
Figura 4.15 – Imagem de AFM de um filme de MH-PPV, preparado por <i>spin-coating</i> a partir da solução de <u>THF</u> . $\overline{R}_{ms} = 7,3$ nm.	98
Figura 4.16 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado por <i>spin-coating</i> a partir da solução de <u>CHCl₃</u> . $\overline{R}_{ms} = 2,9$ nm.	99
Figura 4.17 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado por <i>spin-coating</i> a partir da solução de <u>THF</u> . $\overline{R}_{ms} = 11,3$ nm.	99
Figura 4.18 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de MH-PPV preparados a partir de soluções do polímero em clorofórmio e THF.	102
Figura 4.19 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de MD-PPV preparados a partir de soluções do polímero em clorofórmio, THF, benzeno, tolueno e xileno.	102
Figura 4.20 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de MHd-PPV preparados a partir de soluções do polímero em clorofórmio, THF, benzeno, tolueno e xileno.	103
Figura 4.21 – Mecanismo de oxidação para derivados alcoxi-substituídos do PPV ^[66] .	108
Figura 4.22 – Iluminação dos filmes poliméricos submetidos à fotodegradação.	110

- Figura 4.23** – Espectros de absorção no UV-Vis para os filmes de (a) MH-PPV, (b) MD-PPV e (c) MHd-PPV preparados utilizando diversos solventes, antes de serem expostos à luz. 111
- Figura 4.24** Gráficos de $\ln(I/I_0)$ para os filmes MH-PPV depois de determinados períodos de exposição à luz. As linhas tracejadas indicam a melhor reta que passa através dos pontos. 113
- Figura 4.25** – Gráficos de $\ln(I/I_0)$ para os filmes MD-PPV depois de determinados períodos de exposição à luz. As linhas tracejadas indicam a melhor reta que passa através dos pontos. 113
- Figura 4.26** – Gráficos de $\ln(I/I_0)$ para os filmes MHd-PPV depois de determinados períodos de exposição à luz. As linhas tracejadas indicam a melhor reta que passa através dos pontos. 114
- Figura 5.1** – Fotoluminescência de uma solução de MH-PPV em clorofórmio excitada com laser. 117
- Figura 5.2** – Foto ilustrando a eletroluminescência de um filme de MH-PPV em um LED. 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Atribuição das bandas dos espectros de FTIR do <i>p</i> -metóxi-fenol e do éter aromático do MH-PPV (figura 2.3), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica e δ_s é a deformação angular simétrica no plano ^[32] .	22
Tabela 2.2 – Atribuição das bandas dos espectros de FTIR do éter aromático e do primeiro monômero do MH-PPV (figura 2.5), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.	26
Tabela 2.3 – Tipos de prótons do monômero do MH-PPV (produto reação 1), com respectivos deslocamentos químicos, δ , e áreas sob os sinais, A, observados no espectro de ¹ H RMN (anexo A).	28
Tabela 2.4 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ¹³ C RMN (Anexo B), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos do monômero do MH-PPV (produto da reação 1), em relação ao TMS.	29
Tabela 2.5 – Resultados da análise elementar de cloro, carbono e hidrogênio para o monômero do MH-PPV (produto da reação 1), cuja fórmula molecular é C ₁₅ H ₂₂ O ₂ Cl ₂ .	29
Tabela 2.6 – Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR da figura 2.8, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.	37
Tabela 2.7 – Resultados da análise elementar de cloro, carbono e hidrogênio para o monômero do MD-PPV (produto da reação 2), cuja fórmula molecular é C ₂₁ H ₃₄ O ₂ Cl ₂ .	38
Tabela 2.8 – Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR da figura 2.9, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.	42
Tabela 2.9 - Atribuição dos sinais observados em ¹ H RMN (Anexo F), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons da molécula, em relação ao TMS, e A é área sob os picos para o produto da reação 4.	43
Tabela 2.10 - Atribuição dos sinais observados em ¹³ C RMN (Anexo G), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos da molécula, em relação ao TMS, para o produto da reação 4.	44
Tabela 2.11 - Características e resultados principais das reações de bisclorometilação realizadas.	46
Tabela 2.12 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ¹ H RMN (Anexo J), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons da molécula, em relação ao TMS. O número de hidrogênios é relativo e obtido pela integração da área sob os sinais.	51
Tabela 2.13 – Atribuição dos sinais observados em ¹³ C RMN (Anexo K), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes átomos de carbono da molécula, em relação ao TMS.	51
Tabela 2.14 – Resultados da análise elementar de carbono e hidrogênio para o produto da reação 2. A fórmula molecular para o 2,5-(bisclorometil)-4-hexadecoxi-1-metoxi-benzeno é C ₂₅ H ₄₂ O ₂ Cl ₂ .	53
Tabela 2.15 – Atribuição dos sinais observados em ¹ H RMN (Anexo M), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons da molécula, em relação ao TMS, e A é área sob os picos para o produto da reação 2.	55

Tabela 2.16 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo N), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos do produto da reação 2, em relação ao TMS.	55
Tabela 2.17 – Atribuição das bandas dos espectros de FTIR do éter aromático e dos produtos das reações 2 e 3 (figura acima), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.	57
Tabela 2.18 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H RMN (Anexo O), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons do produto da reação 3, em relação ao TMS, e A é área sob os picos.	58
Tabela 2.19 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo P), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos do produto da reação 3, em relação ao TMS.	59
Tabela 3.1 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros da figura 3.1, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.	63
Tabela 3.2 – Quadro comparativo dos valores de massas moleculares $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos por HPSEC para os dois primeiros polímeros sintetizados. Na primeira coluna também é especificado o intervalo de tempo de retenção em que foram calculados $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$.	68
Tabela 3.3 – Quadro comparativo dos valores de massas moleculares $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos por HPSEC para os dois MD-PPVs sintetizados. Na primeira coluna também é especificado o intervalo de tempo de retenção em que foram calculados $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$.	69
Tabela 3.4 – Quadro comparativo dos valores de massa molecular $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos por HPSEC para o último MD-PPV preparado, após ter passado por uma ou duas etapas de purificação.	71
Tabela 3.5 – Quadro comparativo dos valores das massas moleculares $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ e da polidispersividade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, obtidas por HPSEC para as duas amostras de MHd-PPV preparadas. Valores calculados para o intervalo de 12,8 a 22,3 minutos.	73
Tabela 4.1 – Valores de $\overline{R}_{ms}$ obtidos por AFM, modo <i>tapping</i> , para os diversos filmes preparados.	96
Tabela 4.2 – Espessuras dos filmes determinadas pelo modo contato.	97
Tabela 4.3 – Valores de rugosidade média encontrada para os filmes preparados por <i>spin-coating</i> .	100
Tabela 4.4 – Comprimentos de onda em que são observados os máximos de absorção, $\lambda_{\text{max abs}}$, e emissão, $\lambda_{\text{max emis}}$, para os filmes de MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV preparados utilizando-se diferentes solventes.	103
Tabela 4.5 – Taxas de fotodegradação, em min^{-1} , obtidas da inclinação das retas traçadas nos gráficos das figuras 4.23, 4.24 e 4.25.	114

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Área
AFM	Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy)
ASTM	American Society for Testing and Materials
¹³C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infra-Red)
HPSEC	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (High Performance Liquid Chromatography)
¹H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de próton
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
LED	Light Emitting-Diode
MD-PPV	poli(2-metoxi-5-dodecoxi- <i>p</i> -fenileno-vinileno)
MEH-PPV	poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)- <i>p</i> -fenileno-vinileno)
MHd-PPV	poli(2-metoxi-5-hexadecoxi- <i>p</i> -fenileno-vinileno)
MH-PPV	poli(2-metoxi-5-hexiloxi- <i>p</i> -fenileno-vinileno)
TG	Thermogravimetry
THF	Tetraidrofurano
TMA	Análise Termomecânica (Thermal Mechanical Analysis)
PPV	poli(<i>p</i> -fenileno-vinileno)
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Deslocamento químico
$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda máximo
$\overline{M}_n$	Massa Molecular Média Numérica
$\overline{M}_w$	Massa Molecular Média Ponderal
$\overline{R}_{ms}$	Rugosidade Média Quadrática (Roughness Mean Square)
T_{id}	Temperatura Inicial de Decomposição (Initial Decomposition Temperature)
T_g	Transição Vítrea (Glass Transition)
T_m	Temperatura de Fusão (Melting Temperature)
T_s	Temperatura de Amolecimento (Softening Temperature)

RESUMO

Durante este trabalho foram sintetizados e caracterizados três derivados dialcoxilados do poli(*p*-fenileno-vinileno) que diferem entre si pelo tamanho de uma das cadeias laterais: o poli(2-metoxi-5-hexiloxi-*p*-fenileno-vinileno), MH-PPV, o poli(2-metoxi-5-dodecoxi-*p*-fenileno-vinileno), MD-PPV e o poli(2-metoxi-5-hexadecoxi-*p*-fenileno-vinileno), MHd-PPV. Esses polímeros apresentam propriedades eletroluminescentes e podem ser utilizados em dispositivos emissores de luz. A síntese consiste de três etapas: síntese do éter aromático; biscoletização do éter aromático, gerando o monômero; e polimerização. A maior diferença no processo de síntese foi observada na obtenção do monômero, sendo necessário um maior excesso de reagente e maiores tempos de reação para a obtenção do monômero do MD-PPV e do MHd-PPV do que para o MH-PPV. Todos os produtos foram caracterizados principalmente por espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, e por Ressonância Magnética Nuclear de próton e carbono 13. A estrutura química dos polímeros foi confirmada por FTIR e as massas moleculares foram determinadas por Cromatografia de Exclusão por Tamanho, revelando uma alta polidispersividade e valores de massa molecular ponderal média ($\overline{M}_w$) da ordem de 10^5 . A análise térmica revelou valores de temperatura de transição vítrea, T_g , e amolecimento, T_s , acima de 100 °C, e ainda temperaturas de decomposição acima de 400 °C para os três polímeros. O MHd-PPV, apresentou, além da T_g , uma transição em torno de 50 °C que pode estar relacionada à fusão das cadeias laterais. Filmes dos três polímeros preparados a partir de diferentes solventes apresentaram diferentes morfologias, observadas por Microscopia de Força Atômica, posições de máxima absorção (500-520 nm) e emissão (585-600 nm) com pequenas variações e processos de fotodegradação com diferentes características, em função do solvente utilizado. Assim, as diferentes cadeias laterais apresentaram efeitos principalmente sobre características como temperatura de transição vítrea e morfologia dos filmes poliméricos, e, em consequência desta última, sobre o formato dos espectros de emissão e sobre o processo de degradação.

ABSTRACT

In this work, three dialkoxy derivatives of poly(*p*-phenylenevinylene), which differs from each other by the size of the side chain, were synthesized and characterized: the poly(2-methoxy-5-hexyloxy-*p*-phenylenevinylene), MH-PPV, the poly(2-methoxy-5-dodecoxy-*p*-phenylene-vinylene), MD-PPV and the poly(2-methoxy-5-hexadecoxi-*p*-phenylene-vinylene), MHd-PPV. These polymers have electroluminescent properties and can be used in light emitting devices. The synthesis consists in three steps: synthesis of aromatic ether, bischloromethylation of the ether yielding the monomer, and polymerization. The major difference regarding the synthesis processes lies on the monomer synthesis. A larger excess of reagents and longer reaction times were necessary to obtain the MD-PPV and MHd-PPV than that used to obtain the MH-PPV. All the products of the two first steps were characterized mainly by FTIR and NMR (proton and carbon 13). The chemical structures of the polymers were confirmed by FTIR and the molar masses determined by characterized by Size Exclusion Chromatography, revealing a high polydispersity and values of mean mass molecular weight ($\overline{M}_w$) around 10^5 . The thermal analysis presented values of glass transition temperatures, T_g , and softening, T_s , above 100 °C, and decomposition temperatures above 400 °C for the three polymers. The MHd-PPV, presented, besides the T_g , a transition in 50 °C, which may be related to the melting of the side chain. Films of the three polymers prepared from different solvents presented different morphologies, as observed by Atomic Force Microscopy, slightly different absorptions (500-520 nm) and emission (585-600 nm) maxima and different photo-degradation processes depending on the solvent used to prepare the films. Therefore, the different size of the side chain presented effects mainly on characteristics as thermal transitions and film morphologies, and, in consequence of the late, on the shape of the emission and on the degradation properties.

APRESENTAÇÃO

O interesse nos polímeros eletroluminescentes advém do grande potencial de aplicação desses materiais como camada ativa em dispositivos opto-eletrônicos, tais como LEDs (*light emitting diodes*), transistores e células fotovoltaicas.

O poli(*p*-fenileno-vinileno), PPV, tem a desvantagem de possuir baixa solubilidade e, conseqüentemente, uma versatilidade limitada de processamento, principalmente na forma de filmes. Para contornar essa situação são introduzidos grupos laterais no PPV, principalmente através de ligações éter, que são chamados de grupos solubilizantes. Esses tipos de derivados são preparados a partir de compostos aromáticos que muitas vezes não são encontrados comercialmente, devendo ser sintetizados em laboratório.

Alguns estudos iniciais de aplicação de derivados de PPV na construção de LEDs, realizados no Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”, mostraram que uma caracterização química e morfológica dos polímeros é essencial, não só para que os resultados sejam reprodutíveis, mas também para que os fenômenos envolvidos na fabricação e no funcionamento dos dispositivos possam ser melhor estudados.

O presente trabalho está dividido em 6 capítulos. As figuras e tabelas são enumeradas de acordo com os capítulos e as referências bibliográficas são apresentadas no final do trabalho. O capítulo 1 traz um panorama geral sobre a classe dos polímeros eletroluminescentes, com uma breve introdução sobre o fenômeno da luminescência, seguido de um resumo da produção bibliográfica sobre polímeros eletroluminescentes, mais especialmente sobre o PPV e seus derivados.

O capítulo 2 descreve os métodos empregados para a síntese de três polímeros derivados do PPV: o MH-PPV, o MD-PPV e o MHd-PPV.

Nos capítulos 3 e 4 são apresentados e discutidos os experimentos e resultados sobre a caracterização dos polímeros por diversas técnicas como espectroscopia nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível, Cromatografia de Exclusão por Tamanho, Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Termomecânica, Microscopia de Força Atômica e Fluorescência. Além disso, são feitas observações a respeito do efeito do solvente sobre a morfologia dos polímeros e seus espectros de emissão e também em processos de fotodegradação.

No capítulo 5 apresentamos algumas aplicações dos polímeros sintetizados nesse trabalho e que estão sendo investigadas no Grupo de Polímeros. O capítulo 6 mostra as conclusões gerais e na sequência serão apresentados os anexos e as referências bibliográficas.

Objetivo

O objetivo principal desse trabalho foi preparar e caracterizar derivados do poli(*p*-fenilenovinileno), PPV, com diferentes cadeias laterais, que sejam solúveis em solventes orgânicos e que possam ser aplicados na fabricação de dispositivos. Para isso, optou-se por preparar derivados com cadeias laterais hidrocarbônicas lineares, com diferentes números de carbonos, ligadas ao grupo fenileno através de ligações éter para tentar facilitar a determinação das relações entre as propriedades dos materiais estudados e as diferentes cadeias laterais.

Objetivos específicos

- Preparar derivados do PPV com diferentes cadeias laterais;
- Realizar uma caracterização química e estrutural dos polímeros preparados;
- Caracterizar os polímeros com relação às propriedades térmicas;

- Determinar as melhores condições para formação de filmes;
- Determinar a estabilidade dos derivados em relação à foto-oxidação;
- Determinar possíveis relações entre as propriedades dos materiais estudados e as diferentes cadeias laterais.

Capítulo 1 – Os Polímeros Eletroluminescentes

A descoberta em 1990 de que polímeros conjugados poderiam ser utilizados como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes ^[1], podendo substituir os tradicionais semicondutores inorgânicos, fez com que o interesse por esses materiais aumentasse rapidamente. A principal vantagem dos polímeros conjugados em relação aos semicondutores inorgânicos é que eles tornam a fabricação de LEDs de grande área mais fácil e econômica.

Desde 1990 tem-se obtido muito progresso na síntese de polímeros que emitam luz com mais eficiência e que sejam mais fáceis de processar. Nesse contexto, serão apresentados alguns aspectos sobre a fotoluminescência de compostos orgânicos e de polímeros conjugados e uma breve revisão da literatura sobre a preparação dos derivados do PPV.

1.1. A LUMINESCÊNCIA

A luminescência é a propriedade de emissão de luz que alguns compostos orgânicos apresentam, quando relaxam de um estado de mais alta energia (excitado)

para outro de menor energia (fundamental). Dependendo do tipo de energia utilizado na excitação, o fenômeno da luminescência recebe diferentes denominações ^[2]:

- (i) *fotoluminescência*, quando o composto é estimulado por radiação ultravioleta ou luz visível;
- (ii) *radioluminescência*, a excitação ocorre através de substâncias radioativas;
- (iii) *catadoluminescência*, causada por bombardeamento de elétrons de alta velocidade;
- (iv) *triboluminescência*, produzida pela fricção entre dois materiais;
- (v) *químio e eletroquimioluminescência*, resultado de reações químicas e eletroquímicas;
- (vi) *luminescência por raios-X*, estimulada por raios-X;
- (vii) *eletroluminescência*, quando a emissão é produzida a partir da condução de energia elétrica através do material luminescente.

O espectro eletrônico de uma substância luminescente é caracterizado por transições de energia entre os estados fundamental e excitados das moléculas. A transição do estado fundamental para o excitado corresponde ao espectro de absorção, e a transição no sentido oposto corresponde ao espectro de emissão (luminescência). O espectro de absorção da maioria dos compostos orgânicos nas regiões do visível e do ultravioleta próximo aparece como bandas difusas com um ou mais máximos, dependendo do número de transições associadas. A figura 1.1 ilustra os espectros de absorção e emissão de um composto orgânico ^[2].

Figura 1.1 – Simetria especular das bandas de absorção e luminescência de um composto orgânico ^[2].

Além dos níveis principais, o estado de energia de uma molécula é também determinado por um conjunto de subníveis, associado com os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula como um todo, ou de suas partes. Dessa forma, os espectros de absorção e emissão podem apresentar não somente um máximo primário, mas também secundários, constituindo o que é conhecido como estrutura vibracional. O espectro de absorção representa as energias de transição do estado fundamental para diferentes subníveis do estado excitado. Já o espectro de luminescência caracteriza as energias de transição do nível excitado de mais baixa energia para diferentes subníveis do estado fundamental ^[3].

O comprimento de onda da luz emitida é sempre maior que aquele da radiação de excitação (lei de Stokes). O deslocamento do máximo de luminescência, entre 50 e 70nm, para maiores comprimentos de onda é denominado de deslocamento de Stokes e é consequência de perdas não-radiativas envolvidas no processo de luminescência ^[3].

Através da excitação com luz ultravioleta ou visível, é possível promover transições de elétrons do estado fundamental para diversos níveis vibracionais do estado excitado, como indicado na figura 1.2 pela letra A. A molécula, nesse estado

altamente energético, pode perder o excesso de energia através de rápida desativação térmica, que ocorre no intervalo de 10^{-13} a 10^{-12} segundos.

Figura 1.2 – Processos foto-físicos de moléculas conjugadas. A: absorção eletrônica; IC: conversão interna; VR: relaxação vibracional; ST: cruzamento intersistemas singleto-triplete; F: fluorescência; P: fosforescência ^[3].

A desativação também pode ocorrer quando a molécula perde energia vibracional dentro de um dado estado eletrônico, e o processo será denominado de *relaxação vibracional* (figura 1.2, processo VR), ou *conversão interna* (figura 1.2, processo IC), quando a molécula passa por uma transição não-radiativa de um estado eletrônico excitado de maior energia para outro de menor energia. Já a *fluorescência*, é o decaimento radiativo de elétrons do nível vibracional de menor energia do estado excitado para os diversos níveis vibracionais do estado fundamental (figura 2, processo F). Essa transição, que se dá entre os estados excitado 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 fotoluminescentes ^[3].

Elétrons ainda podem decair do estado singleto excitado mais baixo, S_1 , para um estado tripleto excitado de menor energia, T_1 , de diferente multiplicidade. Esse

processo é denominado conversão intersistemas (figura 1.2, processo ST), e compete com a fluorescência. A conversão intersistemas é acompanhada por uma mudança no spin eletrônico, o quê, classicamente, viola a lei de conservação do momento angular, e por isso é classificada como uma transição proibida. Uma vez que os elétrons populam o estado T_1 , também ocorrerá a relaxação interna. Esses elétrons ainda podem retornar para o estado singlete fundamental através de um cruzamento intersistemas não-radiativo (figura 1.2, processo ST, seta ondulada) ou emitindo luz. A emissão de luz que acompanha a transição de T_1 para S_0 também é por uma longa duração (10^{-4} - 10s). Esse processo denomina-se fosforescência (figura 1.2, processo P) [3].

1.2. O PPV E SEUS DERIVADOS

Assim como as moléculas simples, as macromoléculas também podem apresentar propriedades luminescentes. Dentre elas existe uma classe especial, a dos polímeros conjugados, cujas propriedades de emissão de luz têm sido vastamente exploradas. Polímeros conjugados são semicondutores orgânicos, sendo o comportamento semicondutivo associado aos orbitais π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Alguns exemplos de estruturas conjugadas são apresentados na figura 1.3.

Figura 1.3 – Exemplos de estrutura química de alguns polímeros conjugados.

A exemplo do que ocorre com os materiais inorgânicos, o modelo teórico usado para explicar o comportamento semicondutivo dos polímeros conjugados é o de bandas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia (também chamados de *highest occupied molecular orbital*, HOMO) constituem o topo da banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia (ou *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO), a base da banda de condução (BC). Esses são separados por uma faixa proibida de energia chamada *gap* ^[4].

Polímeros em geral apresentam uma distribuição de massa molecular e, além dessa característica, em polímeros conjugados também podem ocorrer defeitos estruturais, que agem no sentido de interromper a conjugação, havendo ou não a quebra da cadeia. Dessa forma, as cadeias poliméricas apresentarão uma distribuição de comprimentos de conjugação efetiva, sendo que as frações de maior comprimento exibem menor diferença de energia entre os estados fundamental e excitado. Quando um polímero conjugado é submetido a fotoexcitação, o elétron difundirá através da cadeia polimérica até encontrar um ponto de menor energia, onde ocorrerá a relaxação com a formação de uma espécie denominada *exciton singleto*, como

mostrado na figura 1.4. O decaimento radiativo da referida espécie é responsável pelo espectro de emissão do polímero [5].

Figura 1.4 – Esquema do modelo de bandas em polímeros semicondutores.

Na figura 1.5 são apresentados os espectros de absorção e emissão (fotoluminescência) para o poli(2-metoxi-5-hexiloxi-*p*-fenilenovinileno) (MH-PPV), na forma de filme, cuja síntese será descrita no capítulo 2, em que podem ser observados os deslocamentos entre os comprimentos máximos de absorção (510 nm) e emissão (595 nm).

Figura 1.5 – Espectros de absorção e fotoluminescência para um filme de MH-PPV.

Desde a descoberta que o PPV poderia ser utilizado como elemento ativo em dispositivos eletroluminescentes [1], muitos estudos têm sido realizados no sentido de

se obter diferentes polímeros que emitam luz em toda a região do visível, que apresentem alta eficiência de luminescência e apropriada estabilidade ambiental.

Para se ter uma idéia da abrangência do tema, mais de 1850 artigos já foram publicados sobre PPV e derivados, e dentre eles, cerca de 225 descrevem a preparação (síntese) e alguma caracterização química dos polímeros, sendo que a grande maioria foi publicada a partir de 1995. Além disso, um número muito grande de patentes (mais de 150) já foi depositado sobre o tema. Assim, como a literatura é muito vasta, e os tipos de derivados de PPV já preparados compreendem uma classe muito abrangente, incluindo vários tipos de copolímeros, a seguir nos ateremos a citar apenas algumas referências que tratam da preparação de derivados de PPV, com algum grau de similaridade aos que foram preparados neste trabalho.

Uma grande variedade de grupos já foi utilizada como substituintes no anel aromático do PPV. Os derivados alcoxilados representam a grande maioria devido à maior facilidade de obtenção. Talaie *et al.* utilizaram uma série de diferentes grupos substituintes ligados ao oxigênio, como o ciclohexametil, o ciclohexanometil, ciclopentilmetil e o cicloheptilmetil entre outros ^[6]. Wan *et al.* descrevem a síntese do derivado difenil (DP-PPV) ^[7]; Han *et al.* a síntese do derivado dibutoxi ^[8] e Shim *et al.* a preparação de derivados alcoxilados monosubstituídos como o metóxi-PPV ^[9]. Já Staring *et al.* e Thorncsanyi *et al.* relatam a preparação de vários derivados dialquilados ^[10, 11].

Diferentes cores de emissão de polímeros eletroluminescentes podem ser obtidas através da síntese de derivados variando-se a natureza do grupo substituinte ^[12], que além de modificarem os espectros de absorção e luminescência do PPV, também aumentam sua processabilidade. A luminescência na região do azul, que é característica do PPP e seus derivados, foi observada, na classe dos PPVs, para

filmes auto-montados ultra-finos preparados por camadas alternadas de polímeros conjugado e não-conjugado ^[13]. Diodos que emitem luz azul ainda puderam ser preparados com o poli(*p*-fenil-fenilenovinileno) ^[14]. A emissão no verde foi obtida para derivados que contêm grupos laterais alquilsililfenil ^[15], e também para o copolímero poli(*m*-fenilenovinileno-co-2,5-*p*-fenilenovinileno) ^[16]. Segundo Burn *et al.*, a tática de preparar copolímeros que possuam regiões de alta e baixa energia de gap HOMO-LUMO faz com que a cor da emissão seja controlada e ainda possibilita que os *excitons* formados sejam confinados, impedindo sua migração para centros supressores de luminescência ^[17]. Diodos que emitem luz amarela foram obtidos pela utilização do poli(2,5-biscolestanoxi-1,4-fenilenovinileno) como camada ativa ^[18]. Chung *et al.* prepararam derivados de PPV que emitem em uma larga região do espectro, resultando na emissão de luz branca ^[19]. A emissão na região vermelho-laranja ocorre para a maioria dos derivados 2,5-alcoxilados do PPV ^[20,21], inclusive para o MEH-PPV, que é o mais comum dentre eles.

Doi *et al.* ^[20] e Brandon *et al.* ^[21] prepararam séries de derivados dialcoxilados do PPV e observaram que a eficiência da luminescência aumenta com o aumento das cadeias laterais. O aumento do volume do grupo lateral age no sentido de espaçar as cadeias principais e impedir a coplanaridade da mesma, e como resultado há uma diminuição da conjugação (absorção em menores comprimentos de onda), levando à minimização de decaimentos não-radiativos e aumento da luminescência ^[22].

Além da eletroluminescência, observou-se que polímeros derivados do PPV apresentam também propriedades líquido-cristalinas a altas temperaturas ^[23, 24]. Essas características foram observadas para derivados substituídos com cadeias laterais simétricas, por exemplo, o poli(2,5-dinoniloxi-*p*-fenilenovinileno) ^[23]. Um outro

estudo mostra que uma série de derivados que apresentam como unidade monomérica um grupo *p*-fenilenovinileno ligado a outro grupo *p*-fenilenovinileno substituído nas posições 2 e 5 do anel por grupos alcóxi simétricos, exibem a fase líquido cristalina nemática antes da fusão ^[24].

Mais recentemente, estudos têm sido realizados na tentativa de elucidar o mecanismo de polimerização dos derivados de PPV, e conseqüentemente poder controlar a massa molecular do polímero obtido ^[25-27]. Essa linha de trabalho está sendo explorada por outra aluna de nosso grupo de pesquisa em sua dissertação de mestrado.

Capítulo 2 – Síntese dos Polímeros

Nesse capítulo serão apresentados os métodos empregados para a síntese de três derivados dialcoxilados do PPV em suas várias etapas.

2.1. INTRODUÇÃO

O PPV e seus derivados têm sido sintetizados principalmente através de dois métodos: utilizando-se ou a rota do precursor ou a da cadeia lateral ^[28]. A rota do precursor consiste em se preparar um polímero precursor solúvel que possa ser depositado como um filme fino. Em seguida, o filme do polímero precursor é convertido termicamente no polímero conjugado. Todavia, essa rota apresenta alguns inconvenientes: um deles é que o polímero conjugado geralmente apresenta a estrutura molecular mal definida, podendo ser encarado como um copolímero que contém segmentos convertidos e não-convertidos; outro é a presença de defeitos estruturais no polímero conjugado, que são resultado da termoconversão incompleta ou de reações colaterais do polímero com compostos voláteis gerados durante a conversão térmica. Esses aspectos podem tornar a obtenção do polímero conjugado difícil de ser reproduzida e ainda prejudicar as propriedades eletrônicas do material, tão necessárias para sua utilização em dispositivos.

O método da cadeia lateral envolve a polimerização de um monômero contendo grupos laterais que induzem a solubilidade do polímero final, e esse poderá ser depositado diretamente na forma de filme fino, sem a necessidade da etapa de conversão. 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 1966. Em seguida, foram publicadas diversas rotas que adaptaram a rota de Gilch para a polimerização de 1,4-bis(halometil)benzenos que continham grupos solubilizantes, gerando derivados do PPV solúveis ^[28].

Nesse trabalho, para obtenção dos derivados alcóxilados do PPV utilizou-se o mesmo esquema da síntese química patenteada por Wuld e Srdanov ^[29], em 1993, para a preparação do MEH-PPV, que também é uma adaptação da rota de Gilch. A rota dessa síntese pode ser dividida em três etapas: (a) síntese do éter aromático; (b) biscalorometilação do éter aromático gerando o monômero e (c) polimerização, como esquematizado na figura 2.1.

Para a síntese do éter aromático é necessária a preparação do fenóxido de sódio a partir da reação do *p*-metoxi-fenol com o metóxido de sódio. Obtido o fenóxido, realiza-se a síntese de Williamson, que é uma reação do fenóxido de sódio com um haleto de alquila (figura 2.1(a)). Nesse trabalho os haletos de alquila utilizados serão o 1-cloro-hexano, o 1-cloro-dodecano e o 1-cloro-hexadecano. O fenóxido deve ser preparado antes de se adicionar o haleto para evitar que esse reaja com o metóxido.

Figura 2.1 – Reações envolvidas na síntese dos derivados alcoxilados do PPV: (a) síntese do éter; (b) síntese do dicloreto e (c) polimerização.

A segunda etapa consiste na bisclorometilação do éter aromático, que é uma reação de substituição eletrofílica do anel aromático. A reação de clorometilação é um processo similar a alquilação de Friedel-Crafts de anéis aromáticos. Os reagentes normalmente utilizados são o formaldeído e o ácido clorídrico (figura 2.1(b)). O mecanismo mais aceito para essa reação é o seguinte ^[30]:

sendo *Ar* a abreviação para o anel aromático. OLAH *et al* ^[30] relatou que o primeiro grupo clorometil pode entrar no anel até a 0 °C, mas a formação de derivado bisclorometilado só acontece à temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas.

A polimerização do monômero (biscloreto) sintetizado é realizada em solução de tetraidrofurano anidro pela adição ao monômero de uma base forte, o *t*-butóxido de potássio (figura 2.1(c)).

A seguir serão descritos detalhadamente os passos para a síntese do poli(2-metoxi-5-hexiloxi-*p*-fenileno-vinileno), MH-PPV, do poli(2-metoxi-5-dodecoxi-*p*-fenileno-vinileno), MD-PPV e do poli(2-metoxi-5-hexadecoxi-*p*-fenileno-vinileno), MHd-PPV. A síntese de outros polímeros, tais como o poli(2,5-di-hexiloxi-*p*-fenileno-vinileno) e o poli(2,5-di-dodecoxi-*p*-fenileno-vinileno), também foi testada mas não obteve-se tanto sucesso como a síntese dos três primeiros. Em decorrência desse fato, serão analisados apenas os três primeiros em que as cadeias laterais são diferentes entre si.

2.2. SÍNTESE DO POLI(2-METOXI-5-HEXILOXI-*P*-FENILENO-VINILENO), MH-PPV

Para cada composto que se desejava obter realizaram-se várias reações, mas apenas as que apresentaram resultados mais relevantes para a discussão serão apresentadas.

2.2.1. Síntese do *p*-hexiloxi-metoxi-benzeno (éter aromático)

Reação 1: Para a preparação do *p*-hexiloxi-metoxi-benzeno foram pesados 11 g (0,08 moles) de 4-metoxi-fenol e colocados em um balão de 250 mL, ao qual adicionou-se 20 mL de solução 5,4 M de metóxido de sódio em metanol. Passou-se um leve fluxo de N₂ pelo balão durante alguns minutos e fechou-se o balão. A mistura de coloração marrom foi deixada em repouso por, aproximadamente, 14 h.

Foram adicionados ao balão contendo o fenóxido, 20 mL (0,15 moles) de cloro-hexano em 20 mL de metanol. Refluxou-se a mistura, em banho de água, sob agitação magnética por 9 h. Observou-se a formação do cloreto de sódio na forma de pó dentro do balão após alguns minutos de refluxo. Na figura 2.2 está representado esquematicamente o sistema utilizado para a reação.

Figura 2.2 – Sistema montado para a síntese do éter aromático.

Após resfriamento, transferiu-se o conteúdo do balão para um béquer pelo qual foi passado um leve fluxo de nitrogênio, dentro da capela, até a evaporação de todo o líquido, para garantir que todo o cloro-hexano remanescente fosse evaporado. Adicionou-se cerca de 50 mL de éter etílico ao béquer e transferiu-se a mistura para um funil de separação.

Lavou-se a mistura reacional contida no funil com solução de hidróxido de sódio (10 %). A fase aquosa (inferior) foi descartada. Repetiu-se a lavagem da fase superior por mais duas vezes com a solução básica e, em seguida, o procedimento de lavagem foi repetido, desta vez usando água destilada até que a fase aquosa separada apresentasse pH neutro. A fase do éter (superior), que apresentava coloração amarela, foi colocada na capela e por ela passou-se um leve fluxo de nitrogênio até que começasse a cristalizar. O béquer foi então envolvido em papel alumínio e colocado em um dessecador, sob vácuo, onde permaneceu durante 24 h.

O produto foi recristalizado em éter etílico, obtendo-se rendimento aproximado de 11 % de cristais na forma de escamas incolores, que fundem rapidamente à temperatura ambiente.

A técnica de FTIR foi utilizada para a confirmação estrutural do produto final dessa reação e dos demais compostos obtidos nas diversas etapas de preparação dos polímeros. Todos os espectros de FTIR descritos nesse item foram registrados no equipamento Bomem – Modelo 102 com Transformada Fourier, pertencente à Central de Análises Químicas Instrumentais, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), e obtidos a partir de pastilhas de KBr, sendo o número de varreduras igual a 16 e com resolução de 4 cm^{-1} .

No espectro de infravermelho do produto dessa reação, pode-se observar que a banda pertinente à deformação da ligação O-H do fenol, em torno de 3400 cm^{-1} , não está presente e que houve o surgimento das bandas características das ligações C-H metilênicas (2933 e 2862 cm^{-1}), comprovando a formação do produto esperado. O espectro desse composto é idêntico àquele apresentado na figura 2.3.

Na tentativa de melhorar o rendimento da reação, foi realizada uma segunda reação, dessa vez adicionando a etapa de purificação do reagente de partida (*p*-metoxi-fenol) ao procedimento. O reagente, que estava aparentemente oxidado (coloração amarelada) foi purificado através da recristalização em benzeno. Em seguida, o reagente foi deixado sob vácuo na presença de pentóxido de fósforo. O procedimento de purificação adotado é aquele descrito na referência ^[31]. Ao final, o *p*-metoxi-fenol purificado foi obtido na forma de cristais brancos.

Reação 2: Na segunda reação de preparação do éter aromático do MH-PPV foi utilizado o *p*-metoxi-fenol purificado. A reação apresentou os mesmos aspectos que a anterior, mas o rendimento obtido, aproximadamente 29 %, foi quase três vezes maior que o rendimento da primeira síntese (11 %). O espectro de FTIR do produto dessa reação, que é similar àquele apresentado na figura 2.3, comprova que o composto desejado foi obtido e encontra-se livre de impurezas. Assim, a purificação prévia do reagente torna-se uma etapa muito importante na rota de síntese.

Para verificar a reprodutibilidade dessa reação, uma terceira síntese foi realizada utilizando-se o mesmo *p*-metoxi-fenol purificado para a segunda reação.

Reação 3: Na terceira reação, na qual foram repetidos os mesmos passos da reação anterior, o produto final, após a recristalização, foi obtido na forma de escamas

incolores que também fundem rapidamente a temperatura ambiente. O rendimento dessa reação foi de aproximadamente 24 %, que é maior que aquele obtido na primeira preparação (11 %), mas um pouco menor que o da segunda (29 %). Na figura 2.3 são apresentados os espectros do *p*-metoxi-fenol utilizado como reagente de partida e do produto dessa última síntese. Na tabela 2.1 é realizada a atribuição das principais bandas.

No espectro de infravermelho do *p*-metoxi-fenol foi observada a banda em 1859 cm^{-1} , característica do estiramento axial da ligação C=O, e que indica a presença da espécie quinona no material. Embora o composto não estivesse amarelado, é possível que uma pequena fração do composto já tenha sofrido oxidação, e esse fato pode ter prejudicado o rendimento dessa última síntese do éter aromático.

Figura 2.3 - Espectros de infravermelho do *p*-metoxi-fenol purificado e do terceiro *p*-hexiloxi-metoxi-benzeno.

Tabela 2.1 – Atribuição das bandas dos espectros de FTIR do *p*-metóxi-fenol e do éter aromático do MH-PPV (figura 2.3), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica e δ_s é a deformação angular simétrica no plano ^[34].

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição
<i>p</i> -metóxi-fenol	Éter	
3392	-	ν O-H
2951	2952	ν_{as} CH ₃
-	2933	ν_{as} CH ₂
-	2862	ν_s CH ₂
2831	-	ν_s CH ₃
1859	-	ν C=O
1510	1508	ν_s C=C (Ar)
-	1468	δ_s CH ₂
1454	-	ν C=C (Ar)
1373	1373	δ_s CH ₃
1232	1232	ν_{as} C-O-C
1101	1107	Ar-H
1032	1041	Ar-H ou ν_s C-O-C
823	825	Ar-H (anel dissustituído em posição para)

A banda observada em torno de 3400 cm⁻¹ no espectro do *p*-metoxi-fenol, característica do estiramento axial da ligação O-H, desaparece no espectro do *p*-hexiloxi-metoxi-benzeno, o que era esperado, já que o hidrogênio da hidroxila deve ser trocado pelo grupo hexila. Também é observado no espectro do éter aromático o surgimento das bandas relativas às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos metileno (bandas acopladas com máximo de transmitância em 2862 e 2933 cm⁻¹, respectivamente), o que confirma a formação do composto esperado.

Não foi observada no espectro a presença de bandas características da ligação C-Cl do cloro-hexano, que apareceria em torno de 650 cm⁻¹. Isso indica que o produto final está livre de impurezas.

2.2.2. Síntese do 2,5-(bisclorometil)-4-hexiloxi-1-metoxi-benzeno (monômero)

A reação de bisclorometilação ocorre a partir da formação *in situ* do íon *hidroxicarbonio* ($^+CH_2OH$) pela reação do formaldeído com HCl em altas concentrações. O íon *hidroxicarbonio* reage com o anel aromático substituindo o hidrogênio daquela posição, e na presença de HCl, o grupo hidroxila é trocado pelo cloreto na etapa final ^[30].

Reação 1: Para a síntese do 2,5-(bisclorometil)-4-hexiloxi-1-metoxi-benzeno montou-se o sistema de geração de ácido clorídrico como representado na figura 2.4. Foram colocados cerca de 15 g de cloreto de sódio no erlenmeyer e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado no funil de separação. O ácido sulfúrico é gotejado sobre o sal e forma-se o HCl gasoso, que é conduzido através de uma pequena mangueira de Teflon até o balão de reação. Esse sistema apresenta o inconveniente de não fornecer um fluxo contínuo de HCl.

Figura 2.4 – Representação esquemática do sistema de geração de ácido clorídrico gasoso.

Pesou-se 1,105 g (cerca de 0,005 mol) do primeiro éter sintetizado, que foram colocados em um balão de 250 mL e, em seguida, adicionou-se 50 mL de dioxano. O balão foi resfriado em banho de gelo picado, sob agitação magnética. Adicionaram-se 4,5 mL de ácido clorídrico concentrado e em seguida 2,5 mL de solução de formaldeído a 37 %. A produção de HCl gasoso foi iniciada abrindo um pouco a torneira do funil, adicionando o ácido sulfúrico, gota a gota, sobre o NaCl. Colocou-se o tubo de borbulhamento no balão de reação e borbulhou-se o HCl na solução por 30 min. Em seguida, diminui-se a produção de HCl fechando a torneira de adição do ácido sulfúrico e retirando-se o tubo de borbulhamento do balão e colocando-o em um béquer com água. Retirou-se o banho de gelo, tampou-se o balão e deixou-se em agitação a temperatura ambiente por três horas.

Decorridas as três horas, o balão foi colocado novamente no banho de gelo, esperou-se cerca de 10 min para equilibrar a temperatura dentro do balão e adicionou-se mais 2,5 mL de formaldeído. Borbulhou-se HCl, como anteriormente, por 30 min, que foi 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. Depois, deixou-se o sistema em agitação por mais 16 h.

Em seguida, o balão foi colocado em um banho de água, acoplou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se até o refluxo por 3 h. Desligou-se o aquecimento e quando o balão já havia resfriado, seu conteúdo foi transferido para um béquer. Passou-se um leve fluxo de nitrogênio pela solução, na capela, até a formação de uma “massa amarelada”.

Para purificação do produto, a “massa amarelada” foi dissolvida em 30 mL de n-hexano a quente. Logo após a dissolução, adicionou-se metanol em pequenas

porções até que começasse a formar precipitados (cerca de 30 mL). A solução foi retirada do aquecimento e deixada na capela até o resfriamento. À medida que o n-hexano evaporava, foi observada a precipitação de um sólido com aparência de algodão na fase do metanol. Esse precipitado foi filtrado em funil de Büchner e lavado com metanol gelado. Como o filtrado apresentou pH ácido, o sólido foi novamente dissolvido em n-hexano, precipitado em metanol e lavado com metanol gelado. O filtrado dessa vez apresentou pH neutro e o sólido foi guardado em dessecador sob vácuo. Ao final, foi obtido 1,0 g do dicloreto, que representa rendimento de 62 %. O ponto de fusão para o produto foi observado na faixa de 77-80 °C.

A estrutura do produto obtido foi primeiramente verificada por espectroscopia na região do infravermelho. A figura 2.5 traz o espectro de FTIR do produto dessa reação, registrado também a partir de pastilhas de KBr, juntamente com o espectro do éter aromático. A atribuição das principais bandas do espectro é realizada na tabela 2.2.

No espectro do monômero podemos notar o aparecimento das bandas em 609 e 688 cm^{-1} . Essas bandas, indicadas por setas na figura 2.5, são características da deformação axial simétrica da ligação C-Cl ^[32], e indicam que ocorreu a formação do composto clorometilado. Houve ainda o surgimento das 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 do anel tetrassubstituído, e o desaparecimento da banda em 825 cm^{-1} , de anéis dissustituídos em posição *para*.

Figura 2.5 – Espectros de infravermelho do éter aromático e do primeiro monômero do MH-PPV.

Tabela 2.2 – Atribuição das bandas dos espectros de FTIR do éter aromático e do primeiro monômero do MH-PPV (figura 2.5), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição
Éter	Monômero Reação 1	
2952	2955	ν_{as} CH_3
2933	2923	ν_{as} CH_2
-	2872	ν_s CH_3
2862	2858	ν_s CH_2
1508	1516	ν_s $\text{C}=\text{C}$ (Ar)
1468	1466	δ_s CH_2
-	1414	CH_2Cl
-	1263	ω CH_2Cl
1232	1228	ν_{as} $\text{C}-\text{O}-\text{C}$
1041	(1045)1024	Ar-H e/ou ν_s $\text{C}-\text{O}-\text{C}$
---	875	Ar-H (com H isolado em posição meta; anel tetrassubstituído simétrico ou assimétrico e/ou pentassubstituído)
825	823 (fraca)	Ar-H (anel dissustituído em posição para)
---	688	ν $\text{C}-\text{Cl}$
---	609	ν $\text{C}-\text{Cl}$

Para verificar a estrutura e a pureza do produto obtido também foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear de próton e de carbono 13. As medidas de ^1H RMN de todos os produtos apresentados nesse capítulo foram realizadas em um equipamento Bruker AC – 200 MHz, pertencente à Central de Análises Químicas Instrumentais (IQSC), com exceção do produto da última reação de bisclorometilação do MHd-PPV, cuja medida foi realizada em um equipamento Bruker AC – 400 MHz, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Todos os espectros foram obtidos a partir de amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3).

Na figura 2.6 estão enumerados os diferentes prótons da molécula do composto bisclorometilado que se desejava obter. Na tabela 2.3 estão listados os deslocamentos químicos observados no espectro de ^1H RMN, que é apresentado no Anexo A, em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS), bem como a área sob esses picos, que é uma medida indireta do número de prótons na molécula que gera o respectivo sinal.

Figura 2.6 – Estrutura do 2,5-(bisclorometil)-4-hexiloxi-1-metoxi-benzeno.

Os deslocamentos químicos observados no espectro de ^1H RMN (anexo A) estão de acordo com a estrutura apresentada na figura 2.8 e com os resultados de FTIR. Embora a área sob os sinais não seja exatamente ao número de hidrogênios associado ao respectivo sinal, esses valores são bem próximos, sendo que a maior

diferença foi obtida para o sinal dos hidrogênios intermediários do grupo hexilóxi, que estão sobrepostos ao sinal da água residual presente no solvente.

Tabela 2.3 – Tipos de prótons do monômero do MH-PPV (produto reação 1), com respectivos deslocamentos químicos, δ , e áreas sob os sinais, A , observados no espectro de ^1H RMN (anexo A).

Próton (figura 2.6)	δ (ppm)	A	Nº de hidrogênios esperado
1	6.91	1.9	2
2	4.63	4.0	4
3	3.98	2.1	2
4	3.86	3.0	3
5	1.80	2.3	2
6	1.39	4.5	6
7	0.91	3.0	3
CHCl_3 residual	7.26	-	-
H_2O residual do CDCl_3	1.52	5.0	-

Para verificar se no produto final estava presente o composto monoclorometilado, esse foi submetido a uma análise de ^{13}C RMN. Todas os espectros de ^{13}C RMN apresentados nesse capítulo foram registrados em um equipamento Bruker de 400 MHz, pertencente ao Departamento de Química da UFSCar. Os espectros foram obtidos a partir de amostras dissolvidas em CDCl_3 . A tabela 2.4 ilustra os valores de deslocamentos químicos observados no espectro do produto dessa reação (Anexo B). Na figura 2.7 estão enumerados os diferentes carbonos da molécula que se desejava obter.

Figura 2.7 – Fórmula estrutural do monômero do MH-PPV, com seus carbonos enumerados.

Tabela 2.4 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo B), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos do monômero do MH-PPV (produto da reação 1), em relação ao TMS.

Carbonos (figura 2.7)	δ (ppm)
1, 2	150.97 e 150.64
3, 4	127.06 e 126.74
5, 6	114.38 e 113.24
7	69.07
8	56.21
9, 10	41.31
11	31.50
12	29.24
13	25.70
14	22.58
15	14.01
CDCl_3	77.32, 77.00 e 76.68

No espectro de ^{13}C RMN (anexo B), pode-se notar a presença de quatro sinais de carbonos aromáticos que não são ligados ao hidrogênio (150.97, 150.64, 127.06 e 126.74 ppm), já que a intensidade desses sinais é bem menor que a dos demais. Esse fato reforça a idéia de que o anel foi substituído em duas posições, como esperado.

Resultados de análise elementar também estão de acordo com a estrutura desejada, como pode ser verificado na tabela 2.5, onde são apresentadas as percentagens calculada e obtida para os átomos de cloro, carbono e hidrogênio. Todas as análises elementares de carbono e hidrogênio apresentadas nesse capítulo foram realizadas no Departamento de Química da UFSCar, em um *CHN Analyser* Carlo Erba, modelo EAGER 200, enquanto as análises de cloro foram realizadas pela técnica semimicro no Núcleo de Pesquisa de Instrumentação de Análises Orgânicas do Instituto de Química, USP-São Paulo.

Tabela 2.5 – Resultados da análise elementar de cloro, carbono e hidrogênio para o monômero do MH-PPV (produto da reação 1), cuja fórmula molecular é $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Cl}_2$.

% Cl		% C		% H	
Calculada	Obtida	Calculada	Obtida	Calculada	Obtida
22.8	23.2	59.0	59.1	7.3	7.3

Na tabela 2.5 observamos que, para as análises de C e H, a diferença entre os valores obtidos experimentalmente e calculados é menor que a imprecisão esperada para a técnica (0,3 %). Embora na análise elementar de cloro tenha sido observada uma maior diferença entre os valores calculado e obtido experimentalmente (0,4 %), esse valor ainda está dentro do intervalo de imprecisão da medida, que é de 0,5 %.

Para verificar a reprodutibilidade da *reação 1*, uma nova síntese foi realizada, seguindo os mesmos passos da primeira.

Reação 2: Após duas recristalizações em hexanos/metanol, o produto dessa reação apresentou rendimento de, aproximadamente, 45 %, com fusão na faixa de 77-79 °C. O baixo rendimento dessa síntese foi devido a uma perda de material ocorrida durante o processo de purificação do produto.

Os espectros de infravermelho, ^1H RMN e ^{13}C RMN são semelhantes aos obtidos para o produto da primeira reação e, por isso, não serão apresentados nesse trabalho.

2.2.3. Polimerização

No preparo do polímero, é necessária a utilização do solvente tetraidrofurano (THF) seco, que foi obtido colocando-se cerca de 20 g de hidróxido de potássio em lentilhas em meio litro de THF, mantido fechado e em repouso por quatro dias. O solvente foi então transferido, sem as lentilhas, para um balão de 1.000 mL e destilado sobre cloreto de cobre em banho de água, para evitar a formação de

peróxidos. Na saída lateral do sistema de destilação foi colocado um tubo de cloreto de cálcio para evitar a entrada de umidade no sistema.

Reação 1: Para a polimerização, foram colocados 0,3808 g ($1,24 \times 10^{-3}$ mol) do primeiro monômero (produto da reação 1) em um balão de 100 mL, protegido da luz por papel alumínio e adicionados 10 mL de THF seco. Ligou-se a agitação e gotejou-se lentamente, com uma pipeta de Pasteur, 30 mL de uma solução de ter-butoxido de potássio em THF seco (aproximadamente 0,24 M). A preparação dessa solução deve ser feita em atmosfera inerte, visto que a base reage muito rapidamente com a água e CO₂ atmosféricos, formando carbonato de potássio, que é insolúvel em THF, e KOH.

Durante o gotejamento da solução básica, um leve fluxo de nitrogênio foi passado pelo balão. Após a adição de cerca de 5 mL, a solução do monômero, que era inicialmente transparente, mudou para a cor amarela. Com a adição de mais base, tornou-se laranja e finalmente vermelha. Terminando a adição, o balão foi tampado e deixado sob agitação durante 24 h. Terminou-se a reação despejando o conteúdo do balão de reação em 250 mL de metanol, sob agitação. O polímero precipitou na forma de “fiapos vermelhos”, que foram separados por filtração a vácuo, e lavados com 500 mL de água destilada, não permitindo que a massa polimérica secasse no funil, visto que o polímero quando seca forma um filme fino o que dificultaria sua lavagem.

Para a purificação do polímero, a massa vermelha formada no funil foi transferida para um béquer e dissolvida em 250 mL de THF a temperatura de ebulição. Esperou-se esfriar um pouco e a solução foi despejada em 400 mL de metanol, formando um precipitado vermelho fino. Deixou-se decantar por 30 min, filtrou-se e lavou-se com 100 mL de metanol. O polímero foi transferido para uma

placa de Petri e colocado em dessecador, protegido da luz. Fez-se vácuo durante 3 h e o manteve-se o polímero sob pressão reduzida.

O polímero depois de seco apresenta-se na forma de um filme vermelho com aparência metálica, que é solúvel em clorofórmio a frio e THF a quente (ebulição). Foram obtidos cerca de 40 mg de polímero (rendimento de 14 %). A caracterização do polímero será apresentada no capítulo 3.

Reação 2: Uma segunda polimerização foi realizada, utilizando-se o segundo monômero sintetizado. Para isso, destilou-se mais THF e preparou-se uma nova solução básica. O segundo polímero foi obtido com rendimento de 16 % e apresenta os mesmos aspectos do primeiro MH-PPV e sua caracterização também será apresentada no capítulo 3.

2.3. SÍNTESE DO POLI(2-METOXI-5-DODECOXI-P-FENILENO-VINILENO), MD-PPV

Para a síntese do MD-PPV seguiu-se, inicialmente, os mesmos passos utilizados na preparação do MH-PPV, com os mesmos procedimentos:

- 1) Purificação do *p*-metoxi-fenol e obtenção do íon fenóxido;
- 2) Preparação do éter aromático (aqui o 1-cloro-hexano foi substituído pelo 1-cloro-dodecano);
- 3) Síntese do monômero;
- 4) Polimerização.

As reações envolvidas são as mesmas que aquelas da síntese do MH-PPV, sendo que a única diferença é o comprimento de uma das cadeias laterais do anel aromático: o grupo hexilóxi, de 6 carbonos é substituído pelo grupo dodecóxi, de 12 carbonos. Por isso, não serão reproduzidas nessa seção.

2.3.1. Síntese do *p*-dodecoxi-metoxi-benzeno

Reação 1: A síntese do éter aromático do MD-PPV apresentou os mesmos aspectos da síntese do éter aromático do MH-PPV, com algumas exceções. O 1-cloro-dodecano, (que aqui substitui o 1-cloro-hexano) e o metanol são imiscíveis a temperatura ambiente. Antes de iniciar o refluxo era possível distinguir a fase do cloro-dodecano sobre a mistura, mas, iniciado o refluxo, já não era possível a distinção. Foi também observado que o *p*-hexiloxi-metoxi-benzeno dissolve mais rapidamente em éter etílico do que o *p*-dodecoxi-metoxi-benzeno, que precisa ser aquecido até cerca de 30 °C para que se dissolva totalmente.

Depois da recristalização, o produto foi obtido na forma de grandes escamas incolores, com rendimento de aproximadamente 25 %, e apresentando ponto de fusão na faixa de 55-57 °C. Para verificar se a reação tinha ocorrido, foi obtido o espectro de FTIR do produto da reação, a partir de uma pastilha de KBr, que apresentou as mesmas bandas observadas no espectro do éter aromático do MH-PPV. Por não conter nenhuma informação nova esse espectro será apenas mostrado mais adiante, na figura 2.8, juntamente com os espectros dos produtos das primeiras sínteses do monômero.

Assim, podemos concluir que a principal diferença entre as sínteses do éter aromático do MH-PPV e do MD-PPV é que a purificação do *p*-dodecoxi-metoxi-benzeno é mais rápida que a do *p*-hexiloxi-metoxi-benzeno, pois o último encontra-se no estado líquido à temperatura ambiente e o outro funde na faixa de 55-57 °C, facilitando o manuseio da amostra.

Devido à necessidade de mais material e para verificar sua reprodutibilidade, a síntese do éter aromático foi repetida utilizando as mesmas proporções de reagente e as mesmas condições de reação, inclusive o mesmo *p*-metoxi-fenol.

Reação 2: A segunda reação para obtenção do éter aromático do MD-PPV apresentou os mesmos aspectos que a anterior e o produto final foi obtido com rendimento de 17 % e fusão na mesma faixa de temperatura (55-57 °C). O rendimento dessa reação mostrou-se menor que o da anterior (25 %) e acredita-se que a causa dessa diminuição seja o maior grau de oxidação do *p*-metoxi-fenol que, embora tenha passado por um processo de purificação e apresentasse a cor branca, já estava armazenado há pelo menos um mês em dessecador.

Tendo em vista que os espectros de infravermelho dos dois éteres aromáticos preparados são semelhantes, será apresentado somente o espectro do produto da primeira síntese. Este pode ser visto na figura 2.8, juntamente com os espectros dos produtos das reações de bisclorometilação.

2.3.2. Síntese do 2,5-(bisclorometil)-4-dodecoxi-1-metoxi-benzeno

Reação 1: A primeira reação de bisclorometilação para a síntese do monômero do MD-PPV foi realizada seguindo exatamente o procedimento para obtenção do MH-PPV, descrita anteriormente. O produto da reação, após duas recristalizações em hexanos/metanol, foi obtido com rendimento de 42 % e ponto de fusão na faixa de 52-56 °C, que é bem próxima à faixa de fusão do éter aromático (55-57 °C). O produto foi caracterizado por espectroscopia de FTIR e RMN de próton.

No espectro de FTIR do primeiro monômero (figura 2.8), obtido a partir de uma pastilha de KBr, as bandas em 688 e 609 cm^{-1} têm baixa intensidade, e a de 1260 cm^{-1} , aparece apenas como ombro. A banda em 875 cm^{-1} , característica de anéis aromáticos substituídos em posição meta ou tetrassubstituídos, também é fraca, mas em 825 cm^{-1} aparece uma banda forte, que é característica de anel aromático *p*-substituído.

No espectro de ^1H RMN desse produto (Anexo C), observa-se que a relação do número de hidrogênios não é bem definida, havendo o surgimento de um pico em 6,81 ppm mais intenso que aquele em 6,91 ppm, que não foi observado nos espectros de RMN dos monômeros do MH-PPV. O pico em 6,81 ppm também foi observado no espectro de RMN de próton do composto *p*-di-*n*-butoxi-benzeno, que é substituído pelo pico em 6,91 ppm quando o mesmo composto é bisclorometilado^[33].

O produto dessa reação ainda foi submetido a uma reação de polimerização em escala micro, mas essa não ocorreu. Assim, pode-se concluir que a bisclorometilação do éter aromático do MD-PPV não ocorre em proporções satisfatórias, quando são utilizadas as mesmas condições para obtenção do monômero do MH-PPV, e que o rendimento de 42 % representa uma mistura de

reagentes e produtos (principalmente éter aromático e composto bisclorometilado em pequena quantidade).

Reação 2: Uma segunda reação de bisclorometilação foi realizada aumentando-se, o número de adições de HCl gasoso e formaldeído de três para cinco (além da primeira, quando também é adicionado HCl concentrado) e o tempo de refluxo de 3 para 4,5 h. O produto da reação, após duas recristalizações, foi obtido na forma de um sólido branco, com aparência de algodão, com rendimento de 18,5 %. A fusão do produto acontece na faixa de 75-78 °C, que é bem superior às temperaturas de fusão do éter aromático (55-57 °C) e do produto da primeira reação (52-56 °C). E ao contrário do que ocorreu com o produto da reação anterior, o teste de polimerização deu positivo.

No espectro de FTIR do produto da segunda reação (figura 2.8), são observadas claramente as bandas em 609 e 687 cm^{-1} (deformação da ligação C-Cl), e em 1260 cm^{-1} (-CH₂Cl) e em 875 cm^{-1} . A banda em 825 cm^{-1} , que está presente nos espectros do éter aromático e do produto da primeira reação, não foi observada para esse composto. A banda na região de 3400 cm^{-1} , que é característica da ligação O-H da água, aparece devido ao fato de o espectro ter sido registrado a partir de uma pastilha de KBr, que possivelmente continha umidade. A atribuição das principais bandas é realizada na tabela 2.6.

Figura 2.8 – Espectros de infravermelho do éter aromático e dos produtos das duas primeiras reações para obtenção do monômero do MD-PPV. Todos os espectros foram obtidos a partir de pastilhas de KBr.

Tabela 2.6 – Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR da figura 2.8, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
Éter	Monômero 1	Monômero 2	
2954	2954	2956	ν_{as} CH ₃
2918	2918	2912	ν_{as} CH ₂
2848	2850	2846	ν_s CH ₃ , ν_s CH ₂
1512	1514	1510	ν_s C=C (Ar)
1466	1469	1467	δ_s CH ₂ ; Ar-H
---	1415	1412	CH ₂ Cl
1394	1394	1387	δ_s CH ₃
---	1261 (ombro)	1261	ω CH ₂ Cl
1242	1232	1230	ν_{as} C-O-C
1178	1178	1180	-CH ₂ -
1113	1113	1111	Ar-H
1036	1036	1034	Ar-H
---	875 (fraca)	875	Ar-H (com H isolado em posição meta; anel tetrassubstituído simétrico ou assimétrico e/ou pentassubstituído)
825	825	---	Ar-H (anel dissustituído em posição para)
---	688	687	ν C-Cl
---	609	609	ν C-Cl

A estrutura do produto obtido ainda foi investigada por RMN de próton. No espectro desse produto (Anexo D) novamente o pico com deslocamento de 6,81 ppm se faz presente, mas com intensidade muito menor que o pico em 6,91 ppm. Os hidrogênios do grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$, aparecem como um dublete em torno de 4,63 ppm, como ocorre no espectro do monômero do MH-PPV (anexo A). O desdobramento do pico em 4,63 é resultante da assimetria das moléculas dos monômeros do MH-PPV e do MD-PPV, já que os dois substituintes alcoxi são diferentes. Os deslocamentos químicos dos outros prótons esperados para a molécula do monômero são muitos similares aos observados para o monômero do MH-PPV. Novamente não foi observada uma relação do número de hidrogênios perfeitamente compatível com a estrutura proposta, havendo um pequeno desvio. Dessa forma, considera-se que o produto dessa segunda síntese também é uma mistura, só que dessa vez o composto bisclorometilado é o componente majoritário e o éter aromático o minoritário, não podendo ser descartada ainda a presença de uma quantidade mínima do composto monoclorometilado.

O produto obtido ainda foi submetido à análise elementar de carbono, hidrogênio e cloro, e os resultados são apresentados na tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Resultados da análise elementar de cloro, carbono e hidrogênio para o monômero do MD-PPV (produto da *reação 2*), cuja fórmula molecular é $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Cl}_2$.

%Cl		%C		%H	
Calculada	Obtida	Calculada	Obtida	Calculada	Obtida
18.2	17.6	64.8	64.9	8.8	8.8

Na tabela 2.7 observamos que para as análises de carbono os valores obtidos experimentalmente e calculados são bem próximos, e para o caso do hidrogênio esses

valores coincidem. Já para a análise elementar de cloro, a diferença entre os valores calculado e obtido experimentalmente (0,6 %) é levemente maior que a imprecisão esperada (0,5 %). Dessa forma, pode-se afirmar que o conteúdo do éter aromático misturado com o monômero deve ser bem pequeno. Vale ainda lembrar que essa quantidade não interfere, ao menos qualitativamente, sobre a polimerização do composto obtido.

Impurezas como éter, em pequenas quantidades, não impedem a polimerização, nem a princípio, comprometem a qualidade do polímero final, já que seriam eliminados na etapa de purificação dos polímeros, assim como os reagentes e o monômero não reagido. Já impurezas de composto monoclorometilado podem reagir no processo de polimerização como terminadores de cadeia, reduzindo a massa molar do polímero final.

Em muitos processos de polimerização, compostos monoclorometilados são adicionados intencionalmente ao sistema de polimerização para controlar a massa molar e principalmente a dispersividade do polímero final ^[28]. A presença de composto monoclorometilado, *quando quantificado e presente em pequena quantidade*, pode eventualmente ter efeitos benéficos sobre as propriedades do polímero final.

Reação 3: Para determinar se o número de adições de reagente era o parâmetro que mais influenciaria no rendimento final do processo, realizou-se uma reação de bisclorometilação utilizando-se os mesmos procedimentos, mas desta vez com cinco adições de reagente (além da inicial), mantendo-se o tempo de refluxo em 3 h, como na primeira reação. Obteve-se um rendimento de cerca de 20 % após 3 recristalizações e o ponto de fusão do produto é observado na faixa de 79-80 °C.

A presença do pico a 6,81 ppm no espectro de RMN do produto (Anexo E), embora em uma razão de cerca 11 vezes *menor* que o de 6,91 ppm, e a absorção a 825 cm^{-1} no infravermelho (figura 2.9) indicam a presença de éter residual. Vale observar que o teste de polimerização efetuado foi positivo, indicando a presença de produto bisclorometilado na mistura em quantidade suficiente para a produção de um composto conjugado.

Comparando-se estes resultados aos obtidos na primeira reação, onde foram feitas 3 adições de reagentes com o mesmo tempo de refluxo, observa-se que o pico a 6,81 ppm no espectro de RMN (Anexo C) do produto era cerca de 8 vezes maior que o de 6,91 ppm, indicando uma maior quantidade de éter residual no produto final quando se utiliza um menor número de adições de reagentes. Quando se compara os resultados dessa reação (5 adições e 3 h de refluxo) com os da segunda reação (5 adições e 4,5 h de refluxo) observa-se que a segunda reação com maior tempo de refluxo gerou produtos mais puros (pico a 6,81 ppm no espectro de RMN com uma razão de cerca de 4000 vezes *menor* que o de 6,91 ppm).

Estes resultados indicam que tanto o número de adições quanto o tempo de refluxo são fatores críticos na obtenção do produto bisclorometilado em quantidade suficiente para ser separado com sucesso do éter reagente por recristalizações sucessivas, sendo que, a princípio, quanto maior o tempo de refluxo, maior o rendimento de produto puro.

Reação 4: Desejando-se obter uma maior quantidade de monômero, uma quarta reação foi realizada com 5 adições de reagentes (além da inicial) e um tempo de refluxo de 6 h. Esta reação apresentou um rendimento de 45 % após duas recristalizações (p.f. = $71\text{--}74\text{ }^{\circ}\text{C}$) e após uma terceira recristalização, o rendimento

final de 31 % (p.f. = 74-78 °C). O espectro de FTIR (figura 2.9) não apresenta a absorção a 825 cm^{-1} característica da presença do éter e é bastante similar ao obtido com o produto da segunda reação. A atribuição das principais bandas dos espectros dos produtos das duas últimas reações (figura 2.9) é realizada na tabela 2.8, sendo que as bandas mais relevantes já foram comentadas anteriormente.

Figura 2.9 – Espectros de infravermelho dos produtos da segunda, terceira e quarta reações de obtenção do monômero do MD-PPV. Os espectros dos produtos das reações 3 e 4 foram registrados a partir de filmes depositados sobre janelas de silício.

Tabela 2.8 – Atribuição das principais bandas dos espectros de FTIR da figura 2.9, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.

Número de onda (cm^{-1})			Atribuição
Monômero 2	Monômero 3	Monômero 4	
2956	2952	2955	$\nu_{as} \text{CH}_3$
2912	2917	2915	$\nu_{as} \text{CH}_2$
2846	2868	2850	$\nu_s \text{CH}_3, \nu_s \text{CH}_2$
1510	1513	1517	$\nu_s \text{C}=\text{C} (\text{Ar})$
1467	1464	1466	$\delta_s \text{CH}_2$
1412	1414	1414	CH_2Cl
1387	1387	1395	$\delta_s \text{CH}_3$
1261	1262	1263	$\omega \text{CH}_2\text{Cl}$
1230	1227	1229	$\nu_{as} \text{C}-\text{O}-\text{C}$
1180	1181	1183	$-\text{CH}_2-$
1111	1112	1111	$\text{Ar}-\text{H}$
1034	1035	1035	$\text{Ar}-\text{H}$
875	875	875	$\text{Ar}-\text{H}$ (com H isolado em posição meta; anel tetrassubstituído simétrico ou assimétrico e/ou pentassubstituído)
---	825	---	$\text{Ar}-\text{H}$ (anel dissustituído em posição para)
687	687	689	$\nu \text{C}-\text{Cl}$
609	611	611	$\nu \text{C}-\text{Cl}$

A estrutura do produto da quarta reação também foi investigada por ressonância magnética nuclear de próton de carbono 13. Na figura 2.10 é apresentada a estrutura do monômero do MD-PPV e seus diferentes prótons são enumerados para facilitar a atribuição dos picos observados no espectro de ^1H RMN (anexo F), que é realizada na tabela 2.9.

Figura 2.10 – Fórmula estrutural do monômero do MD-PPV, com seus prótons enumerados.

Embora a presença do éter não tenha sido detectada por FTIR, a técnica de ^1H RMN, que é mais sensível que a anterior, nos mostra que o reagente de partida está presente em pequena quantidade no produto final. No espectro de ^1H RMN (Anexo F), além dos picos que evidenciam a formação do composto bisclorometilado, estão presentes os picos em 6,83 e 3,77 ppm (tabela 2.9), que são característicos dos prótons aromáticos e do grupo metóxi, respectivamente, do éter aromático. Esses picos também estão presentes no espectro de ^1H RMN do produto da reação 2 (Anexo C), que também foi considerado um produto com bom grau de pureza.

Tabela 2.9 - Atribuição dos sinais observados em ^1H RMN (Anexo F), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons da molécula, em relação ao TMS, e A é área sob os picos para o produto da reação 4.

Próton (figura 2.10)	δ (ppm)	A	n° de H esperado
1	6.92	1.9	2
<i>aromático (éter)*</i>	<i>6.83</i>	-	<i>0</i>
2	4.64	4.1	4
3	3.98	2.0	2
4	3.85	3.1	3
<i>O-CH₃ (éter)*</i>	<i>3.77</i>	-	<i>0</i>
5	1.80	1.9	2
6	1.27	18.8	18
7	0.88	3.0	3
CDCl ₃	7.26	-	-
acetona	2.17	-	-
H ₂ O no CDCl ₃	1.54	-	-

* Sinais observados no espectro de ^1H RMN (Anexo J) do éter aromático do MHd-PPV. Ver atribuição na tabela 2.12.

No espectro de ^{13}C RMN desse produto (Anexo G) também são observados sinais característicos dos átomos de carbono dos dois compostos (bisclorometilado e éter aromático). A atribuição dos sinais dos diferentes carbonos da molécula, como enumerados na figura 2.11, é realizada na tabela 2.10.

Figura 2.11 – Fórmula estrutural do monômero do MD-PPV, com seus diferentes carbonos enumerados.

Comparando os valores de deslocamentos químicos dos carbonos dos monômeros do MD-PPV e do MH-PPV, vemos que eles são similares, e o mesmo ocorre para os espectros de ^1H RMN, havendo apenas uma variação nas intensidades dos sinais relativos aos átomos da cadeia lateral, que são mais intensos no caso do monômero do MD-PPV. O pico de baixa intensidade em 41.55 ppm não pode ser identificado.

Tabela 2.10 - Atribuição dos sinais observados em ^{13}C RMN (Anexo G), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos da molécula, em relação ao TMS, para o produto da reação 4.

Carbono (figura 2.11)	δ (ppm)
1, 2	150.96 e 150.63
3, 4	127.05 e 126.73
<i>Aromáticos ligados ao H (éter)*</i>	<i>115.34 e 114.53</i>
5, 6	114.37 e 113.21
7	69.07
<i>Metilênicos ligados ao O (éter)*</i>	<i>68.59</i>
8	56.19
<i>Grupo metóxi (éter)*</i>	<i>55.67</i>
?	41.55
9,10	41.30
11	31.90
12	29.61, 29.57, 29.33 e 29.29
13	26.02
14	22.66
15	14.10
CDCl_3	77.32, 77.00 e 76.68

* Sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo K) do éter aromático do MHd-PPV. Ver atribuição na tabela 2.13.

Embora fosse constatada a presença do éter aromático no produto final dessa reação, sua quantidade é muito pequena se comparada à quantidade do monômero, a

ponto de não ser detectada por FTIR. Vale ainda lembrar que o éter aromático não deve interferir na reação de polimerização, podendo causar apenas uma pequena interferência no rendimento esperado. Devido ao fato de ter sido essa a reação de bisclorometilação que apresentou maior rendimento, decidiu-se verificar a sua reprodutibilidade. Assim, uma quinta reação de bisclorometilação foi realizada empregando-se 5 adições de HCl_g /formaldeído, além da inicial, e 6 h de refluxo.

Reação 5: O produto da quinta reação foi obtido, após duas recristalizações em hexanos/metanol, com rendimento de aproximadamente 22 % e com ponto de fusão na faixa de 75-79 °C. Uma terceira recristalização fez com que o ponto de fusão do produto fosse elevado para 80-82 °C (ponto de fusão do produto da reação 5 após 3 recristalizações: 74-78°) e o rendimento diminuído para 11 % (rendimento da reação 5 após 3 recristalizações: 31 %). O aumento no ponto de fusão, que passa a ocorrer em uma faixa mais estreita de temperatura, indica que apenas duas recristalizações não são suficientes para purificar o produto, e que a composição do produto após duas recristalizações deve ser muito parecida com aquela do produto da reação 4, dada a similaridade dos pontos de fusão desses dois produtos. A diferença no rendimento das reações 4 e 5 pode consequência de perda de massa durante os processos de recristalização.

O espectro de FTIR do produto da reação 5, após 3 recristalizações, foi obtido a partir de um filme do composto depositado sobre uma janela de ZnSe, utilizando-se um equipamento Nicolet, modelo 560 com Transformada de Fourier, pertencente ao Grupo de Biofísica do IFSC. Esse é compatível com a estrutura do composto bisclorometilado e não apresenta a banda em 825 cm^{-1} , que caracterizaria a presença do éter aromático. Para confirmar a estrutura do produto e a sua pureza, foram

obtidos ainda os espectros de ^1H RMN e ^{13}C RMN, que são apresentados nos anexos H e I, respectivamente. Nos dois espectros de RMN observamos apenas os picos característicos do monômero, cujos deslocamentos químicos são muito parecidos àqueles observados para o monômero do MH-PPV. Para o caso do espectro de ^1H RMN, vemos que as áreas sob os sinais são muito próximas aos números de hidrogênio esperados para os respectivos sinais, o que reforça a idéia de que o produto da reação 5, após 3 recristalizações, está livre de impurezas.

Para concluir este tópico, os principais resultados obtidos nos processos de sínteses foram resumidos na tabela 2.11. Vale lembrar que os rendimentos marcados em *itálico* são representativos de uma mistura de reagente e produto e os em **negrito** como representativos do composto bisclorometilado praticamente puro. Tanto a presença do pico a 6,81 ppm no espectro de RMN quanto a absorção em 825 cm^{-1} no infravermelho são indicativos da presença do éter de partida no produto final.

Tabela 2.11 - Características e resultados principais das reações de bisclorometilação realizadas.

	Reação				
	1	2	3	4	5
Nº de adições de reagentes	3	5	5	5	5
Tempo de refluxo	3	4.5	3	6	6
Número de recristalizações	2	2	3	3	3
Rendimento final (%) ¹	<i>42</i>	<i>18</i>	<i>20</i>	31	11
pico no RMN a 6,81 ppm	Presente	presente	Presente	Presente	ausente
$\delta_{6,91}/\delta_{6,81}$ ²	0.13	4000	10.9	-	-
absorção a 825 cm^{-1}	Presente	ausente	Presente	Ausente	ausente
P.f. (°C) ³	52-56	75-78	79-80	74-78	80-82
teste de polimerização.	Negativo	Positivo	Positivo	Positivo	Positivo

1. Rendimento após as recristalizações.

2. Razão entre as intensidades dos picos no espectro de RMN a 6,91 ppm (atribuído ao H aromático do composto bisclorometilado) e a 6,81 ppm (atribuído ao H aromático do éter *p*-metoxidodeciloxibenzeno)

3. Ponto de fusão determinado para o éter *p*-metoxi-dodeciloxibenzeno = 55-57 °C.

Assim, embora tenha sido obtido com menor rendimento, o produto da reação 5 está livre de impurezas. A dificuldade na reprodutibilidade pode ser justificada pelo fato de a reação ser realizada em meio heterogêneo, já que o solvente utilizado, o dioxano, solidifica a 11,8 °C e a reação é parcialmente realizada em banho de gelo. O que pode ter ocorrido é que no momento da adição de reagentes, esses tenham se concentrado em apenas uma porção da mistura reacional, que se apresenta parcialmente solidificada. A otimização final dessa reação deverá ser alvo de projetos futuros.

2.3.3. Polimerização

Para a polimerização do 2,5-(bisclorometil)-4-dodecoxi-1-metoxi-benzeno, seguiu-se os mesmos passos utilizados na obtenção e purificação do MH-PPV. Nas duas polimerizações realizadas a adição da solução de *t*-butóxido de potássio foi feita a uma taxa de cerca de 2 mL/min utilizando-se um funil de adição.

Reação 1: Para a primeira polimerização, utilizou-se o produto da segunda reação de bisclorometilação. O polímero foi obtido na forma de um filme vermelho, como o MH-PPV, e é solúvel em THF, benzeno, tolueno e xilenos à quente e em clorofórmio a temperatura ambiente. O rendimento da reação foi de aproximadamente 35 %, que é superior aos rendimentos obtidos para as duas polimerizações do MH-PPV (14 e 16 %). A caracterização do polímero será apresentada no Capítulo 3.

Reação 2: O produto da reação 5, que também apresentava um bom grau de pureza foi submetido à polimerização. Essa segunda reação de polimerização apresentou os

mesmos aspectos que a anterior. O MD-PPV foi obtido na forma de um filme vermelho com brilho metálico, com rendimento de aproximadamente 31 %, um pouco abaixo do rendimento observado na polimerização anterior. Essa pequena diferença pode ser devida a perda de material durante o processo de purificação.

A caracterização desse polímero também será apresentada no capítulo 3, juntamente com as caracterizações do primeiro polímero obtido.

2.4. PREPARAÇÃO DO POLI(2-METOXI-5-HEXADECÓXI-*P*-FENILENO-VINILENO), MHD-PPV

O MHd-PPV é o terceiro e último polímero preparado durante esse trabalho e difere dos demais pelo tamanho de uma das cadeias laterais. Enquanto o MH-PPV apresentava uma cadeia lateral hexilóxi e o MD-PPV uma cadeia dodecóxi, o MHd-PPV apresentará uma cadeia hexadecóxi, com maior número de carbonos que as anteriores.

2.4.1. Síntese do *p*-hexadecóxi-metoxi-benzeno

O aumento do número de carbonos de uma das cadeias laterais exigiu que algumas condições reacionais para a preparação do éter aromático e do monômero fossem alteradas.

Reação 1: Numa primeira reação observou-se que, seguindo-se os mesmos passos para a preparação do éter aromático do MH-PPV e do MD-PPV, devido a insolubilidade do cloro-hexadecano em metanol, a reação não ocorre.

Em seguida, foram realizados testes de solubilidade com o 1-cloro-hexadecano, que se mostrou solúvel na mistura metanol/tolueno na proporção de 0,75:1:1 (cloro-hexadecano/metanol/tolueno, em volume), a temperatura ambiente. Acima de 50 °C os compostos são miscíveis na proporção de 1:1:1. A solubilidade do cloro-alceno também foi observada em *n*-propanol.

Reação 2: Realizou-se uma segunda tentativa de síntese utilizando-se a mistura metanol/tolueno como solvente. Após a obtenção do fenóxido, através da reação do *p*-metoxi-fenol com metóxido de sódio, foi adicionada ao balão de reação a mistura 1-cloro-hexadecano/metanol/tolueno (0,75:1:1, em volume), que apresentava uma única fase. Quando a mistura entrou em contato com o fenóxido, foi observada a separação de fases, e novamente a reação não ocorreu.

Reação 3: Uma terceira reação foi realizada utilizando-se o *n*-propanol como solvente. Para tal, 13.6g (0.11 moles) do *p*-metoxi-fenol foram dissolvidos em 20 mL (1 eq) de metóxido de sódio 5.4M em metanol. Refluxou-se por 30 min (60°C), resfriou-se e adicionaram-se 34 mL (1.1 eq) de cloro-hexadecano e 100 mL de *n*-propanol. Aqueceu-se até o refluxo (banho em 110-115 °C) por 9 h. Após resfriamento houve a formação de uma massa totalmente solidificada, com partes brancas e marrons. Adicionou-se cerca de 100 mL de NaOH a 10 % e a parte marrom dissolveu-se, havendo o aparecimento de cristais brancos na forma de escamas muito brilhantes. Estes foram filtrados, dissolvidos em éter etílico a quente (cerca de 35°C)

e a solução resultante, após resfriamento a temperatura ambiente, lavada com NaOH 10 %, seguida de água até pH neutro. A fase etérea foi seca com CaCl_2 e deixada em repouso. Após cerca de uma hora, houve a formação de um precipitado branco, na forma de escamas que foi filtrado e lavado com éter gelado.

O rendimento bruto obtido foi de 15,3 g (40 %). O produto foi recristalizado em metanol, rendendo 13,6g (36 %). O espectro de FTIR, apresentado na figura 2.15, comprova a formação do produto, não havendo as bandas características do *p*-metoxi-fenol (p.f.= 62-64 °C).

A estrutura do produto da reação também foi verificada por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C (^1H e ^{13}C RMN), anexos J e K, respectivamente. Na figura 2.12 está representada a estrutura do éter aromático com a enumeração dos diferentes tipos de prótons observados no espectro de RMN.

Figura 2.12 – Estrutura do *p*-hexadecoxy-metoxi-benzeno, com seus diferentes prótons enumerados.

A tabela 2.12 traz os valores de deslocamento químico obtidos para os vários prótons (anexo J), em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS) e também o número de hidrogênios correspondente a cada tipo de próton. Para todos os tipos de prótons da molécula, a integração dos respectivos sinais é bem próxima ao número de hidrogênios esperado, com exceção dos prótons 5 (tabela 2.12), para os quais era esperado um número igual a 26. Essa diferença pode ser causada pelo fato do sinal apresentar-se muito alargado, dificultando a escolha do intervalo de integração

durante o tratamento dos dados. Assim, a análise do espectro de ^1H RMN comprova que o composto desejado foi obtido e encontra-se livre de impurezas, dentro do limite detectável.

Tabela 2.12 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H RMN (Anexo J), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons da molécula, em relação ao TMS e A é a área sob os sinais.

Próton (figura 2.12)	δ (ppm)	A	Nº de hidrogênios esperados
1	6.83	3.7	4
2	3.90	2.0	2
3	3.77	2.9	3
4	1.75	2.0	2
5	1.26	24.1	26
6	0.88	3.0	3
CHCl_3	7.26	-	-
H_2O residual do CDCl_3	1.56	1.12	-

A caracterização estrutural do éter por ^{13}C RMN mostrou-se extremamente útil para a identificação dos compostos presentes nos produtos das reações de bisclorometilação, que serão apresentadas adiante. O assinalamento dos picos observados no espectro de ^{13}C RMN (anexo K) é realizado na tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Atribuição dos sinais observados em ^{13}C RMN (Anexo K), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes átomos de carbono da molécula, em relação ao TMS.

Átomos de Carbono	δ (ppm)
Aromáticos ligados ao oxigênio	153.63 e 153.30
Aromáticos ligados ao hidrogênio	115.39 e 114.57
CDCl_3 (solvente)	77.32, 77.00 e 76.68
Do grupo hexadecoxi ligado ao O	68.64
Do grupo metoxi	55.69
Segundo do grupo hexadexi mais próximo ao O	31.92
Intermediários do grupo hexadecoxi	29.69, 29.59 e 29.39
Segundo do grupo hexadecoxi mais próximo à metila	26.05
Do grupo hexadecoxi mais próximo à metila	22.68
Metílico do grupo hexadecoxi	14.10

Assim, a análise do espectro de ^{13}C RMN também comprova que o do *p*-hexadecoxi-metoxi-benzeno foi formado e está livre de impurezas, e mais uma vez não foram encontradas evidências da formação do composto monoclorometilado.

Reação 4: Uma outra síntese do éter aromático foi realizada para verificar a reprodutibilidade da reação, utilizando como solvente o *n*-propanol. O produto, após recristalização em metanol foi obtido com rendimento de 28 %, apresentando a mesma forma física (cristais na forma de grandes escamas incolores), o mesmo ponto de fusão (62-64 °C) e as mesmas bandas no espectro de FTIR, observadas para o produto da reação anterior. A diferença nos rendimentos deve-se, principalmente, aos processos de recristalização.

2.4.2. Síntese do monômero

Na tentativa de se obter um monômero puro, foram realizadas várias reações de bisclorometilação:

Reação 1: Para a primeira reação adotou-se as mesmas condições utilizadas para a obtenção do monômero de MD-PPV mais puro (5 adições de HCl_g /formaldeído e refluxo por 6 h). Uma diferença dessa reação em relação àquela para obtenção do monômero do MD-PPV, é que o éter aromático do MHd-PPV precisa ser aquecido para que dissolva em dioxano, não havendo precipitação após resfriamento até a temperatura ambiente

O produto foi obtido com rendimento bruto de aproximadamente 16 %, após duas recristalizações em hexanos/metanol, apresentando ponto de fusão na faixa de 68-69 °C. O ponto de fusão muito próximo ao do éter (62-64 °C), a presença da banda em 825 cm⁻¹ no espectro de FTIR e do pico em 6,81 ppm no espectro de ¹H RMN (Anexo L), indicaram que o produto da reação era uma mistura do composto bisclorometilado e do reagente de partida, a exemplo do que ocorre nas reações de obtenção do monômero do MD-PPV, quando adições de reagente e tempo de refluxo insuficientes são utilizados.

Reação 2: Observou-se anteriormente (reações de preparação do monômero do MD-PPV) que tanto o aumento do número de adições de reagentes quanto do tempo de refluxo da reação conduzem ao aumento de rendimento da reação e à obtenção de um produto com maior pureza. Valendo-se desse resultado, uma segunda reação de bisclorometilação foi realizada aumentando-se o número de adições de HCl_g/formaldeído de cinco para sete e também o tempo de refluxo de 6 para 8 h.

Após duas recristalizações, o produto foi obtido com rendimento de 25 % e ponto de fusão na faixa de 83-85 °C, que é bem mais elevado que o observado para o produto da reação anterior (68-69 °C). Os resultados da análise elementar mostram que os teores de carbono e hidrogênio do produto obtido são bem próximos aos teores desses átomos no composto bisclorometilado. Na tabela 2.14 estão listados esses valores.

Tabela 2.14 – Resultados da análise elementar de carbono e hidrogênio para o produto da reação 2. A fórmula molecular para o 2,5-(bisclorometil)-4-hexadecoxi-1-metoxi-benzeno é C₂₅H₄₂O₂Cl₂.

% C		% H	
Calculada	Obtida	Calculada	Obtida
67.4	68.3	9.5	9.7

No espectro de FTIR (apresentado na figura 2.15, juntamente com o espectro do produto da *reação 3*) são observadas as bandas em 611 e 688 cm^{-1} (ν C-Cl), 1413 e 1263 cm^{-1} (ν CH₂Cl), que caracterizam a formação do composto clorometilado. Um outro dado importante é a ausência da banda em 825 cm^{-1} , que é característica do éter aromático. A atribuição das principais bandas do espectro é realizada na tabela 2.17.

O espectro de ^1H RMN (Anexo M) desse composto é semelhante ao espectro do monômero do MD-PPV mais puro, não apresentando o pico em 6,82 ppm característico dos prótons aromáticos do éter. A área sob os picos não é exatamente correspondente ao número de hidrogênios na molécula, mas é muito próximo ao valor esperado. Novamente o valor mais discrepante é aquele para os prótons intermediários da cadeia lateral, devido ao alargamento do sinal. Na figura 2.13 está ilustrada a estrutura do composto bisclorometilado com seus diferentes prótons enumerados. A atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H RMN é realizada na tabela 2.15.

Figura 2.13 – Fórmula estrutural do monômero do MHd-PPV, com seus prótons enumerados.

Tabela 2.15 – Atribuição dos sinais observados em ^1H RMN (Anexo M), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons da molécula, em relação ao TMS, e A é área sob os picos para o produto da reação 2.

Próton (figura 2.13)	δ (ppm)	A	Nº de hidrogênios esperados
1	6.92	1.8	2
2	4.64	3.6	4
3	3.98	1.9	2
4	3.85	2.8	3
5	1.80	2.0	2
6	1.26	24.0	26
7	0.88	3.0	3
CHCl_3	7.26	-	-
H_2O residual do CDCl_3	1.55	-	-

O espectro de ^{13}C RMN do produto dessa reação (Anexo N) apresenta os picos característicos do composto bisclorometilado. Os diferentes tipos de carbono da molécula estão enumerados na figura 2.14 e a atribuição dos picos é realizada na tabela a seguir.

Figura 2.14 – Fórmula estrutural do monômero do MHD-PPV, com seus carbonos enumerados.

Tabela 2.16 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo N), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos do produto da reação 2, em relação ao TMS.

Carbonos (figura 2.14)	δ (ppm)
1, 2	150.97 e 150.64
3, 4	127.05 e 126.73
5, 6	114.37 e 113.21
7	69.08
8	56.19
9, 10	41.30
11	31.91
12	29.69, 29.58, 29.34 e 29.30
13	26.03
14	22.68
15	14.11
CDCl_3	77.32, 77.00 e 76.68

Os deslocamentos químicos dos carbonos da cadeia lateral mostraram-se semelhantes aos deslocamentos observados para os carbonos da cadeia lateral do éter (anexo K, tabela 2.13), enquanto os carbonos aromáticos possuem deslocamentos químicos diferentes daqueles observados para o éter. Vale ainda ressaltar que o sinal relativo aos carbonos do anel que estão ligados ao grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (carbonos 3 e 4, tabela 2.16) é dividido em dois, o que significa que o anel foi substituído em duas posições durante a reação, levando a formação do composto bisclorometilado.

Reação 3: Uma terceira reação foi realizada utilizando-se o mesmo procedimento da reação 2, a fim de se verificar a reprodutibilidade da mesma.

Após duas recristalizações em hexanos/metanol, o produto foi obtido com rendimento de 22 % (reação 2: 25,2 %) apresentando ponto de fusão na faixa de 85-86 °C (reação 2: 83-85 °C), que são valores próximos aos obtidos para o produto da reação anterior. Já o espectro de FTIR (figura 2.14) indica que o produto dessa reação é uma mistura do composto clorometilado e do reagente de partida, já que além dos picos característicos da formação do composto clorometilado (611, 688, 1413 e 1261 cm^{-1}) também é observado o pico em 825 cm^{-1} , que caracteriza a presença do éter aromático. A atribuição das bandas é realizada na tabela 2.17, juntamente com a atribuição dos espectros do éter aromático e do produto da reação 2, para fins comparativos.

Figura 2.15 – Espectro de FTIR do éter do MHD-PPV e dos produtos das reações 2 e 3, obtidos no IFSC a partir de filmes depositados sobre janelas de ZnSe.

Tabela 2.17 – Atribuição das bandas dos espectros de FTIR do éter aromático e dos produtos das reações 2 e 3 (figura anterior), onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano.

Número de onda (cm^{-1})			Atribuição
Éter	Monômero Reação 2	Monômero Reação 3	
2954	2954	2952	$\nu_{as} \text{CH}_3$
2933	---	---	$\nu_{as} \text{CH}_2$
2917	2917	2916	$\nu_s \text{CH}_3$
2862	2850	2848	$\nu_s \text{CH}_2$
1516	1516	1513	$\nu_s \text{C}=\text{C} (\text{Ar})$
1464	1471	1471	$\delta_s \text{CH}_2$
---	1413	1413	CH_2Cl
---	1263	1261	$\omega \text{CH}_2\text{Cl}$
1243	1228	1226	$\nu_{as} \text{C}-\text{O}-\text{C}$
1178	1182	1182	$-\text{CH}_2-$
1112	1142	1142	$\text{Ar}-\text{H}$
1036	1024	1024	$\text{Ar}-\text{H}$ ou $\text{C}-\text{O}-\text{C}$
---	875	864	$\text{Ar}-\text{H}$ (com H isolado em posição meta; anel tetrassubstituído simétrico ou assimétrico e/ou pentassubstituído)
825	---	825	$\text{Ar}-\text{H}$ (anel dissustituído em posição para)
728	733	735	$(\text{CH}_2)_n$, com $n > 4$
718	719	717	$(\text{CH}_2)_n$, com $n > 4$
---	688	688	$\nu \text{C}-\text{Cl}$
---	611	611	$\nu \text{C}-\text{Cl}$

No espectro de ^1H RMN do produto (400 MHz, Anexo O) também podem ser verificados picos característicos dos dois compostos. Na tabela 2.18 é realizada a atribuição dos picos observados nesse espectro, sendo que os prótons enumerados são os mesmos da figura 2.13. A separação dos sinais do composto clorometilado e do éter aromático que era difícil de ser observada nos espectros de 200 MHz (apresentados anteriormente) torna-se clara quando é obtido o espectro a 400 MHz.

Tabela 2.18 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^1H RMN (Anexo O), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes prótons do produto da reação 3, em relação ao TMS, e A é área sob os picos.

Próton (figura 2.13)	δ (ppm)	A	Nº de hidrogênios esperados
1	6.92	1.20	2
Aromático (éter)*	6.83	1.00	0
2	4.64	2.66	4
3	3.98	1.30	2
-O-CH ₂ - (éter)*	3.89	0.66	0
4	3.85	1.81	3
-O-CH ₃ (éter)*	3.76	0.74	0
5	1.79	1.97	2
?	1.45	2.07	?
6	1.26	22.67	26
7	0.88	2.67	3
CHCl ₃	7.26	-	-
H ₂ O residual do CDCl ₃	1.58	-	-

* Comparar com anexo J e valores da tabela 2.12.

Os sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (anexo P), evidenciam que o produto analisado é uma mistura, como pode ser visto na tabela 2.19, onde é realizado o assinalamento dos picos.

A análise do espectro de ^{13}C RMN nos leva a acreditar que o produto monoclorometilado não é formado em quantidade detectáveis nas reações de bisclorometilação. Se fosse formado, teríamos no espectro de ^{13}C RMN apenas um sinal para o carbono aromático ligado ao grupo -CH₂Cl, e o que observamos é que existem dois sinais para esse tipo de carbono (127.06 e 126.74 ppm). Além disso,

embora nem sempre possa ser estabelecida uma relação direta entre a área sob sinal e o número de carbonos relativos àquele sinal, o que se observa nos espectro do produto puro (*reação 2*) e naquele que é uma mistura (*reação 3*), é que o sinal para os carbonos do grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (41.30 ppm) tem maior altura relativa que aqueles que representam só um carbono (69.08 e 56.19 ppm). Esse fato reforça a idéia de que o grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ é introduzido em duas posições do anel, e não apenas em uma.

Tabela 2.19 – Atribuição dos sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo P), onde δ é o deslocamento químico dos diferentes carbonos do produto da reação 3, em relação ao TMS.

Carbonos (figura 2.14)	δ (ppm)
1, 2	150.97 e 150.64
<i>Aromáticos ligados ao O (éter)*</i>	<i>153.58 e 153.25</i>
3, 4	127.06 e 126.74
<i>Aromáticos ligados ao H (éter)*</i>	<i>115.35 e 114.54</i>
5, 6	114.37 e 113.21
7	69.08
<i>Metilênicos ligados ao O (éter)*</i>	<i>68.60</i>
8	56.19
<i>Grupo metóxi (éter)*</i>	<i>55.68</i>
?	41.56
9, 10	41.30
11	31.91
12	29.67, 29.58, 29.35e 29.29
13	26.03
14	22.69
15	14.11
CDCl_3	77.32, 77.00 e 76.68

* Sinais observados no espectro de ^{13}C RMN (Anexo K) do éter aromático. Ver atribuição na tabela 2.13.

Assim, fica claro que não são formados produtos secundários durante as reações de bisclorometilação e que quando não são adicionadas quantidades suficientes de reagente, obtemos ao final do processo a mistura do reagente de partida e do composto bisclorometilado. O produto dessa reação foi submetido ao teste de polimerização, que deu positivo.

A formação de uma mistura pode ser justificada, a exemplo do que ocorre no caso do MD-PPV, pelo fato de a reação ser realizada em meio heterogêneo, o que a

torna uma reação difícil de ser reproduzida. Vale ainda lembrar que o éter do MHd-PPV é dissolvido a quente (40 °C) em dioxano e o uso do banho de gelo faz com que o reagente precipite, tornando o meio ainda mais heterogêneo.

Foram testados outros procedimentos de bisclorometilação encontrados na literatura ^[33, 34], nos quais o banho de gelo é parcialmente eliminado, a fim tornar a mistura reacional mais homogênea. Dessa forma, poderia ser evitada a obtenção de uma mistura como produto final da reação, mas esses procedimentos não se mostraram melhores que os utilizados anteriormente para a obtenção do monômero. Assim, usaremos o monômero obtido na *reação 2* para preparar o polímero luminescente. A otimização do processo de síntese do monômero do MHd-PPV deverá ser alvo de projetos futuros.

2.4.3. Preparação do polímero

Reação 1: Para a preparação do MHd-PPV, adotou-se o mesmo procedimento utilizado para a polimerização do MH-PPV e do MD-PPV.

O MHd-PPV difere-se do MH-PPV e do MD-PPV na etapa de purificação, quando o polímero é precipitado pela segunda vez em metanol. Nessa etapa, o MH-PPV e o MD-PPV precipitam na forma de um pó fino, enquanto o MHd-PPV precipita na forma de fiapos.

Após a purificação e depois de permanecer 3 dias sob vácuo, a massa do polímero tornou-se constante e 0.138g foram obtidos, representando um rendimento de, aproximadamente, 65 %. O MHd-PPV preparado, quando seco, apresenta-se na forma de um filme vermelho com brilho metálico. O polímero mostrou-se solúvel em clorofórmio, THF, tolueno, benzeno e xilenos, sendo necessário, em todos os casos,

o aquecimento para que ocorresse a dissolução (temperatura de ebulição do solvente). Os resultados das caracterizações desse polímero serão apresentados no próximo capítulo.

Reação 2: Uma segunda polimerização foi realizada repetindo os mesmos passos da anterior. Partindo-se de 0.25 g do monômero, obteve-se 0.134g do polímero com as mesmas características do anterior, apresentando rendimento de 63 %, que é bem próximo ao obtido para a reação 1, e bem maior que os rendimentos observados para as polimerizações do MH-PPV e do MD-PPV.

A caracterização desse polímero será apresentada no capítulo 3, juntamente com os resultados obtidos para o produto da *reação 1*.

Capítulo 3 – Caracterização dos Polímeros

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a caracterização dos polímeros, cujas sínteses foram descritas no Capítulo 2. A técnica de FTIR foi utilizada para verificar a estrutura dos polímeros. Medidas de Cromatografia de Exclusão por Tamanho foram realizadas a fim de se investigar a distribuição da massa molecular dos produtos de diferentes sínteses. Para a análise térmica utilizou-se as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria e ainda a Análise Termomecânica, para informações sobre o ponto de amolecimento dos polímeros.

3.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na figura 3.1 são apresentados os espectros de FTIR dos três polímeros derivados alcóxilados do PPV preparados, que foram registrados a partir de filmes depositados sobre janelas de silício. As principais absorções observadas, assim como as possíveis atribuições estão mostradas na tabela 3.1.

Figura 3.1 – Espectro de FTIR do MH-PPV (produto da reação 2), MD-PPV (produto da reação 1) e MHd-PPV (produto da reação 1). Os espectros dos produtos das outras sínteses são semelhantes aos apresentados.

Tabela 3.1 – Atribuição das principais bandas observadas nos espectros da figura 3.1, onde ν_{as} é a deformação axial assimétrica, ν_s é a deformação axial simétrica, δ_s é a deformação angular simétrica no plano e ω é a deformação angular simétrica fora do plano ^[32].

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição
MH-PPV	MD-PPV	MHd-PPV	
3058	3056	3057	ν CH=CH (vinil)
2953	---	---	ν_{as} CH ₃
2930	2921	2923	ν_{as} CH ₂
2862	2851	2852	ν_s CH ₃ , ν_s CH ₂
1739	1740	1740	ν C=O
1600	1600	1597	ν C=C (Ar)
1505	1504	1506	ν C=C (Ar)
1464	1464	1466	δ_s CH ₂ , ν Ar-H
1413	1413	1413	δ_s CH ₂
1353	1353	1354	δ_s CH ₃ (O-CH ₃)
1255	1254	1255	ν_{as} C-O-C
1206	1207	1205	-CH ₂ -
1040	1041	1043	Ar-H
969	967	968	C=C-H (vinila trans-substituída)
857	853	856	ω Ar-H
720	720	720	-(CH ₂) _n - n>4
696	697	696	δ C=C (Ar)

Nos três casos, o aparecimento da banda em 3057 cm^{-1} , que é atribuída à vibração da ligação C-H de um carbono olefínico e o desaparecimento das bandas em 611 , 688 e 1261 cm^{-1} , pertinentes às vibrações C-H do grupo CH_2Cl , indicam que o polímero conjugado foi formado. A banda em 968 cm^{-1} , característica da vibração C-H fora do plano de uma olefina 1,2-trans-substituída indica que o polímero sintetizado é um com predominância da estrutura *trans*.

Pode-se ainda observar que a banda em torno de 2923 cm^{-1} , característica da deformação C-H metilênica, sofre um aumento de intensidade em relação ao espectro total, quando passamos do MH-PPV, que é o polímero com menor cadeia lateral, para o MHd-PPV, que apresenta a maior cadeia lateral.

A presença de pequenas absorções na região característica de grupos carbonila (1740 cm^{-1}) nos três espectros, e em 1600 cm^{-1} , característica de anel aromático assimetricamente substituído, embora de muito pequena intensidade, são indicações de que já houve uma pequena extensão de reação de fotodegradação durante a manipulação do polímero para a preparação das amostras. O fenômeno da fotodegradação nos derivados do PPV, bem como seus efeitos sobre as propriedades desses polímeros serão discutidos no próximo capítulo.

3.2. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

Os polímeros são, geralmente, polidispersos, o que significa que suas moléculas não têm todas o mesmo tamanho, havendo uma distribuição de massas moleculares. Dessa forma, apenas valores médios de massas moleculares podem ser especificados para polímeros. Existem vários tipos de massas moleculares médias

que podem ser definidas, mas as comumente utilizadas são a massa molecular média numérica, $\overline{M}_n$, e a massa molecular média ponderal, $\overline{M}_w$ [35].

Considerando uma determinada amostra de um polímero e, supondo que de alguma forma ela poderia ser completamente fracionada, cada fração separada consistiria de um número específico de moléculas, N_i , com uma única massa molecular, M_i . O número total de moléculas na amostra original é especificado por $\sum N_i$, o qual abrange todos os possíveis valores da variável i . A massa de N_i moléculas de massa molecular M_i é dada pelo produto $N_i M_i$, e $\sum N_i M_i$ é a massa total da amostra original. $\overline{M}_n$ é a massa total da amostra dividida pelo número total de moléculas: $\overline{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$. O peso de cada fração é dado por: $w_i = N_i M_i$, e a massa molecular média ponderal, $\overline{M}_w$, é dada por: $\overline{M}_w = \sum w_i M_i / \sum w_i = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$. O valor de $\overline{M}_w$ é esperado ser mais influenciado por moléculas maiores e, portanto, será sempre maior ou igual a $\overline{M}_n$ [36].

Em uma amostra monodispersa, todas as moléculas possuem o mesmo valor de M_i , assim $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ são iguais, isto é, a polidispersividade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) é 1,00. O valor de $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ aumenta conforme a distribuição de massa das moléculas na amostra torna-se mais ampla, abrangendo uma larga faixa de valores de M_i [36].

A cromatografia de exclusão por tamanho de alta performance, HPSEC (*High Performance Size Exclusion Chromatography*), é uma forma de cromatografia líquida na qual as moléculas são separadas de acordo com seu tamanho molecular. O ensaio envolve a injeção de uma solução diluída do polímero polidisperso dentro de um fluxo contínuo de solvente, passando através de uma coluna que contém partículas de gel poroso empacotadas firmemente. A separação ocorre pela penetração preferencial de moléculas de tamanhos diferentes dentro dos poros;

moléculas pequenas têm habilidade de permear mais facilmente através dos poros, quando comparadas às moléculas maiores, então a velocidade de passagem das menores através da coluna será menor. O fluxo contínuo de solvente leva a separação das moléculas por tamanho, com as moléculas maiores sendo eluídas primeiro e as moléculas menores, que penetraram mais profundamente nos poros, necessitam de tempos maiores de eluição. Dessa forma, o volume de eluição, V_e , é inversamente proporcional ao volume molecular ^[37].

Embora a técnica HPSEC separe as moléculas de acordo com o tamanho molecular, com os resultados sendo apresentados como uma curva de distribuição de tamanhos, a técnica não fornece valores absolutos de massa molecular, e surge a necessidade de o sistema ser calibrado com padrões poliméricos monodispersos de massa molecular conhecida. Os padrões geralmente utilizados são amostras de poliestireno monodispersas, que são injetados no cromatógrafo e para cada um deles é anotado o tempo de retenção na coluna, podendo-se então construir uma curva de calibração, que é um gráfico de intensidade do sinal do detector por tempo de retenção dos padrões. Obtida a curva de calibração, os valores de $\overline{M}_n$ e $\overline{M}_w$ podem ser calculados comparando-se o tempo de retenção das várias frações com os tempos de retenção do padrão com valor M_i .

A fim de se determinar as massas moleculares e as polidispersividades dos vários polímeros preparados, foram realizadas medidas de HPSEC. Para tal, utilizou-se 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 500 Å, 10³ Å e 10⁴ Å, respectivamente.

As figuras 3.2 e 3.3 trazem os cromatogramas do primeiro e do segundo MH-PPV sintetizados, respectivamente.

Figura 3.2 – Cromatograma de HPSEC do primeiro MH-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção da amostra, em min.

Figura 3.3 – Cromatograma de HPSEC do segundo MH-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção da amostra, em min.

Os dois cromatogramas apresentam os picos principais com “ombros” e tempo de retenção na coluna em torno de 14 min. Na tabela 3.2 estão listados os valores da massa molecular ponderal média, $\overline{M}_w$, e da massa molecular numérica

média, $\overline{M}_n$, para os dois polímeros, obtidos dos cromatogramas anteriores, bem como os valores de polidispersividade, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$.

Tabela 3.2 – Quadro comparativo dos valores de massas moleculares $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos por HPSEC para os dois primeiros polímeros sintetizados. Na primeira coluna também é especificado o intervalo de tempo de retenção em que foram calculados $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$.

Polímero	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1º MH-PPV (13 a 25 min)	177 500	28 500	6,2
2º MH-PPV (12 a 23 min)	389 200	48 700	8,0

Podemos notar que a distribuição de massa molecular difere uma da outra. Inicialmente, acreditou-se que isso poderia ter ocorrido pelo fato dos polímeros terem passado apenas por uma etapa de purificação, mas como veremos adiante para o MD-PPV, não é esse o caso. Um outro fator que pode ter influenciado na distribuição de massas é o fato de terem sido utilizados diferentes tipos de adições de solução básica para cada um deles: para o primeiro polímero a solução foi gotejada dentro do balão com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e para o segundo, a solução foi adicionada através de um funil de adição a cerca de 2 mL/min.

O cromatograma de HPSEC do primeiro MD-PPV preparado é apresentado na figura 3.4, enquanto o do segundo é ilustrado na figura 3.5. Na tabela 3.3 estão listados os valores de $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos dos cromatogramas das figuras 3.4 e 3.5, bem como os valores da polidispersividade, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$.

Figura 3.4 – Cromatograma de HPSEC do primeiro MD-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção da amostra, em min.

Figura 3.5 – Cromatograma de HPSEC do segundo MD-PPV e curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção das frações, em min.

Tabela 3.3 – Quadro comparativo dos valores de massas moleculares $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$ obtidos por HPSEC para os dois MD-PPVs sintetizados. Na primeira coluna também é especificado o intervalo de tempo de retenção em que foram calculados $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$.

Polímero	$\bar{M}_w$ (g/mol)	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1º MD-PPV (13 a 24 min)	278 300	22 200	12,5
2º MD-PPV (12 a 23,3 min)	401 000	25 100	15,9

Nas figuras 3.4 e 3.5 podemos observar que os formatos das curvas de distribuição de massa molecular do primeiro e do segundo MD-PPV obtidos apresentam alguma similaridade. Vale lembrar para a obtenção desses dois polímeros foi utilizado o mesmo método de adição da solução de *t*-butóxido de potássio, ou seja, a base foi adicionada a uma taxa de cerca de 2 mL/min com o auxílio de um funil de adição.

A alta polidispersividade obtida pode ser reflexo do fato desses polímeros terem sido submetidos a apenas uma etapa de purificação. Para elucidar se mais uma etapa de purificação poderia alterar a polidispersividade do polímero, o último MD-PPV preparado foi novamente dissolvido em THF à quente (ebulição do solvente) e precipitado em metanol. O polímero obtido foi lavado e submetido à secagem em dessecador sob vácuo. Quando se obteve massa constante, foi realizada mais uma medida de HPSEC sob as mesmas condições utilizadas anteriormente. Na figura 3.6, os cromatogramas das duas amostras são apresentados juntos para facilitar a visualização das diferenças.

Figura 3.6 – Cromatograma de duas amostras de MD-PPV. A que passou por uma única purificação é representado pela curva cheia, e a curva tracejada representa o MD-PPV que sofreu duas purificações.

Comparando-se as figuras 3.5 e 3.6, pode-se afirmar que uma nova etapa de purificação não altera o perfil de cromatograma. Os novos valores de $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos estão listados na tabela 3.4, juntamente com os valores calculados da figura 3.5.

Tabela 3.4 – Quadro comparativo dos valores de massa molecular $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ obtidos por HPSEC para o último MD-PPV preparado, após ter passado por uma ou duas etapas de purificação.

	MD-PPV (1 etapa de purificação)	MD-PPV (2 etapas de purificação)
$\overline{M}_w$ (g/mol)	401 000 *	373 200 **
$\overline{M}_n$ (g/mol)	25 100 *	24 200 **
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	15,9	15,4

* Calculados no intervalo de 12 a 23,3 min.

** Calculados no intervalo de 12 a 23,5 min.

Comparando os resultados da tabela 3.4 e a figura 3.6, podemos concluir que o polímero que passou por duas etapas de purificação sofreu uma pequena diminuição na fração de alto peso (no cromatograma, pequeno pico à esquerda), que resulta na diminuição nos valores de $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$, mas não altera profundamente a razão entre eles. Assim, não há necessidade de se proceder as duas etapas de purificação, já que essas são utilizadas para separar do polímero possíveis oligômeros, monômeros e reagentes residuais.

A alta dispersão das massas molares seria, então, decorrente do processo de polimerização. O principal objetivo desse trabalho, com relação ao estudo das massas moleculares, é conseguir polímeros com massas moleculares dentro da mesma ordem de grandeza, e com distribuição de massa similar. Visando apenas esse objetivo, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios.

Os cromatogramas obtidos para os dois MHd-PPVs preparados são apresentados nas figuras 3.7 e 3.8. Na tabela 3.5 podem ser encontrados os valores de

$\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ e da polidispersividade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, desses polímeros, bem como os tempos de retenção para os quais esses valores foram determinados.

Figura 3.7 - Cromatograma de HPSEC do primeiro MHD-PPV preparado, juntamente com a curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção das frações, em min.

Figura 3.8 - Cromatograma de HPSEC do segundo MHD-PPV preparado, juntamente com a curva de calibração utilizada. No eixo x é apresentado o tempo de retenção das frações, em min.

Tabela 3.5 – Quadro comparativo dos valores das massas moleculares $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ e da polidispersividade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, obtidas por HPSEC para as duas amostras de MHd-PPV preparadas. Valores calculados para o intervalo de 12,8 a 22,3 min.

Polímero	$\overline{M}_w$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
MHd-PPV 1	347 000	65 000	5,3
MHd-PPV 2	321 000	42 000	7,6

Nas figuras 3.7 e 3.8, vemos que os dois polímeros preparados apresentam o mesmo perfil de distribuição de massas molares, demonstrando que a reprodutibilidade dos processos de polimerização e purificação utilizados é bastante razoável. Como já fora observado para os MH-PPVs e MD-PPVs, os MHd-PPVs preparados também apresentam altos valores de $\overline{M}_w$. Os valores de polidispersividade dos MHd-PPVs (5,3 e 7,6) são próximos aos encontrados para os MH-PPVs (6,2 e 8,0), ao passo que os MD-PPVs são mais polidispersos (12,5 e 15,9).

O valor de $\overline{M}_w$ descrito na patente do MEH-PPV é 300 000 (g/mol) ^[29], mas na literatura podem ser encontrados os mais variados valores de $\overline{M}_w$, assim como valores de polidispersividade desde 1 até 12 para o MEH-PPV ^[25, 28, 38]. Um estudo aprofundado dos efeitos das condições de polimerização sobre as massas moleculares dos polímeros luminescentes é alvo de projeto que está sendo desenvolvido por outra bolsista de mestrado.

3.3. ANÁLISE TÉRMICA

Nessa sessão serão apresentadas as caracterizações sobre o comportamento térmico dos polímeros. A estabilidade térmica foi investigada por Termogravimetria

(TG) e, como os polímeros são essencialmente amorfos, a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para verificar suas temperaturas de transição vítrea. Experimentos de Análise Termomecânica (TMA) foram usados para comprovar os resultados obtidos por DSC.

3.3.1. Termogravimetria

A Termogravimetria (TG) permite acompanhar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (no modo varredura) ou do tempo, em uma determinada temperatura (no modo isotérmico). Para que sejam obtidos resultados, é necessário que, durante o aquecimento da amostra, sejam gerados produtos de decomposição térmica voláteis, ou que ocorra incorporação de átomos ou moléculas, provenientes dos gases da atmosfera do forno, diminuindo ou aumentando, respectivamente, a massa original da amostra. Nem todas as transições observadas em polímeros resultam em variação de massa, por exemplo, a fusão, a cristalização e a transição vítrea, e essas não serão detectadas pela TG. Já fenômenos como dessorção, absorção, sublimação e decomposição podem ser observados ^[39].

Essa técnica tem sido empregada em polímeros luminescentes, principalmente para verificar a temperatura de eliminação de grupos durante o processo de conversão de polímeros precursores para a obtenção de polímeros conjugados ^[40, 41]. Poucos trabalhos foram encontrados em que a TG é utilizada para a verificação da estabilidade térmica relativa dos polímeros preparados ^[24, 42, 43], como será o caso desse trabalho.

Para a determinação da estabilidade térmica dos polímeros obtidos foram realizadas medidas de TG, em um equipamento Shimadzu TWI 50, pertencente ao

Grupo de Físico-Química Orgânica do IQSC, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 900 °C em “células” de platina. Durante o aquecimento, as amostras foram mantidas em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 30 mL/min. As temperaturas de decomposição iniciais, T_{id} , dos polímeros foram determinadas através da temperatura *onset*.

A figura 3.9 traz os termogramas de TG obtidos para os três polímeros. As curvas são pertinentes ao segundo MH-PPV e primeiros MD-PPV e MHd-PPV preparados, e que as curvas obtidas para os produtos das outras reações são semelhantes às apresentadas.

Figura 3.9 – Termograma de TG do segundo MH-PPV e dos primeiros MD-PPV e MHd-PPV.

A temperatura inicial de decomposição, T_{id} , do MH-PPV, é observada em 405°C, e quando a temperatura do sistema atinge cerca de 465 °C, sua perda de massa corresponde a 60 % do total. A curva de perda de massa continua a cair suavemente até 900 °C, mas ainda restam cerca de 30 % de massa até essa temperatura. Assim, podemos dizer que o polímero é termicamente estável até cerca de 400 °C.

O termograma de TG do MD-PPV é semelhante ao MH-PPV, com temperatura inicial de decomposição em 405 °C. Até 465 °C, esse material perde 78 % de sua massa total, essa fração é maior que aquela observada para o MH-PPV (60 %). Observou-se também que esse polímero, assim como o MH-PPV não se decompõe totalmente até 900 °C, restando ainda cerca de 20 % da massa total.

Para o MHd-PPV, foi observado que a T_{id} ocorre em torno de 412 °C. Esse valor é próximo aos valores encontrados para os outros dois polímeros derivados do PPV preparados (405 °C). No intervalo de 412 a 480 °C o polímero perde 71 % de sua massa inicial. Após esse intervalo, a curva de perda de massa continua a cair suavemente e, quando o sistema atinge 900 °C ainda restam 21 % da massa inicial. Esse comportamento é semelhante aos observados para o MH-PPV e o MD-PPV, e, segundo a norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) - E 1131 ^[44], os três polímeros podem ser classificados como de volatilidade média, pois a decomposição ocorre no intervalo de 150 a 600 °C. Assim, tamanho da cadeia lateral dos polímeros parece não influenciar sobre a estabilidade térmica dos polímeros.

Não foram encontrados na literatura os valores de T_{id} para os três polímeros. Como já mencionado anteriormente, a TG é principalmente utilizada para determinação da temperatura de eliminação em polímeros precursores, quando é utilizada a rota do precursor para obtenção do polímero conjugado, por isso não foram encontrados muitos trabalhos que relatam valores de T_{id} para derivados alcóxilados do PPV. Song *et al.* ^[43] relataram que o polímero preparado, um derivado de PPV com unidades oxadiazole, apresenta boa estabilidade térmica até cerca de 400 °C. Xie *et al.* observaram o mesmo valor para o poli(2,5-didodeciloxi-*p*-fenilenovinileno) ^[45]. Esses valores estão de acordo com os obtidos para o MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV.

3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), é uma técnica de calorimetria de não equilíbrio em que o fluxo de calor, dentro ou fora de uma amostra e de uma referência, é medido em função do tempo e temperatura. Assim, as propriedades térmicas de uma amostra são comparadas com as de um material de referência, o qual não deve apresentar nenhuma transição na faixa de temperatura de interesse ^[51].

Polímeros amorfos apresentam, em geral, uma transição térmica denominada de transição vítrea, T_g , que é associada a uma mudança apenas na capacidade de calor, não havendo mudança de entalpia ($\Delta H = 0$). A transição corresponde a uma descontinuidade na linha de base de um termograma, e não a um pico, pois esse aparece quando ocorrem transições envolvendo mudança de entalpia na amostra.

Em polímeros eletroluminescentes, a técnica DSC tem sido principalmente empregada na observação da temperatura de transição vítrea. Nesse trabalho, a técnica foi utilizada com a mesma finalidade, já que esses são amorfos. O conhecimento da T_g é importante visto que esses polímeros serão utilizados na confecção de dispositivos, passando por algumas etapas de aquecimento. Assim, torna-se necessário conhecer até que temperatura o sistema pode ser aquecido sem passar por alguma transição.

As análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Multi-Usuários do Instituto de Física de São Carlos, em um equipamento TA modelo DSC 2910. As amostras foram aquecidas à taxa de 10 °C/min em panelas de alumínio sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20 mL/min. Foi realizada uma corrida prévia, até cerca de 120 °C, com cada uma das amostras, para que todo o solvente que eventualmente

estivesse presente pudesse ser evaporado. Os valores de T_g foram determinados como o ponto médio da tangente à curva que intercepta as tangentes à linha de base antes e após a transição, ou seja, através do ponto de inflexão da curva.

A figura 3.10 traz os termogramas da segunda corrida, obtidos por DSC, de amostras do segundo MH-PPV (2,8 mg), e dos primeiros MD-PPV (3,8 mg) e MHd-PPV (11,6 mg) preparados, que foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 250 °C.

A T_g do MH-PPV não pode ser observada com nitidez, pois ela ocorre em uma larga faixa de temperatura, mas pode-se afirmar que ela acontece em torno de 160 °C. Devido à forma do polímero, obtido diretamente como um filme fino, e não como pó, a utilização de maior massa de polímero, que é uma maneira de melhorar o sinal detectado pelo aparelho, não pode ser adotada.

Figura 3.10 – Termograma de DSC (segundo aquecimento) do segundo MH-PPV e dos primeiros MD-PPV e MHd-PPV preparados.

Também para o MD-PPV a T_g ocorre em uma larga faixa de temperatura e o seu ponto médio fica em torno de 140 °C, menor que a do MH-PPV. Essa diminuição

no valor da T_g era esperada, já que no MD-PPV a cadeia lateral hexiloxi é substituída pela dodecoksi, maior que a primeira e que age no sentido de aumentar a distância entre as cadeias principais do polímero, exigindo menor energia para a movimentação das cadeias, ou seja, uma menor temperatura é necessária para que ocorra a transição vítrea. Apesar de ocorrer em um grande intervalo de temperatura, a T_g do MD-PPV ainda pode ser mais bem visualizada que a do MH-PPV.

No termograma do MHd-PPV, apresentado na figura 3.10, observa-se que a T_g ocorre em torno de 135 °C. A diminuição no valor da T_g era esperada, já que nesse conjunto de três polímeros estamos aumentando a cadeia lateral (MH-PPV: cadeia lateral de 6 carbonos, MD-PPV: cadeia lateral de 12 carbonos, MHd-PPV: cadeia lateral de 16 carbonos). O aumento da ramificação acarreta o maior espaçamento das cadeias principais, diminuindo o valor da T_g .

Além da T_g , uma outra transição é observada no termograma do MHd-PPV. Trata-se de uma transição de primeira ordem endotérmica que ocorre em torno de 48 °C. Essa transição é muito parecida com a fusão que ocorre em polímeros semicristalinos e cristalinos, mas devido ao fato de ela ocorrer antes da transição vítrea, acreditou-se, não ser essa a T_m (temperatura de fusão) do polímero. A hipótese de ser um pico decorrente da evaporação do solvente foi descartada por ter sido realizada uma corrida prévia até 120 °C. A terceira corrida realizada para esse material resultou em um termograma com o mesmo perfil do apresentado. Vale ainda ressaltar que as curvas de DSC obtidas para o segundo MHd-PPV preparado apresentam as mesmas transições que as observadas para o primeiro, nos mesmos intervalos de temperatura.

Na literatura, há relatos de que polímeros vinílicos atáticos e poli-metacrilatos^[47] com cadeias laterais lineares de 10-12 carbonos ou mais, apresentam

cristalinidade da cadeia lateral. Acredita-se ser esse o caso do MHd-PPV, que possui uma cadeia lateral linear com 16 carbonos. Dessa forma, a transição em 48 °C representaria a fusão das cadeias laterais que estariam arranjadas de maneira regular.

Não foram encontrados na literatura valores de temperatura de transição vítrea para os polímeros preparados. Nguyen *et al.* [48] observaram para o MEH-PPV, preparado por dois diferentes métodos, resultando em polímeros com $\overline{M}_w = 535\,000$ g/mol e $\overline{M}_w = 1\,000\,000$ g/mol, temperaturas similares de T_g , em torno de 216 °C (utilizando taxa de aquecimento de 15 °C/min). Para o poli[1,4-fenileno-1,2-di(fenoxifenil)vinileno] [50] foi observado que a T_g ocorre em torno de 163 °C. É interessante notar que os valores de T_g encontrados na literatura para derivados dialcoxilados também ficam acima de 100 °C, como observado em nossos experimentos.

3.3.3. Análise Termomecânica [35, 49, 50]

Como a temperatura de transição vítrea não ficou nítida pelas medidas de DSC, tentou-se obtê-la a partir da análise termomecânica, já que é uma técnica mais sensível, podendo ser realizada com apenas 0,3 mg de amostra, desde que essa tenha dimensões mínimas de 1 mm².

A análise termomecânica, TMA (*Thermomechanical Analysis*), é empregada para medir as características de deformação de polímeros quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura. As mudanças dimensionais da amostra, como expansão ou contração, durante os processos de aquecimento ou resfriamento,

podem ser medidas através de um sistema denominado LVDT (*Linear variable differential transformer*).

Em TMA, existem várias configurações de prova, em que é aplicada uma determinada carga, que podem ser utilizadas para medir as mudanças dimensionais de uma amostra, por exemplo, provas para expansão, penetração, compressão, flexão e dilatometria. Alguns exemplos dessas provas estão ilustrados na figura 3.11.

Figura 3.11 – Configurações de provas utilizadas em TMA.

Segundo a norma ASTM, a T_g de um polímero deve ser medida pelo modo expansão ^[51]. Nesse modo, a prova é colocada sobre a superfície do polímero a ser analisado, com baixa carga aplicada. Quando a amostra expande durante o aquecimento, a prova é empurrada e a expansão resultante é detectada pelo LVDT. O modo penetração, segundo a mesma norma ^[51], deve ser utilizado para determinar a temperatura de amolecimento, T_s , do polímero. Nesse caso, uma carga é aplicada à prova, que penetra no material, enquanto o mesmo amolece durante o aquecimento. Para muitos materiais, a T_s é próxima a T_g , quando essa última é medida pelo modo expansão, ou por DSC.

As curvas de TMA são plotadas com valores de deformação no eixo vertical contra temperatura ou tempo no eixo horizontal. A temperatura de amolecimento e a

temperatura de transição vítrea são determinadas pelo ponto em que a tangente à curva de deformação antes da transição intercepta a tangente à curva de deformação depois da transição. A figura 3.12 traz uma curva de TMA em que foi determinada a T_s , ou T_g , que nesse caso possuem o mesmo valor, do poli(etilenotereftalato) pelo modo penetração.

Figura 3.12 - Curva de TMA para a determinação da T_g do PET ^[52].

As medidas de TMA são utilizadas mais extensivamente na indústria eletrônica, onde se faz necessário o conhecimento dos coeficientes de expansão térmica dos materiais. A análise termomecânica ainda não tem sido muito utilizada na caracterização de derivados de PPV. Delmotte e colaboradores ^[41] utilizaram a técnica para verificar a possibilidade de estiramento de filmes de precursores de derivados do PPV. Nesse trabalho, a técnica de TMA foi utilizada como uma alternativa para a determinação da T_g (ou T_s) das amostras.

Para as medidas de temperatura de amolecimento, T_s , dos polímeros preparados, foram realizadas medidas de TMA pelo modo penetração, em um

equipamento Shimadzu TWI 50, pertencente ao grupo de Físico-Química Orgânica do IQSC. Os filmes poliméricos submetidos à análise foram aqueles formados no papel de filtro durante o processo de purificação. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min, sob fluxo (30 mL/min) de nitrogênio, desde a temperatura ambiente até cerca de 220 °C, com carga aplicada de 50 ou 5 g. Como sugerido pela norma ASTM [51], a temperatura de amolecimento é determinada pelo ponto em que a tangente à curva de deformação antes da transição intercepta a tangente à curva de deformação depois da transição.

A T_g dos polímeros não pode ser determinada por TMA porque os filmes poliméricos obtidos durante a purificação não apresentaram a espessura mínima recomendada para o modo expansão e não foi possível preparar filmes mais espessos e homogêneos que aqueles. Assim, optou-se por determinar a temperatura de amolecimento dos polímeros, T_s , através do modo penetração, cujo valor é normalmente próximo ao da T_g , para tentar corroborar os resultados obtidos por DSC.

Devido à baixa espessura dos filmes de MH-PPV, a temperatura de amolecimento não pode ser determinada, pois o equipamento não apresentou sensibilidade para detectá-la, o que tornou a análise da temperatura de transição vítrea do MH-PPV limitada.

O MD-PPV que foi obtido na forma de filmes com espessura maior que aquela do MH-PPV, pode ser submetido à Análise Termomecânica. O manual do equipamento utilizado recomenda que se faça as análises com uma carga inicial de 50 g, como foram realizadas as análises apresentadas na figura 3.13.

Figura 3.13 – Termograma de TMA para duas amostras de um mesmo filme de MD-PPV, com carga inicial de 50 g.

A norma ASTM ^[51], encontrada após a realização dessas análises, sugere que a carga inicial aplicada seja de 20 a 50 mN (ou, aproximadamente, 2 a 5 g). Assim, para verificar a influência da carga inicial sobre a forma dos termogramas, realizamos mais uma análise com outra amostra retirada do mesmo filme de MD-PPV, cujo termograma é apresentado na figura 3.14.

Figura 3.14 – Termograma de TMA do filme de MD-PPV, com carga inicial de 5 g.

Na figura 3.13 observamos que amostras apresentam uma pequena diferença de espessura e que as temperaturas de amolecimento são bem próximas (116 e 120 °C). E através da figura 3.14 constata-se que uma menor carga leva a observação da transição com maior nitidez, obtendo-se valores muito próximos de T_s . Além disso, os valores de T_s encontrados são levemente menores que o valor de T_g para o mesmo polímero (140 °C). Dessa forma, embora não fique confirmado que o valor T_g do MD-PPV seja 140 °C, como obtido por DSC, há fortes indícios de que ela seja maior ou igual a 120 °C.

No termograma de TMA do MHd-PPV (figura 3.15), realizado no modo penetração, são observadas duas transições, uma em torno de 60 °C que causa uma grande deformação no polímero, e outra em torno de 135-150 °C, de menor deformação. Na figura a seguir são apresentadas as curvas de deformações de duas amostras do MHd-PPV retiradas de um mesmo filme, mas de regiões diferentes.

Figura 3.15 – Termograma de TMA para duas amostras (diferentes espessuras) de um mesmo filme de MHd-PPV, com carga inicial de 5g.

A primeira deformação (58-60 °C) deve ser devida à fusão das cadeias laterais do polímero, transição também observada nas curvas de DSC, enquanto a segunda (135-150 °C) representa a temperatura de amolecimento, T_s , da cadeia principal, que é comparada à T_g do polímero, observada em torno de 135 °C nas curvas DSC. Assim, os resultados obtidos por TMA estão de acordo com os resultados encontrados quando é utilizada a técnica DSC.

Na literatura não foi encontrado nenhum trabalho citando valores de temperaturas de amolecimento para os derivados de PPV preparados.

Capítulo 4 – Caracterização dos Filmes Poliméricos

Pesquisas em polímeros eletroluminescentes têm mostrado que o solvente da solução que será utilizada na preparação dos filmes é um parâmetro que influencia fortemente a morfologia e, conseqüentemente, o espectro de emissão e a estabilidade ambiental desses filmes ^[48, 53-56]. Para o caso em que a técnica *spin-coating* é utilizada para a fabricação de filmes, a velocidade de rotação também é um parâmetro que influencia as propriedades eletrônicas e fotônicas dos filmes ^[56].

Uma vez que os polímeros sintetizados deverão ser utilizados futuramente na forma de filmes para a preparação de dispositivos, nesse capítulo serão investigadas as propriedades dos filmes poliméricos quando diferentes solventes são utilizados em sua preparação. Inicialmente serão apresentadas e discutidas as diferenças nas imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) de filmes do MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV preparados por duas diferentes técnicas de deposição: *casting* e *spin-coating*. Em seguida, apresentaremos os espectros de emissão de filmes dos mesmos polímeros preparados sob as mesmas condições que aqueles para os quais foram obtidas as imagens de AFM. Por último, serão discutidos os experimentos e resultados sobre a fotodegradação dos filmes eletroluminescentes.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica, AFM (*Atomic Force Microscopy*), é uma das técnicas mais recentes no estudo de polímeros. Dentre as aplicações de AFM para o estudo de polímeros se destacam: morfologia da superfície, empacotamento e conformação de cadeias, distribuição de fases por topografia ou por diferença em módulo de elasticidade, nano identificação, estudo de mecanismos de desgaste, porosidade, rugosidade, mapeamento da distribuição de cargas elétricas, perfil de força de interação química específica, entre outras ^[57].

No caso de polímeros eletroluminescentes, a técnica tem sido utilizada recentemente para determinação de rugosidade ^[58], estudo na mudança da morfologia de filmes quando degradados termicamente ^[59], observação da influência da composição de blendas sobre a morfologia dos filmes ^[60] e também para a caracterização de filmes de MH-PPV preparados por diferentes técnicas ^[61].

Com o intuito de se observar se diferentes solventes induzem a filmes com diferentes morfologias, foram preparados filmes de MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV à partir de soluções à 0,5 mg/mL em clorofórmio e THF, e para o caso dos polímeros com cadeias laterais maiores foram ainda utilizados o benzeno, tolueno e xilenos. Os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro novas e hidrofílicas - a fim de minimizar a interferência de impurezas ou riscos do substrato sobre as medidas de rugosidade - através do uso de duas técnicas distintas: *casting* e *spin-coating*, uma vez que diferentes técnicas de deposição podem levar a filmes com diferentes espessuras e rugosidades. Para deposição por *spin-coating*, foi utilizada rotação de,

aproximadamente, 2000 rpm por 60 s. Antes de serem obtidas as imagens, os filmes permaneceram, pelo menos, durante 12 horas sob vácuo.

As imagens de AFM foram obtidas em um microscópio de força atômica Digital-Instruments, modelo Nanoscope III, pertencente ao IFSC/USP, utilizando o modo de varredura intermitente ou *tapping*. Medidas de espessura foram realizadas através da varredura pelo modo contato de uma região dos filmes previamente riscado com a ponta do instrumento. Um exemplo da imagem obtida durante esse procedimento é apresentado na figura 4.1.

Figura 4.1 – Imagem de AFM obtida durante o procedimento de medida de espessura, pelo modo contato, do filme de MH-PPV obtido por *casting*.

Inicialmente serão apresentadas as imagens obtidas pelo modo *tapping* para os diversos filmes depositados por *casting*. As figuras 4.2 e 4.3 são as imagens dos filmes de MH-PPV, preparados a partir das soluções de clorofórmio e THF, respectivamente. Os valores de rugosidades apresentados ($\overline{R}_{ms}$, roughness mean square) são uma média dos valores obtidos de diferentes regiões de uma mesma amostra. Vale lembrar que imagens de outras regiões dos filmes são qualitativamente semelhantes às aquelas apresentadas nesse trabalho.

Figura 4.2 – Imagem de um filme de MH-PPV, preparado a partir solução de clorofórmio.

$\overline{R}_{ms} = 2,69 \text{ nm}$.

Figura 4.3 – Imagem de AFM de um filme de MH-PPV, preparado a partir da solução de THF.

$\overline{R}_{ms} = 24,22 \text{ nm}$.

Nas imagens acima observamos que soluções de MH-PPV em diferentes solventes geram filmes com diferentes morfologias, sendo que o filme obtido a partir da solução de THF apresenta em sua superfície grandes aglomerados, resultando em uma maior rugosidade.

Figura 4.4 – Imagem de um filme de MD-PPV, preparado a partir solução de clorofórmio.

$\overline{R}_{ms} = 1,48 \text{ nm}$.

Figura 4.5 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de THF.

$\overline{R}_{ms} = 54,52 \text{ nm}$.

O filme de MD-PPV em clorofórmio apresentou uma menor rugosidade média (1,48 nm) que a do filme de MH-PPV no mesmo solvente (2,69 nm). Repetindo o observado para os filmes de MH-PPV, o filme obtido a partir da solução de THF é bem mais rugoso, também apresentando regiões aglomeradas, que o preparado com clorofórmio.

Figura 4.6 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de benzeno.
 $\overline{R}_{ms} = 10,48$ nm.

Figura 4.7 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de tolueno.
 $\overline{R}_{ms} = 6,72$ nm.

Os filmes preparados a partir de solventes aromáticos apresentaram rugosidade intermediária entre os filmes de clorofórmio e de THF. O filme obtido da solução de benzeno é mais rugoso ($\overline{R}_{ms} = 10,48$ nm) que os de tolueno ($\overline{R}_{ms} = 6,72$ nm) e xilenos ($\overline{R}_{ms} = 5,66$ nm), que são muito parecidos entre si. Nesses filmes

também são observados aglomerados que são menores que aqueles apresentados pelos filmes preparados com THF.

Figura 4.8 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado a partir da solução de xilenos. $\overline{R}_{ms} = 5,66$ nm.

Nguyen *et al* ^[48] observou através de Microscopia de Força por Varredura, SFM, o mesmo efeito sobre a morfologia de filmes de MEH-PPV. Os autores sugerem que a conformação adotada pelas cadeias poliméricas em solução é mantida durante o processo de deposição e que os filmes apresentarão uma agregação remanescente da solução. Dessa forma, a morfologia dos filmes seria um reflexo do grau de agregação das cadeias poliméricas em solução ^[48].

Figura 4.9 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de clorofórmio. $\overline{R}_{ms} = 1,71$ nm.

Figura 4.10 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de THF. $\overline{R}_{ms} = 87,37$ nm.

Para o MHd-PPV são observados os mesmos aspectos que para o MH-PPV e o MD-PPV. Enquanto o valor de $\overline{R}_{ms}$ para o filme preparado com clorofórmio é muito próximo ao valor encontrado para os outros polímeros, a $\overline{R}_{ms}$ para o filme MHd-PPV/THF (87,37 nm) é bem maior que a dos anteriores.

Figura 4.11 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de benzeno.
 $\overline{R}_{ms} = 26,11$ nm.

Figura 4.12 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de tolueno.
 $\overline{R}_{ms} = 3,47$ nm.

Como já fora observado no caso do MD-PPV, os filmes de MHd-PPV preparados a partir de solventes aromáticos apresentam valores de $\overline{R}_{ms}$ intermediários aos valores encontrados para os filmes de MHd-PPV/clorofórmio e MHd-PPV/THF.

Figura 4.13 – Imagem de AFM de um filme de MHd-PPV, preparado a partir da solução de xilenos. $\overline{R}_{ms} = 6,40$ nm.

Para facilitar a visualização das diferenças, na tabela 4.1 estão listados os valores da rugosidade média obtidos para os filmes dos três polímeros em diferentes solventes.

Tabela 4.1 – Valores de $\overline{R}_{ms}$ obtidos por AFM, modo *tapping*, para os diversos filmes preparados.

Solventes	$\overline{R}_{ms}$ (nm)		
	MH-PPV	MD-PPV	MHd-PPV
CHCl ₃	2,69	1,48	1,71
THF	24,22	54,52	87,37
Benzeno	-	10,48	26,11
Tolueno	-	6,72	3,47
Xilenos	-	5,66	6,40

Na tabela 4.1 vemos que os filmes preparados com clorofórmio são os que apresentam menor rugosidade. Comparando-se os filmes preparados com um mesmo polímero, aqueles em que o THF é o solvente são os mais rugosos dentro da série e, dentre esses a rugosidade aumenta do MH-PPV para o MHd-PPV, ou seja, conforme cresce o tamanho da cadeia lateral. Soluções preparadas com solventes aromáticos

geraram filmes com rugosidade maior que a observada para os filmes polímero/clorofórmio, e menores que a dos filmes polímero/THF.

Na tabela 4.2 estão listadas as espessuras médias encontradas para os diversos filmes, determinadas pelo modo contato.

Tabela 4.2 – Espessuras dos filmes determinadas pelo modo contato.

Solventes	Espessura (nm)		
	MH-PPV	MD-PPV	MHd-PPV
CHCl ₃	288	231	432
THF	497	404	831
Benzeno	-	303	1 430
Tolueno	-	253	603
Xilenos	-	213	371

O fato de serem obtidas diferentes espessuras pode ser devido às diferenças de viscosidade das soluções preparadas com diferentes solventes, podendo também estar relacionado à rugosidade da amostra. Comparando-se as tabelas 4.1 e 4.2, vemos que, dentro de uma série de filmes preparados com um mesmo polímero, os filmes preparados a partir de THF e benzeno são os mais rugosos e também os mais espessos.

A seguir serão apresentados os filmes obtidos por *spin-coating* de soluções a 0,5 mg/mL de MH-PPV e MD-PPV em clorofórmio e THF.

Figura 4.14 – Imagem de AFM de um filme de MH-PPV, preparado por *spin-coating* a partir da solução de CHCl_3 . $\bar{R}_{ms} = 2,16 \text{ nm}$.

Figura 4.15 – Imagem de AFM de um filme de MH-PPV, preparado por *spin-coating* a partir da solução de THF . $\bar{R}_{ms} = 7,32 \text{ nm}$.

Nas imagens acima vemos que novamente o filme preparado com THF apresenta aglomerados em sua superfície, resultando em uma maior rugosidade. Ao contrário do que ocorre quando os filmes são depositados por *casting*, esses parecem não recobrir uniformemente todo o substrato.

Figura 4.16 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado por *spin-coating* a partir da solução de CHCl_3 . $\overline{R}_{ms} = 2,91 \text{ nm}$.

Figura 4.17 – Imagem de AFM de um filme de MD-PPV, preparado por *spin-coating* a partir da solução de THF. $\overline{R}_{ms} = 11,32 \text{ nm}$.

Para os filmes de MD-PPV apresentados nas figuras 4.16 e 4.17 são feitas as mesmas observações que para os filmes de MH-PPV preparados sob as mesmas condições (figuras 4.14 e 4.15). Nota-se ainda que os filmes preparados com MD-PPV são mais rugosos que os anteriores, como pode ser conferido na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores de rugosidade média encontrada para os filmes preparados por *spin-coating*.

Solvente	$\overline{R}_{ms}$ (nm)	
	MH-PPV	MD-PPV
CHCl ₃	2,2	2,9
THF	7,3	11,3

Inicialmente, podemos afirmar que os filmes obtidos por *spin-coating* são bem mais finos que aqueles obtidos por *casting*, e aparentemente não recobrem toda o substrato. Resultados obtidos no Grupo de Polímeros ^[62] mostram que dispositivos, preparados pela deposição *spin-coating* de soluções desses polímeros, utilizando a mesma velocidade de rotação (2000 rpm) e maior concentração (1,2 mg/mL), apresentam curto-circuito, o que está de acordo com a idéia de que os filmes poliméricos não recobrem totalmente o substrato. O preparo de soluções poliméricas mais concentradas que 1,2 mg/mL poderia ser apontada como uma alternativa para a obtenção de filmes que recobram o substrato, mas tais soluções poderiam tornar-se muito viscosas, favorecendo a agregação do polímero e, conseqüentemente, comprometendo a qualidade dos filmes, além de representarem um gasto muito grande de material.

Para uso em dispositivos, os polímeros devem possuir capacidade de formar filmes pouco rugosos e com um mínimo de espessura, mas que sejam capazes de recobrir todo o substrato, sem “falhas”. Assim, conclui-se que os filmes preparados por *spin-coating* sob as condições descritas, não são apropriados para o uso em dispositivos.

Agora, comparando-se filmes do mesmo polímero preparados com diferentes solventes, vemos que os filmes obtidos a partir de soluções de THF são mais rugosos que aqueles em que o solvente é o clorofórmio, lembrando que as soluções foram

preparadas com a mesma concentração. O mesmo foi observado tanto para filmes preparados por *casting* quanto por *spin-coating*. Isso indica que a escolha do solvente influi fortemente sobre a morfologia do polímero. Filmes preparados a partir de soluções de THF e solventes aromáticos apresentam em sua superfície regiões aglomeradas com formas mais arredondadas que aquelas exibidas por filmes cujo solvente foi o clorofórmio.

E por último, comparando os valores de rugosidade, podemos concluir que os filmes preparados por *casting* a partir da solução de clorofórmio são os mais uniformes.

4.2. FOTOLUMINESCÊNCIA

Como os polímeros preparados serão utilizados na construção de dispositivos emissores de luz, a determinação dos comprimentos de onda de emissão bem como o formato dos espectros de emissão é importante para as futuras aplicações. Assim, a influência da cadeia lateral nos espectros de emissão dos filmes dos polímeros sintetizados neste trabalho e também a influência dos solventes utilizados na fabricação destes filmes sobre os espectros de emissão foram exploradas.

Os espectros de emissão (fotoluminescência) dos filmes poliméricos foram registrados em um Fluorímetro Perkin-Elmer modelo LS50-B, pertencente ao Grupo de Espectroscopia do IFSC/USP, a partir de filmes depositados sobre vidro pela técnica *casting*, em condição ambiente. Para obtenção dos filmes foram preparadas soluções a 0,5 mg/mL dos diferentes polímeros em vários solventes (MH-PPV: clorofórmio e THF; MD-PPV e MHd-PPV: clorofórmio, THF, benzeno, tolueno e

xileno). Os espectros de absorção e emissão são apresentados nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20.

Figura 4.18 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de MH-PPV preparados à partir de soluções do polímero em clorofórmio e THF.

Figura 4.19 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de MD-PPV preparados à partir de soluções do polímero em clorofórmio, THF, benzeno, tolueno e xileno.

Os filmes de MH-PPV apresentaram máximo de absorção em 510 nm quando o clorofórmio foi utilizado como solvente, e em 520 nm para o filme obtido a partir da solução de THF. Esse deslocamento da absorção do filme de THF para maior

comprimento de onda, que também é observado para os filmes de MD-PPV e MHd-PPV, como veremos a seguir, deve-se provavelmente às diferenças nas conformações adotadas pelas cadeias poliméricas nos dois solventes.

Figura 4.20 – Espectros de absorção e emissão dos filmes de MHd-PPV preparados a partir de soluções do polímero em clorofórmio, THF, benzeno, tolueno e xileno.

Na tabela 4.4 estão listados os valores dos comprimentos de onda de máxima absorção e emissão, em nm, para os filmes poliméricos preparados a partir de diferentes solventes.

Tabela 4.4 – Comprimentos de onda em que são observados os máximos de absorção, $\lambda_{\text{max abs}}$, e emissão, $\lambda_{\text{max emis}}$, para os filmes de MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV preparados utilizando-se diferentes solventes.

Solvente	MH-PPV		MD-PPV		MHd-PPV	
	$\lambda_{\text{max abs}}$	$\lambda_{\text{max emis}}$	$\lambda_{\text{max abs}}$	$\lambda_{\text{max emis}}$	$\lambda_{\text{max abs}}$	$\lambda_{\text{max emis}}$
CHCl ₃	510	595	515	600	515	585
THF	520	595	520	600	520	590
Benzeno	-	-	500	595	510	585
Tolueno	-	-	500	590	510	585
Xileno	-	-	500	595	515	590

Nos espectros obtidos é observada a presença de mais de um pico de emissão, o que é comum em espectros de luminescência de polímeros. O segundo pico, geralmente de menor intensidade pode estar relacionado à desordem do material, sendo que quanto maior a altura relativa do segundo pico, menos ordenado seria o material ^[63]. Essa chamada “estrutura vibrônica” é muitas vezes explicada pelo fato de o espectro de emissão dos polímeros não ser fruto da emissão apenas dos segmentos conjugados das cadeias que contribuem para a absorção, mas também de conjuntos de segmentos que possuem menor energia ^[63]. O enovelamento dos polímeros induziria mais interações intra e intercadeias facilitando a transferência da energia de excitação entre os segmentos do polímero ^[54]. A conformação dos polímeros também afetaria a posição do máximo de emissão, já que os polímeros mais enovelados emitiriam em comprimentos de onda menores e os mais estendidos em comprimentos de onda maiores. Sabe-se que a conformação dos polímeros é fortemente influenciada pelo solvente e que a morfologia dos filmes poliméricos é reflexo das conformações dos polímeros na solução a partir da qual o filme foi preparado.

Os valores de $\lambda_{max\ abs}$ para os filmes de MHd-PPV preparados em solventes aromáticos (510-515 nm) são ligeiramente deslocados para o vermelho, em relação aos filmes de MD-PPV também preparados à partir de soluções de benzeno, tolueno e xileno, cujos valores de $\lambda_{max\ abs}$ estão em torno de 500 nm. Esse deslocamento não foi observado quando o THF e o clorofórmio são utilizados para preparar os filmes dos três diferentes polímeros. Para o caso do clorofórmio há um pequeno deslocamento de 5 nm, mas esse valor está dentro da variação do equipamento, não podendo ser considerado como significativo.

Quanto à emissão, parece não haver uma grande variação quanto à posição dos picos de máxima emissão no espectro. Para o MH-PPV, que é o polímero com menor cadeia lateral, o máximo de emissão é observado em 595 nm. Os filmes de MD-PPV, que possui a cadeia lateral com 12 carbonos, apresentam o máximo de emissão na faixa de 590-600 nm, dependendo do solvente utilizado. Já para o MHd-PPV, que possui a maior cadeia lateral (16 carbonos), o pico de máxima emissão fica entre 585-590 nm, não havendo grande variação em função do solvente utilizado para o preparo do filme.

Assim, a partir destas observações podemos afirmar que o aumento da cadeia lateral leva apenas a pequenas mudanças no máximo de emissão dos polímeros, já que uma variação de 10 carbonos na cadeia lateral levou a deslocamentos da ordem de 15 nm. Além disso, o solvente usado na preparação do filme também causa deslocamentos relativamente pequenos nos máximos de emissão e menores do que aqueles observados nos máximos de absorção, mas afeta o formato do espectro de emissão, principalmente a relação e intensidade entre os dois picos de emissão. Este efeito parece ser mais acentuado no MD-PPV do que nos outros dois, por razões ainda indeterminadas.

4.3. FOTODEGRADAÇÃO

Uma das limitações da aplicação dos polímeros eletroluminescentes em dispositivos optoeletrônicos advém da sua fotodegradação, que ocorre quando o material é exposto à combinação oxigênio/luz, acarretando a diminuição da eficiência da luminescência e do tempo de vida do dispositivo.

Um dos primeiros trabalhos que focam a degradação dos polímeros eletroluminescentes foi realizado por Papadimitrakopoulos *et al.* ^[64], em 1994. Os autores descreveram a origem térmica e fotoquímica de grupos carbonila no PPV, que levam à degradação do polímero. Foi constatado que grupos hidroxila remanescentes do processo de conversão, são oxidados a grupos carbonila quando o PPV é submetido a um tratamento térmico. A foto-oxidação dos filmes expostos à luz em atmosfera ambiente foi acompanhada através da obtenção de espectros de infravermelho, em que puderam ser observados, nitidamente, tanto o aumento da intensidade das bandas relativas à ligação C=O, quanto a diminuição das bandas C=C. Com base nesses dados, e através de comparação com um composto de referência, foi concluído que a oxidação fotoquímica leva a cisão da cadeia no grupo vinil e à formação de dois grupos terminais aldeído. Assim, há uma diminuição do comprimento de conjugação, que desloca o máximo de absorção para menores comprimentos de onda (maior energia), com o aumento dos grupos carbonila. Como consequência direta, o espectro de luminescência do polímero também é afetado, porque a carbonila age como um centro de supressão da luminescência.

Mais recentemente foi constatado que dispositivos de Al/PPV/ITO envelhecidos em ar atmosférico mas na ausência de luz, durante uma semana, têm sua eficiência de eletroluminescência aumentada em uma ordem de grandeza ^[65]. Esse resultado reforça a idéia de que a combinação oxigênio/luz é a grande responsável pela foto-oxidação dos polímeros.

A introdução de grupos laterais no anel benzênico do PPV é uma ferramenta valiosa para a obtenção de polímeros eletroluminescentes mais solúveis, e mais facilmente processáveis que o PPV, mas a presença desses grupos laterais pode comprometer a estabilidade dos polímeros derivados. Estudos realizados por

Cumpston e Jensen ^[66] em 1995, com derivados de PPV através de espectroscopias de infravermelho e fotoeletrônica de raios-X, revelaram que os grupos laterais podem participar do processo de degradação do polímero.

O mecanismo primário para a fotoxidação do poli[2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno], MEH-PPV, e o similar poli[2,5-bis(5,6-colestanoxi)-*p*-fenilenovinileno], BCHA-PPV, é a formação de um oxigênio singlete altamente reativo através da transferência de energia do estado excitado do polímero para o oxigênio. Enquanto Cumpston e Jensen ^[66] deduziram a existência do oxigênio singlete pela caracterização dos produtos de oxidação do MEH-PPV e do BCHA-PPV, Scurloc *et al.* ^[67], identificaram espectroscopicamente as espécies reativas em soluções de BCHA-PPV. O oxigênio singlete reage com o grupo vinil, através de uma reação de 1,2-cicloadição, resultando na formação da espécie dioxetano. Os dioxetanos geralmente se decompõem para formar dois aldeídos terminais, mas eles também podem produzir um intermediário biradical, que pode em seguida reagir com os grupos laterais do polímero para formar ésteres ou ácidos ^[66]. A formação dos grupos aldeído terminais também foi observada em estudos de fotodegradação do PPV, que não apresenta grupos laterais reativos ^[64]. O mecanismo proposto para a foto-oxidação dos derivados do PPV ^[66] é apresentado na figura 4.21. Uma vez que o intermediário biradical foi formado, ele pode abstrair hidrogênios das cadeias laterais alifáticas para iniciar a produção de hidroperóxidos, que então se decompõe gerando grupos éster e hidroxila. A quebra da cadeia foi evidenciada pela atenuação da vibração *wag* da ligação C-H, do grupo vinil.

Figura 4.21 – Mecanismo de oxidação para derivados alcoxi-substituídos do PPV ^[66].

Estudos realizados por Atreya *et al.* ^[68], em 1999, mostram que a degradação de filmes de MEH-PPV ocorre mais lentamente quando a amostra é preparada e exposta à luz em atmosfera inerte (argônio). Os autores também observaram que a utilização de um filtro que bloqueia a radiação UV atenua a foto-oxidação, e que a degradação do polímero é ainda mais lenta quando é usado um filtro que bloqueia a radiação com comprimentos de onda menores que 500 nm. Nesse mesmo trabalho, medidas de XPS, quando comparadas a modelos teóricos, evidenciaram que o mecanismo de fotodegradação ocorre mais fortemente na superfície dos polímeros.

Em um estudo recente, o processo de fotodegradação de filmes de MH-PPV foi verificado por elipsometria, observando-se a mudança no índice de refração do material, enquanto as ligações C=C são trocadas por C=O ^[69].

Na literatura são encontrados trabalhos relatando a fotodegradação de derivados de PPV como sendo uma reação que obedece à cinética de primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação de foto-oxidação é proporcional à concentração de cromóforos da cadeia polimérica ^[67, 70]. A cinética para a fotodegradação também poderia ser de pseudo-primeira ordem, em que as concentrações dos outros reagentes

(o O₂, por exemplo) são tão maiores que ficam quase constantes durante o processo, mas não há nada claramente estabelecido na literatura.

A encapsulação dos dispositivos tem sido apontada como condição para contornar a degradação dessa classe de polímeros^[65, 66]. Outros trabalhos ainda têm sugerido que o óxido de estanho e índio (ITO), que é o eletrodo transparente mais utilizado em dispositivos eletroluminescentes, pode agir como fonte de oxigênio, contribuindo com o processo de degradação do polímero^[71, 72]. Foi observado que a deposição de uma camada de polianilina (PANi) entre o ITO e o polímero luminescente, além de reduzir a foto-oxidação e aumentar o tempo de vida dos dispositivos, também aumenta sua eficiência luminosa. Com base nesses resultados, os autores sugerem que a PANi serve como uma barreira física para a difusão de oxigênio do ITO para o polímero^[71, 72].

Nesse trabalho, desejava-se verificar se para a série de polímeros preparada, em que o comprimento de uma das cadeias laterais é aumentado, a cinética de fotodegradação é a mesma que a observada para os outros derivados, e ainda se a cadeia lateral exerce alguma influência sobre a estabilidade dos polímeros. Para tal, foram preparados filmes de MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV em diferentes solventes, e em seguida, esses filmes foram submetidos à foto-oxidação.

Os vários filmes foram obtidos por deposição *casting* a partir de soluções a 0,1 mg/mL do polímero em diferentes solventes. Assim, preparou-se filmes de MD-PPV e MHd-PPV utilizando-se clorofórmio, THF, benzeno, tolueno e xilenos como solventes, e ainda filmes de MH-PPV a partir de soluções de clorofórmio e THF, totalizando 12 filmes. Após a evaporação do solvente, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico abaixo da T_g dos polímeros (2 h à 50 °C, sob vácuo) para que todo o solvente fosse eliminado. Durante todo o processo da preparação, tanto as

soluções quanto os filmes foram protegidos da luz. Ao final do processo foram obtidos filmes homogêneos, mas com diferentes espessuras devido às diferentes viscosidades e densidades das soluções, que não permitiram aplicar a mesma quantidade de material (em volume) em todos os filmes.

A variação da concentração de cromóforos em função da exposição à luz foi acompanhada pela espectroscopia na região do UV-Vis. Os espectros de absorção no UV-Vis antes da exposição à luz, são apresentados na figura 4.23, onde podemos observar que todos os filmes apresentaram máximo de absorção na faixa de 510 a 520 nm, com intensidades de absorção variáveis. Os pequenos picos em 600 nm e os “degraus” em 370 nm, presentes nos espectros de absorção, são respostas aleatórias devido a problemas intrínsecos ao equipamento na troca de filtros e lâmpadas, respectivamente, nesses comprimentos de onda.

Após serem obtidos os espectros iniciais (figura 4.23), os filmes foram submetidos à fotodegradação através da exposição à luz branca de uma lâmpada de 50 W, colocada a, aproximadamente, 30 cm dos filmes que se encontravam em contato com o ar atmosférico, como mostra a figura 4.22. Foram registrados espectros de UV-Vis após a iluminação por determinados períodos de tempo. Foi observado que com o aumento do tempo de iluminação, houve a deslocização do máximo de absorção para menores comprimentos de onda e a diminuição da intensidade de absorção, que indicam a diminuição da conjugação do polímero através da quebra da dupla ligação vinílica, como observado por FTIR ^[69].

Figura 4.22 – Iluminação dos filmes poliméricos submetidos à fotodegradação.

Figura 4.23 – Espectros de absorção no UV-Vis para os filmes de (a) MH-PPV, (b) MD-PPV e (c) MHd-PPV preparados utilizando diversos solventes, antes de serem expostos à luz.

A lei da velocidade de primeira ordem é descrita pela equação ^[73]:

$$-d[C]/dt = k[C]_0.$$

ou ainda na sua forma integrada:

$$\ln([C]/[C]_0) = -kt$$

onde $[C]$ é a concentração de cromóforos que varia em função do tempo, t , $[C]_0$ é concentração inicial e k é a constante da velocidade de primeira ordem.

Quando uma reação obedece à cinética de primeira ordem, em um gráfico de $\ln([C]/[C]_0)$ versus t é obtida uma reta de inclinação igual a k . O valor de $[C]$ é proporcional à intensidade de absorção, I , desses cromóforos na região do UV-Vis. Assim, para verificar se a fotodegradação obedece à cinética de primeira ordem, foram plotados gráficos de $\ln$ da intensidade de absorção, I , dividida pela intensidade de absorção inicial, I_0 , depois de determinados períodos de exposição à luz, normalizada a 510 nm, em função do tempo de exposição à luz. O valor de 510 nm foi escolhido devido ao fato de ser esse o comprimento de onda em que é observado o máximo de absorção para a maioria dos filmes preparados. As figuras 4.24, 4.25 e 4.26 são gráficos de $\ln(I/I_0)$ versus o tempo de exposição à luz, para os filmes de MH-PPV, MD-PPV e MHd-PPV, respectivamente.

Para vários filmes (MD-PPV e MHd-PPV em clorofórmio, THF e benzeno) pode ser traçada uma reta através dos pontos, indicando que a fotodegradação obedece a uma cinética de primeira ordem, como já fora observados para outros derivados do PPV [67, 70]. Já para os demais filmes (MH-PPV em clorofórmio e THF e MD-PPV e MHd-PPV em tolueno e xilenos), são necessárias pelo menos duas retas para ajustar os pontos experimentais, indicando que a fotodegradação ocorre em etapas com diferentes velocidades, também obedecendo à cinéticas de primeira ordem (processos biexponenciais).

Figura 4.24 – Gráficos de $\ln(I/I_0)$ para os filmes MH-PPV depois de determinados períodos de exposição à luz. As linhas tracejadas indicam a melhor reta que passa através dos pontos.

Figura 4.25 – Gráficos de $\ln(I/I_0)$ para os filmes MD-PPV depois de determinados períodos de exposição à luz. As linhas tracejadas indicam a melhor reta que passa através dos pontos.

Figura 4.26 – Gráficos de $\ln(I/I_0)$ para os filmes MHd-PPV depois de determinados períodos de exposição à luz. As linhas tracejadas indicam a melhor reta que passa através dos pontos.

Para todos os gráficos calculou-se a inclinação das retas traçadas, k , e esses valores serão chamados de taxa de fotodegradação, e apresentados na tabela 4.5. Uma maior taxa de fotodegradação de determinado polímero indica que a intensidade da absorção para esse filme em função do tempo de exposição à luz cai mais rapidamente que para os outros filmes preparados, ou seja, esse se degrada mais rapidamente que os demais.

Tabela 4.5 – Taxas de fotodegradação, em min^{-1} , obtidas da inclinação das retas traçadas nos gráficos das figuras 4.24, 4.25 e 4.26. Os valores entre parênteses indicam o intervalo de tempo para o qual foi determinada a taxa de fotodegradação.

Solventes	Polímeros		
	MH-PPV	MD-PPV	MHd-PPV
CHCl ₃	2.6×10^{-4} (0-1470min)	5.1×10^{-4}	8.8×10^{-4}
	3.5×10^{-4} (1470-2430min)		
THF	8.3×10^{-4} (0-435min)	4.5×10^{-4}	3.3×10^{-4}
	4.3×10^{-4} (435-810min)		
Benzeno	---	4.9×10^{-4}	7.9×10^{-4}
Tolueno	---	5.7×10^{-4} (0-870min)	2.9×10^{-3} (0-195min)
		2.2×10^{-4} (870-1590min)	8.4×10^{-4} (195-495min)
Xilenos	---	1.8×10^{-3} (0-180min)	7.9×10^{-4} (0-1710min)
		5.6×10^{-4} (180-230min)	3.5×10^{-4} (1710-2730min)

Na tabela 4.5 vemos que todas as taxas de fotodegradação estão dentro da mesma ordem de grandeza (10^{-4}), com exceção das primeiras etapas para os filmes de MD-PPV/xilenos e MHd-PPV/tolueno, que são um pouco maiores (10^{-3}). Em experimentos realizados anteriormente foi observado que os filmes preparados com THF demoravam mais para degradar, comparando-se filmes de MH-PPV e MD-PPV com espessuras similares (valores de I_0 próximos), preparados por *casting* a partir de soluções de clorofórmio e THF [55]. Aqui, esse mesmo comportamento é observado para os filmes de MD-PPV e MHd-PPV, que apresentam valores de I_0 próximos, mas o mesmo não foi encontrado para o MH-PPV, cujo filme preparado por clorofórmio é o que degrada mais lentamente. Esse resultado pode ser devido a uma maior espessura do filme preparado com clorofórmio, cujo valor de I_0 é o dobro do valor de I_0 para o filme preparado com THF, como pode ser verificado nos espectros da figura 4.22.

Para os filmes dos três diferentes polímeros preparados por THF, que apresentam valores de I_0 similares, vemos que a taxa de fotodegradação diminui enquanto aumenta-se o tamanho da cadeia lateral do polímero. Esse mesmo comportamento não é observado para os outros solventes. Para os filmes preparados com clorofórmio, tolueno e xileno, a espessura parece ser o único fator a influenciar a taxa de fotodegradação, pois quanto menor é a espessura dos diferentes filmes poliméricos, maior é a velocidade com que a fotodegradação ocorre. Uma tendência diferente é observada para os filmes de MD-PPV e MHd-PPV preparados com benzeno, pois para o filme mais espesso foi obtida uma maior taxa de fotodegradação.

A partir das observações feitas dos resultados de fotodegradação, podemos afirmar que o solvente a partir do qual o filme é preparado afeta a taxa de degradação

do filme, através da influência sobre a conformação das cadeias poliméricas e conseqüentemente da morfologia do filme. O mecanismo pelo qual a degradação dos polímeros ocorre no estado sólido ainda não está completamente esclarecido, mas uma das aproximações assume que a degradação ocorre inicialmente na superfície do filme exposta ao ar e depois “caminhe” para dentro do filme em direção ao substrato [69]. Assim, quanto maior a espessura, mais importantes seriam os processos de difusão para a promoção da reação de degradação, levando a diferentes taxas de degradação ao longo da espessura do filme. Aparentemente os polímeros com menor cadeia lateral geram filmes onde o controle da degradação por processos de difusão é mais significativo.

Capítulo 5 – Algumas Aplicações dos Polímeros Sintetizados

Dois dos polímeros sintetizados (MH-PPV e MD-PPV) já foram utilizados com sucesso na fabricação de dispositivos emissores de luz em um projeto temático (processo nº 99/05701-8) e em projetos de doutoramento (processos FAPESP nº 00/07675-3 e nº 97/06083-0) e o terceiro está em fase de testes.

A figura 5.1 é uma foto ilustrando a fotoluminescência de uma solução de MH-PPV (preparado durante esse trabalho de mestrado) em clorofórmio, emitindo na região do laranja avermelhada quando excitada com laser.

Figura 5.1 – Fotoluminescência de uma solução de MH-PPV em clorofórmio excitada com laser.

Na figura 5.2 é apresentado um dispositivo do tipo LED de um filme de MH-PPV, emitindo luz quando é aplicada uma tensão entre dois eletrodos.

Figura 5.2 – Foto ilustrando a eletroluminescência de um filme de MH-PPV em um LED.

A seguir serão citados os trabalhos envolvendo a síntese e a caracterização de propriedades dos polímeros sintetizados, que foram apresentados por nós em alguns eventos, e também os trabalhos realizados em conjunto com outros alunos do Grupo de Polímeros.

Participação em Eventos:

- Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, realizada de 4 a 9 de março de 2001 no Recife/PE, com apresentação do trabalho "*Solvent effects on the photodegradation of a PPV derivative*", publicado na Molecular Crystals and Liquid Crystals, v.347, p.475-480, 2002.
- XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado de 15 a 19 de maio de 2001, em São Lourenço/MG, com apresentação do trabalho "*Estudo da foto-oxidação do poli(p-fenileno-vinileno) e derivados*".
- IV Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais, com apresentação do trabalho "*Estudo da morfologia de filmes poliméricos eletroluminescentes por Microscopia de Força Atômica*", realizado nos dias 22 e 23 de novembro de 2001, em São Carlos/SP.

Trabalhos realizados em colaboração com outros alunos do Grupo:

- Apresentado no Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 4-9/03/2001, Recife/PE, e publicado na Molecular Crystal and Liquid Crystal: *Photoconduction effect on PPV and MH-PPV structures* – OLIVATI, C.A.; BIANCHI, R.F.; MARCONI, F.M.; BALOGH, D.T.; ONMORI, R.K.; FARIA, R.M.; v.374, p.451-456, 2002.

- Apresentados XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 7 a 11/05/2002, em Caxambu/MG: 1) *Estudo da morfologia de filmes poliméricos eletroluminescentes por AFM* - OLIVATI, C.A.; VEGA, M.L.; PEREIRA DA SILVA, M.A.; MARCONI, F.M., BALOGH, D.T.; FARIA, R.M.; 2) *Análise da influência dos solventes na morfologia dos filmes derivados do PPV por microscopia de força atômica* - VEGA, M.L.; MARCONI, F.M., BALOGH, D.T.; FARIA, R.M.

- Apresentado no Materials Research Society – Fall Meeting 2002 e publicado nos proceedings, vol.708: *Line shape analysis of photoluminescence spectra on solutions of MD-PPV* - SANTOS, L.F.; MARCONI, F.M.; BIANCHI, R.F.; MARLETTA, A.; NUNES, L.A.O., FARIA, R.M.; BALOGH, D.T.

- A ser apresentado no Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, que será realizado em Natal/RN, de 9 a 13 de novembro de 2002: *“Dependence of side chains on the refractive index of dialkoxypoly(p-phenylenevinylene) derivatives”* - BIANCHI, R.F.; MARCONI, F.M.; BALOGH, D.T.; CREMONA, M.; FARIA, R.M.

Capítulo 6 – Conclusões

Foi possível preparar três polímeros, solúveis em solventes orgânicos, com diferentes cadeias laterais sendo que essas influenciam principalmente características como temperatura de transição vítrea e morfologia dos filmes poliméricos, e, em consequência desta última, influenciam o formato dos espectros de emissão e o processo de degradação.

A seguir são enumeradas as conclusões tiradas de pontos específicos do trabalho apresentado:

1. A preparação dos éteres, embora apresentando baixos rendimentos em alguns casos, não apresentou maiores dificuldades para ser realizada.
2. A otimização das sínteses dos monômeros em termos de rendimento e pureza dos produtos finais ainda precisa ser melhor explorada, pois variáveis como número de adições de reagentes e tempo de refluxo mostraram-se extremamente importantes e devem ser ajustadas a cada composto a ser preparado.
3. A presença de impurezas no monômero (essencialmente o éter reagente residual) pode ser rápida e claramente identificada através dos espectros de FTIR pela presença da banda de 825 cm^{-1} .

4. Para detectar níveis menores de éter residual as técnicas de RMN de próton e carbono são essenciais, sendo a presença do pico a 6,8 ppm a indicação clara da presença de impurezas residuais.

5. Não foi detectada nos monômeros a presença de impurezas monoclorometiladas, que poderiam funcionar como terminadores de cadeia alterando o processo de polimerização.

6. Foi possível sintetizar três derivados alcoxilados do poli(*p*-fenilenovinileno), PPV solúveis, com diferentes números de carbonos na cadeia lateral: poli(2-metoxi-5-hexiloxi-*p*-fenilenovinileno), MH-PPV com seis carbonos na cadeia lateral; poli(2-metoxi-5-dodeciloxi-*p*-fenilenovinileno), MD-PPV com doze carbonos na cadeia lateral e o poli(2-metoxi-5-hexadeciloxi-*p*-fenilenovinileno), MHd-PPV com dezesseis carbonos na cadeia lateral.

7. As reações de polimerização mostraram ser reprodutíveis em relação ao rendimento e às propriedades dos polímeros finais como, formato da distribuição de massa molar, temperatura de início de decomposição e temperatura de transição vítrea. As massas moleculares médias ponderais se mantiveram na mesma ordem de grandeza (entre 2 e 4×10^5 g/mol) em todos os polímeros sintetizados.

8. Os três polímeros apresentaram diferenças de solubilidade, mais acentuadamente entre o MH-PPV e os outros dois polímeros, sendo o primeiro apenas solúvel em clorofórmio e THF enquanto os outros foram solúveis também em solventes aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos).

9. O aumento do número de carbonos na cadeia lateral do polímero diminuiu a temperatura de transição vítrea do polímero e no caso do MHd-PPV a fusão das cadeias laterais também pode ser detectada.

10. Todos os polímeros apresentaram uma boa capacidade de formação de filmes a partir de soluções, obtendo-se filmes por “casting” com boa flexibilidade (não quebradiços).

11. Os filmes produzidos por *spin-coating*, com as concentrações das soluções utilizadas não recobriram totalmente o substrato, não sendo então adequados para a produção de dispositivos.

12. O solvente utilizado na preparação dos filmes exerce forte influência sobre a morfologia do filme, caracterizada pelas diferentes imagens e rugosidades determinadas por AFM, afetando também o formato do espectro de emissão destes filmes.

13. As diferentes morfologias dos polímeros são um reflexo das diferentes conformações adotadas pelas cadeias poliméricas, dependendo do solvente utilizado e afetam o formato do espectro de emissão dos polímeros.

14. Os comprimentos de onda de emissão dos polímeros não foram afetados significativamente pelo aumento do número de carbono na cadeia lateral.

15. O aumento do número de carbonos na cadeia lateral do polímero também não levou a diferenças significativas nos comprimentos de onda de máxima absorção dos polímeros.

16. O processo de fotodegradação dos filmes também mostrou uma forte influência do solvente usado na preparação do filme. Para um mesmo polímero, processos monoexponenciais ou biexponenciais puderam ser observados em função do solvente utilizado.

17. Comparando-se a fotodegradação dos polímeros em um mesmo solvente, a taxa de degradação permanece na mesma ordem de grandeza. Portanto, o tamanho da cadeia lateral não tem uma influência forte sobre as taxas de degradação.

18. O tamanho da cadeia lateral influencia a morfologia do filme e pode afetar a cinética de degradação. O MH-PPV nos dois solventes utilizados apresentou uma degradação que segue uma cinética de primeira ordem, mas biexponencial. Já os outros dois polímeros nos mesmos solventes apresentaram um comportamento monoexponencial, também seguindo uma cinética de primeira ordem.

ANEXOS

Anexo A

Espectro de ^1H RMN do monômero do MH-PPV (produto da reação 1)

Anexo BEspectro de ^{13}C RMN do monômero do MH-PPV (produto da reação 1)

Anexo C

Espectro de ^1H RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 1)

Anexo D

Espectro de ^1H RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 2)

Anexo EEspectro de ^1H RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 3)

Anexo F

Espectro de ^1H RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 4)

Anexo G

Espectro de ^{13}C RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 4)

Anexo H

Espectro de ^1H RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 5)

Anexo I

Espectro de ^{13}C RMN do monômero do MD-PPV (produto da reação 5)

Anexo J
Espectro de ^1H RMN do éter aromático do MHd-PPV
(produto da reação 3)

Anexo K
Espectro de ^{13}C RMN do éter aromático do MHd-PPV
(produto da reação 3)

Anexo LEspectro de ^1H RMN do monômero do MHd-PPV (produto da reação 1)

Anexo MEspectro de ^1H RMN do monômero do MHd-PPV (produto da reação 2)

Anexo N

Espectro de ^{13}C RMN do monômero do MHd-PPV (produto da reação 2)

Anexo O

Espectro de ^1H RMN do monômero do MHd-PPV (produto da reação 3)

Anexo P

Espectro de ^{13}C RMN do monômero do MHd-PPV (produto da reação 3)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BURROUGHERS, J.H.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R.; MARKS, R.N.; MACKAY, K.; FRIEND, R.H.; BURNS, P.L.; HOLMES, A.B. – Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**. v.347, p.539-541, 1990.
- [2] KRASOVITSKII, B.M; BOLOTIN, B.M. - **Organic luminescent materials**. Weiheim, VCH, 1988.
- [3] SCHULMAN, S.G. – **Molecular luminescence spectroscopy – methods and applications: part 1**. New York, John Wiley & Sons, 1985.
- [4] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. – Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**. v.16, n.6, p.560- 569, 1.993.
- [5] POPE, M.; SWENBERG, C.E. - **Electronic process in organic crystals and polymers**. 2.ed. Clarenfon, Oxford Press, 1999.
- [6] TALAIE, A. L.; HUH, Y.K.; KIM, G.; JEONG, K.M.; CHOO, H.Y.; LEE, D.J.; JANG, J.Y. - Macromolecular architecture of new polymers via construction of new side groups within PPV chemical structure to enhance its properties for flat-panel displays. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 85, p.177-181, 2001.
- [7] WAN, W.C.; ANTONIADIS, H.; CHOONG, V.E.; RAZAFITRIMO, H.; GAO, Y.; FELD, W.A.; HSIEH, B.R. - Halogen precursor route to poly[(2,3-diphenyl-p-phenylene)vinylene] (DP-PPV): Synthesis, photoluminescence, electroluminescence, and photoconductivity. **Macromolecules** v.30 p.6567-6574, 1997.
- [8] HAN, C.C.; ELSNBAUMER, R.L. – Conveniently processible forms of electrically conductive poly(dibutoxyphenylene vinylene) – **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.189, p.183-192, 1990.
- [9] SHIM, A.U.; SHIM, H.K.; HWANG, D.H.; LEE, J.I.; LEE, K.S. - Synthesis, electrical and optical-properties of asymmetrically monoalkoxy-substituted PPV derivatives. **Synthetic Metals**, v.55, p.908-913, 1993.
- [10] STARING, E.G.J. *et al* - Photoluminescence and electroluminescence efficiency in soluble poly(dialkyl-p-phenylenevinylene). **Advanced Materials**, v.6, p.934-937, 1994.
- [11] THORNCSENYI, E.; KRAXNER, P. - Synthesis of soluble, all-trans poly(2,5-diheptyl-p-phenylene-vinylene) via metathesis polycondensation. **Macromolecular Rapid Communications**, v.16, p.147-153, 1995.
- [12] ANDERSSON, M.R.; YU, G.; HEEGER, A.J. – Photoluminescence and electroluminescence of films from soluble PPV-polymers. **Synthetic Metals**, v.85, p.1275-1276, 1997.
- [13] HONG, H. *et al* – Blue luminescence induced by confinement in self-assembled films. **Supramolecular science**, v.4, p.67-73, 1997.
- [14] ZHANG, C. *et al* – Blue electroluminescent diodes utilizing blends of poly(p-phenylenevinylene) in poly(9-vinylcabazole). **Synthetic Metals**, v.62, p.35-34, 1994.
- [15] LEE, J.H.; YU, H.S.; KIM, W.; GAL, Y.S.; PARK, J.H.; JIN, S.H. – Synthesis and characterization of a new green-emitting poly(phenylenevinylene)s

- derivative containing alkylsilylphenyl pendant. **Journal of Polymer Science Part A – Polymer Chemistry**, v.38, p.4185-4193, 2000.
- [16] BRIEN, D.; BLEYER, A.; LIDZEY, D.G.; BRADLEY, D.D.C.; TSUTSUI, T. – Efficient multilayer electroluminescence devices with poly(*m*-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenevinylene) as a emissive layer. **Journal of Applied Physics**, v.82, p.2662-2670, 1997.
- [17] (a) BURN, P.L. et al – Chemical tuning of the electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning. **Nature**, v.356, p.47-49, 1992. (b) BURN, P.L. et al – Chemical tuning of the electronic properties of poly(*p*-phenylenevinylene)-based copolymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, p.10117-10124, 1993.
- [18] ZHANG, C.; HOGGER, S.; PAKBAZ, K.; WUDL, F.; HEEGER, A.J. – Yellow electroluminescent diodes utilizing poly(2,5-bis(cholestanoxo)-1,4-phenylene vinylene). **Journal of Electronic Materials**, v.22, p.413-417, 1993.
- [19] CHUNG, S.J.; JIN, J.I.; KIM, K.K. – Novel PPV derivatives emitting light over a broad wavelength range. **Advanced Materials**, v.9, p.551-555, 1997.
- [20] DOI, S.; KUWABARA, M.; NOGUCHI, T.; OHNISHI, T. – Organic electroluminescent devices having poly(dialkoxy-*p*-phenylenevinylene)s as a light emitting material. **Synthetic Metals**, v.55-57, p.4174-4179, 1993.
- [21] BRANDON, K.L.; BENTLEY, P.G.; BRADLEY, D.D.C.; DUNMUR, D.A. – Electroluminescent properties of a family of dialkoxy PPV derivatives. **Synthetic Metals**, v.91, p.305-306, 1997.
- [22] PINTO, M.R.; HU, B.; KARASZ, F.E.; AKCELROD, L. – Emitting polymers containing cyano groups. Synthesis and photophysical properties of a fully conjugated polymer obtained by Wittig reaction. **Polymer**, v.41, p. 8095-8102, 2000.
- [23] HAMAGUSHI, M.; YOSHINO, K. – Liquid crystalline behavior and optical properties of poly(2,5-dinonyloxy-*p*-phenylenevinylene). **Japanese Journal of Applied Physics**, v.33, p.1478-1481, 1994.
- [24] BAO, Z.; CHEN, Y.; CAI, R.; YU, L. – Conjugated liquid crystalline polymers – soluble and fusible poly(phenylenevinylene) by the Heck coupling reaction. **Macromolecules**, v.26, p.5281-5286, 1993.
- [25] NEEF, C.J.; FERRARIS, J.P. – MEH-PPV: Improved synthetic procedure and molecular weight control. **Macromolecules**, v.33, p. 2311-2314, 2000.
- [26] JOHANSSON, D.M. *et al* – Synthesis and characterization of highly soluble phenyl-substituted poly(*p*-phenylenevinylene). **Macromolecules**, v.33, p. 2525-2529, 2000.
- [27] PAN, J.; CHEN, Z.; XIAO, Y.; HUANG, W. – Synthesis and characterization of fully soluble polyphenylenevinylene. **Chinese Journal of Polymer Science**, v.18, n.6, p.541-549, 2000.
- [28] HSIEH, B.R.; YU, Y.; VANLAOKEN, S.C.; LEE, H. – General methodology toward soluble poly(*p*-phenylenevinylene) derivatives. **Macromolecules**, v.30, p.8094-8095, 1997.
- [29] WULD, F.; SDARNOV, G. – **Conducting polymer formed of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene]**. United States Patent Office 5.189.136, 02/1993.
- [30] OLAH, G. A.; TOLGYESI, W. S. – **Friedel-Crafts chemistry**. New York, Wiley, 1973.

- [31] PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. R. – **Purification of laboratories chemicals**. 2. ed. Oxford, Pergamon, 1980.
- [32] SILVERSTEIN, R. M.; BAASLER, G. C.; MORRIL, T.C. – **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1994.
- [33] WANG, G.; HUANG, J.; LI, M.; CHEN, X.; LIU, S. – Synthesis of poly(2,5-din-butoxy-p-phenylene vinylene) and its applications in light-emitting diodes. **Polymer Engineering and Science**, v.40, p.1606-1610, 2000.
- [34] DELMOTTE, A.; BIESEMANS, M.; RAHIER, H.; GIELEN, M.; MEIJER, E. W. – Formation of poly(2,5-dibutoxy-1,4-phenylenevinylene) at room temperature in CHCl₃ catalyzed by CHCl₃ photoproducts. **Synthetic Metals**, v.53, p.324-334, 1993.
- [35] CAMPBELL, D., WHITE, J. R. - **Polymer characterization – physical techniques**. London, Chapman & Hall, 1989.
- [36] CAMPBELL, I. M. – **Introduction to synthetic polymers**. 2.ed. New York, Oxford University Press, 2000.
- [37] YAU, W.W.; KIRKLAND, J.J.; BLY, D.D. – **Modern size-exclusion liquid chromatography**. Dekaware, John Wiley & Sons, 1979.
- [38] CHEN, Z.-K. *et al* – Fully soluble poly(*p*-phenylenevinylene)s via propagation control of the polymer chain conjugate lengths. **Thin Solid Films**, v.363, p.98-101, 2000.
- [39] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. – **Thermal analysis – fundamentals and applicattions to polymer science**. 2.ed. Chichester, John Wiley & Sons, 1999.
- [40] MARR, P.C.; CRAYSTON, J.A.; HALIM, M.; SAMUEL, D.W. – Synthesis and characterization of partially-conjugated 2,5-dialkoxi-*p*-phenylenevinylene light-emitting polymers. **Synthetic Metals**, v.102, p.1081-1082, 1999.
- [41] DELMOTTE, A.; BIESEMANS, M.; GIELEN, M.; GU, J.; VAN MELE, B. – Thermal properties and processability of dialkoxi-PPV precursors. **Polymer**, v.37, n.24, p.5395-5399, 1996.
- [42] MAIER, S.; DRURY, A.; DAVEY, A.P.; BYRNE, H.J.; BLA, W. – Bulky sidegroup polymers- synthesis and characterization. **Synthetic Metals**, v. 119, p.85-86, 2001.
- [43] SONG, S.Y.; JANG, M.S.; SHIM, H.K.; SONG, I.S; KIM, W.H. – New soluble light-emitting diode polymer containing oxadiazole unit. **Synthetic Metals**, v. 102, p.1116-1117, 1999.
- [44] Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. **ASTM Standard**, E 1131.
- [45] XIE, H.Q., GAO, G.H.; LIN, J.M.; GUO, J.S. – Synthesis and properties of three kinds of phenyleneviylene copolymers with dialkoxypheylene units. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p.937-946, 1998.
- [46] SLADE, P. - **Thermal Characterization Techniques**. New York, UMI Books On Demand, 1970.
- [47] edited by TURI, E. A. – **Thermal characterization of polymeric materials**. Orlando, Academic Press, 1981.
- [48] NGUYEN, T.-Q.; MARTINI, I.B.; LIU, J.; SCHWARTZ, B.J. – Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain

- morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV. **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p.237-255, 2000.
- [49] STEVENS, M.P. – **Polymer chemistry**. 2.ed. New York, Oxford University Press, 1990.
- [50] WENDLANDT, W. W. M. – **Thermal analysis**. 3.ed. New York, Wiley Interscience, 1986.
- [51] Standard test method for assignment of the glass transition by thermomechanical analysis. **ASTM Standard**, E 1545.
- [52] BAKER, K.F. – Measurement of glass transition temperature (T_g) of films by thermomechanical analysis (TMA). **Du Pont Instruments**.
- [53] NGUYEN, T.-Q.; DOAN, V.; SCHWARTZ, B. J. – Conjugated polymer aggregates in solution: control of interchain interactions. **Journal of Chemical Physics**, v.110, p.4068-4078, 1999.
- [54] HUSER, T.; YAN, M. – Solvent-related conformational changes and aggregation of conjugated polymers studied by single molecule fluorescence spectroscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.144, p.43-51, 2001.
- [55] MARCONI, F. M.; BIANCHI, R. F.; FARIA, R. M.; BALOGH, D. T. – Solvent effects on the photodegradation of a PPV derivative. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.347, p.475-480, 2002.
- [56] SHI, Y.; LIU, J.; YANG, Y. – Device performance and polymer morphology light emitting diodes: the control of thin film morphology and device quantum efficiency. **Journal of Applied Physics**, v.87, p.4254-4263, 2000.
- [57] HERRMAN, P. S. P. et al. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, out/dez, p.51-61, 1997.
- [58] SONG, W.; SEO, C.; KANG, G.; LEE, C. – Organic light-emitting devices based on vacuum-deposited poly(p-phenylene) thin film. **Synthetic Metals**, v. 114, p.355-359, 2000.
- [59] CHOI, J. et al – Degradation effect of polymer hole transport layer on organic electroluminescence device performance. **Thin solid films**, v.363, p.271-274, 2000.
- [60] SANTOS, L.F. et al – Electrical and optical properties of light emitting electrochemical cells using MEH-PPV/PEO: lithium-salt blends. **Synthetic Metals**, v.121, p.1697-1698, 2001.
- [61] MELO, S.V.; BIANCHI, R.F.; BALOGH, D.T.; OLIVEIRA JR, O.N.; FARIA, R.M. – Characterization of MHPPV films by atomic force and Brewster angle microscopy. Quinto Congresso Brasileiro de Polímeros, Poços de Caldas, 1999.
- [62] BIANCHI, R.F. – Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Exame geral de qualificação/IFSC, julho/2001 (Processo FAPESP 97/06083-0).
- [63] BRADLEY, D. D. C.; GRELL, M.; GRICE, A.; TAJBAKHS, A. R.; O'BRIEN, D. F.; BLEYER, A. – Polymer light emission: control of properties through chemical structure and morphology. **Optical Materials**, v.9, p.1-11, 1998.
- [64] PAPADIMITRAKOPOULOS, F. et al – Thermal and photochemical origin of carbonyl group defects in poly-(p-phenylenevinylene). **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.256, p.663-669, 1994.

- [65] MORGADO, J.; FRIEND, R.H.; CACIALLI, F. – Environmental aging of poly(*p*-phenylene vinylene) based light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v.114, p.189-196, 2000.
- [66] CUMPSTON, B.H. and JENSEN, K.F. – Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices. **Synthetic Metals**, v.73, p. 195-199, 1995.
- [67] SCURLOCK, R.D., WANG, B., OGILBY, P.R., SHEATS, J.R.; CLOUGH, R.L. – Singlet oxygen as a intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer. **Journal of the American Chemical Society**, v.117, p.10194-10202, 1995.
- [68] ATREYA, M. – Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-*p*(phenylene vinylene) [MEH-PPV]. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p.287-296, 1999.
- [69] BIANCHI, R.F.; BALOGH, D.T.; TINANI, M.; IRENE, E.A.; FARIA, R. M. – Characterization of MH-PPV using refractive index measurements. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v.347, p.457-462, 2002.
- [70] SARKAS, H.W.; KWAN, W.; FLOM, S. R.; MERRITT, C. D.; KAFAFI, Z. H. – Enhanced photooxidative stability of conjugated polymers via C₆₀ doping. **Journal of Physical Chemistry**, v.100, p.5169-5171, 1996.
- [71] KARG, S.; SCOTT, J.C.; SALEM, J.R.; ANGELOPOULOS, M. – Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes. **Synthetic Metals**, v. 80, p. 111-117, 1996.
- [72] SCOTT, J.C.; CARTER, S.A.; KARG, S.; ANGELOPOULOS, M. – Polymeric anodes for organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 85, p. 1197-2000, 1997.
- [73] AVERY, H. E. – **Cinética química básica y mecanismos de reacción**. Barcelona, Reverté, 1982.