



**ALEX LINARDI GOMES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS  
CONDUTORAS PARA APLICAÇÃO EM MEMBRANAS  
BIODEGRADÁVEIS E DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES**

**Campinas  
2012**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ALEX LINARDI GOMES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS  
CONDUTORAS PARA APLICAÇÃO EM MEMBRANAS  
BIODEGRADÁVEIS E DISPOSITIVOS  
ELETROLUMINESCENTES**

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A VERSÃO FINAL DA TESE  
DEFENDIDA PELO ALUNO ALEX LINARDI GOMES  
E ORIENTADO PELO PROF. DR. JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS**

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "João Sinézio de Carvalho Campos", is written over a horizontal line.

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)  
DEMBio / FEQ / UNICAMP – Campinas-S.P.

**Campinas  
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G585s Gomes. Alex Linardi, 1976-  
Síntese e caracterização de misturas poliméricas condutoras para aplicação em membranas biodegradáveis e dispositivos eletroluminescentes / Alex Linardi Gomes. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Politiofenos. 2. Polímeros condutores. 3. Fotoquímica - Síntese. 4. Compostos poliméricos. I. Campos, João Sinézio de Carvalho, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis and characterization of conducting polymeric blends for use in biodegradable membranes and electroluminescent devices

Palavras-chave em Inglês: Polythiophenes, Conducting polymers, Photochemical synthesis, Polymeric compounds

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: José Alexandre Diniz, Lúcia Helena Innocentini Mei, Gerson Antonio Santarine, Dante Luis Chinaglia

Data da defesa: 02-08-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Alex Linardi Gomes e aprovada em 02 de Agosto de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (Orientador)  
FEQ/UNICAMP/Campinas-SP



---

Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine (Titular)  
Depto. Física/IGCE/UNESP-Rio Claro-SP



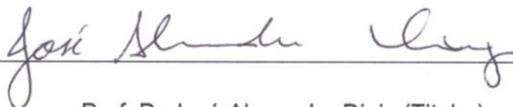
---

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia (Titular)  
Depto. Física/IGCE/UNESP-Rio Claro-SP



---

Profa. Dra. Lúcia H. Innocentine Mei (Titular)  
FEQ/UNICAMP/Campinas-SP



---

Prof. Dr. José Alexandre Diniz (Titular)  
FEECC/UNICAMP/Campinas-S.P.



Dedico este trabalho aos meus pais José e Sandra pelo incentivo e apoios aos estudos



## AGRADECIMENTOS

Aos professores do DTP pela minha formação e em especial ao professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela amizade, paciência e tranquilidade na orientação.

A Joshu Gringas da ARKEMA Inc pela doação dos péletes de PVDF (KYNAR 740).

Aos professores Dra. Elaine Armelin e Dr. Carlos Alemán pertencentes ao grupo de pesquisa IMEM (Inovação em Materiais e Engenharia Molecular) do Departamento de Engenharia Química da Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) pela orientação e pelo acolhimento durante meu doutorado sanduíche em Barcelona, Espanha. Aos amigos Manuel e Francisco, à técnica Lourdes Franco, aos professores Dr. Afonso Rodríguez-Galán, Dr. Jordi Puiggalí e Dr. David Zanuy e aos colegas do grupo Bruno, Georgina, David, Guillem, Francisco pelo companheirismo e pela ajuda nas atividades de pesquisa.

Aos professores Dr. Jose Alexandre Diniz, Dr. Newton Frateschi, Dr. Stanislav Moshkalev, à pesquisadora Dra. Maria Beny Pinto Zakia, ao Pós-Doutorando Alfredo Rodriguez Vaz e aos técnicos Mara Adriana Canesqui, José Godoy Filho, Regina Maria Aparecida, Eduardo Ademir Zambotti, José Eudóximo Cândido de Queiroz e Alexander Flacker pela utilização dos recursos, laboratórios e equipamentos do Centro de Componentes Semicondutores (CCS/NAMITEC/UNICAMP).

Ao José Antunes Santos Filho e ao Daniel Silva Lara ambos também do CCS pela confecção das máscaras físicas utilizadas neste trabalho e ao

laboratório Multiusuário LAMULT do Instituto de Física da UNICAMP pela utilização da fresadora EG350.

Ao pesquisador Ângelo Gobbi e à técnica Maria Helena Piazzeta do Laboratório de Microfabricação LMF do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM)-LNLS pela disponibilização dos equipamentos dos seus laboratórios.

Ao Pós-doutorando Rossano Lang do Grupo de Propriedades Ópticas da Matéria (GDO) do Instituto de Física da UNICAMP pela colaboração na caracterização óptico-elétrica dos dispositivos eletroluminescentes deste trabalho e ao e ao prof. Dr. Fernando Likawa pela utilização dos recursos do laboratório

Aos técnicos Adilson, Kelly, e Sabrina pelas análises no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da FEQ. À Maria Teresa da secretaria e ao Disney pelas análises de DSC e TGA ambos do DEMBio/FEQ. Às professoras Dra. Liliane Lona e Dra. Lúcia H. Innocentini Mei e ao técnico Fernando Frederico pelas análises em GPC. A professora Carmen Gilda Barroso Tavares Dias da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP pela utilização do equipamento do FTIR.

À Mara, à Cristiane, ao Rafael e à Flávia do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos. À Professora Dra. Lúcia H. Innocentini Mei, à Ivi, ao Celso e à Adriana do Laboratório de Biomateriais ambos da FEQ/UNICAMP pela utilização dos recursos em seus laboratórios e pela amizade e companheirismo.

Aos colegas de pós-graduação Hildo, Rosemeire, Reinaldo, Selma, Ricardo, João, Maria Cristina, Cristiane e Luciano da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo apoio neste trabalho.

A Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela oportunidade e realização deste projeto de pesquisa.

As agências de fomento CNPQ e CAPES pela bolsa concedida durante o período de Doutorado.



## RESUMO

Gomes, Alex Linardi. Síntese e caracterização de misturas poliméricas condutoras para aplicação em membranas biodegradáveis e dispositivos eletroluminescentes. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 179p. Tese de Doutorado.

As propriedades elétricas apresentadas por alguns polímeros condutores e suas misturas têm contribuído para o avanço tecnológico de diversas áreas como a da medicina e a da microeletrônica. As técnicas de síntese fotoquímica e de obtenção de membranas por deposição em centrífuga tipo spinner usando polímeros de sacrifício têm possibilitado a preparação de misturas poliméricas com boas propriedades condutoras. Este trabalho teve como objetivo preparar misturas poliméricas condutoras de Poli(3-tiofeno acetato de metila)/Poli(butileno succinato) PT3MA/PBS e compósitos de Poli(3-tiofeno acetato de metila)/Poli(fluoreto de vinilideno)/Silicato de zinco dopado com manganês  $Zn_2SiO_4:Mn$  “PT3MA/PVDF/ $Zn_2SiO_4:Mn$ ” para obtenção, respectivamente, de membranas ultrafinas biodegradáveis condutoras e filmes aplicáveis a dispositivos eletroluminescentes. Um estudo paralelo sobre as propriedades elétricas das misturas poliméricas obtidas por síntese fotoquímica constituídas por Politiofeno/Poli(fluoreto de Vinilideno) foi realizado para avaliar condutividade dos filmes. Os novos materiais foram caracterizados usando as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Ultravioleta Visível, Ressonância Magnética Nuclear, Perfilometria, Elipsometria, Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica Exploratória, Microscopia de Força Atômica, Difração de Raios-X, Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análises Termogravimétricas (TGA). Os resultados das medidas de condutividade elétrica das membranas ultrafinas biodegradáveis de PT3MA/PBS 80:20 mostram uma condutividade de  $\sim 10^{-4}$  a  $\sim 10^{-5}$  S/cm conforme a espessura, valores dentro da faixa de normalidade para politiofenos semicondutores. Os valores de condutividade elétrica apresentadas pelas membranas constituídas pela mistura polimérica Poliânion Poli(tiofeno ácido acético)/Poli(fluoreto de vinilideno) PT3AA-K/PVDF obtida por síntese fotoquímica, apontam

um aumento de condutividade de até  $10^{-4}$  na matriz PVDF. O comportamento óptico-elétrico dos dispositivos monocamadas constituídos por filmes do compósito PT3MA/PVDF/ZnSiO<sub>4</sub>:Mn foi avaliado por medidas de absorção e emissão em UV-visível e por Curvas Características Tensão x Corrente. As medidas de intensidade de energia luminosa comprovam a capacidade de luminescência do novo material e seu potencial para uso como camada ativa de dispositivos óptico-eletroluminescentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** PVDF, Polítiofenos, Polímeros Condutores, Síntese Fotoquímica e Misturas Poliméricas

## ABSTRACT

Gomes, Alex Linardi. Synthesis and characterization of conducting polymeric blends for use in biodegradable membranes and electroluminescent devices. Campinas-SP: Faculty of Chemical Engineering, Campinas State University, 2012. 179p. Doctoral Thesis.

The electrical properties of some conducting polymers and their blends have contributed to the technological advancement in various areas such as medicine and microelectronics. Recently, photochemical synthesis and spinner techniques have been using to prepare polymeric blends with good conducting properties. In this study we report the preparation of conducting polymer blends composed of poly (3-thiophene methyl acetate)/Poly (butylene succinate) PT3MA/PBS and composites of poly (3-thiophene methyl acetate)/Poly (vinylidene fluoride)/manganese doped with zinc silicate “PT3MA/PVDF/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn” for obtaining, respectively, conducting biodegradable nanomembranes and films applicable to electroluminescent devices. A parallel study on the electrical properties of polymeric blends obtained by photochemical synthesis composes of polythiophene / poly (vinylidene fluoride) was conducted to evaluate the conductivity of the films. The new materials were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Visible Ultraviolet, Nuclear Resonance Magnetic (<sup>1</sup>H NMR), Profilometry, Ellipsometry, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (MEE), Atomic Force Microscopy (AFM), X-Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The electrical conductivity measurements of the 80:20 PT3MA/PBS biodegradable nanomembranes show conductivity from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-5</sup> S/cm depending on the thickness, values within the range typical found for semiconducting polythiophenes. The conductivity values shown by the membranes composed of PT3AA-K/PVDF poly (thiophene acetic acid) polyanion/poly (vinylidene fluoride) blends obtained by photochemical synthesis, indicate an increase in conductivity of up to 10<sup>-4</sup> at PVDF matrix. The optical electric behavior

of the monolayer devices formed by PT3MA/PVDF/ZnSiO<sub>4</sub>:Mn composite films was monitored by absorption and emission measurements in UV-visible and by (I-V) Characteristic Curves. The luminous energy intensity measurements show the luminescence ability of the new material and its potential for use as active layer in electroluminescent optical devices.

**KEYWORDS:** Polythiophenes, Conducting Polymers, Photochemical Synthesis, Polymer Blends

## **Trabalhos Publicados em Revistas Científicas**

1. Oscar Bertran, Elaine Armelin, Francesc Estrany, Alex Linardi Gomes, Juan Torras e Carlos Alemán. Poly(2-thiophen-3-yl-malonic acid), a Polythiophene with Two Carboxylic Acids Per Repeating Unit. *Journal of Physical Chemistry. B*, v. **114**, p. 6281-6290, 2010.
2. Elaine Armelin, Alex Linardi Gomes, Maria M. Pérez-Madrigal, Jordi Puiggalí, Lourdes Franco, Luis J. Del Valle, Alfonso Rodríguez-Galán, João Sinézio de Carvalho Campos, Nuria Ferrer-Anglada e Carlos Alemán. Biodegradable Free-standing Nanomembranes of Conducting Polymer:polyester Blends as Bioactive Platforms for Tissue Engineering. *Journal of Materials Chemistry*, v. **22**, 585-594, 2011.
3. Alex linardi Gomes, Jordi Casanovas, Oscar Bertran, João Sinezio de Carvalho Campos, Elaine Armelin e Alemán Carlos. Electronic Properties of Poly(thiophene-3-methyl acetate). *Journal of Polymer Research*, v. **18**, p. 1509-1517, 2011.
4. Alex Linardi Gomes; Maria Beny Pinto Zakia, José Godoy Filho, Elaine Armelin, Carlos Alemán e João Sinézio de Carvalho Campos. Preparation and Characterization of Semiconducting Polymeric Blends. Photochemical Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Using Host Microporous Matrices of Poly(vinylidene fluoride), *Polym. Chem.*, v.**3**, p. 1334-1343, 2012.

## **Trabalhos Apresentados em Congressos**

1. Gomes, A. L.; Campos, J. Sinézio de C.; Armelin, E.; Alemán, C., *Blendas Biodegradáveis Condutoras: Preparação de membranas de PBS/PT3MA*, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat, Campos do Jordão, São Paulo, Novembro/2010.

2. Armelin E.; Gomes, Alex L.; Pérez-Madrigal, M. M.; Puiggalí, Jordi; Alemán, C., *Freestanding Nanomembranes of Conducting Polymer and Biodegradable polyester*, Second International on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Strasbourg, France, March/2011.
3. Gomes, Alex L.; Campos, J. Sinézio de C.; Armelin, E.; Alemán, C. ; Ricci Jr, R. A.; Zakia, M. B. P. ; Canesqui M. A.; Vaz A. R.; Filho J. G.; Diniz J. A., *Characterization of Conducting Polymer Nanocomposites with Poly(vinylidene fluoride) Used in Devices Electroluminescents*, EPF 2011, XII GEP Congress, Granada, Spain, June-July/2011.
4. Gomes, A. L.; Zakia, M. B. P; Filho J. G.; Armelin, E.; Alemán, C.; Campos, J. Sinézio de C., *Obtaining of Polythiophenes by Photochemical Synthesis for Application in Photovoltaic Cell*, IX Brazil/Japan International Workshop: Society, Energy and Environment, Unicamp Convention Center, Campinas, São Paulo, September/2011.
5. Gomes, A. L.; Campos, J. Sinézio de C.; Armelin, E.; Alemán C., *Preparação e Caracterização de blendas Semicondutoras. Síntese Fotoquímica de Poli(3-alquiltiofenos) Usando Matrizes Hospedeiras Microporosas de Poli(fluoreto de Vinilideno)*, 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, São Paulo, Outubro/2011.

# Sumário

## Capítulo 1

<b>1.1. Considerações iniciais</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Justificativas</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>1.4. Bibliografia</b>	<b>4</b>

## Capítulo 2

<b>1. Introdução</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Preparação de membranas ultrafinas condutoras e biodegradáveis</b>	<b>8</b>
<b>2. Material e Métodos</b>	<b>9</b>
<b>2.1. Reagentes e Solventes</b>	<b>9</b>
<b>2.2. Métodos e Equipamentos</b>	<b>10</b>
<b>2.3. Preparo de soluções poliméricas e membranas de PT3MA</b>	<b>12</b>
<b>2.4. Preparação de membranas de PBS, PT3MA e suas misturas poliméricas</b>	<b>12</b>
<b>2.5. Preparação das membranas ultrafinas por spinner</b>	<b>13</b>
<b>2.6. Cálculo da Banda de energia proibida</b>	<b>14</b>
<b>2.7. Cálculos Quânticos</b>	<b>15</b>
<b>2.8. Síntese do Poli(3-tiofeno-metil acetato)</b>	<b>16</b>
<b>2.9. Síntese do Poli(butileno succinato)</b>	<b>17</b>
<b>2.10. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)</b>	<b>18</b>

<b>3.</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>18</b>
3.1.	Caracterização Estrutural	18
3.1.1.	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier	18
3.1.2.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear RMN <sup>1</sup> H	21
3.1.3.	Solubilidade do PT3MA sintetizado por via química	22
3.1.4.	Espectroscopia de absorção em Ultravioleta Visível	23
3.1.4.1.	Efeito das soluções concentradas (0,03 mg/mL a 2,5 mg/mL)	25
3.1.4.2.	Efeitos dos solventes	26
3.1.4.3.	Efeito produzido pela adição de outros dopantes	28
3.1.4.4.	Membranas Ultrafinas de PT3MA	29
3.1.4.5.	Estudo da influência da conformação molecular nas propriedades eletrônicas do PT3MA	30
3.1.5.	Cromatografia por Permeação em gel (GPC)	33
3.1.6.	Microscopia Óptica	34
3.1.7.	Microscopia Eletrônica Exploratória	35
3.1.8.	Imagens digitais das membranas ultrafinas	36
3.1.9.	Microscopia de Força Atômica	37
3.2.	Análises Térmicas: Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análises termogravimétricas (TGA)	38
3.3.	Medidas de condutividade elétrica	43
3.4.	Ensaio de degradação enzimática	43
3.5.	Ensaio de adesão celular e proliferação	44
<b>4.</b>	<b>Conclusão</b>	<b>45</b>
<b>5.</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>46</b>

## Capítulo 3

<b>1.</b>	<b>Introdução</b>	<b>51</b>
1.1.	Síntese de Politiofenos	52
1.2.	Síntese fotoquímica de Politiofenos	52
1.3.	Misturas poliméricas condutoras	53
<b>2.</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>54</b>
2.1.	Reagentes e solventes	54
2.2.	Matrizes Poliméricas	55
2.3.	Sínteses	55
2.3.1.	Esterificação do monômero 3-tiofeno ácido acético	55
2.3.2.	Síntese fotoquímica dos politiofenos	55
2.4.	Dopagem	56
2.5.	Caracterização	57
<b>3.</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>59</b>
3.1.	Geral	59
3.2.	Caracterização Estrutural	62
3.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier	62
3.2.2.	Espectroscopia de espalhamento Raman	66
3.2.3.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear RMN <sup>1</sup> H	67
3.2.4.	Difração de raios-X	69
3.2.5.	Espectroscopia em UV- <i>vis</i>	70
3.2.6.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	71
3.3.	Caracterização morfológica	72
3.4.	Propriedades Térmicas	74

3.5. Propriedades elétricas	77
<b>4. Conclusão</b>	<b>78</b>
<b>5. Bibliografia</b>	<b>79</b>

## **Capítulo 4**

<b>1. Introdução</b>	<b>83</b>
<b>2. Materiais e Métodos</b>	<b>88</b>
2.1. Reagentes e solventes	88
2.2. Limpeza e remoção parcial do ITO	88
2.3. Preparação da camada ativa do dispositivo	90
2.3.1. Dispositivo Vidro/ITO/PVDF/Material inorgânico/PVDF	91
2.3.1.1. Preparo de soluções e montagem de dispositivos sem polímero condutor	91
2.3.2. Dispositivo Vidro/ITO/PVDF-PT3MA-Material inorgânico (1)	92
2.3.2.1. Preparo das soluções poliméricas diluídas de PVDF/PT3MA	92
2.3.2.2. Deposição do compósito sobre substrato de ITO. Obtenção de filmes finos	93
2.3.3. Dispositivo Vidro/ITO/PVDF-PT3MA-Material inorgânico (2)	94
2.3.3.1. Preparo das soluções poliméricas concentradas de PVDF/PT3MA	94
2.3.3.2. Deposição do compósito sobre o substrato de ITO. Obtenção de filmes espessos	94
2.3.4. Deposição do compósito sobre substrato de silício para provas de elipsometria	94
2.4. Deposição de alumínio por técnica de evaporação térmica	95
2.5. Técnicas de caracterização morfológica	96

2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura/ Feixe de Íons Focalizado (MEE/FIB)	96
2.5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)	98
2.5.3. Medidas de espessura usando técnica de Perfilometria	99
2.5.4. Elipsometria	100
2.6. Técnica de caracterização elétrica	101
2.6.1. Curvas características tensão versus corrente (IV)	101
2.7. Técnicas de caracterização óptica	102
2.7.1. Medidas de absorbância	102
2.7.2. Medidas de Fotoluminescência	102
<b>3. Resultados e Discussão</b>	<b>104</b>
3.1. Microscopia óptica	104
3.2. Determinações de espessura e rugosidade dos compósitos	105
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	106
3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)	108
3.5. Medidas de espessura por técnica de Elipsometria	112
3.6. Medidas de espessura por Radiação de íons focalizado FIB	113
3.7. Medidas de condutividade elétrica	114
3.8. Medidas de absorbância	116
3.9. Medidas de Fotoluminescência	118
3.9.1. Espectros de emissão de luz do dispositivo tricamada PVDF/Material inorgânico/PVDF	118
3.9.2. Espectros de emissão de luz do dispositivo monocamada constituído por filme fino de PVDF-PT3MA-Material inorgânico	123
3.9.3. Espectros de emissão de luz do dispositivo monocamada constituído por filme espesso de PVDF-PT3MA-Material inorgânico	127

3.10. Avaliação da luminescência dos dispositivos estudados	131
4. Conclusão	133
5. Bibliografia	135
Conclusões finais	139
Sugestões para trabalhos futuros	141

# Lista de Figuras

## Capítulo 2

Figura 1. Spin coater da marca Laurell (modelo WS-400BZ-6NPP/A1/AR1)	14
Figura 2. Espectro de FTIR-ATR do monômero, dos polímeros e da mistura polimérica	19
Figura 3. Unidade monomérica de PBS	21
Figura 4. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do PBS	22
Figura 5. Concentrações usadas para obter a curva de calibração para PT3MA em a) e b) UV- <i>vis</i> dos polímeros e suas misturas	24
Figura 6. Curva de calibração usada para desenvolver a equação da Lei de Beer para o PT3MA	25
Figura 7. Espectros de absorção em UV- <i>vis</i> para soluções diluídas e concentradas de PT3MA em clorofórmio	26
Figura 8. Espectro de UV- <i>vis</i> para soluções diluídas (0,01 mg/mL) de PT3MA em clorofórmio, clorobenzeno e ciclohexanona	27
Figura 9. UV- <i>vis</i> para soluções concentradas de PT3MA (5 mg/mL) em clorofórmio, clorobenzeno e ciclohexano	28
Figura 10. Espectro de absorção UV- <i>vis</i> do PT3MA dopado com PSSA ( $\lambda_{\text{max}}=254$ nm)	29
Figura 11. Espectro de UV- <i>vis</i> para membranas ultrafinas de PT3MA sobre substrato de ITO obtidos por spinner de soluções do polímero variando concentrações de 0,01 a 5,00 mg/mL. Os valores de $\lambda_{\text{max}}$ estão indicados na figura para cada concentração	29
Figura 12. Curva de calibração e calculo gráfico do coeficiente $dn/dc= 0,144$	34
Figura 13. a) fusão do PBS e formação de bolhas, b) formação das esferulitas de PBS	35
Figura 14. Micrografias por MEE da mistura polimérica PT3MA:PBS 50:50 (a), de PT3MA (b), e de PBS (c)	36
Figura 15. Membrana ultrafina obtida por dissolução do polímero de sacrifício	37
Figura 16. Imagens de AFM de PT3MA a) região quebradiça em destaque e b) baixa	37

porosidade. c) Imagem 2D para uma membrana ultrafina de PT3MA/PBS 50:50 preparada por spinner de 3000 rpm em 60s	
Figura 17. Imagens por MEE de a) uma membrana ultrafina PBS/PT3MA 50:50 e b) seção transversal da mistura polimérica mostrando as diferentes camadas de análise	<b>38</b>
Figura 18. Termogramas de aquecimento (20°C/min). Curvas obtidas por análise de DSC mostrando o comportamento dos picos de fusão para diferentes amostras PT3MA/PBS	<b>39</b>
Figura 19. Termogramas de resfriamento (10°C/min). Curvas obtidas por análise de DSC para diferentes amostras PT3MA/PBS mostrando os picos de cristalização endotérmico	<b>40</b>
Figura 20. Termogramas de aquecimento (20°C/min) mostrando: a-b) temperaturas de transição vítrea dos polímeros e suas misturas e c) $T_g$ , $T_m$ e $\Delta H_m(J/g^{-1})$ da mistura PT3MA/PBS 50:50	<b>41</b>
Figura 21. Termogramas de TGA de PBS e suas misturas poliméricas	<b>42</b>
Figura 22. Micrografias por MEE de uma membrana ultrafina PT3MA/PBS 50:50 após (a) uma semana e (b) quatro semanas após exposição sobre condições de degradação enzimática	<b>43</b>
Figura 23. Micrografias de MEE de células Hep-2 cultivadas durante sete dias sobre superfície de membranas ultrafinas de (a) PT3MA/PBS 50:50 e de (b) PT3MA	<b>44</b>

## Capítulo 3

Figura 1. EDS sobre a fase predominante de PT3AA-K	<b>61</b>
Figura 2. Produto reacional incorporado na matriz PVDF após síntese fotoquímica de PT3AA-K	<b>62</b>
Figura 3. Espectro de FTIR do monômero T3AA e do polímero PT3AA-K	<b>63</b>
Figura 4. FTIR do PT3MA sintetizado por via fotoquímica	<b>64</b>
Figura 5. Espectro de infravermelho de PVDF	<b>65</b>

Figura 6. Espectro de infravermelho da mistura PT3AA-K/PVDF	66
Figura 7. Espectro Raman de PT3MA	67
Figura 8. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do PT3AA-K	68
Figura 9. Difratoogramas de PT3MA dopado e não dopado, PVDF e misturas poliméricas	69
Figura 10. Espectros de UV- <i>vis</i> do monômero T3AA e do polímero PT3AA-K em DMF	70
Figura 11. Espectro de UV- <i>vis</i> do polímero PT3MA em solução de clorofórmio	71
Figura 12. Micrografias de MEE de PVDF puro: a) Superfície da membrana de PVDF (aumentos de 1000X) e b) Poros da matriz PVDF com diâmetros variando de 2 a 4 $\mu\text{m}$ (aumentos de 5000X)	72
Figura 13. Micrografias de MEE da mistura polimérica PT3AA-K/PVDF, a) membrana de PVDF (região escura) parcialmente coberta com produto de reação (região clara) (aumentos de 500X), b) “esferas” produto de reação (aumentos de 5000X) e c) politiofeno nos poros da matriz PVDF (aumentos de 5000X)	73
Figura 14. Termogramas de DSC de PVDF e das misturas poliméricas PT3AA-K/PVDF (12,5: 97,5) quando dopadas e não dopadas durante aquecimento	74
Figura 15. Termogramas de DSC de PVDF e das misturas poliméricas PT3AA-K/PVDF quando dopadas e não dopadas durante resfriamento	75
Figura 16. Termogramas de TGA para PVDF, PT3AA-K e das misturas poliméricas PT3AA-K/PVDF (12,5: 97,5) quando dopadas e não dopadas	76

## Capítulo 4

Figura 1. Representação espacial do PVDF	85
Figura 2. Diagrama de Jablonski	86
Figura 3. Diagrama de energia do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ sendo BV a banda de valência e BC a Banda de condução	86
Figura 4. a) ITO coberto parcialmente com esmalte, b) Béquer com suspensão em pó de Zn em HCl 1:1 e c) Ultrassom usado nas etapas de limpeza	89

Figura 5. a) ITO sobre vidro recoberto com fotorresiste, b) Polimerização do resiste pela exposição à luz UV “imprimindo” padrão de máscara adequado para proteger regiões durante o processo de remoção parcial do ITO	<b>90</b>
Figura 6. a) Fotoalinhadora CCS, b) ITO com a transferência de padrão de máscara usando o fotorresiste 1518	<b>90</b>
Figura 7. Dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF, a) substrato ITO sobre vidro, b) deposição PDMS, c) remoção parcial do PDMS, d) camadas do dispositivo (sanduíche azul, branco e azul) e e) remoção total do PDMS	<b>92</b>
Figura 8. Tubo de ensaio contendo mistura polimérica PVDF/PT3MA	<b>93</b>
Figura 9. Compósito sobre substrato a) sem spinner, b) com spinner 1000 rpm	<b>93</b>
Figura 10. Esquema da Evaporadora, a) 1- carcaça da câmara removível, 2- suporte para amostra e 3- cadinho para evaporação do alumínio e b) foto da câmara	<b>95</b>
Figura 11. Máscaras usadas durante metalização	<b>96</b>
Figura 12. As etapas de preparação do dispositivo consistem: 1) remoção parcial do ITO através de processo de corrosão com Zn em pó e HCl 1:1; 2) limpeza com solventes (acetona, água e álcool isopropílico usando ultrassom); 3) deposição do compósito por spinner or drop casting; 4) evaporação do solvente em estufa e secagem a vácuo; 5) deposição de alumínio usando evaporadora e máscaras	<b>96</b>
Figura 13. Exemplo de imagem obtida pelo sistema MEE/FIB após processo de usinagem	<b>97</b>
Figura 14. Esquema representativo de uma análise por AFM no modo semi-contato	<b>98</b>
Figura 15. Ilustração da ponteira de um perfilômetro cruzando transversalmente o degrau promovido pela ranhura da superfície da amostras com ponta do alfinete	<b>99</b>
Figura 16. Degrau delimitado pelos pontos referência “R” e “M” para medida de espessura de um filme obtido por drop casting e b) foto do perfilômetro	<b>100</b>
Figura 17. Representação do Elipsômetro	<b>101</b>
Figura 18. Sistema de Caracterização Semicondutor, a) Fonte de tensão e analisador (esquerda) e b) Mesa de micromanipulação	<b>102</b>

Figura 19. Medidas de Fotoluminescência, a) Criostato e b) Vista geral da instrumentação óptica	<b>103</b>
Figura 20. Microscopia óptica da superfície do substrato mostrando a interface ITO/vidro	<b>104</b>
Figura 21. Imagem de MEE da superfície do compósito, a) aumento 500 x e b) 5000 x	<b>106</b>
Figura 22. Imagem de MEE da superfície do compósito, a) porosidade do filme 3000 X e b) ilhas brilhantes e esferas no filme 6000 X	<b>107</b>
Figura 23. Imagem de MEE da superfície do compósito, a) Esferas e esferulitas de PVDF 10000 X e b) determinação do diâmetro da esfera 10000 X	<b>107</b>
Figura 24. EDS a) Radiação de feixe sobre a esfera e detecção de ferro e enxofre e b) radiação de feixe sobre ilha luminescente detectando os elementos que compõem o material inorgânico	<b>108</b>
Figura 25. Imagem de AFM do compósito sobre substrato de ITO obtido por drop casting	<b>109</b>
Figura 26. Histogramas dos filmes a) drop casting, b) spinner 1000 rpm e c) 2000 rpm	<b>110</b>
Figura 27. Imagem 2D de AFM da topografia do filmes, a) drop casting, b) spinner 1000 rpm e c) 2000 rpm	<b>111</b>
Figura 28. Imagem de AFM dos filmes obtidos por spinner em 1000 rpm	<b>112</b>
Figura 29. Imagens MEE/FIB, a) região protegida com platina, b) e c) cavidade produzida pelo processo de usinagem, d) medida da espessura do filme	<b>113</b>
Figura 30. Medida de condutividade, a) imagem dispositivo e b) esquema de conexão	<b>114</b>
Figura 31. Curva Característica (IV) do dispositivo com camada ativa de 14 $\mu\text{m}$	<b>115</b>
Figura 32. Curva característica para o mesmo fotodetector em intervalo de tensão entre 1 a 4 V	<b>115</b>
Figura 33. Espectros de absorção de Vidro/ITO, dos Compósitos (1) e (2) e de PVDF+Material inorgânico	<b>117</b>
Figura 34. Espectros de emissão para amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF excitada em 325 e 442 nm a 7 e 295 K usando densidade de potência de 250 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$	<b>119</b>

Figura 35. Espectros de emissão para amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência de 0,025 a 25 mW/mm <sup>2</sup>	<b>120</b>
Figura 36. Densidade de energia de excitação (mW/mm <sup>2</sup> ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) ( $\lambda_{ex}$ = 442 nm a 7 K) para amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF	<b>120</b>
Figura 37. Espectros de emissão da amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF mostrando a estabilidade do Material inorgânico	<b>121</b>
Figura 38. Espectros de emissão em 325 nm excitando amostras PVDF/Material inorgânico/PVDF com densidade de potências de 0,025, 0,25 e 4,5 mW/mm <sup>2</sup> e comparação das intensidades de fotoluminescência em 325 e 442 nm	<b>122</b>
Figura 39. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14µm) excitada em 325 e 442 nm a 7 e 295 K usando densidade de potência de 250 µW/mm <sup>2</sup>	<b>123</b>
Figura 40. Espectros de emissão para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14 µm) excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência de 0,025 a 25 mW/mm <sup>2</sup>	<b>124</b>
Figura 41. Densidade de energia de excitação (mW/mm <sup>2</sup> ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) ( $\lambda_{ex}$ = 442 nm a 7 K) para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14 µm)	<b>125</b>
Figura 42. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14 µm) mostrando a estabilidade do Material inorgânico	<b>125</b>
Figura 43. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285 µm) excitada em 325 a 7K variando usando densidade de potências de 0,025, 0,25 e 4,5 mW/mm <sup>2</sup>	<b>126</b>
Figura 44. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285 µm) excitada em 325 e 442 nm a 7 e 295 K usando densidade de potência de 250 µW/mm <sup>2</sup>	<b>126</b>
Figura 45. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285 µm) excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência de 0,025 a 25 mW/mm <sup>2</sup>	<b>128</b>
Figura 46. Densidade de energia de excitação (mW/mm <sup>2</sup> ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) ( $\lambda_{ex}$ = 442 nm a 7 K) para amostra PVDF-PT3MA-Material	<b>129</b>

inorgânico (285  $\mu\text{m}$ )

Figura 47. Densidade de energia de excitação ( $\text{mW}/\text{mm}^2$ ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico ( 285  $\mu\text{m}$ ) **130**

Figura 48. Espectros de emissão em 325 nm excitando amostras PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285  $\mu\text{m}$ ) com densidades de potência de 0,025, 0,25 e 4,5  $\text{mW}/\text{mm}^2$  e comparação das intensidades de fotoluminescência em 325 e 442 nm **130**

Figura 49. Imagens das medidas de luminescência a) e b) emissão de luz verde 524 nm **131**



## **Lista de Esquemas**

### **Capítulo 2**

Esquema 1. Passos usados para fabricação das membranas ultrafinas	<b>13</b>
Esquema 2. Rota sintética para a reação de obtenção do PT3MA	<b>17</b>
Esquema 3. Rota sintética para a reação de obtenção do PBS	<b>17</b>
Esquema 4. Arranjos de menor energia previstos para 4-T3MA	<b>31</b>

### **Capítulo 3**

Esquema 1. Procedimento usado para síntese do T3MA	<b>55</b>
Esquema 2. estrutura química do PT3AA-K	<b>59</b>
Esquema 3. Mecanismo de fotopolimerização para 3-tiofeno acetato de metila	<b>60</b>

### **Capítulo 4**

Esquema 1. Transferência de carga onde (a) é a fórmula molecular do politiofeno e (b) o complexo de carga	<b>84</b>
Esquema 2. Diagrama de blocos da instrumentação óptica usada para as medidas	<b>103</b>



# Lista de Tabelas

## Capítulo 2

Tabela 1. Absorções ( $\text{cm}^{-1}$ ) no infravermelho apresentadas por membranas obtidas por recristalização dos polímeros e das misturas	21
Tabela 2. Deslocamentos químicos (ppm) do PBS	22
Tabela 3. Solubilidade básica do PT3MA em diferentes solventes e temperaturas	23
Tabela 4. Valores de $\lambda_{\text{max}}$ , $\lambda_{\text{onset}}$ e $E_g$ para o PT3MA	32
Tabela 5. Propriedades térmicas dos polímeros e suas misturas poliméricas	39

## Capítulo 3

Tabela 1. Dados calorimétricos de PVDF e da mistura polimérica PT3AA-K/PVDF	76
Tabela 2. Medidas de Condutividade elétrica $\sigma$ para o PVDF puro e suas misturas	78

## Capítulo 4

Tabela 1. Espessura e rugosidade dos compósitos	105
Tabela 2. Exemplo de parâmetros usados para cálculo de espessura	112
Tabela 3. Parâmetros utilizados para normalizar as Intensidades de Fotoluminescência	133
Tabela 4. Potências de excitação selecionadas para estudo comparativo da luminescência dos dispositivos PVDF/Material inorgânico/PVDF (38,5 $\mu\text{m}$ ), PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14 $\mu\text{m}$ ) e PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285 $\mu\text{m}$ ) usando linhas de laser em 325 e 442 nm	133



## Nomenclaturas e Abreviações

BaO	Óxido de Bário
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio Deuterado
Cr	Cromo
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido Crômico
DBSA	Ácido dodecil benzeno sulfônico
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DMEM	Dulbecco's modified Eagle médium
DMFA	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d <sub>6</sub>	DMSO deuterado
DRX	Difratogramas de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EA	Eletroafinidade
E <sub>g</sub>	Banda proibida
eV	elétron-volt
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto férrico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transforma de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho por Transforma de Fourier/ Reflexão Total Atenuada
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
HCl	Ácido Clorídrico
He-Ne	Hélio-Neônio
HOMO	(Orbital Molecular Ocupado de maior energia)
InGaAs	Índio Gálio Arsênio
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
K	Kelvin
KBr	Brometo de Potássio

J/cm <sup>2</sup>	Joules por centímetro quadrado
LUMO	(Orbital molecular não ocupado de menor energia)
mBar	MiliBar
MEE	Microscopia Eletrônica de Exploratória
mg/mL	miligramas por mililitro
mL	mililitro
MO	Microscopia Óptica
molL <sup>-1</sup>	moles por litro
mW/mm <sup>2</sup>	miliwatts por milímetro quadrado
Mz	massa molar média
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
nA	nanoAmper
OLEDs	Diodos orgânicos emissores de luz
Pa	Pascal
PbS	Sulfeto de chumbo
PBS	Poli(butileno succinato)
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PDMS	Polidimetilsiloxano
PI	Potencial de Ionização
PHS	Poli(4-hidroestireno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PLEDs	Diodos emissores de luz poliméricos PLEDs
T3AA	Ácido 3-tiofeno acético
T3MA	3-tiofeno-metil acetato
PNMPy	Poli(N-metilpirrol)
ppm	Partes por milhão
PSSA	Poli(estireno sulfônico)
PT3AA	Poli(ácido-3-tiofeno acético)
PT3AA-K	Poliânion Poli(ácido-3-tiofeno acético)
PT3MA/PBS	Poli(3-tiofeno acetato de metila)/Poli(estireno succinato)

P3OT	Poli(3-octiltiofeno-2,5-diil)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoetileno)
PZT	Titanato Zirconato de Chumbo
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
S/cm	Siemens por centímetro
Spinner	Sistema de centrifugação
$T_c$	Temperatura de cristalização
TCPS	Poliestireno sob cultura de tecidos
TEOS	Tetraetilortossilicato
$T_d$	Temperatura de decomposição
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
Torr	Torricelli
$T_m$	Temperatura de fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
TMS	Tetrametilsilano
UV-vis	Ultravioleta Visível
V	Volts
W	Watts
Zn	Zinco
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn	Silicato de zinco dopado com manganês
$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão
$\lambda$	Comprimento de onda
$\lambda_{ex}$	Comprimento de onda de excitação
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda máximo
M $\Omega$	Megaohms
$\mu$ L	microlitro
$\mu$ m	Mícron

# Capítulo 1

## 1.1. Considerações iniciais

Atualmente, uma grande parte dos objetos presentes em nossa vida é constituída por polímeros. Peças de carro, utensílios de cozinha, embalagens para alimentos e produtos de limpeza são algumas das inúmeras aplicações dos materiais poliméricos. As boas propriedades mecânicas, a fácil processabilidade e o baixo custo têm sido as principais causas de seu extensivo uso. Entretanto os polímeros não tem se restringido a apenas aplicações básicas do cotidiano. Desde o início da década de 80, pesquisas envolvendo estudos das propriedades físico-químicas e elétricas destes têm contribuído para avanço tecnológico em diversas áreas como a da medicina e a da microeletrônica. Na área medicina, um grande crescimento do uso dos polímeros tem sido constatado. A confecção de suturas médicas,<sup>1</sup> de próteses biocompatíveis<sup>2</sup> e de cápsulas de liberação de drogas biodegradáveis feitas com polímeros<sup>3</sup> tem sido algumas das aplicações na área. Uma classe de polímeros muito especial denominada de polímeros condutores tem sido investigada devido às boas propriedades elétricas que possuem. Polianilinas, polipirróis e politiofenos são alguns dos polímeros estudados por apresentarem boa condutividade elétrica. A condutividade nestes polímeros podem variar de 200 a 7500 S/cm. A condução nestes polímeros ocorre por meio do transporte de cargas ao longo das cadeias poliméricas por rearranjo das ligações duplas e simples dos sistemas  $\pi$ -conjugados, quando sob efeito de um campo elétrico.<sup>4</sup> A confecção de dispositivos eletrônicos com polímeros e compostos orgânicos e inorgânicos tem aumentado nestes últimos anos entre os quais podemos destacar os diodos orgânicos emissores de luz OLEDs,<sup>5,6</sup> diodos emissores de luz poliméricos PLEDs,<sup>7</sup> dispositivos eletrônicos poliméricos eletroluminescentes<sup>8</sup> e os dispositivos fotovoltaicos.<sup>9,10</sup>

Em busca da melhor relação polímero/polímero para uma mistura polimérica e polímero/material inorgânico para um compósito, pesquisas sobre as propriedades destes novos materiais têm sido realizadas com o intuito de investigar suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas e ópticas.<sup>11,12</sup> Estes estudos envolvendo misturas de polímeros e inorgânicos têm como objetivo obter um ponto de equilíbrio nas propriedades do produto final

para que este esteja adequado para aplicação destinada. Por exemplo, um polímero pobre em condutividade elétrica, mas com boa propriedade mecânica poderá se tornar condutor se a ele for adicionado e misturado outro polímero com a propriedade condutora desejada. No entanto um estudo da melhor relação polimérica deve ser realizado e garantir ambas as propriedades desejadas.<sup>11,12</sup>

## 1.2. Justificativas

Pesquisas envolvendo sínteses poliméricas têm-se destacado a cada dia pelos inúmeros avanços na obtenção de novos materiais sintéticos.<sup>13</sup> Os polímeros estão entre as classes de compostos de origem orgânica mais estudados em mecanismos e tentativas sínteses. Diversas técnicas de polimerização de monômeros são conhecidas atualmente, dentre os quais se destacam a síntese química, a síntese eletroquímica e a síntese fotoquímica. A escolha do método depende do monômero de partida, pois nem todos sofrem polimerização por ambas as técnicas. O politiofeno é um polímero condutor que pode ser sintetizado pelas 3 técnicas.<sup>12,14</sup>

O polímero Poli(butileno succinato) PBS, mais conhecido pelo nome comercial Poliéster 4,4, pertencente a classe de poliésteres alifáticos é bastante conhecido como plástico biodegradável.<sup>15</sup> Neste sentido, a obtenção de uma mistura polimérica PBS/politiofeno abre perspectiva para confecção de um novo material com propriedades condutoras e biodegradável. Neste trabalho a técnica de obtenção de nanomembranas sobre substrato de ITO por spinner usando camada intermediária de um polímero solúvel em etanol (polímero de sacrifício) foi usada para obtenção de membranas ultrafinas da mistura polimérica Poli(3-tiofeno acetato de metila)/Poli(butileno succinato) PT3MA/PBS.

A preparação de membranas condutoras constituídas de politiofenos e polifluorados tem sido objeto de pesquisa de grupos de pesquisadores devido à combinação, respectivamente, das suas propriedades condutoras e mecânicas.<sup>16,17</sup> Estudos sobre misturas poliméricas dos polímeros obtidos por síntese template via reação eletroquímica do polímero condutor<sup>16</sup> ou por técnica de mistura reativa sobre condições de aquecimento e resfriamento têm sido reportados na literatura.<sup>17</sup> Neste sentido, a síntese fotoquímica de politiofenos em soluções aquosas contendo matrizes microporosas de Poli(fluoreto de vinilideno) surge como

uma opção para o aumento da condutividade nos polifluorados, tipicamente isolantes, e assim obter membranas condutoras desta natureza. Assim, neste trabalho, também foram realizados estudos sobre as condições de reação de monômeros tiofenos em solução aquosa na presença de luz e a síntese fotoquímica destes em matrizes poliméricas de PVDF e o comportamento elétrico de suas misturas (Politiofeno/PVDF) avaliado por medidas de condutividade elétrica.

A introdução de polímeros em dispositivos eletrônicos, como os dispositivos eletroluminescentes, tem contribuído para diminuir os gastos nos seus processos de fabricação. Estes dispositivos são formados por compósitos geralmente constituídos por um material inorgânico e uma mistura polimérica de um polímero matriz isolante com boas propriedades mecânicas e um polímero condutor.<sup>18</sup> Neste sentido, a fabricação de um dispositivo constituído pelo compósito Poli(fluoreto de vinilideno)/Poli(3-tiofeno acetato de metila)/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn pode ser viável economicamente e abre perspectiva para obtenção de um novo tipo de dispositivo eletroluminescente. Paralelamente ao estudo da condutividade elétrica das misturas Politiofeno/PVDF foi realizado também neste trabalho um estudo das propriedades óptico-elétricas de dispositivos contendo filmes monocamadas sobre substrato de ITO obtido pela adição de silicato de Zinco dopado com manganês em soluções constituídas por misturas poliméricas Politiofeno/PVDF.

### **1.3. Objetivos**

Os objetivos deste trabalho tiveram os seguintes aspectos inovadores:

1. Estudar pela primeira vez a preparação de membranas ultrafinas biodegradáveis e condutoras constituídas pela nova mistura polimérica Poli(3-tiofeno acetato de metila) PT3MA e Poli(butileno succinato) PBS para aplicação como plataformas bioativas com respostas semicondutoras para engenharia de tecidos.
2. Usar a síntese fotoquímica em solução aquosa pela primeira vez para polimerizar monômeros de tiofeno em matrizes tipicamente isolantes e de alta porosidade de Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF proporcionando-as ganho em condutividade.

3. Montar e preparar pela primeira vez um dispositivo monocamada eletroluminescente formado por ITO/Compósito/Al com camada ativa constituída morfologicamente por filmes do novo compósito Poli(fluoreto de vinilideno)/ Poli(3-tiofeno acetato de metila)/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn e investigar suas propriedades óptico-eletricas.

## 1.4. Bibliografia

1. G. Laroche, Y. Marois, R. Guidoin, M. W. King, L. Martin, T. How, R. Liepins, J. R. Surlles, N. Morosoff, V. T. Stannet, M. L. Timmons, J. J. Wortman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, **16**, 3039.
2. U. Klinge, B. Klosterhalfen, A. P. Ottinger, K. Junge, V. Schumpelick, *Biomaterials*, 2002, **23**, 3487-3943.
3. W. Amass, A. Amass, B. Tighe, *Polym. Int.*, 1998, **47**, 89.
4. M. G. Kanatzidis, *Conductive Polymers, New Chemical & Engineering*, 1990, **3**, 36-54.
5. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913.
6. S. Doi, C. Sekine, Y. Tsubata, M. Ueda, T. Noguchi, T. Ohnishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2003, **16**, 303.
7. Q. D. Ling , Q. J. Cai , E. T. Kang , K. G. Neoh , F. R. Zhuand Wei Huang, *J. Mater. Chem.*, 2004,**14**, 2741-2748
8. T. Minami, T. Miyata, S. Takata and I. Fukuda, *Japanese J. and Appli. Phys.* 1991, **30**, L117-L119.
9. C. J. Brabec, N. S. Sarifitci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11(1)**, 15-24.
10. A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1931-1932.
11. F. Du, J. E. Fisher, K. I Winey, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **41(24)**, 3333-3334, 2003.
12. A. L. Gomes, Maria B. P. Zakia, J. G. Filho, E. Armelin, C. Alemán e J. Sinézio de C. Campos, *Polym. Chem.*, 2012, **3**, 1334-1343.
13. S. A. Gómez, R. C. Plaza, A. V. Delgado , *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **240 (1)**, 40–43.

14. M. Zagórska, B. Krischge, *Polymer*, 1990, **31(7)**, 1379-1383.
15. Y. F. Shih, L. S. Chen, R. J. Jeng, *Polymer*, 2008, **49**, 4602–4611.
- 16 J. E. Benedetti, C. S. Canobre and C. P. Fonseca, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 4734.
- 17 S. Manna, A. Mandal, A. K. Nandi, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 2342–2352.
18. G. Gozzi, D. L. Chinaglia, T. F. Schmidt, L. Walmsley, C. J. L. Constatino, A. E. Job, L. F. Santos, e O. N. Oliveira Jr, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**, 3888-3894.



## Capítulo 2

# Síntese química e estudo das propriedades eletrônicas do polímero condutor Poli(3-tiofeno acetato de metila). Preparação de membranas ultrafinas condutoras com poliéster biodegradável.

### 1. Introdução

A física, a química e as engenharias são áreas da ciência aplicada que realizam pesquisas com objetivo de buscar novos materiais, especialmente os poliméricos, em substituição àqueles até então denominados convencionais, como por exemplo, os metais e cerâmicos. Estes últimos em geral possuem boas propriedades de resistência mecânica, no entanto na maioria dos casos possuem baixa resistência, difícil processamento e moldabilidade além de elevados custo de produção quando comparado aos polímeros.<sup>1</sup> Por outro lado, os materiais poliméricos possuem propriedades diferenciadas como leveza, transparência a luz, moldabilidade e alta resistência química que associados a grande diversidade e ao baixo custo de produção tornam-se bastantes atrativos industrialmente.<sup>2</sup> Devido as propriedades semicondutoras de alguns polímeros, estudos sobre a avaliação de suas propriedades elétricas<sup>3,4,5</sup> têm sido realizados. Hoje podem ser vistas aplicações destes em células fotovoltaicas,<sup>6</sup> em dispositivos eletroluminescentes<sup>5,6</sup> e em eletro, quimio e biosensores.<sup>9,10</sup> Estes estudos visam a substituição dos materiais condutores inorgânicos e metálicos tradicionais por polímeros eletroativos. Em transdutores piezelétricos, Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), seus copolímeros e materiais híbridos (compósitos e misturas poliméricas) têm substituído os tradicionais eletrodos de óxido de zinco e PZT.<sup>5</sup> Na construção de células fotovoltaicas, politiofenos e polianilinas têm sido usados, respectivamente, como polímeros eletroativos em substituição aos tradicionais eletrodos de sílica e germânio.<sup>5</sup> A Engenharia de tecidos, área que estuda a biocompatibilidade de materiais, tem estudado estruturas sintéticas poliméricas para atuarem como próteses e substituir estruturas biológicas como órgãos, tecidos e músculos do corpo humano. Baixas taxas de rejeição têm sido verificadas em estudos histológicos “*en vitro*” e “*en vivo*” com estes polímeros.<sup>11</sup> A conhecida alta biodegradabilidade de alguns

polímeros classificados como polímeros não permanentes permitem a aplicação de próteses “temporárias” com o propósito de posteriormente serem degradadas por elementos biológicos e eliminadas por rotas metabólicas do organismo.<sup>12</sup> A biodegradabilidade específica de alguns polímeros possibilita a aplicação destes no revestimento de medicamentos para liberação controlada de drogas em organismos.<sup>13</sup>

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis tem atraído bastante interesse em virtude dos sérios problemas ambientais, pois muitos são usados em estoques de alimentos.<sup>12</sup> Estudos sobre a biodegradabilidade enzimática destes polímeros vêm sendo realizados atualmente.<sup>14,15,16</sup> O polímero biodegradável Poli(butileno succinato) PBS está entre os principais polímeros estudados.<sup>15,16</sup> Estudos morfológicos e de condutividade elétrica de alguns nanocompósitos do polímero são citados na literatura.<sup>16</sup>

Os politiofenos são membros de uma família de polímeros condutores que possuem ótimas propriedades condutoras, eletroluminescentes e ópticas.<sup>17, 18, 19</sup> Estudos e pesquisas sobre estes polímeros têm sido feitos com o objetivo de solucionar o grande número de problemas encontrados durante seu processamento. Os Poli(3-alkil-tiofenos), politiofenos com ramificação na posição 3 da cadeia principal se destacam por conter grupos hidrofílicos que aumentam significativamente sua solubilidade em solventes mais polares.<sup>20</sup> A avaliação da hidrofobicidade e conformação de cadeias laterais de Poli(3-alkil-tiofenos) vem sendo estudado e reportado na literatura devido ao fato de alguns destes polímeros possuírem fácil solubilidade em água.<sup>20,21</sup> Estudos envolvendo análises conformacionais e condutividades de Poli(3-alkil-tiofenos) indicam a dependência desta propriedade com o caráter hidrofílico/hidrofóbico e com os efeitos histéricos presentes em suas cadeias laterais.<sup>22,23</sup>

### **1.1. Preparação de membranas ultrafinas condutoras e biodegradáveis**

A preparação de membranas ultrafinas tem recentemente sido objeto de pesquisas em ciência e tecnologia de nanomateriais.<sup>24,25</sup> Ao mesmo tempo, inúmeras estratégias em melhorar a estabilidade e a integridade mecânica de polímeros condutores susceptíveis a dopagem tipo-p tem sido realizadas em virtude de sua limitação como filme fino orgânico, facilmente oxidado na presença de oxigênio e pobre em propriedade mecânica.<sup>24,25</sup> Esta última característica limita suas aplicações tecnológicas. As membranas ultrafinas podem ser

aplicadas atualmente na confecção de nanomembranas de separação,<sup>26</sup> na montagem de nanosensores<sup>27</sup> e na montagem de eletrodos usados em determinações eletroquímicas.<sup>28</sup> A escolha pelo preparo de uma membrana ultrafina biodegradável condutora constituída pela mistura polimérica PT3MA/PBS (polímero condutor/ polímero degradável) tem como proposta inovadora a aplicação do novo material na área de biomateriais. As boas propriedades mecânicas e a biodegradabilidade do poliéster (PBS)<sup>29</sup> usado como polímero matriz aliadas a condutividade e a solubilidade do politiofeno (PT3MA)<sup>30</sup> proporcionam combinação de propriedades compatíveis para o propósito da aplicação. Para o preparo das membranas ultrafinas a técnica de spin coating (spinner) foi utilizada.<sup>8</sup>

Neste trabalho, preparamos membranas ultrafinas constituídas pelas misturas poliméricas 20:80, 80:20 e 50:50 do poliéster biodegradável Poli (butileno succinato) com o politiofeno poli (3-tiofeno acetato de metila), ambos obtidos por síntese química. As técnicas de deposição por “*drop casting*” e por “*spinner*” usando soluções em clorofórmio foram utilizadas, respectivamente, para obter membranas da mistura polimérica sobre placas de petri e ITO. Os polímeros foram caracterizados pelas técnicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) e Ultravioleta Visível (UV-*vis*). As membranas foram submetidas a análises de FTIR, UV-*vis*, Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEE), Análise Termogravimétrica (TGA) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As Medidas de espessura das membranas foram feitas por micrômetro e por imagens de MEE. A condutividade e degradabilidade dos filmes foram também avaliadas.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Reagentes e Solventes**

O monômero 3-tiofeno ácido acético e o reagente cloreto férrico anidro usados nas sínteses foram comprados da Sigma-Aldrich SA. Os solventes PA usados nas sínteses foram fornecidos pela Panreac Química A.S. As placas de vidro recobertas com camada condutora de ITO (20-100 nm) foram também adquiridas pela Sigma-Aldrich S.A.

## 2.2. Métodos e Equipamentos

Os espectros de infravermelho (FTIR-ATR) foram obtidos pelo espectrômetro Jasco FTIR 4100 usando acessório de reflexão com controle térmico e cristal de diamante para análise das amostras líquidas e sólidas (modelo Specac MKII Golden Gate Heated Single Reflection Diamon ATR). As medidas foram realizadas em um intervalo de número de onda de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  das amostras de PBS foram realizados em um espectrômetro da marca Varian Inova 300 operando em frequência de 300 MHz. O solvente utilizado para realizar as provas por RMN  $^1\text{H}$  com o polímero foi clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e o padrão interno usado para calibrar os deslocamentos químicos foi tetrametilsilano (TMS). As provas de deposição das misturas polimérica sobre substrato de ITO (índio e estanho dopado com manganês) foram realizadas em um aparelho spin coater da marca Laurell (modelo WS-400BZ-6NPP/A1/AR1) equipado com painel de controle digital,  $\text{N}_2$  e bomba de vácuo. O aparelho usado para evaporação dos solventes e purificação dos ésteres monoméricos e dos polímeros sintetizados foi o rotaevaporador da marca BUCHI, modelo 461 sob condições brandas de aquecimento ( $45^\circ\text{C}$ ). As análises termogravimétricas das misturas poliméricas (TGA) foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer TGA-6 termobalanceado com taxas de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer Pyris 1 calibrado com metal índio. As análises foram realizadas com 10 mg de amostras da mistura polimérica e dos polímeros usando taxas de aquecimento de 10 e  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os espectros óticos de UV-*vis* foram realizados em um espectrômetro da marca Shimadzu modelo UV-3600 Uv-*vis* equipado com lâmpadas halógena de tungstênio e deutério (UV-*vis*/UV), detector tubo fotomultiplicador UV-*vis*, fotodiodo de InGaAs e detectores NIR com fotocélulas de PbS refrigeradas. Os espectros foram obtidos em modo de absorbância analisando soluções poliméricas das misturas e do poli(3-tiofeno metil acetato) em solvente clorofórmio em concentrações variadas de 5 mg/mL a 0,01 mg/mL. As análises foram realizadas com auxílio de uma esfera integradora (model ISR-3100) com padrão de refletância difusa de BaO em intervalos de comprimento de onda de 200 a 1200 nm, a uma velocidade de 60 nm/min usando o programa UVProve 2.31. As provas de recristalização e formação de esferulitas de PBS foram realizadas com um aquecedor de platina da marca Examina, modelo THM S600 usando taxas de

aquecimento 20 e 80°C/min e monitoradas por imagens de Microscopia Óptica por Polarização com um aparelho AxiosKop 40. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies dos filmes poliméricos foram carregadas com um aparelho da marca JEOL, modelo JMS-6400 equipado com um analisador EDS Oxford. As imagens de Microscopia de Força de Atômica (AFM) dos filmes poliméricos de poli (3-tiofeno metil acetato) foram realizadas em condições ambientes com Imagem Molecular PicoSPM monitorada por Nanoscópio IIIa.

As medidas de condutividade dos nanofilmes de PT3MA/PBS foram realizadas em um aparelho Keithley 6430 Sub-FemtoAmp Remote SourceMeter. Os nanofilmes foram depositados por spinner sobre substrato de vidro usando soluções da mistura polimérica (10% em massa) em solvente clorofórmio e em seguida recristalizadas em ultra-vácuo por uma noite. As superfícies dos nanofilmes foram revestidas com tinta prata para servir de eletrodos (contatos) para as medidas de condutividade elétrica por técnica de duas pontas. As provas foram realizadas variando a tensão entre -20 e 20 V e a corrente gerada anotada. O valor de condutividade foi calculado pela equação:

$$\sigma = L \cdot R^{-1} \cdot A^{-1} \quad (1)$$

Onde L (cm) é a distância entre os eletrodos, R ( $\Omega$ ) é a resistência da membrana e A ( $\text{cm}^2$ ) é a seção transversal de área de membrana.

As degradações enzimáticas foram realizadas colocando as membranas ultrafinas em placas de Petri contendo 10 mL de solução de Lipase PS (0,3 mg/mL de enzima em solução tampão de fosfato ajustada para pH=7,4) seguida de suas encubações a 37° C por 1 e 4 semanas. Para evitar a contaminação, 0,1 mg/mL de azida sódica foram adicionadas a solução. A biodegradação foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os estudos de adesão Celular e proliferação foram realizados com amostras de PBS, PT3MA e PT3MA/PBS depositados sobre peças de metal de 1  $\text{cm}^2$ . Células cancerígenas de pulmão humano foram cultivadas em meio de cultura DMEM (Dulbecco's modified Eagle médium) de alta glicose suplementado com 10% de soro fetal bovino, penicilina (100 unidades / mL) e estreptomicina (100 mg/mL) a 37° C em atmosfera húmida de 5%  $\text{CO}_2$  e 95% de ar.

Ao atingirem a confluência de 80 a 90%, as células foram tripsinizadas e levadas para os estudos de proliferação e adesão. Para as provas de adesão, as células foram semeadas em uma concentração de  $5 \times 10^4$  de células por amostra por 24 horas, enquanto para as provas de proliferação a concentração e o tempo de semeio foram de  $2 \times 10^4$  células por amostra e 7 dias, respectivamente. Usou-se técnica de colorimetria para avaliar a viabilidade da célula em ambos os casos.

### **2.3. Preparo de soluções poliméricas e membranas de PT3MA**

Soluções poliméricas do PT3MA em diferentes concentrações foram preparadas para obter membranas poliméricas por spinner e uma curva de calibração padrão em UV-*vis* para o polímero. O preparo foi realizado da seguinte maneira: 5 mg do polímero PT3MA foram dissolvidos em 10 mL de clorofórmio num balão volumétrico para preparar soluções de concentração 5 mg/mL ( $0,0026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Para melhorar as condições de solubilização do polímero, clorofórmio anidro contendo 0,5-1,0% de etanol foi usado. O solvente com pequena quantidade de etanol dissolve as partículas residuais do oxidante originadas durante a síntese do polímero. Após preparo da solução, volumes de 1 a 5 mL desta foram transferidos para balões volumétricos de 10 mL e então diluídos com clorofórmio para preparar soluções diluídas com várias concentrações conhecidas.

Os filmes do polímero PT3MA foram preparados por spinner usando a mesma velocidade e tempo em todos os casos. As variações de espessura foram obtidas variando as concentrações das soluções dos polímeros usadas na provas.

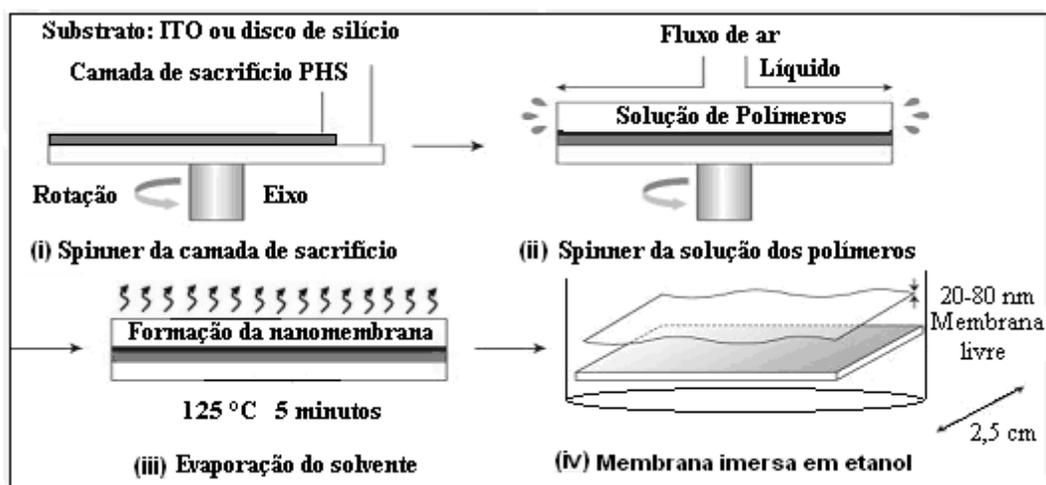
### **2.4. Preparação de membranas de PBS, PT3MA e suas misturas poliméricas**

Membranas poliméricas de PBS e PT3MA e suas respectivas mistura poliméricas nas proporções 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 e 0:100 foram preparadas por “drop casting” por adição de gotas em placas de petri de soluções dos polímeros em clorofórmio em concentrações de 5 mg/mL. As amostras foram mantidas em repouso em capela até completa evaporação do solvente e os filmes obtidos secados em dessecador com sílica. Para a preparação e deposição das membranas poliméricas ultrafinas de PBS/PT3MA,

respectivamente, nas proporções 80:20, 50:50, 20:80 sobre o substrato de ITO foi utilizado um aparelho spinner em rotações de 5000 e 8000 rpm durante 60 s.

## 2.5. Preparação das membranas ultrafinas por spinner

As etapas correspondentes a preparação das membranas ultrafinas estão ilustradas no Esquema 1 (i, ii, iii e iv). A técnica usa um polímero como camada intermediária de sacrifício sobre a qual é depositada gotas da solução da mistura polimérica que irá compor a membrana ultrafina. O polímero de sacrificio usado foi o Poli(4-hidroestireno) PHS. Uma solução de 5% em massa de PHS foi preparada pela dissolução de 50 mg do polímero em um 1mL de etanol num tubo de ensaio. Com auxílio de uma pipeta, gotas da solução foram depositadas sobre a superfície do substrato ITO e em seguida espalhadas a uma velocidade de 3000 rpm por 1 min (i). A evaporação completa do solvente foi realizada mantendo a amostra em capela sob exaustão.



Esquema 1. Passos usados para fabricação das membranas ultrafinas

As soluções contendo mistura dos polímeros foram preparadas de maneira análoga a solução do polímero de sacrificio. Uma preparação típica de uma solução de concentração 5mg/mL de PT3MA/PBS (20:80) para deposição sobre o polímero de sacrificio pode ser

descrita da seguinte maneira: 16 mg de PBS e 4 mg de PT3MA previamente pesados em tubo de ensaio eram dissolvidos em 4 mL de clorofórmio até completa dissolução. Após o preparo, 18 a 20 gotas da solução foram depositadas sobre substrato de ITO com PHS e centrifugadas em rotações diferenciadas de 1500 a 12000 rpm, todas em um período de 60 s (ii). A Figura 1 mostra em detalhes o equipamento Spin coater utilizado para obtenção das membranas ultrafinas. Após preparo da membrana, os substratos foram colocados sobre chapa quente a 120°C por 5 minutos (iii) e em seguida imersos em um béquer de vidro com etanol para dissolução do polímero de sacrifício.



Figura 1. Spin coater da marca Laurell (modelo WS-400BZ-6NPP/A1/AR1)

Com o auxílio de pinça e espátulas, pequenas vibrações foram realizadas no solvente após 10 minutos de imersão e as membranas ultrafinas finalmente destacadas (iv). As espessuras das membranas obtidas foram posteriormente determinadas por AFM.

## 2.6. Cálculo da Banda de energia proibida

Através dos espectros de absorção em UV-*vis* é possível determinar a diferença energia existente entre os orbitais HOMO (Orbital Molecular Ocupado de maior energia) e LUMO (Orbital Molecular Desocupado de menor energia) denominada Banda de energia proibida ou “Eg”.<sup>31</sup> Este valor pode ser calculado pelo conhecimento do valor de comprimento de onda no eixo das abscissas do espectro “ $\lambda_{\text{onset}}$ ” interceptado pela reta tangente a curva da banda de absorção do polímero. O valor de  $\lambda_{\text{onset}}$  determinado é inserido na equação de Planck e o valor de Eg obtido.

A equação de Planck relaciona a energia de um fóton e a frequência da seguinte maneira (2):

$$E=hf \quad (2)$$

Onde:  $E$ = energia (J),  $h$ =constante de Planck e  $f$ =frequência (Hz).

A relação entre frequência e velocidade da luz é dada pela seguinte equação:

$$\lambda=c/f \quad (3)$$

Onde:  $\lambda$ =comprimento de onda (m) e  $c$ = velocidade da luz no vácuo.

A equação 2 pode ser reorganizada em função da frequência ( $f=E/h$ ) e esta substituída na equação 3:

$$\lambda=hc/E_g \quad (4)$$

Onde:  $E_g$ =Energia de banda proibida (J)

Atribuindo o valor da constante de Planck  $h = 6,6261 \times 10^{-34}$  J.s e o valor da velocidade da luz  $c = 3 \times 10^8$  m/s na equação (4) é possível reorganizá-la da seguinte maneira:

$$E_g=1,24 \times 10^3/\lambda \quad (5)$$

A equação (5) utilizada para obter o valor da  $E_g$  a partir dos espectros de UV expressa a relação entre a Banda proibida (eV) e o comprimento de onda  $\lambda$  (nm)

## 2.7. Cálculos Quânticos

Cálculos Quânticos também foram usados para estimar a  $E_g$  de n-T3MA onde n representa a quantidade de unidades monoméricas que constituem o oligômero. Além da  $E_g$ , a geometria da molécula, as interações entre os grupos laterais e a cadeia principal do polímero e a estabilidade das estruturas também podem ser previstas através dos cálculos.<sup>32,33</sup> Os recursos de informática usados para os cálculos foram fornecidos pelo Centro de Supercomputação de Catalunha (CESCA) e coordenados pelo professor Carlos Alemán da Universidade Politécnica de Catalunha (UPC).

Neste estudo, cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foram usados para realizar a otimização parcial da geometria do oligômero PT3MA contendo de 1 a

10 unidades monoméricas repetitivas considerando os diferentes arranjos do grupo lateral acetato de metila e a estabilidade dos arranjos (energia em Kcal/mol).<sup>34,35,36</sup> Os arranjos selecionados de n-T3MA foram previamente baseados em estudos já realizados com politiofenos com grupos substituintes ácidos carboxílicos de cadeia lateral.<sup>32,33</sup>

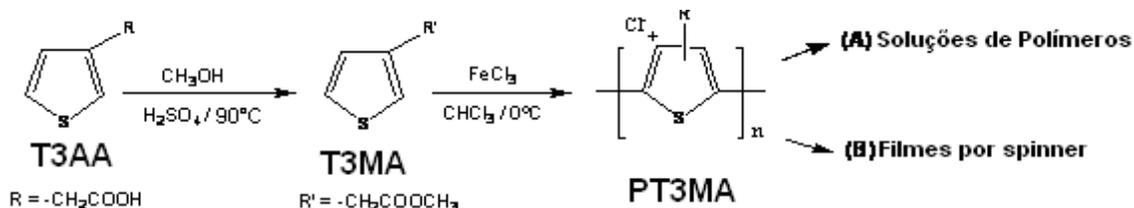
O Teorema de Koopmans<sup>37</sup>, que de acordo com o teorema de Janak<sup>38</sup> pode ser aplicado para cálculos de DFT, foi usado para estimar os Potenciais de Ionização (PI) e as eletroafinidades (EA). O PI e EA foram tomados, respectivamente, como as energias negativas do HOMO (PI=-HOMO) e do LUMO (EA=-LUMO) e a menor Energia de transição  $\pi$ - $\pi^*$   $E_g$  estimada pela diferença entre os níveis de energia ( $E_g=E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ). O IP e EA indicam se um determinado receptor (tipo p dopante) e um doador (tipo n dopante) são capazes de ionizar, pelo menos parcialmente, as moléculas do composto, respectivamente.

## 2.8. Síntese do Poli(3-tiofeno-metil acetato)

As etapas correspondentes a síntese do Poli(3-tiofeno-metil acetato) encontram-se no Esquema 2. As reações de esterificação do monômero 3-tiofeno ácido acético (T3AA) e polimerização do éster foram preparadas de acordo com os procedimentos sugeridos por Sugimoto<sup>39</sup> e Osada.<sup>40</sup> Cerca de 30,0 g do monômero T3AA foram dissolvidos em 150 mL de metanol contendo uma gota de ácido sulfúrico e mantido em aquecimento sob refluxo a 90°C por um período de 24 horas. Após término da reação, o metanol foi evaporado e o éster obtido foi lavado com dietil éter e água sucessivas vezes. O resíduo líquido de cor marrom foi posteriormente secado com sulfato de magnésio anidro, filtrado e identificado como 3-tiofeno-metil acetato (T3MA) com 82% de rendimento de reação.

O monômero T3MA foi em seguida polimerizado por acoplamento oxidativo químico. Em um balão de três bocas, 16,00 g de cloreto férrico anidro foram dissolvidos em 100 mL de clorofórmio em ambiente inerte (nitrogênio). Com auxílio de funil de adição, 4,0 g (25,64 mmol) de T3MA dissolvidos em 60 mL de clorofórmio foram adicionados lentamente ao balão de reação e mantidos sob agitação a temperatura de 0°C por um período de 24 horas. O resíduo azul escuro foi mantido em repouso em 1 L de metanol para precipitação do polímero e este lavado sucessivas vezes com etanol e água para remoção de excesso de cloreto férrico.

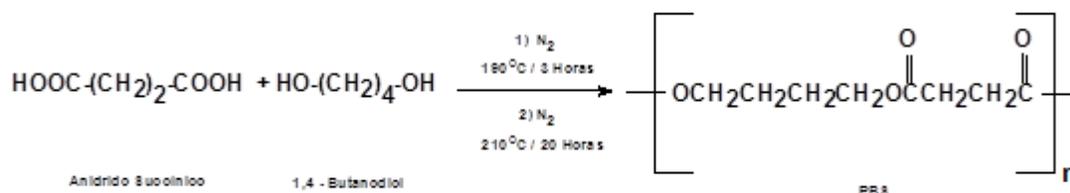
O precipitado marrom claro identificado como PT3MA por FTIR-ATR foi posteriormente secado e mantido em dessecador com sílica. O rendimento da reação foi de 80%.



Esquema 2. Rota sintética para a reação de obtenção do PT3MA

## 2.9. Síntese do Poli(butileno succinato)

A síntese de policondensação do poliéster foi realizada adotando os procedimentos usados por Osada<sup>40</sup> e Teramoto<sup>41</sup> (Esquema 3). Cerca de 50 g Anidrido succínico e 50 g de 1,4-butenodiol foram adicionados a balão de três bocas conectado a um sistema a vácuo e nitrogênio e mantidos sob agitação e aquecimento em banho de óleo de silicone até atingir a temperatura de 190°C. Após etapa, 1g do catalisador tetrabutóxido de titânio foi adicionado ao balão e a temperatura de meio reacional elevada para 210°C mantendo a reação por mais 3 horas de duração. Para eliminar o excesso de 1,4- butanodiol a reação foi estendida por mais 20 horas sob as mesmas condições já citadas. O produto final (sólido de cor branca) foi disperso lentamente em clorofórmio e o polímero obtido lavado por filtração a vácuo. O produto final obtido com 90% de rendimento foi identificado como PBS por RMN <sup>1</sup>H.



Esquema 3. Rota sintética para a reação de obtenção do PBS

## **2.10. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)**

A Cromatografia por Permeação em Gel ou Cromatografia por exclusão por tamanho é uma técnica indicada para determinação de espécies de alta massa molar sendo, portanto, usada para polímeros. O equipamento é constituído de colunas recheadas com pequenas partículas de silício ou polímero que formam uma rede de poros por onde a moléculas do soluto e do solvente se difundem durante a análise cromatográfica. O recheio geralmente usado para análise de distribuição de massa molecular de um polímero é hidrofóbico. Nesta técnica nenhum tipo de interação física ou química entre analito e a fase estacionária ocorre e o tempo de retenção do analito irá depender exclusivamente de seu tamanho. Quanto menor o tamanho da partícula do analito, maior seu tempo de retenção na fase estacionária. As partículas de diâmetros menores ficam retidas por mais tempo nos labirintos dos poros da fase estacionárias sendo as últimas a serem eluídas, enquanto as partículas de diâmetros maiores que o diâmetro dos poros da fase estacionária não sofrem nenhum tipo de retenção, portanto, sendo as primeiras a serem eluídas.

As Análises por GPC do PT3MA foram realizadas em um aparelho GPCmax da Viscostek acoplado com acessório TDA 302 da Viscostek (contendo detectores de índice de refração, espalhamento de luz e índice de refração). O eluente utilizado nas análises foi tetrahidrofurano. Dos detectores utilizados, o que teve melhor resposta foi o de índice de refração.

## **3. Resultados e Discussão**

### **3.1. Caracterização Estrutural**

#### **3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier**

Da análise dos espectros FTIR (Figura 2) foi possível caracterizar e identificar o éster e seu respectivo polímero obtidos pela rota sintética sugerida no Esquema 1. A ausência da banda correspondente ao grupo hidroxila para ácidos confirma a esterificação do monômero

T3AA em seu respectivo éster T3MA. De acordo com Ruiz et al.<sup>42</sup> e Elaine et. al.<sup>43</sup> compostos insaturados de poli(3-alkil-tiofenos) podem ser identificados por bandas características acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A absorvância em  $3090\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento C-H na posição  $\alpha$  do anel do tiofeno. Esta absorvância está presente no espectro do monômero éster T3MA e ausente no espectro do polímero PT3MA indicando que a reação de polimerização do T3MA realmente ocorreu.

A presença de picos de baixa intensidade em  $764\text{ cm}^{-1}$  e  $710\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a deformação C-H  $\alpha$  fora do plano para o monômero T3MA e ausência destes no espectro do polímero PT3MA também são indicadores que a reação de polimerização tenha ocorrido com sucesso.<sup>42</sup>

Na mesma Figura 2, para amostra de PBS foi possível atribuir algumas bandas: grupo C=O em  $1714\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C-O em  $1150\text{ cm}^{-1}$  e deformação O-H em  $950\text{ cm}^{-1}$ . As demais bandas identificadas e atribuídas a amostra de PT3MA foram: grupo C=O em  $1726\text{ cm}^{-1}$  e deformação assimétrica C-H do grupo metil éster em  $1429\text{ cm}^{-1}$ . Análises das membranas constituídas pelas misturas poliméricas PT3MA/PBS 1:1 também foram realizadas. Neste caso, foram observadas bandas em  $1713\text{ cm}^{-1}$  e em  $1150\text{ cm}^{-1}$  impossíveis de serem atribuídas aos polímeros já que estes possuem grupos semelhantes que absorvem na mesma região. As bandas correspondentes aos grupos C=O e C-O do PBS parecem sobressair sobre as bandas do PT3MA.

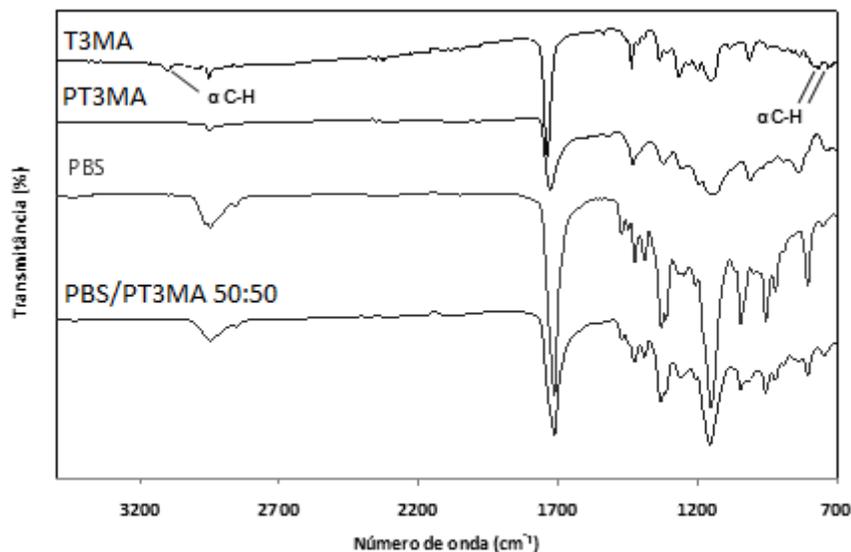


Figura 2. Espectro de FTIR-ATR do monômero, dos polímeros e da mistura polimérica

A Tabela 1 mostra um comparativo das absorções observadas nos espectros de FTIR para os polímeros PT3MA e PBS e para suas misturas nas seguintes proporções PBS/PT3MA 50:50, PBS/PT3MA 80:20 e PBS/PT3MA 20:80. O espectro de PT3MA, já mencionado anteriormente, mostra um pico pequeno e estreito em  $3000\text{ cm}^{-1}$  atribuído às vibrações estiramento C-H correspondente ao hidrogênio  $\beta$  do anel tiofeno. Esta banda não está presente nas misturas provavelmente devido sua sobreposição pelas bandas, mais intensas e mais largas, correspondentes as vibrações estiramento C-H ( $-\text{CH}_2-$ ) alifáticos do PBS que ocorrem na mesma região (entre  $3050$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ ). Vibrações estiramento de grupos C=O para ésteres foram observados em todos os espectros na região entre  $1730$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$ . A absorbância atribuída à vibração estiramento do anel em  $1429\text{ cm}^{-1}$  para o espectro de PT3MA foi também observada somente no espectro da misturas polimérica PBS/PT3MA 20:80. Nesta mesma região para os espectros de PBS e para os espectros das misturas poliméricas de PBS/PT3MA 50:50 e PBS/PT3MA 80:20 foi observado uma absorção próxima a  $1470\text{ cm}^{-1}$  correspondente a vibração estiramento C-H alifático dos grupos metileno do poliéster. Bandas de absorção entre  $1460$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  no espectro do PBS e suas misturas poliméricas foram observadas e atribuídas ao estiramento C-O (versus deformação C-H) do ácido carboxílico finalizador de cadeia do PBS. Estas bandas deveriam vir seguidas por outras bandas absorção entre  $1320$  e  $1210\text{ cm}^{-1}$ , porém permanecem sobrepostas pela presença das absorções correspondentes a vibrações estiramento C-O dos grupos ésteres do poliéster e do politiofeno (entre  $1260$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$ ). Os picos observados em todos os espectros próximos a  $1340\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a deformação C-H dos grupos metilenos do PBS e dos grupo metilas do PT3MA. A presença de um pico próximo a  $950\text{ cm}^{-1}$  foi detectada nos espectros de PBS e suas misturas e atribuído a deformação O-H do grupo ácido carboxílico. Absorções correspondentes a deformações C-H, características de cadeias que contenha em sua estrutura 4 grupos metilenos ou mais ligados, foram observadas próximas a  $750\text{ cm}^{-1}$  e atribuídas aos grupos metilenos do poliéster.

Picos correspondentes a deformações C-H  $\beta$  aromático e C-H  $\alpha$  aromático para politiofenos foram observados, respectivamente, próximos a  $835$  e  $735\text{ cm}^{-1}$  para os espectros de PT3MA e suas misturas poliméricas PBS/PT3MA 50:50 e PBS/PT3MA 20:80 (Tabela 1). Todas as absorções mencionadas nesta discussão estão de acordo com a literatura.<sup>42,43,44</sup>

Tabela 1. Absorções (cm<sup>-1</sup>) no infravermelho apresentadas por membranas obtidas por recristalização dos polímeros e das misturas

Composto	Arom. ν (C-H)	Alif. ν (C-H)	Éster ν(C-O)	Anel ν (C-C)	Alif. ν (C-H)	Éster ν (C-O)	Ácid. ν (C-O) x γ(C-H)	Ácid. γ(C-O)	Metileno -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - ou mais γ(C-H)	Arom. γ(C-H)
	----- α β									----- α β
PT3MA 100%	- 3000	2951	1726	1429	1341	1258, 1194, 1150	-	-	-	- -
PBS 100%	- -	2945, 2855	1714	-	1472, 1328	1150	1437 e 1400	954	747	- -
PT3MA/PBS 1:1	- -	2943, 2857	1713	-	1469, 1330	1153	1458 e 1405	953	744	- 835
PBS/PT3MA 8:2	- -	2945, 2857	1711	-	1469, 1329	1153	1458 e 1405	952	748	- -
PBS/PT3MA 2:8	- -	2948, 2849	1720	1428	1323	1257, 1151	-	956	737	737 836

### 3.1.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear RMN <sup>1</sup>H

A estrutura do Poli(butileno succinato) (Figura 3) foi determinada por RMN <sup>1</sup>H (Figura 4). Os deslocamentos químicos obtidos pelos espectros foram correlacionados com a estrutura do polímero e com a literatura.<sup>44</sup>

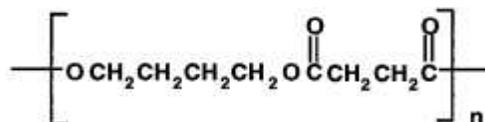


Figura 3. Unidade monomérica de PBS

Os deslocamentos observados no espectro de RMN <sup>1</sup>H (Tabela 2) foram: δ 7,25 ppm (CDCl<sub>3</sub>), δ 4,15 ppm (2H,t,metileno -CH<sub>2</sub>O(C=O)-R), δ 2,45 ppm (2H, t, metileno -CH<sub>2</sub>-(C=O)-R), δ 1,75 ppm (2H,q,metileno R-CH<sub>2</sub>-R) (Tabela 2).

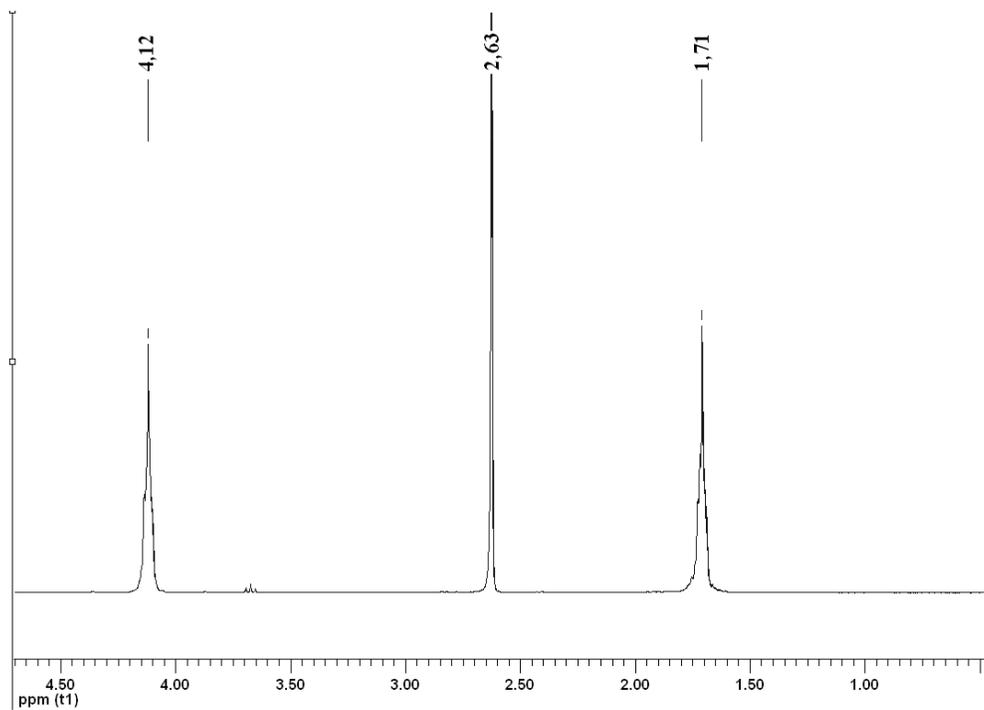


Figura 4. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do PBS

Tabela 2. Deslocamentos químicos (ppm) do PBS

PBS	Deslocamento Químico (ppm)
Clorofórmio	δ 7,25 ppm (CDCl <sub>3</sub> )
-CH <sub>2</sub> O(C=O)-R	δ 4,15 ppm (2H,t,metileno)
-CH <sub>2</sub> -(C=O)-	δ 2,45 ppm (2H, t, metileno)
R-CH <sub>2</sub> -R	δ 1,75 ppm (2H,q,metileno)

### 3.1.3. Solubilidade do PT3MA sintetizado por via química

A solubilidade do PT3MA foi avaliada em diferentes solventes polares e apolares em temperatura ambiente (25°C) e em temperatura mais elevada (60°). A escolha dos solventes usados nas análises de Uv-vis foi realizada de acordo com os resultados obtidos nos testes de solubilidade do polímero em nosso laboratório (Tabela 3).

Tabela 3. Solubilidade básica do PT3MA em diferentes solventes e temperaturas.

Solvente	25 °C	60 °C
Água (pH = 7.0)	×	×
NaOH aq.	×	×
Acetona	Δ	Δ
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	○	○
CHCl <sub>3</sub>	○	○
THF	○	○
DMSO	Δ	○
DMF	Δ	○
TFA	○	○
Xileno	×	×
Metanol	×	×
Etanol	×	×
Tolueno	×	×
Hexano	×	×
Acetonitrila	×	×
Éter dietílico	×	-
Ciclohexanona	○	○
Clorobenzeno	○	○

○ = Solúvel; Δ = Parcialmente solúvel; × = Insolúvel

### 3.1.4. Espectroscopia de absorção em Ultravioleta Visível

As análises em UV-*vis* das amostras de PT3MA em soluções de clorofórmio (Figura 5(a)) foram usadas para auxiliar sua caracterização através da análise de absorções específicas em seus espectros. Após otimização das amostras foi possível selecionar concentrações poliméricas para construir uma curva de calibração para o polímero. As soluções diluídas mostram um pico de absorbância máximo para o PT3MA em 400 nm em clorofórmio. Esta absorção nesta região é característica das transições  $\pi$ -  $\pi^*$  do anel tiofeno para maioria dos poli(3-alkil-tiofenos).<sup>45,46</sup> Pela análise dos espectros UV-*vis* das misturas poliméricas foi possível observar somente esta banda em menor intensidade de absorção com o aumento gradativo de massa de PBS na mistura (Figura 5(b)).

Duas explicações são dadas para este comportamento: a ausência de grupos cromóforos no PBS que absorvam neste comprimento de onda (250-550 nm) e a ausência de

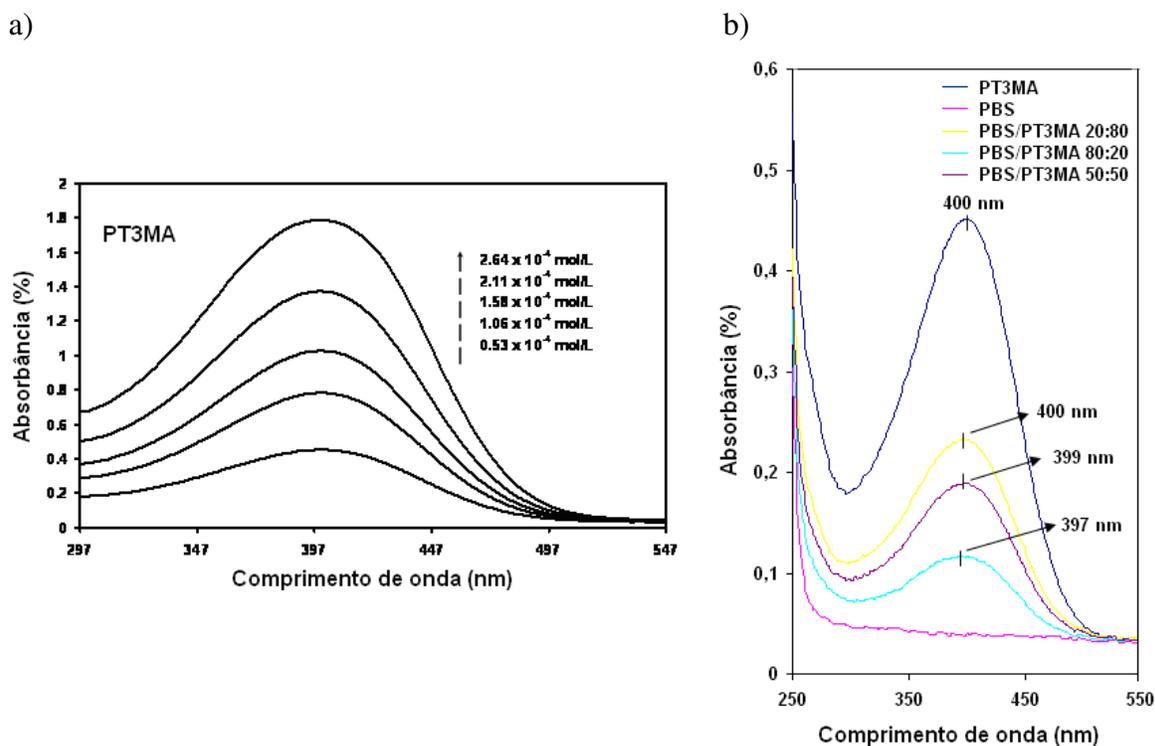


Figura 5. Concentrações usadas para obter a curva de calibração para PT3MA em a) e b) UV-vis dos polímeros e suas misturas

interação intermolecular entre PBS e PT3MA conforme mostra a separação de fases (formação de sítios distintos contendo somente um dos polímeros) detectadas nas fotos de Microscopia Óptica. A pouca miscibilidade entre os polímeros PT3MA e PBS apontados pelos termogramas de suas misturas (presença de duas  $T_g$  distintas e distantes) e ausência de novas absorções ou deslocamentos daquelas já existentes com o aumento gradativo de PBS em sua composição evidenciam ausência de interação entre os grupos funcionais dos polímeros.

Os dados de absorbância UV-vis em 400 nm foram usados para construir a curva de calibração. Para cada concentração 3 medidas foram realizadas. Com os valores médios de absorbância máxima obtidos em cada concentração de solução foi possível traçar a curva de calibração (Figura 5(a)), absorbância versus concentração de PT3MA em clorofórmio (mol/L) e obter o valor de absorvidade molar do polímero ( $\epsilon$ ) através da inclinação da reta do gráfico. A equação usada para traçar a curva segue a lei de Beer (Equação 6).

$$A (\lambda_{\text{max}} = 400\text{nm}) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (6)$$

Equação 5. Lei de Beer onde  $A$  é absorvância medida,  $b$  é o caminho percorrido pela amostra e  $c$  (mol/L) é a concentração da amostra.

A expressão  $A=6193,7c+0.1038$  e o valor de  $\varepsilon$  correspondente a  $6193,7 \text{ mol g}^{-1}\text{cm}^{-1}$  foram obtidos a partir curva de calibração (Figura 6). O valor numérico agregado a equação em  $0,1038$  foi atribuído a erros experimentais sistemáticos oriundos da cubeta, do ar, do solvente entre outros. O valor de absorvidade molar determinado para o PT3MA e o conhecimento prévio dos valores de absorção e concentração de solução da amostra analisada será usado como ferramentas para determinação de espessuras de filmes do polímero obtidos por spinner em trabalhos futuros.

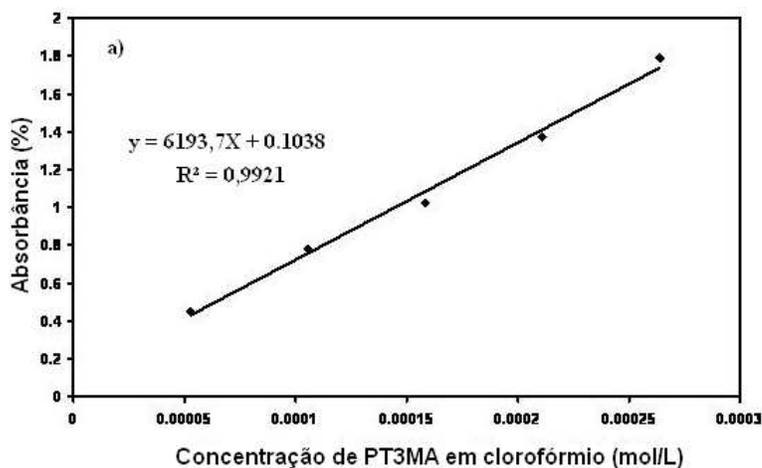


Figura 6. Curva de calibração usada para desenvolver a equação da Lei de Beer para o PT3MA

#### 3.1.4.1. Efeito das soluções concentradas (0,03 mg/mL a 2,5 mg/mL)

A reação química entre o polímero e dopante pôde ser observada por mudanças ocorridas no espectro de UV-*vis*. A Figura 7 compara os espectros de UV-*vis* do PT3MA em clorofórmio variando as concentrações de 0,03 mg/mL a 2,5 mg/mL. Uma análise comparativa entre os  $\lambda_{\text{máx}}$  dos espectros da Figura 5 e 7 foi realizada. A transição  $\pi$ - $\pi^*$  do anel tiofeno

mostra um deslocamento para o vermelho com respeito às análises realizadas para soluções mais diluídas indicando que o comprimento de conjugação  $\pi$  aumenta com a concentração do polímero, isto é, a energia requerida para transição  $\pi$ - $\pi^*$  diminui.

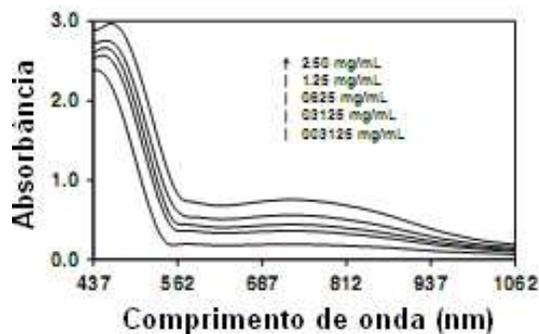


Figura 7. Espectros de absorção em UV-*vis* para soluções diluídas e concentradas de PT3MA em clorofórmio

O mesmo comprimento de onda máximo de 400 nm para soluções diluídas é aumentado para 496 nm para a solução mais concentrada. A segunda banda observada nos espectros das soluções concentradas pode ser atribuída à formação de espécies polarons e bipolarons nas cadeias dos polímeros evidenciando a influência do agente dopante.<sup>47,48,49</sup>

### 3.1.4.2. Efeitos dos solventes

Um estudo de influência sobre a  $E_g$  do polímero por alternância de uso de solventes (clorofórmio, clorobenzeno e ciclohexanona) e variações de suas concentrações foi realizado. Em soluções diluídas (0,01 mg/mL), pouco efeito sobre a banda de absorção  $\pi$ - $\pi^*$  é observada quando solvente clorofórmio é mudado para solventes mais polares e menos voláteis (Figura 8).

Comprimentos de onda com absorção máxima em 400, 407 e 400 nm foram observados, respectivamente, para as soluções de concentração 0,01 mg/mL do PT3MA em clorofórmio, clorobenzeno e ciclohexanona. As Bandas proibidas calculadas pelo comprimento de onda onset ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) do espectro de UV-*vis* resultam em valores, respectivamente, de 2,56, 2,48 e 2,48 eV. A pequena diferença de valores entre as Bandas

proibidas (menor que 0,1 eV) sugere que o solvente pouco influência na deslocalização do elétron  $\pi$ . Desta maneira embora a constante dielétrica relativa dos solventes variem de 3,7 (clorofórmio) para 15,6 (ciclohexanona), a natureza das interações soluto-solvente não específicas é similar em todos os casos minimizando os efeitos (ligações hidrogênio entre PT3MA e solventes não são possíveis).

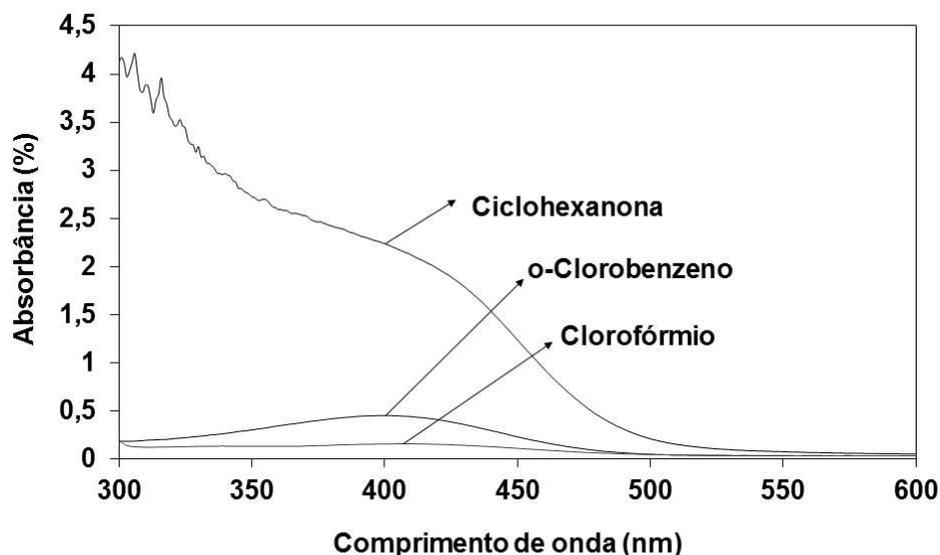


Figura 8. Espectro de UV-*vis* para soluções diluídas (0,01 mg/mL) de PT3MA em clorofórmio, clorobenzeno e ciclohexanona

Ao contrário, em soluções concentradas (5 mg/mL) o solvente tem um papel importante em suas estruturas eletrônicas. Nestes casos, o solvente afeta a posição do pico da transição  $\pi$ - $\pi^*$ . Os  $\lambda_{\text{max}}$  obtidos para transição  $\pi$ - $\pi^*$  do clorofórmio, ciclohexanona e clorobenzeno foram 508, 522, 537 nm, respectivamente. Os espectros de absorção em UV-*vis* para soluções concentradas mostram a ocorrência de um deslocamento para o vermelho quando a volatilidade do solvente decresce que resulta em uma redução da energia requerida para transição  $\pi$ - $\pi^*$  (Figura 9). O valor da  $E_g$  calculada para clorofórmio (pressão de vapor de 160 mmHg a 20°C) é de 2,09 eV, enquanto que os valores para os solventes ciclohexanona (vapor de pressão 3,4 mmHg a 20°C) e clorobenzeno (vapor de pressão 11,8 mmHg a 25°C) diminuem, respectivamente, para 1,91 e 1,89 eV.

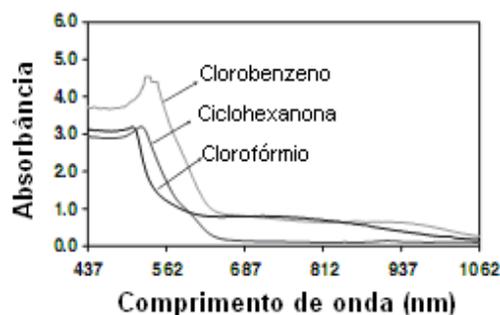


Figura 9. UV-*vis* para soluções concentradas de PT3MA (5 mg/mL) em clorofórmio, clorobenzeno e ciclohexano

Os resultados mostram que as interações intramoleculares entre as moléculas dos polímeros são afetadas pela mobilidade dos solventes que por sua vez variam com suas volatilidades. Outra importante característica destas curvas é que a banda de oxidação em 744 nm somente é observada na solução de clorofórmio (0,05-0,100% de etanol) confirmando que esta banda corresponde ao complexo  $\text{FeCl}_3$ .

### 3.1.4.3. Efeito produzido pela adição de outros dopantes

Gotas de ácido Poli(estireno sulfônico) PSSA e ácido dodecil benzeno sulfônico DBSA foram adicionadas a soluções diluídas (0,001, 0,005 e 0,001 mg/mL) e concentradas (5,0 mg/mL) de PT3MA em clorofórmio para avaliar seus efeitos dopantes. A quantidade de dopante usada nas soluções foi equivalente a 10 % da massa do polímero utilizado no preparo destas. Os espectros de Uv-*vis* do PT3MA dopados com PSSA e do DBSA foram semelhantes àqueles obtidos com o cloreto férrico oriundos da polimerização. Por exemplo, os valores de  $\lambda_{\text{max}}$  e  $E_g$  obtidos para o PSSA em solução de clorofórmio (0,01 mg/mL) foram 403 nm e 2,53 eV, respectivamente (Figura 10). Os valores obtidos para o DBSA foram 403 nm e 2,54 eV. Estes valores são muito próximos aos obtidos para o PT3MA proveniente da polimerização ( $\lambda_{\text{max}}=400$  e  $E_g=2,56$ ).

Tanto o PSSA como o DBSA mostra pobre comportamento de dopagem para o PT3MA. Este comportamento é consistente com aquele encontrado na literatura atribuído a curta distância entre a cadeia conjugada e o grupo carboxilato da cadeia lateral.<sup>50</sup>

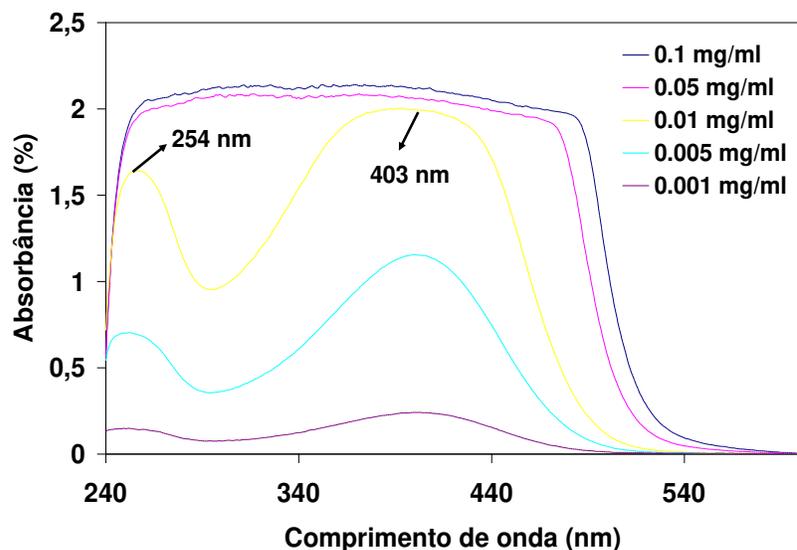


Figura 10. Espectro de absorção UV-*vis* do PT3MA dopado com PSSA ( $\lambda_{\max}$ =254 nm)

#### 3.1.4.4. Membranas ultrafinas de PT3MA

A Figura 11 mostra os espectros de absorção de membranas ultrafinas de PT3MA.

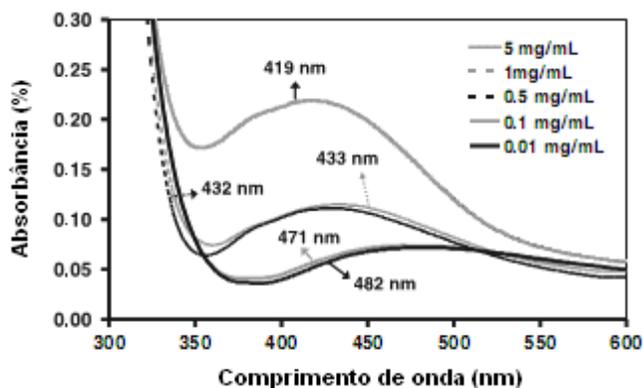


Figura 11. Espectro de UV-*vis* para membranas ultrafinas de PT3MA sobre substrato de ITO obtidos por spinner de soluções do polímero variando concentrações de 0,01 a 5,00 mg/mL. Os valores de  $\lambda_{\max}$  estão indicados na figura para cada concentração

Os valores de espessuras dos filmes poliméricos foram variados usando concentrações diferenciadas de solução do polímero de 0,01 a 5 mg/mL. Embora os perfis de absorção registrados em estado sólido sejam semelhantes àqueles obtidos em solução, as espessuras dos

filmes afetam os picos de absorção e a absorbância. Os comprimentos de onda máximos dos filmes obtidos usando soluções 0,01, 1,00 e 5 mg/mL em clorofórmio foram 482, 433 e 419 nm, respectivamente. Estes resultados mostram um deslocamento para o azul com o aumento da concentração de PT3MA em solução. As energias gap aumentam com a concentração, de 1,52 para 2,17 eV quando as concentrações são variadas de 0,01 a 5,00 mg/mL. Estes resultados indicam que um melhor e mais efetivo empacotamento de estrutura conjugada  $\pi$  é obtido quando soluções mais diluídas são usadas no preparo das membranas, além disso, a baixa energia  $E_g$  determinada para as membranas ultrafinas produzidas por soluções diluídas indica que os efeitos intermoleculares de comprimentos de conjugação  $\pi$  são mais importantes em estado sólido como foram recentemente preditos por cálculos ab-initio.<sup>51</sup> Verdadeiramente, a  $E_g$  para os nanofilmes obtidos de uma solução 0,01 mg/mL é 0,37 eV menor que aquele preditos para uma cadeia polimérica isolada em uma conformação planar ideal.<sup>51</sup>

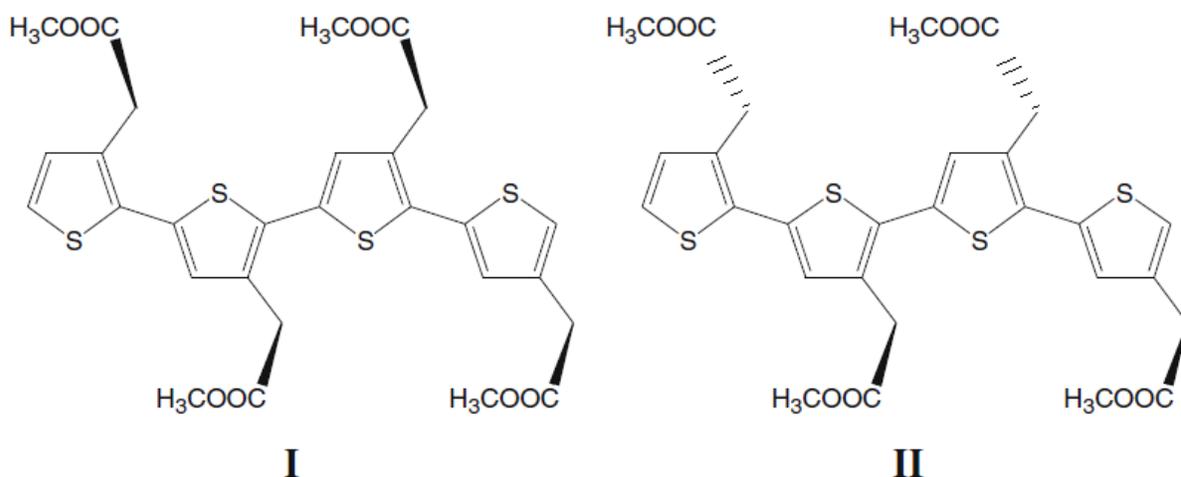
É importante ressaltar também que a  $E_g$  medida para a membrana ultrafina obtida por spinner usando solução de 5,00 mg/mL (2,17 eV) é maior que aquela determinada pela análise UV-vis de uma solução de mesma concentração, independentemente do solvente (1,89-2,09 eV) (seção 3.1.4.2). Assim para as membranas ultrafinas, a redução da  $E_g$  produzida pelas interações do tipo empilhamento  $\pi$  entre os anéis aromáticos não é suficiente para compensar os efeitos conformacionais negativos sobre o comprimento molecular da conjugação  $\pi$ . Portanto, o uso de spinner para soluções concentradas produz distorções na forma das cadeias dos polímeros, que não são capazes readaptarem suas conformações devido ao empacotamento das moléculas da vizinhança.

#### **3.1.4.5. Estudo da influência da conformação molecular nas propriedades eletrônicas do PT3MA**

A conformação *all-anti*, situação em que todos os ângulos diédricos entre anéis ( $\theta$  definido pela sequência S-C-C-S) adotam o valor de  $180^\circ$ , foi usada como estrutura inicial em todos os casos para os Cálculos de Mecânica Quântica.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foi utilizada para a otimização geométrica do polímero em função da preferência da conformação do grupo acetato de metila. Para este

propósito, Cálculos Quânticos sobre 4-T3MA foram realizados usando a fase gasosa, condição em que o polímero esteja livre de qualquer tipo de interação com o solvente. Os dois arranjos de menor energia, quase isoenergéticas, estão representados no Esquema 4. A disposição dos grupos acetato de metila que diferem pelas suas disposições foi desenhada para um arranjo *anti* para todos os ângulos diédricos entre anéis ( $\theta = 180^\circ$ ).



Esquema 4. Arranjos de menor energia previstos para 4-T3MA

Os arranjos diferem pela disposição espacial do grupo acetato de metila. O arranjo I mantém a mesma orientação para todas as unidades repetitivas (todas para cima do plano) enquanto que o arranjo II se diferencia pela alternância das disposições (acima e abaixo do plano). Entretanto a diferença de energia entre ambas é muito pequena, sendo a estrutura I mais estável por 0,1 Kcal/mol. Os ângulos diédricos entre anéis destas duas estruturas tomam uma conformação *anti-gauche* com o ângulo podendo variar de 130 a 132°.

Os cálculos quânticos realizados para o n-T3MA variando as unidades monoméricas repetitivas (n) de 2 a 10 para os arranjos I e II (ambos *anti-gauche*) mostram que o valor de energia de desestabilização encontrado é 0,3 Kcal/mol. Esta pequena diferença sugere que a interação entre a cadeia principal do polímero e seu grupo substituinte acetato de metila é muito pequena.

Os mesmos cálculos foram realizados para uma conformação *all-anti* considerando a mesma disposição dos grupos substituintes laterais atribuídas ao arranjo I (fixação dos ângulos diédricos entre anéis em 180°). A conformação *all-anti* mostra-se menos estável que a *anti-gauche*, uma vez que a energia relativa tende a aumentar de 1,9 para 12,8 Kcal/mol quando *n* varia de 2 para 10.

A Tabela 4 mostra um resumo com os valores de  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\text{onset}}$  e  $E_g$  determinados experimentalmente e teoricamente para o PT3MA em soluções diferentes. Os valores de  $E_g$  previstos para uma cadeia infinita de PT3MA para os arranjos I, II e *all-anti* são 2,78, 2,93 e 1,89 eV. Estes resultados mostram a influência da conformação da cadeia principal do polímero sobre o PI e a EA usado para estimar o de  $E_g$ .

Tabela 4. Valores de  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\text{onset}}$  e  $E_g$  para o PT3MA.

Condições	$\lambda_{\max}$	$\lambda_{\text{onset}}$	$E_g$ (eV)
Sol. diluída de clorofórmio (0,01 mg/mL)	400	485	2,56
Sol. diluída de clorobenzeno (0,01 mg/mL)	407	500	2,48
Sol. diluída de ciclohexanona (0,01 mg/mL)	400	499	2,48
Sol. concentrada de clorofórmio (5,00 mg/mL)	508	592	2,09
Sol. concentrada de clorobenzeno (5,00 mg/mL)	537	657	1,89
Sol. concentrada de ciclohexanona (5,00 mg/mL)	522	647	1,92
Cálculos DFT, fase gasosa, arranjo I	-	-	2,78
Cálculos DFT, fase gasosa, arranjo II	-	-	2,93
Cálculos DFT, fase gasosa, <i>all-anti</i>	-	-	1,89
Membranas ultrafinas-spinner (0,01 mg/mL)	482	814	1,52
Membranas ultrafinas-spinner (1,00 mg/mL)	433	626	1,98
Membranas ultrafinas-spinner (5,00 mg/mL)	419	572	2,17

Como esperado, a  $E_g$  diminui quando a planaridade da cadeia principal aumenta, comportamento que pode ser atribuído ao aprimoramento da conjugação  $\pi$  produzida quando os ângulos diédricos entre anéis vão em direção de um valor próximo a 180°. Os valores de  $E_g$  obtidos para os arranjos I e II estão sobrestimados, respectivamente, por 0,22 e 0,37 eV ao

valor calculado para a solução diluída de clorofórmio (solvente apolar) de  $E_g=2,56$  eV. Em contraste, o valor de  $E_g$  da conformação *all-anti* é subestimado por 0,67 eV. Portanto em solução diluída de clorofórmio, a espinha dorsal das moléculas do polímero deve estar em uma conformação intermediária entre a *anti-gauche* e *all-anti*, embora esteja mais próxima da primeira.

Em contraste, a  $E_g$  prevista para soluções concentradas de clorofórmio (5mg/mL) está mais próxima da conformação *all-anti* do que para a conformação *anti-gauche*. A diferença é de 0,2 e 0,69 eV, respectivamente. A explicação para tal comportamento é que em soluções concentradas, as cadeias de PT3MA tendem adquirir arranjos planares que é totalmente consistente com o deslocamento para o vermelho observado para o  $\lambda_{max}$  na seção 3.1.4.1., isto é, o comprimento de conjugação  $\pi$  aumenta em cadeias de polímero.

Além disso, esta planaridade aumenta quando a volatilidade do solvente diminui, a  $E_g$  prevista para a solução de clorobenzeno concentrada é idêntica àquela calculada para uma conformação ideal *all-anti*.

### 3.1.5. Cromatografia por Permeação em gel (GPC)

Uma curva de calibração foi construída com o objetivo de determinar o coeficiente  $dn/dc$  (Figura 12) e a massa molar absoluta do polímero. Para este propósito soluções de polímero PT3MA em solvente clorofórmio foram preparadas.

A partir de uma solução de 5 mg/mL (solução mãe), soluções com concentrações mais diluídas do polímero foram obtidas utilizando balões de 10 mL e usando a relação  $C_i \times V_f = C_f \times V_i$ , onde os índices i e f representam as concentrações e volumes iniciais e finais do preparo. Três espécies com massas molares diferentes foram observadas na análise com volumes de retenção de 14,6; 14,8 e 19,1 ml.

A primeira espécie com a segunda maior fração (44,7 %) correspondente a 400-401 meros apresentou uma massa molar média ( $M_z$ ) de  $7,0 \times 10^4$  Da, a segunda espécie com maior fração de 47,9% (380-381meros) com  $M_z$  de  $6,8 \times 10^4$  Da e a terceira espécie (fração de 7,4% e 21-22 meros) com uma massa molar média de  $3,3 \times 10^3$  Da.

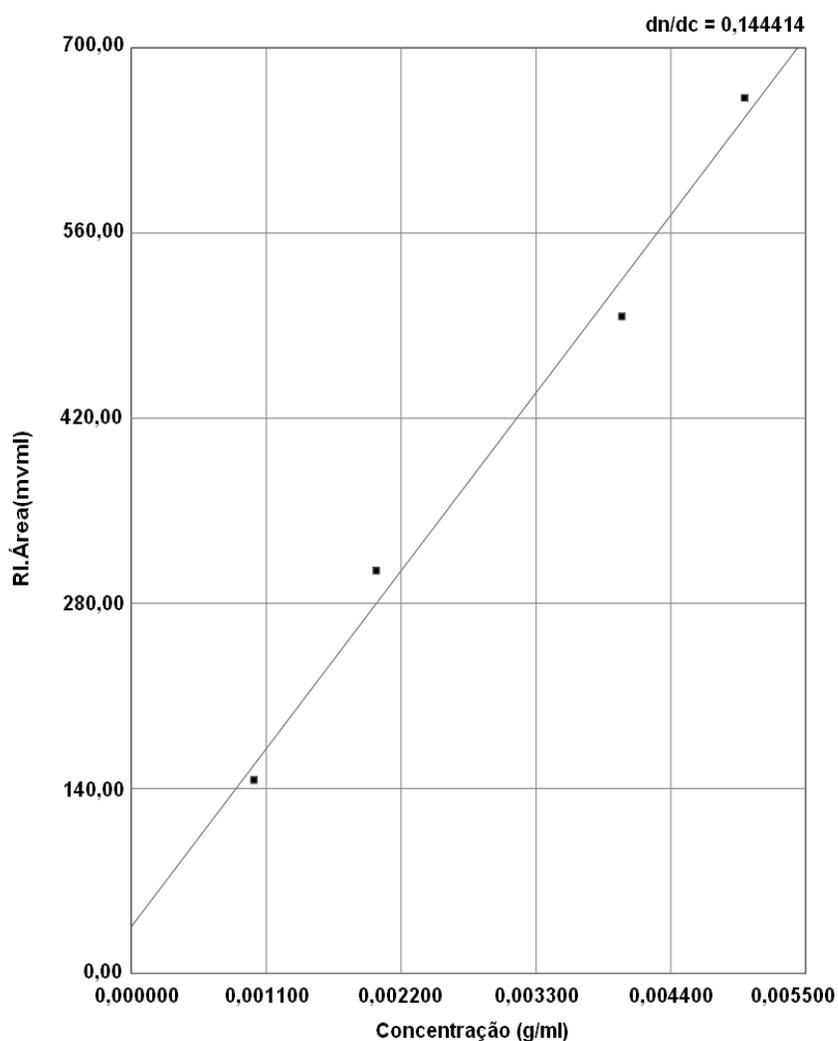


Figura 12. Curva de calibração e calculo gráfico do coeficiente  $dn/dc = 0,144$

### 3.1.6. Microscopia Óptica

A distribuição dos polímeros e das esferulitas de PBS nas membranas pôde ser observada através da análise de imagens obtidas por Microscopia Óptica de filmes de PBS/PT3MA 50:50 depositados sobre placas de ITO seguindo os procedimentos adotados por Puiggalí e colaboradores.<sup>52</sup> Com o auxílio de placa de aquecimento e adição de filtro de cor foi possível também fazer uma avaliação da cristalinidade dos polímeros que compõem as membranas estudadas. A Figura 13 (a) mostra a formação de pequenas bolhas resultantes da fusão do PBS a 109°C durante o aquecimento do filme até a temperatura de 200°C. Após

esfriamento do filme a 70°C (Figura 13 (b)) foi possível observar a formação de pequenas esferulitas resultantes da recristalização do PBS.

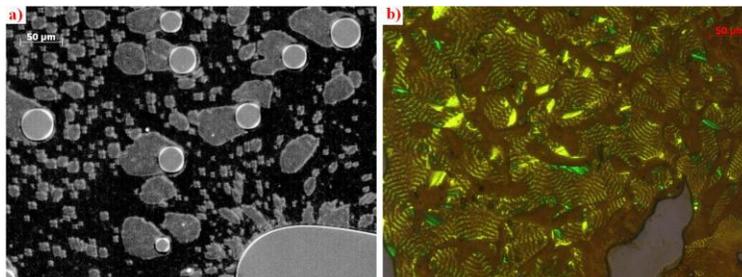


Figura 13. a) fusão do PBS e formação de bolhas, b) formação das esferulitas de PBS

A análise dos filmes na presença de filtro de cor revelou a formação de três sítios distintos: uma região polimérica amorfa de cor marrom atribuído ao PT3MA, uma segunda região de cor verde-esbranquiçada constituída por esferulitas de PBS e uma terceira região cinza correspondente a um sítio vazio somente com o substrato ITO.

### 3.1.7. Microscopia Eletrônica Exploratória (MEE)

As micrografias por MEE mostram que a distribuição de PT3MA sobre o PBS é completamente homogênea na membrana PBS/PT3MA 50:50. As fases esféricas mostradas nas micrografias foram atribuídas ao PT3MA devido a concentrações de enxofre detectadas por análises espectroscópicas de energia dispersiva (EDS) Figuras 14(a).

As micrografias por MEE de PT3MA mostradas na Figura 14(b) evidenciam a formação de nanoagregados esféricos de pequenos e médios tamanhos. As membranas formadas por PT3MA não apresentam boas propriedades mecânicas, pois se rompem facilmente ao manuseá-las. Além disso, grandes partículas podem ser observadas destacando-se de sua superfície após algum tempo de sua formação. Entretanto a integridade mecânica é obtida por mistura com o PBS. As membranas de PBS mostram agregados lamelares com certo grau de porosidade (Figura 14(c)). A porosidade apresentada e esperada por estas microestruturas possibilita uma melhor mistura efetiva entre o poliéster e o polímero condutor.

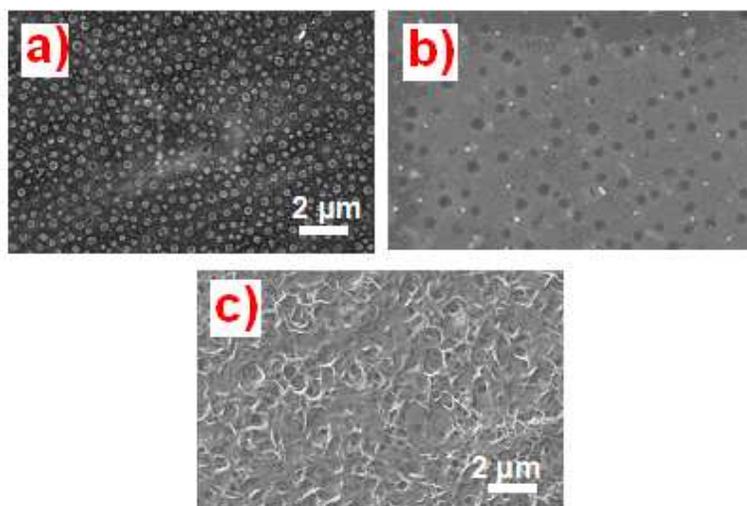


Figura 14. Micrografias por MEE da mistura polimérica PT3MA:PBS 50:50 (a), de PT3MA (b), e de PBS (c).

O aumento do conteúdo de PBS na membrana PT3MA:PBS aumenta significativamente sua flexibilidade. Esta propriedade característica do Poli(butileno succinato) é ainda mais pronunciada quando suas cadeias não são tão longas. Ganho em propriedades mecânicas para misturas poliméricas PBS/Poliestireno já foram observadas pela introdução do poliéster.<sup>52</sup>

### 3.1.8. Imagens digitais das membranas ultrafinas

Membranas ultrafinas da mistura polimérica PBS/PT3MA nas proporções 50:50, 80:20 e 20:80 podem ser obtidas usando a técnica de spinner sobre substratos de vidro cobertos com camada nanométrica ITO ou sobre disco de silício utilizando uma camada intermediária polimérica do poli (4-hidroxi-estireno) PHS, seguindo os procedimentos adotados por Watanabe e Kunitake.<sup>24,25</sup>

As imagens obtidas com a câmera de um microscópio óptico de bancada (Figura 15) mostram o momento em que o filme se destaca da placa de ITO após a dissolução completa do polímero PHS em etanol.



Figura 15. Membrana ultrafina obtida por dissolução do polímero de sacrifício

### 3.1.9. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de AFM (Figura 16 a-b) mostram a topografia de superfície de dois sítios distintos de um mesma membrana de PT3MA depositado sobre substrato de ITO por spinner (8000 rpm, 60 s) a partir solução polimérica de concentração 5mg/mL. A Figura 16 c mostra a imagem de uma membrana de PT3MA/PBS 50:50.

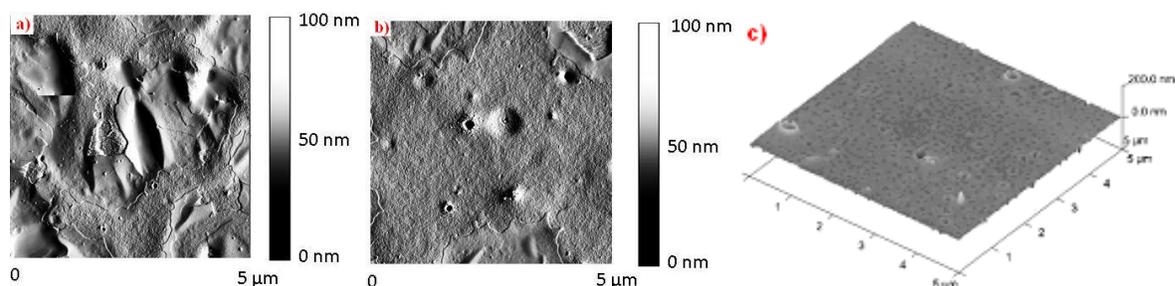


Figura 16. Imagens de AFM de PT3MA a) região quebradiça em destaque e b) baixa porosidade. c) Imagem 2D para uma membrana ultrafina de PT3MA/PBS 50:50 preparada por spinner de 3000 rpm em 60s

A rugosidade média determinada para as duas regiões analisadas (Figura 16 (a) e (b)) foram, respectivamente, 14 e 8 nm. As imagens também detectaram maiores protuberâncias e pontos de ruptura na primeira região analisada (Figura 16 (a)). Esta notável diferença pode ser atribuída às baixas propriedades mecânicas do politiofeno puro, tais como dureza e rigidez,<sup>54</sup> tornando seus filmes bastante quebradiços. Foi possível também observar nas imagens a baixa porosidade existente no filme obtido. A espessura dos filmes de PT3MA com PBS (mistura polimérica PT3MA/PBS 50:50) foram determinadas por AFM (Figura 16(c)). Uma curva de calibração (espessura x rotação) com filmes de diferentes espessuras foi montada utilizando

um spinner. As provas foram realizadas variando a rotação do equipamento de 1500 a 12000 rpm por períodos de 60 s. De acordo com a curva, a espessura de uma membrana obtido por rotação de 8000 rpm por 60 s pode estar compreendida entre 20 e 30 nm.

A Figura 17(a) mostra a imagem obtida por MEE da superfície e da seção transversal de uma membrana ultrafina de PBS/PT3MA 50:50 depositado por spinner a 8000 rpm sobre substrato de ITO. Medidas de espessura por FIB para o filme obtido foram realizadas obtendo-se valores próximos a 50 nm Figura 17(b).

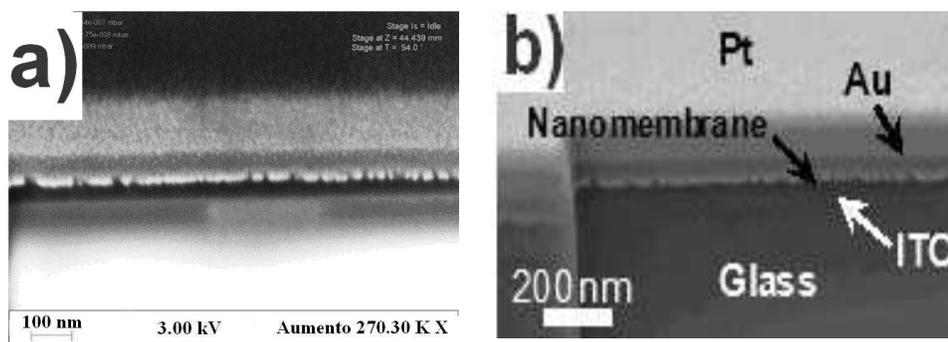


Figura 17. Imagens por MEE de a) uma membrana ultrafina PBS/PT3MA 50:50 e b) seção transversal da mistura polimérica mostrando as diferentes camadas de análise

As interferências encontradas durante as medidas e a proximidade dos valores de espessura entre substrato e filme analisado impossibilitaram a determinação com exatidão da espessura dos filmes poliméricos por MEE/FIB embora os resultados fossem suficientes para estimar um valor aproximado.

### 3.2. Análises Térmicas: Calorimetria Diferencial exploratória (DSC) e Análises termogravimétricas (TGA)

A Tabela 5 sumariza as propriedades térmicas dos polímeros e de suas misturas obtidas por análises dos termogramas de DSC e TGA. Os termogramas de aquecimento de DSC mostram que a fusão da fração cristalina de PBS é afetada pela presença do politiofeno. O PBS e suas misturas apresentam dois picos de fusão  $T_m$  em 102 e 112,8 °C. Estes picos podem ser observados com clareza nos termogramas do PBS puro (Figura 18). Este comportamento

pode estar associado a dois fatores. No primeiro caso, o mais provável, à presença dos dois picos pode estar relacionado com a existência de duas populações de cristais laminares com diferentes espessuras (o pico em 102°C corresponderia à fusão dos cristais mais finos que ao sofrerem reorganização produziriam um pico exotérmico intermediário).<sup>55</sup> No segundo caso, mais especificamente às misturas, devido aos nanoagregados esféricos de PT3MA dispersos entre a fases cristalinas de PBS.

Tabela 5. Propriedades térmicas dos polímeros e suas misturas poliméricas

Polímero ou Mistura	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_c$ (°C) <sup>b</sup>	$T_m$ (°C) <sup>c</sup>	$\Delta H_m$ (J/g <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	$T_d$ (°C) <sup>e</sup>
PBS	- 34	93,2	102, 112,8	75,0	390
PT3MA	49,7	-	-	-	~314
PT3MA/PBS 20:80	-27,7 e 62,3	73,5	112,5	73,8	385
PT3MA/PBS 50:50	- 25 e 72	68,8	111,8	66,5	357
PT3MA/PBS 80:20	- 10,3 e 37,7	62,0	111,6	33,4	320

<sup>a</sup> temperatura de transição vítrea, <sup>b</sup> temperatura de cristalização, <sup>c</sup> temperatura de fusão, <sup>d</sup> entalpia de fusão e <sup>e</sup> temperatura de decomposição

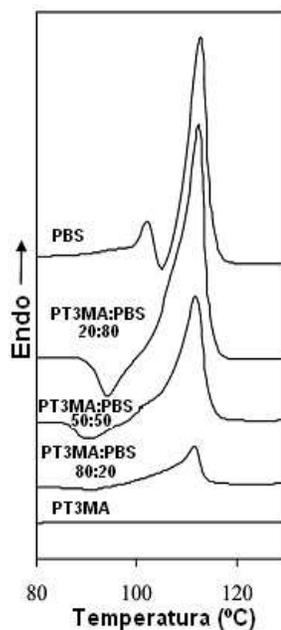


Figura 18. Termogramas de aquecimento (20°C/min). Curvas obtidas por análise de DSC mostrando o comportamento dos picos de fusão para diferentes amostras PT3MA/PBS

A presença de um único pico exotérmico próximo a 112°C nos termogramas das misturas sugere um aumento de 10°C de  $T_m$  em relação ao pico exotérmico de 102°C para o PBS puro. Os nanoagregados esféricos de PT3MA presentes na composição da mistura poderiam estar atuando como verdadeiras barreiras exigindo-se maior energia para fundir os cristais de PBS. Casos similares de aumento de  $T_m$  para misturas poliméricas com PT3MA são citados na literatura.<sup>56</sup> O número de domínio de nanoagregados esféricos de politiofeno diminui com aumento da porcentagem de PBS na composição da membrana e novamente dois picos podem ser observados igualmente àqueles obtidos observados para o PBS.<sup>56</sup>

De acordo com os valores da tabela 5 e com a análise dos termogramas de resfriamento DSC para diferentes amostras de PT3MA/PBS (Figura 19) é possível afirmar que a temperatura de cristalização  $T_c$  do PBS é dificultada pela presença do PT3MA. Os picos de cristalização exotérmica  $T_c$  e as entalpias de cristalização diminuem quando o conteúdo de PT3MA aumenta. Os valores de  $T_c$  variam de 93,2 para 62,0° C do PBS puro para a mistura com 80% de PT3MA.

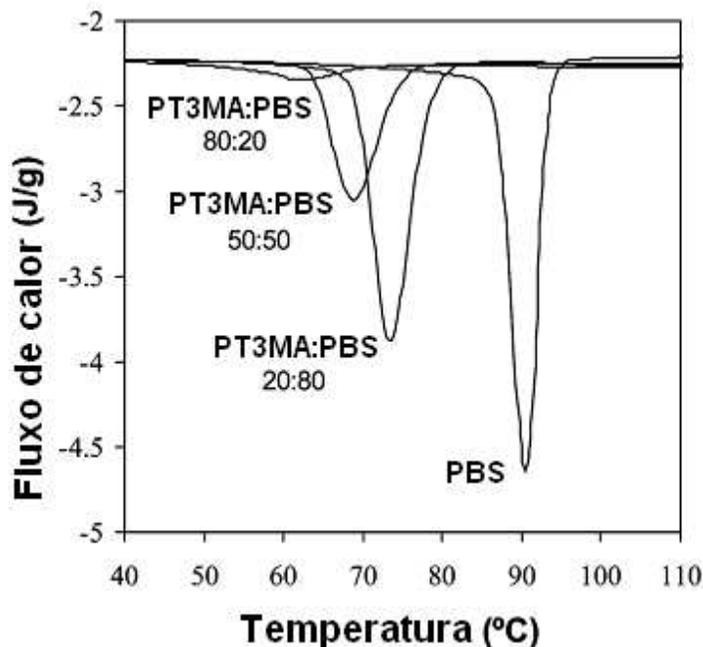


Figura 19. Termogramas de resfriamento (10°C/min). Curvas obtidas por análise de DSC para diferentes amostras PT3MA/PBS mostrando os picos de cristalização endotérmico

Os termogramas de aquecimento de DSC dos polímeros PBS, PT3MA e suas misturas com as respectivas temperaturas de transição vítrea  $T_g$  são mostrados nas Figuras 20 a-c. Os dois valores de  $T_g$  observados nos termogramas das misturas poliméricas indicam parcial miscibilidade entre os polímeros estudados.

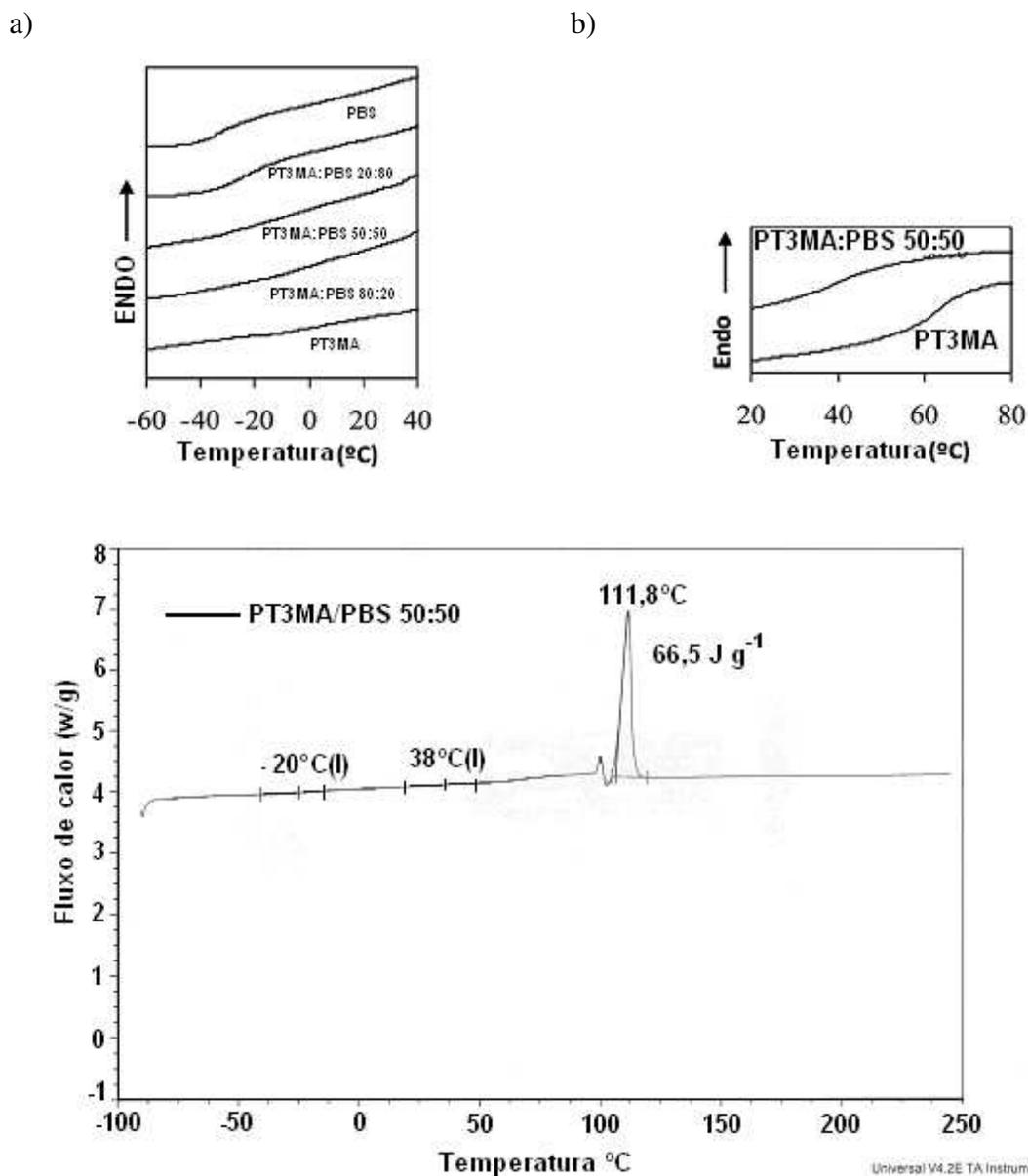


Figura 20. Termogramas de aquecimento (20°C/min) mostrando: a-b) temperaturas de transição vítrea dos polímeros e suas misturas e c)  $T_g$ ,  $T_m$  e  $\Delta H_m$ (J/g<sup>-1</sup>) da mistura PT3MA/PBS 50:50

As curvas de aquecimento obtidas pelo método convencional de fusão seguido por resfriamento rápido “quenching” das misturas poliméricas (Figuras 20 a-b) mostram duas temperaturas de transição vítrea. Este comportamento esperado de temperaturas de transição vítrea está de acordo com a separação de fases visto em microscopia. Seus valores variam de acordo com a composição da mistura da seguinte maneira: a temperatura de transição vítrea associada ao PT3MA decresce com aumento de seu conteúdo na mistura enquanto que a  $T_g$  associada ao PBS aumenta quando a concentração de poliéster diminui.

Os termogramas das análises termogravimétricas (Figura 21) dos polímeros e suas misturas mostram um aumento da temperatura de degradação e da massa residual com o aumento do conteúdo PBS nas misturas. Este comportamento pode ser atribuído a maior temperatura de decomposição do PBS ( $T_d = 389^\circ\text{C}$ ) em relação àquela determinada para o PT3MA ( $T_d \sim 314^\circ\text{C}$ ). O aumento do conteúdo PBS proporciona maior estabilidade à mistura polimérica.

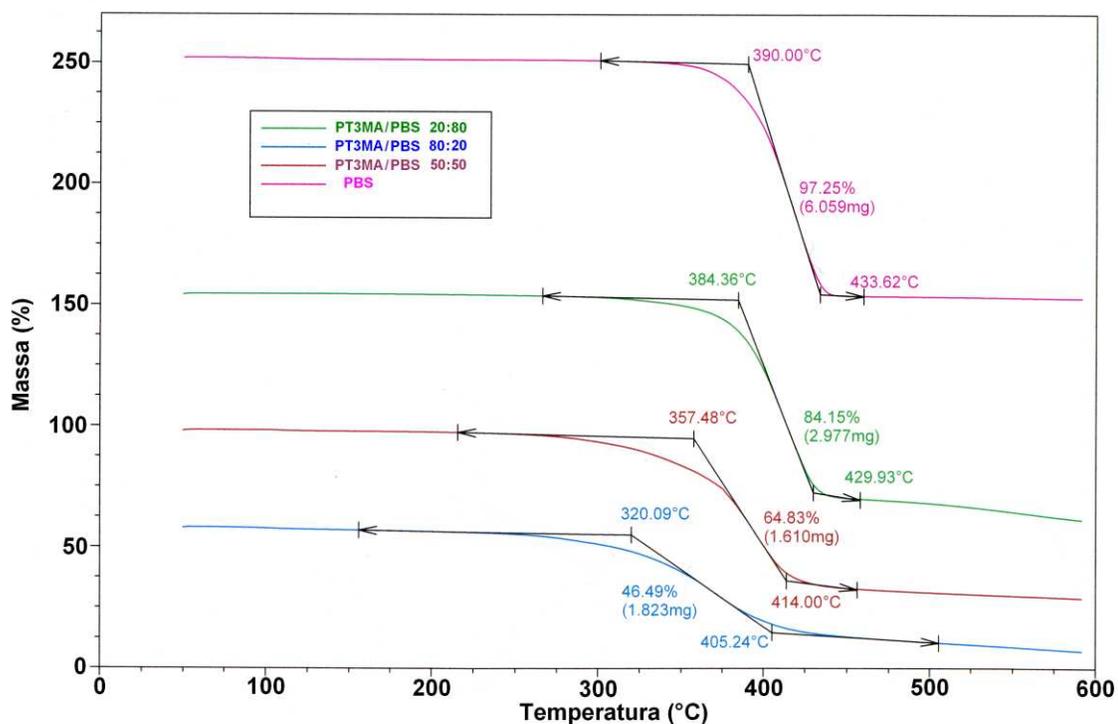


Figura 21. Termogramas de TGA de PBS e suas misturas poliméricas

### 3.3. Medidas de condutividade elétrica

As propriedades elétricas das membranas ultrafinas de PT3MA/PBS 80:20 foram avaliadas sobre um substrato isolante usando um Keithley 6430 Sourcemeter. Os valores de condutividade determinados para a membrana ultrafina variaram de  $\sim 10^{-4}$  a  $\sim 10^{-5}$  S/cm dependendo de sua espessura. Estes valores estão dentro da faixa tipicamente encontrada para polímeros semicondutores com grupos ácido carboxílico na cadeia lateral.<sup>57,58</sup> No entanto, não foi possível medir a condutividade das membranas ultrafinas constituídas pelas demais relações de mistura dos polímeros (alta resistividade destes materiais).

### 3.4. Ensaio de degradação enzimática

Os estudos de degradação da mistura PT3MA/PBS realizadas com Lipase OS (procedimento usado para verificar a eficiência da degradação de filmes de poliésteres alifáticos)<sup>59</sup> mostram que o processo inicia após uma semana como observado nas micrografias por MEE pelo surgimento de sulcos finos na superfície (Figura 22(a)). Após 2 semanas adicionais, os sulcos se transformam em verdadeiras grandes e profundas rachaduras causando o desprendimento dos domínios de PT3MA e a solubilização no meio de produtos de baixa massa molar decorrentes da ação da Lipase sobre o PBS (Figura 22(b)).

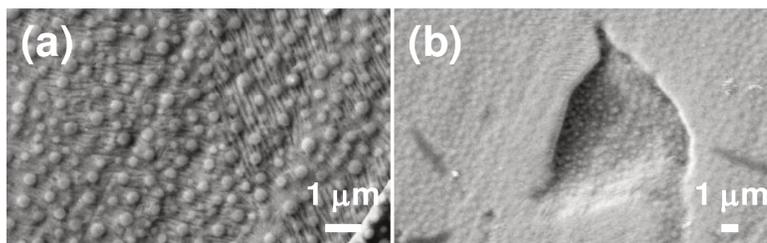


Figura 22. Micrografias por MEE de uma membrana ultrafina PT3MA/PBS 50:50 após (a) uma semana e (b) quatro semanas após exposição sobre condições de degradação enzimática.

As membranas ultrafinas constituídas somente de PT3MA não sofrem nenhum tipo de degradação mesmo após 4 semanas de estudo. Estas sofrem um processo de inchamento devido à natureza polar do grupo carboxilato. Estes resultados mostram que o poliéster não é

somente essencial para integridade mecânica da membrana, mas também para sua biodegradabilidade.

### 3.5. Ensaios de adesão celular e proliferação

Uma análise quantitativa comparativa entre membranas ultrafinas de PT3MA, PBS, misturas poliméricas 50:50 como substrato para adesão celular e proliferação foi realizado usando linhagens celulares de epitélio humano HEP-2. Poliestireno sob cultura de tecidos TCPS foi utilizado nos ensaios como substrato de controle. Os resultados mostram que a adesão celular sobre o PT3MA é menor que aquela verificada sobre substrato de controle TCPS, enquanto que a adesão sobre a mistura polimérica PT3MA/PBS 50:50 e sobre o PBS é similar ao verificado para o TCPS.

Após 7 dias de cultura em condições idênticas, uma análise da atividade celular sobre a superfície de membranas ultrafinas da mistura PT3MA/PBS 50:50 e de PT3MA puro foi realizada. Analisando a micrografias de MEE, é possível observar a formação de uma camada monocelular com amplo espalhamento (indicado por setas) para as membranas constituídas pela mistura PT3MA/PBS 50:50 Figura 22 (a) enquanto para o PT3MA um grande número de domínios sem células (representados por asteriscos) Figura 22 (b).

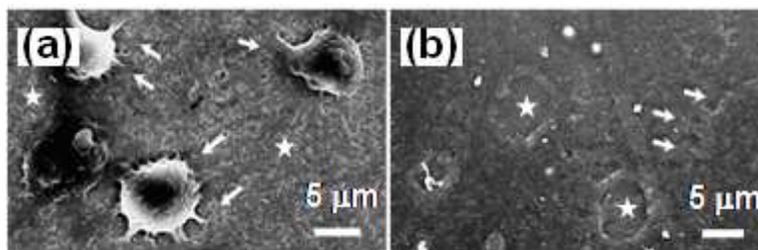


Figura 23. Micrografias de MEE de células Hep-2 cultivadas durante sete dias sobre superfície de membranas ultrafinas de (a) PT3MA/PBS 50:50 e de (b) PT3MA.

O uso de poliéster como biomaterial em aplicações biomédicas é amplamente aceito pela sua biodegradabilidade. A combinação do PBS com o PT3MA permitiu melhorar o uso do poliéster como plataforma bioativa. O politiofeno tem reconhecida compatibilidade, mas seus monômeros são tóxicos. A adesão celular sobre politiofenos tem sido reportada na

literatura<sup>60,61</sup> e favorecida por duas seguintes considerações: sua morfologia é adequada para estabelecer contato entre as células e a troca de ânions entre o polímero condutor e a célula através da membrana celular.<sup>60,61</sup>

#### 4. Conclusão

A obtenção e a caracterização química, morfológica, elétrica de misturas poliméricas condutoras e biodegradáveis formadas pelos polímeros PBS e PT3MA, obtidos por síntese química, foram avaliadas. A confirmação da síntese dos polímeros foi realizada pelas técnicas de FTIR, RMN <sup>1</sup>H e UV-*vis*. A técnica de UV-*vis* mostrou-se uma poderosa ferramenta de trabalho no estudo dos arranjos das cadeias poliméricas e das propriedades elétricas do polímero condutor. Através das análises de UV-*vis* foi possível identificar a bandas e os picos de absorção máxima do PT3MA e destas estimar as  $E_g$ . Para soluções diluídas nenhum efeito sobre a absorção de transição  $\pi$ - $\pi^*$  do tiofeno é verificada em função da natureza química do solvente usado. Para soluções concentradas um deslocamento para o vermelho é observado, produzindo uma redução da  $E_g$ . Os cálculos quânticos em fase gasosa indicam que a conformação *anti-gauche* é mais estável que a *all-trans* por 3 Kcal/mol por unidade repetitiva. Os valores calculados para as duas conformações em comparação com os resultados experimentais mostram que para soluções diluídas de PT3MA, a  $E_g$  está mais próxima da conformação *anti-gauche* de que para a *all-anti*. Para soluções concentradas o inverso é observado. Os valores de  $E_g$  determinados para as membranas ultrafinas são relativamente menores ao estimados para a molécula ideal planar. Efetivos empacotamentos das cadeias foram obtidos para os filmes preparados com as soluções mais diluídas. A técnica de preparação de membranas usando polímero de sacrifício PHS mostrou-se eficiente para obtenção de membranas ultrafinas da mistura polimérica PT3MA/PBS. Como mostrado na seção experimental, a técnica de deposição de membranas ultrafinas por spinner teve papel importante no preparo das misturas poliméricas. As imagens de MO permitiram avaliar os domínios e a distribuição dos polímeros nas membranas ultrafinas, assim como as micrografias MEE/FIB estimar a espessura das membranas dos polímeros e das misturas. As imagens de AFM permitiram avaliar a rugosidade do PT3MA e, juntamente com as

micrografias MEE e as análises térmicas DSC e TGA dos filmes obtidos por *casting*, escolher a composição PBS/PT3MA 20:80 como melhor a relação para se obter um material com boa propriedade mecânica, isto é, com boa flexibilidade (característico do componente poliéster PBS), e ao mesmo tempo com boas propriedades condutoras (característico do componente politiofeno condutor PT3MA). As medidas de condutividade elétrica usando técnica de duas pontas mostram que a membrana ultrafina PBS/PT3MA 20:80 apresenta valores de  $\sim 10^{-4}$  a  $\sim 10^{-5}$  S/cm, valores compatíveis com os de politiofenos semicondutores com grupo ácido carboxílico lateral mencionados na literatura. Os ensaios de degradação, de crescimento e proliferação celular sobre as membranas ultrafinas constituídas pelas misturas dos dois polímeros indicam que o PBS é o principal responsável pela integridade mecânica e que a nova membrana PT3MA/PBS é potencial candidata para aplicação como plataformas bioativas com respostas semicondutoras para engenharia de tecidos. Entretanto estudos sobre a porcentagem máxima de PT3MA na composição da membrana ultrafina ainda devem ser realizados devido à baixa bioatividade do polímero em função da toxicidade do monômero T3MA.

## 5. Bibliografia

1. H. V. Medina, R. M. Naveiro, *Scielo Brazil*, 1998, **8(1)**, 29-35.
2. D. C. Bassett, *Developments in Crystalline Polymers-1*, Applied Science Publishers, 1982, London, 150.
3. C. Alemán, F. Estrany, D. Aradilla e R. Oliver, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 1876-1882.
4. D. Setiadi, T. D. Binnie, A. Armitage, K. Benjamin, H. Weller, *Integrated Ferroelectrics*, 1998, **19**, 33-47.
5. A. Bonfiglio, S. Cerutti, D. Rossi e G. Magenes, *Sistemi Indossabili Intelligenti per la salute e protezione Dell'UOMO*, 2008, Pàtron Editore, Bologna, Itália.
6. Yanagida, S., Senadeera, G.K.R., K. Nakamura, T. Kitamura, Y. Wada, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **166**, 75–80.
7. H. Wettach, S. S. Jester, A. Colsmann, U. Lemmer, N. Rehmann, K. Meerholz, S. Höger, *Synthetic Metals*, 2010, **160**, 691–700.

8. S. Harkema, R.A.H.J. Kicken, B.M.W. Langeveld-Voss, S.L.M. van Mensfoort, M.M. de Kok, R. Coehoorn, *Organic Electronics*, 2010, **11**, 755–766.
7. W. Galbraith, G. Hayward, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 1998, **45**, 1549-1558.
9. J. Choi, C. R. Ruiz, E. E. Nesterov, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1964–1974.
11. H. Shin, S. JO, *Biomaterials*, 2003, **24**, 4353.
12. S. H. Barbanti, A.C. Zavaglia, *Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos*, 2005, **15**, Artigos de Revisão, São Carlos.
13. T. V. Liu e S. N. Bhatia, *Adv. Drug Deliver. Rev*, 2004, **56**, 1635.
14. Kimura Y, *Polymer Journal* , 2009, **41(10)**, 797-807.
15. N. Honda , I. Taniguchi , M. Miyamoto , Y. Kimura , *Macromolecular Bioscience*, 2003, **3 (3-4)**, 189-197.
16. Y.F. Shih, L.S. Chen, R.J. Jeng, 2008, *Polymer*, **49**, 4602–4611.
17. J. Roncali, *Chem. Rev.* 1997, **97**, 173.
18. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *In Handbook of Conducting Polymers*, 2007, 3th ed., CRC Press, Boca Raton.
19. S. Manna, A. Mandal, A. K. Nandi,, *J. Phys. Chem*, 2010, **114**, 2342-2352.
20. O. A. Patil, Y. Ikenoue, F. Wull, A. J. Heeger, *J. Am. Soc.*, 1987,**109**,1858.
21. B. S. Kim, L. Chen, J. Gong, Y. Osada, *Macromolecules*, 1999, **32**, 3964-3969.
22. K. Faid, M. Leclerc,, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5274.
23. Kim, B. S., H. Fukuoka, J. P. Gong, Y. Osada, *European Polymer Journal*, 2001, **37**, 2499-2503.
24. H. Watanabe, T. Ohzono and T. Kunitake, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1369–1371.
25. H. Watanabe and T. Kunitake, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 909.
26. J. L. Snyder, M. Kavalenka, D. Z. Fang, C. C. Streimer, P. M. Fauchet, J. L. McGrath, *NSTI Nanotech, Technical Proceedings*, 2008, **1**, 333-335.
27. I. Tokarev, I. Tokareva, V. Gopishetty, E. Katz, S. Minko, *Adv. Matet.*, 2010, **22(12)**, 1412-1414.
28. M.R. Xu, J.Y. Zhu, H.C. Su, J. Dong, S.Y. Ai, R. Li, *J. Applied Polymer Science*, 2012, **42(7)**, 509-511.

- 29 X. Huang, C.C. Li, W. Zhu, D. Zhang, G. H. Guan, Y. N. Xiao, *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22** (5), 648-656.
30. J. M. Xu, H. S. O. Chan, S. C. Ng, T. S. Chung, *Synthetic Metals*, 2002, **132**, 63–69.
31. L. A. B. Salinas, M. T. G. Gonzáles, I. G. Fuente, M. H. Rivera, *Ingenierías*, Octubre-Diciembre, 2007, Vol. X, nº 37.
- 32 E. Armelin, O. Bertran, F. Estrany, R. Salvatella e C. Alemán, *Eur Polym J*, 2009, **45**, 2211–2221.
33. J. Casanovas, D. Zanuy, C. Alemán , *Polymer*, 2005, **46**, 9452–9460.
34. A. D. Becke, *J Chem Phys*, 1993, **98**, 1372–1377.
35. C. Lee, W. Yang, R. G.Parr, *Phys Rev B*, 1998, **37**,785–789.
36. M. J.Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley , *J Chem Phys*, 1984, **80**, 3265– 3269.
37. T. Koopmans, *Physica I*, 1934, 104–113.
38. J. F. Janak, *Phys Rev B*, 1978, **18**, 7165–7168.
39. R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. YOSHINO, *Chem. Express.*, 1986, **1**, 635.
40. Y. Osada, B. Kim, L. Chen, J. Gong, *Macromolecules*, 1999, **32**, 3964-3969.
41. Teramoto, N., Ozeki, M., Fujiwara, I., Shibata, M., *Wiley Interscience Polymer International Polym Int*, 2007, **56**, 1159–1165.
42. J. P. Ruiz, K. Kayak, D. S. Marynick, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, 1989, **22**,1231.
43. E. Armelin, O. Bertran, E. Francesc, R. Salvatella, C. Aleman, *European Polymer Journal*, 2009, **45(8)**, 2211-2221.
44. L. Tan, Y. Chen, W. Zhou, S. Ye, J. Wei, *Polymer*, 2011, **52**, 3589-3590.
45. Y-S. Yoon, K-H. Park, J-C. Lee, *J. Macromol. Chem. Phys*, 2009, **210**, 1514-1516.
46. S. Manna, A. Mandal, A. K. Namdi, *J. Phys. Chem. B.*, 2010, **114**, 2342-2352.
47. J. J. Aaron, M. Fall, *Spectrochim Acta Part A*, 2000, 56, 1391–1397.
48. H. D. R. Calado, C. L. Matencio, L. A. Donnci, L. A. Cury, J. Rieumont, J. M. Pernaut, *Synth. Met.*, 2008, **158**, 1037–1042.
49. M.R.A. Alves, , H. D. R Calado, C. L. Donnici, T. Matencio, *Synth. Met.*, 2010, **160**, 22–27.
50. F. Zang, M. P. Srinivivasan, *Macromol. Chem Phys.*, 2008, **112**, 223–224.
51. F. Rodríguez-Ropero, J. Casanovas, C. Alemán, *J Comput. Chem.*, 2008, **29**, 69–78.

52. L. Morales, L. Franco, M. T. Casas, J. Puiggali, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **48**, 33–46, 2010.
53. H. Li, E. Ruckenstein, *Polymer*, 1995, **36(13)**, 2652-2653.
54. O. Uzun, N. Basman, C. Alkan, U. Kölemen, F. Yılmaz, *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124(1), 196-197.
55. E. S. Yoo, S. S. Im, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1999, **37**, 1357.
56. S. Manna, A. Mandal, A. K. Nandi, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 2342–2352.
57. F. Zang, M. P. Srinivivasan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, **112**, 223-24.
58. K. H. Hsieh, K. S. Ho, Y. Z. Wang, S. D. Ko, S. C. Fu, *Synth. Met.*, 2001, **123**, 217.
59. A. Hoshino, Y. Isono, *Biodegradation*, 2002, **13**, 141.
60. L. del Valle, F. Estrany, E. Armelin, R. Oliver, C. Alemán, *Macromol. Biosci.*, 2008, **8**,1144
61. L. J. del Valle, D. Aradilla, R. Oliver, F. Sepulcre, A. Gámez, E. Armelin, C. Alemán, F. Estrany, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 2342.



## Capítulo 3

# Síntese fotoquímica de Poli(3-alquiltiofenos) e preparação de misturas poliméricas condutoras usando matrizes hospedeiras microporosas de Poli(fluoreto de vinilideno).

### 1. Introdução

Os estudos propostos por Rabeck no começo dos anos 90 sobre a polimerização fotoquímica de monômeros de pirrol abriram perspectivas para um novo método de obtenção de polímeros condutores.<sup>1</sup> Pesquisadores e indústrias da área de fotoquímica aplicada de países mais industrializados como, Japão e Estados Unidos, têm investigando e aperfeiçoando o uso da técnica nestas últimas décadas. As vantagens do uso da técnica estão nos baixos custos necessários para sua realização, na rápida velocidade de processamento das reações quando comparadas com outras técnicas, no baixo custo energético requerido e na utilização de meios aquosos reacionais, ao invés de solventes orgânicos, tornando-a uma técnica de geração de resíduos menos agressiva ao meio ambiente.<sup>2</sup>

O campo da fotoquímica aplicada não se restringiu apenas as sínteses. Estudos de fotodegração e estabilidade de materiais poliméricos com potenciais aplicações tecnológicas vêm sendo realizadas.<sup>3,4,5</sup> Em processos litográficos de micro-eletrônica, por exemplo, a polimerização de fotorresites por luz ultravioleta tem sido empregada para imprimir circuitos eletrônicos sobre lâminas de silício.<sup>6</sup>

De maneira geral, a reação de polimerização via fotoquímica ocorre em três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação. Durante a etapa de iniciação, espécies reativas são formadas pela fragmentação de fotoiniciadores quando estes são expostos a doses de radiação *Uv-vis* suficientes para sofrerem excitação eletrônica.<sup>7,8</sup> Estas espécies reativas reagem com as moléculas do monômero gerando outras espécies iniciadoras de cadeias (fotopolimerização radicalar) ou pares iônicos (fotopolimerização iônica) responsáveis pela etapa de propagação. A última etapa correspondente a terminação da cadeia polimérica pode

ocorrer por combinação ou desproporcionamento das espécies ativas ou pela transferência de cadeias.<sup>8</sup>

### **1.1. Síntese de Politiofenos**

Os politiofenos são uma classe de polímeros condutores de grande potencial tecnológico, conhecidos por suas propriedades ópticas, eletroluminescentes e eletrônicas.<sup>9,10</sup> Estes polímeros têm sido empregados na confecção de células fotovoltaicas,<sup>11</sup> em microeletrônica,<sup>12,13</sup> na montagem de sensores<sup>14</sup> e na construção de supercapacitores.<sup>15,16</sup> No entanto, a baixa solubilidade do monômero tiofeno tem causado sérios problemas para processabilidade do polímero.

Os primeiros artigos sobre obtenção de materiais poliméricos tiofênicos foram publicados no início da década de 50.<sup>9,17</sup> Entretanto, somente na década 90 foram realizadas pesquisas com objetivo de otimizar suas sínteses. Os dois principais métodos usados para obter politiofenos são a síntese química e eletroquímica. Pela síntese química é possível obter o polímero por acoplamento químico oxidativo do monômero em solução de clorofórmio na presença de cloreto férrico.<sup>10,18,19</sup> Outros catalisadores como cloreto cúprico, organoboranos, complexos de metais de transição também tem sido empregados na síntese química de alguns politiofenos.<sup>20,21</sup> A eletropolimerização catódica e anódica de monômeros pela síntese eletroquímica também tem sido utilizada na síntese de politiofenos, na deposição de filmes multicamadas poliméricos e na confecção de misturas poliméricas com aplicações tecnológicas.<sup>9,22,23</sup> O comportamento da estabilidade e da condutividade elétrica de sistemas feitos de camadas eletropolimerizadas alternadas de Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) PEDOT e poli(N-metilpirrol) PNMPy tem se constatado melhor que os correspondentes polímeros individuais.<sup>22,23</sup> Compósitos poliméricos de Poli(3-metil-tiofeno)/Poli(fluoreto de vinilideno) obtidos por síntese eletroquímica tem sido empregados na construção de supercapacitores.<sup>16</sup>

### **1.2. Síntese fotoquímica de Politiofenos**

Os primeiros artigos sobre a síntese fotoquímica de politiofenos foram publicados no início da década 90.<sup>24</sup> Usando uma lâmpada de xenônio de 500 W, benzotiofenos foram

fotopolimerizados em solução de cianeto de metileno contendo clorofórmio (aceptor eletrônico) e brometo de tetrametilamônio (sal). Utilizando-se de procedimentos similares, o mesmo grupo de pesquisa coordenado por Shimidzu<sup>25,26</sup> conseguiu fotopolimerizar monômeros de 2,2'-bitiofenos e 2,2':5',2''-tertiofenos em solução de acetonitrila na presença de dinitrobenzeno ou clorofórmio gerando polímeros e oligômeros de peso moleculares médios variados. Poli(isotionaftenos) foram também fotossintetizados pela radiação de soluções de acetonitrila contendo o monômero 1,3-dihidroisotionaftenos na presença de oxigênio (aceptor eletrônico).<sup>27</sup>

A preparação de politiofenos através da radiação de soluções monoméricas de tiofenos juntamente com de sais de difenil iodônio também é mencionada na literatura.<sup>28</sup> O mecanismo de reação sugerido inicia-se com a formação de radicais-cátions da fotólise do sal difenil iodônio que são capazes de doar elétrons para os monômeros em solução em quantidade suficiente para a geração de radicais cátions de tiofeno precursores para propagação da cadeia do polímero. A produção de oligotiofenos e politiofenos através da fotopolimerização do monômero 2,5-diiodotiofeno sobre disco de silício revestido com ouro sobre de alto vácuo foi verificada por Kim e colaboradores.<sup>29</sup> A estrutura molecular e eletrônica dos polímeros obtidos neste caso foi similar a estrutura do polímero sintetizado quimicamente.

A polimerização fotoquímica de soluções aquosas de 3-alkil tiofenos catalisadas por dicromato de potássio ao invés do tradicional catalisador cloreto férrico foram obtidas por exposição das amostras à radiação UV-vis em três dias de reação.<sup>30</sup> As análises por GPC mostraram a formação de grande fração de oligômeros e pequenas quantidades de polímeros.

### **1.3. Misturas poliméricas condutoras**

As boas propriedades mecânicas e a alta condutividade apresentadas por algumas misturas poliméricas têm atraído o interesse de grupos de pesquisa para o estudo e a preparação de novos materiais com potenciais aplicações tecnológicas.<sup>16,31-35</sup> Um dos métodos estudados para obter misturas poliméricas condutivas é o processo de inclusão de polímeros pela polimerização (química, fotoquímica ou eletroquímica) de seus monômeros em solução, através dos poros de uma matriz polimérica hospedeira.<sup>15,30,36</sup> Esta técnica usada pela primeira vez por Dickey e denominada como síntese template,<sup>37</sup> usa os espaços vazios da matriz

polimérica como molde limitador para o crescimento e a orientação das cadeias do polímero durante reações. A síntese template tem sido utilizada para preparar misturas poliméricas constituídas por polímeros condutores como politiofenos,<sup>15</sup> polipirrol,<sup>36</sup> e polianilinas.<sup>38</sup>

Nestes últimos anos, grupos de pesquisadores têm investigado o comportamento mecânico, a estabilidade, a reatividade e as propriedades elétricas de misturas poliméricas condutivas obtidas pelas misturas de poli(3-alkiltiofenos) com poli(fluorados).<sup>35,39</sup> As propriedades elétricas e químicas das misturas poliméricas formadas por poli(fluoreto de vinilideno) e nanoestruturas de poli(3-tiofeno acetato de metila) por técnica reativa de mistura polimérica sob condições de fusão e resfriamento foram avaliadas por dispersão das nanofases do polímero condutor no polímero matriz.<sup>35</sup> As propriedades condutivas da mistura polimérica condutora P(VDF-TrFE) poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoetileno)/P3HT poli(3-hexiltiofeno) também foram avaliadas de acordo com a combinação da não volatilidade e bi-estabilidade elétrica do material.<sup>39</sup>

Neste trabalho reportamos a síntese de poli(3-alkil-tiofenos) pela síntese fotoquímica e a preparação de misturas poliméricas condutoras usando matrizes microporosas hospedeiras microporosas de Poli(fluoreto de vinilideno). A porcentagem de material incorporada à matriz foi avaliada em função do tempo de reação e da dosagem de radiação sobre as amostras. Técnicas de FTIR, Raman, UV-*vis*, RMN <sup>1</sup>H, DRX e GPC foram utilizadas para caracterizar os polímeros. As misturas foram quimicamente caracterizadas por FTIR-ATR e suas morfologias analisadas por MEE-EDS. As propriedades térmicas dos polímeros e das mistura poliméricas foram analisadas por DSC e TGA e seus comportamentos elétricos avaliados por medidas de condutividade elétrica.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Reagentes e solventes**

O monômero 3-tiofeno ácido acético e os reagentes cloreto férrico anidro e dicromato de potássio utilizados nas sínteses foram comprados da Sigma-Aldrich SA. Os solventes PA usados foram comprados da Labsynth Ltda e da Merck Brasil.

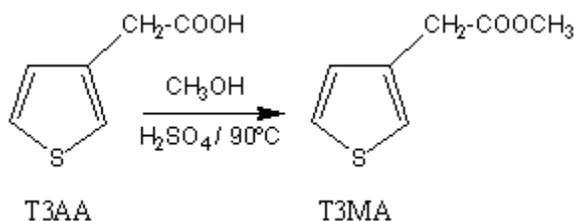
## 2.2. Matrizes Poliméricas

As matrizes poliméricas de PVDF foram preparadas em placas de Petri por dissolução em dimetilformamida de péletes do polímero Kynar 740 doados pela Arkema Inc. A recristalização foi realizada com a evaporação do solvente e secagem em uma estufa a 80°C.

## 2.3. Sínteses

### 2.3.1. Esterificação do monômero 3-tiofeno ácido acético

A reação de esterificação do monômero 3-tiofeno ácido acético (T3AA) foi realizada de acordo com os procedimentos sugeridos por Sugimoto<sup>18</sup> e Osada<sup>19</sup> conforme (Esquema 1). Cerca de 30,0 g do monômero T3AA foram dissolvidos em 150 mL de metanol contendo uma gota de ácido sulfúrico e mantido em aquecimento sob refluxo a 90°C por um período de 24 horas. Após término da reação, o metanol foi evaporado e o éster obtido lavado com dietil éter e água sucessivas vezes. O líquido viscoso residual de cor marrom foi posteriormente secado com sulfato de magnésio anidro, filtrado e identificado como 3-tiofeno-metil acetato (T3MA) com 82% de rendimento de reação.



Esquema 1. Procedimento usado para síntese do T3MA.

### 2.3.2. Síntese fotoquímica dos politiofenos

Um estudo prévio do histórico térmico e da dose de radiação emitida pela lâmpada no ambiente de reação em função do tempo foi conduzida com o objetivo de padronizar as

condições de reação e garantir à reprodutibilidade dos resultados obtidos com as tentativas de fotopolimerização do monômero tiofeno.

As reações de síntese fotoquímica foram realizadas em um ambiente fechado, em uma temperatura de 50°C, em estado estacionário usando radiação UV emitida por uma lâmpada de mercúrio de 400 W em intervalos de 5 a 40 minutos. Um exemplo típico de síntese fotoquímica adotado para os monômeros durante os ensaios pode ser descrito da seguinte maneira: 10 mL de solução aquosa do monômero 3-tiofeno ácido acético (0,2 mol L<sup>-1</sup>) foram misturadas com 10 mL de solução de dicromato de potássio (0,6 mol L<sup>-1</sup>) em pequenos discos circulares Pyrex. Após completa homogeneização, uma amostra de matriz polimérica de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) previamente pesada foi submersa na solução monomérica e mantida em repouso, na ausência de luz, por um período de 10 minutos, tempo suficiente para a matriz atingir completa umectação. Após a reação por exposição à luz, o produto não incorporado a matriz e a mistura polimérica formada são lavados separadamente várias vezes com água para remoção do crômio contaminante, posteriormente secados em estufa a 90°C por 24 horas e guardados em dessecador por um período de 3 dias. A mistura polimérica, após secagem, é pesada e a porcentagem de produto incorporada à matriz determinada por análise gravimétrica usando a Equação 1:

$$\% \text{ PP} = \frac{(\text{massa da mistura polimérica} - \text{massa da matriz PVDF})}{(\text{massa da mistura polimérica})} \quad (1)$$

Sendo que “% PP” representa a porcentagem de produto incorporado a matriz.

Procedimentos similares foram adotados para síntese fotoquímica do poli(3-tiofeno acetato de metila) (PT3MA). Neste caso, as soluções monoméricas usadas nas sínteses foram preparadas por misturas dos solventes água-etanol na proporção 1:1.

## 2.4. Dopagem

Os agentes dopantes usados para dopar o poliânion poli(3-tiofeno ácido acético) (PT3AA-K) e o PT3MA foram, respectivamente, o ácido p-tolueno sulfônico TSA e cloreto férrico FeCl<sub>3</sub>. A quantidade em massa de TSA usada em todas as provas para dopar o

politiofeno foi correspondente a 30 % do valor em massa de monômero sujeito a fotorreação. Para garantir dopagem do PT3MA, gotas de solução de  $\text{FeCl}_3$  3M foram adicionadas durante o preparo das soluções aquosas do monômero antes de serem polimerizados. A concentração da solução dopante usada neste caso é a mesma já adotada por outras técnicas de dopagem de politiofenos<sup>40</sup> e suficiente para garantir valores de condutividade máxima para o polímero condutor.<sup>41</sup>

## 2.5. Caracterização

As dosagens de radiação ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) usadas durante as sínteses foram determinadas usando um radiômetro da marca Cole-Parmer Instrument Co., série 9811, operando em um comprimento de onda de 254 nm.

Os politiofenos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier pelo espectrômetro (Nicolet Impact 410) usando pastilhas de KBr como suporte para as análises na região de 4000 a  $450\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de FTIR das misturas poliméricas foram obtidos pelo espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR usando acessório de reflexão com controle térmico e cristal de germânio para análise de amostras por Refletância Total Atenuada ATR. Os espectros de absorção ótica em UV-*vis* foram obtidos com um Espectrofotômetro UV-*vis* Varian - Cary 1G com soluções poliméricas de PT3AA-K usando dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente e variando as concentrações de 5 mg/mL a 0,01 mg/mL. Para as análises de UV-*vis* com o poli(3-tiofeno metil acetato) foram preparadas soluções do polímero em clorofórmio usando uma concentração de 3 mg/mL.

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos do poliânion PT3AA-K foram realizados em temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker AC250 operando em frequência de 250 MHz e usando DMSO deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) como solvente. O padrão interno usado para calibrar os deslocamentos químicos foi tetrametilsilano (TMS).

A massa molecular média ( $M_w$ ) dos oligômeros foi determinada usando um equipamento de Cromatografia de Permeação em Gel GPCmax Viscostek equipado com um TDA 302 da Viscostek (contendo detectores de índice de refração, espalhamento de luz e índice de refração). As colunas usadas foram duas de até 20k e uma de até 10000K ambas da Viscogel i-SERIES. A massa molecular relativa do oligômero foi determinada utilizando um

detector de índice de refração, padrão de Poliestireno, tetrahidrofurano (THF) como solvente e um fluxo eluente de 1,0 mL/min.

As análises por Espectroscopia de Espalhamento Raman foram realizadas em um equipamento NT-MDT INTEGRA SPECTRA acoplado com sistema de análise micro-Raman confocal (AFM/Raman/SNOM) pertencente ao Centro de Componentes Semicondutores CCS. As amostras foram excitadas utilizando um laser de Hélio-Neon em 473 nm (azul) e os espectros obtidos analisados na região de 3500 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Os difratogramas de Raios-X DRX das amostras de PVDF, PVDF/PT3MA (92,5:7,5), PT3MA e PT3MA dopado com ácido p-toluenosulfônico foram obtidos em um equipamento DRX-PHILIPS, modelo X' PERT, utilizando cobre como fonte de radiação ( $K\alpha=1,5406 \text{ nm}$ ), tensão de 40 KV e corrente de 40 mA, em modo de varredura contínuo a uma velocidade de 0,03°/s e faixa de reflexão 10-50°.

O recobrimento da superfície do polímero PVDF e suas misturas poliméricas com ouro para análises por Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEE/EDS) foi realizado em sputtering (Modelo SC 7620, Polaron Instruments, USA) usando as seguintes condições: taxa de deposição 0,5 Å/segundos, pressão de 0,8 Pa, tensão de 1 V e corrente de 3mA em um intervalo de 180 s para obter filmes de 100 Å. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas com um microscópio de alta resolução Leica LEO 440i para obter imagens digitais com aumentos de 6000 vezes. O equipamento foi operado em todos os casos usando os casos aplicando uma tensão de 20 KV e corrente de 250 pA .

As análises térmicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas usando um calorímetro 2920 DSC (TA Instrument, New Castle, DE) acoplado com sistema de resfriamento, calibrado com metal índio usando taxas de aquecimento de 5, 10 ou 20 °C/min em temperaturas variando entre -60 a 200°C sob atmosfera inerte  $\text{N}_2$ . As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA (TA Instrument, New Castle, DE) com taxas de aquecimento de 10°C/min em temperaturas variando de 0 a 800°C sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ .

A condutividade das amostras foram medidas técnica de duas pontas e aplicando uma tensão nominal em corrente alternada de 200 V sobre filmes das misturas poliméricas e do

PVDF de 40 a 100  $\mu\text{m}$  em espessura. A corrente elétrica gerada ( $i$ ) foi calculada pela tensão medida sobre uma resistência de 1  $\text{M}\Omega$  usando a equação  $i = R^{-1}V$ . O instrumento usado para realizar as medidas de tensão foi eletrômetro KEITHLEY modelo 610. Os valores de condutividade ( $\sigma$ ) foram calculados pela Equação 2:

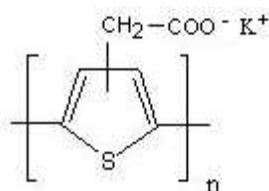
$$\sigma = L \cdot A^{-1} \cdot i \cdot V_0^{-1} \quad (2)$$

Onde "L" (cm) é a espessura da amostra, "i" é a corrente elétrica, "V<sub>0</sub>" é a tensão aplicada e "A" é a área do filme colocado sobre o porta amostra do equipamento.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Geral

A caracterização estrutural do produto sintetizado nas provas de polimerização do monômero 3-tiofeno ácido acético indica a formação do poliânion PT3AA-K (Esquema 2), ao invés do poli(ácido-3-tiofeno acético) PT3AA, mesmo quando adotado condições de reações menos agressivas tais como temperaturas mais baixas e menor tempo de reação, características das sínteses fotoquímicas.



Esquema 2. Estrutura química do PT3AA-K.

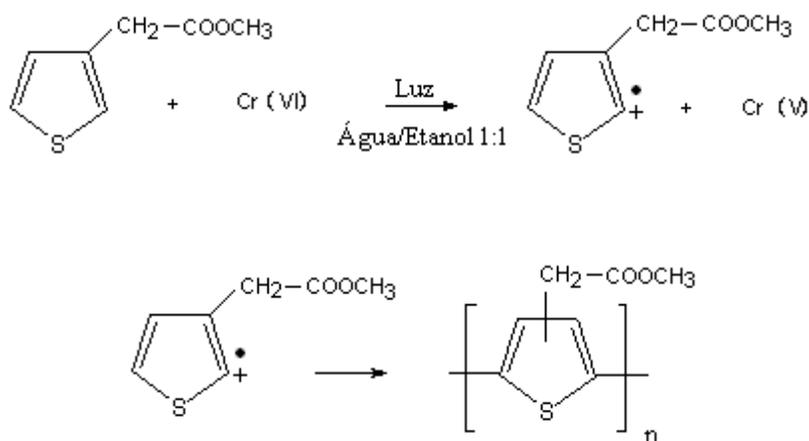
Durante as sínteses químicas, a proteção do grupo ácido carboxílico do monômero durante as reações de polimerização por acoplamento oxidativo com  $\text{FeCl}_3$  é recomendada para evitar sua decomposição química,<sup>18,19</sup> entretanto durante as sínteses fotoquímicas este procedimento (esterificação do grupo ácido seguida de sua hidrólise) não é necessário, como

visto em outros trabalhos, porque o agente oxidante utilizado, nestes caso, para catalisar a reação é o dicromato de potássio.<sup>30</sup>

Uma provável explicação para a formação do poliânion PT3AA-K pode ser que quantidade de energia (doses de radiação UV) usada durante a reação fotoquímica foi suficiente para promover a ruptura heterolítica da ligação covalente O-H do grupo ácido carboxílico da cadeia lateral do monômero tiofeno para formar ânions carboxilato (estabilizado por suas estruturas de ressonância). Analisando o EDS sobre as misturas poliméricas (Figura 1) é possível confirmar a presença dos elementos enxofre, oxigênio e potássio em suas composições, provavelmente devido à formação de um sal com o ânion carboxilato gerado.

As reações de polimerização do monômero tiofeno com íons dicromato somente foram observadas na presença de luz. O mecanismo de reação sugerido para a síntese fotoquímica dos politiofenos segue o modelo citado na literatura.<sup>30,42,43</sup> O dicromato de potássio, em solução aquosa, age como fotoiniciador da síntese fotoquímica

A reação inicia-se pela formação de um complexo no estado excitado entre o tiofeno e Cr(IV) seguida por uma reação de transferência de carga (fenômeno foto-redox) capaz de gerar radicais cátions orgânicos e Cr(V) (Esquema 3). Estes radicais, por sua vez, acoplam-se a outros da mesma espécie para gerar o dihidrodímero cátion que sofre um processo de reorganização e perda de próton para formar o dímero. O mecanismo de polimerização prossegue com oxidação dos dímeros e seus acoplamentos sucessivos com outros radicais cátions presentes na reação obtendo-se politiofeno e o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como produtos finais.



Esquema 3. Mecanismo de fotopolimerização para 3-tiofeno acetato de metila.

As análises EDS Figura 1 realizadas sobre a mistura polimérica poliânion PT3AA-K/PVDF mostram também pequenas quantidades do contaminante  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde cromo) produzido durante a síntese fotoquímica dos politiofenos. A relação atômica S:Cr é de 3:1. Várias tentativas de extração do politiofeno PT3AA-K com os solventes (metanol, dimetilformamida ou dimetilsulfóxido) e suas misturas com água sob aquecimento foram testadas sem sucesso com amostras do polímero obtido por síntese fotoquímica na ausência do polímero matriz.. Tentativas de extração do poli(3-tiofeno metil acetato) com solvente clorofórmio também foram realizadas sem êxito.

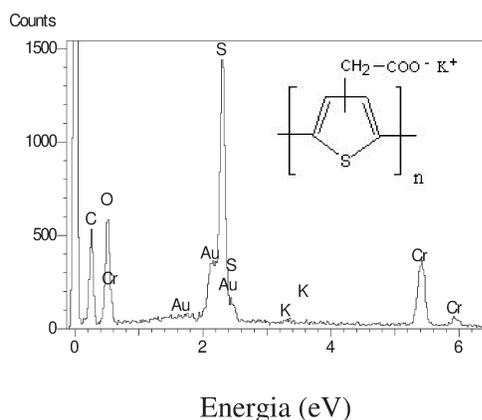


Figura 1. EDS sobre a fase predominante de PT3AA-K

A Figura 2 apresenta a porcentagem de produto reacional incorporada à matriz PVDF em função do tempo de exposição (minutos) e das doses de radiação UV ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) aplicadas sobre amostras de T3AA submetidas à fotorreação. Os ajustes feitos para o gráfico mostram um comportamento polinomial de terceira ordem para a reação com uma porcentagem máxima de incorporação em massa de 26%. A dose de radiação requerida para atingir este valor máximo corresponde a  $18,5 \text{ J}/\text{cm}^2$ . Entretanto, as tentativas de síntese fotoquímica do PT3MA, a partir da fotorreação do monômero precursor 3-tiofeno acetato de metila em matrizes de PVDF indicam uma incorporação máxima em massa de produto de reação equivalente a 1 %.

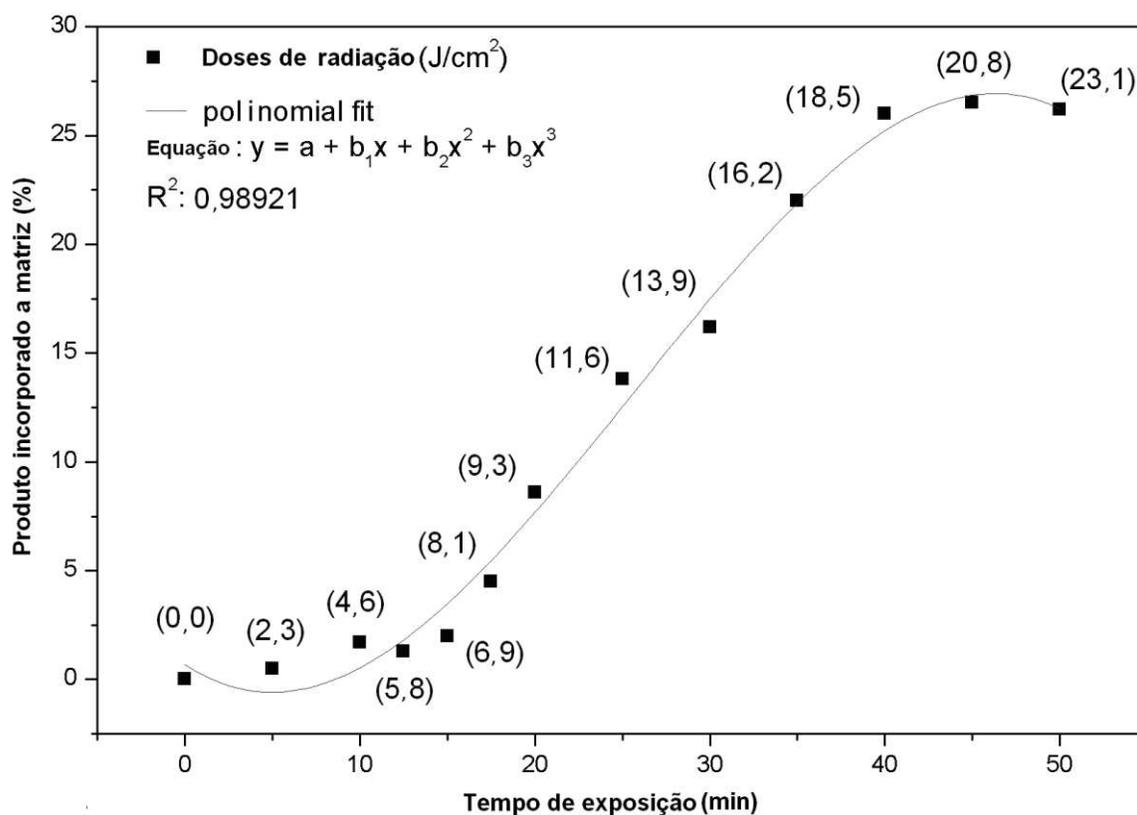


Figura 2. Produto reacional incorporado na matriz PVDF após síntese fotoquímica de PT3AA-K.

### 3.2. Caracterização Estrutural

#### 3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de FTIR da Figura 3 mostram as bandas de absorção do monômero T3AA e do poliânion PT3AA-K. Picos de baixa intensidade são observados entre  $3110$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  tanto para o monômero como para o polímero. O primeiro em  $3105\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a vibração estiramento C-H correspondente ao hidrogênio  $\alpha$  do anel.<sup>40,44</sup> Este pico é notável no espectro do monômero e quase imperceptível no espectro polímero. Tudo indica que a diminuição de intensidade no último caso foi devido à perda de ligações C-H durante a polimerização. O segundo pico observado em  $3098\text{ cm}^{-1}$  presente em ambos os espectros foi

correlacionado com vibrações estiramento C-H correspondente ao hidrogênio  $\beta$  do anel. Os picos em 2960 e 2920  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a vibração estiramento C-H alifáticos.

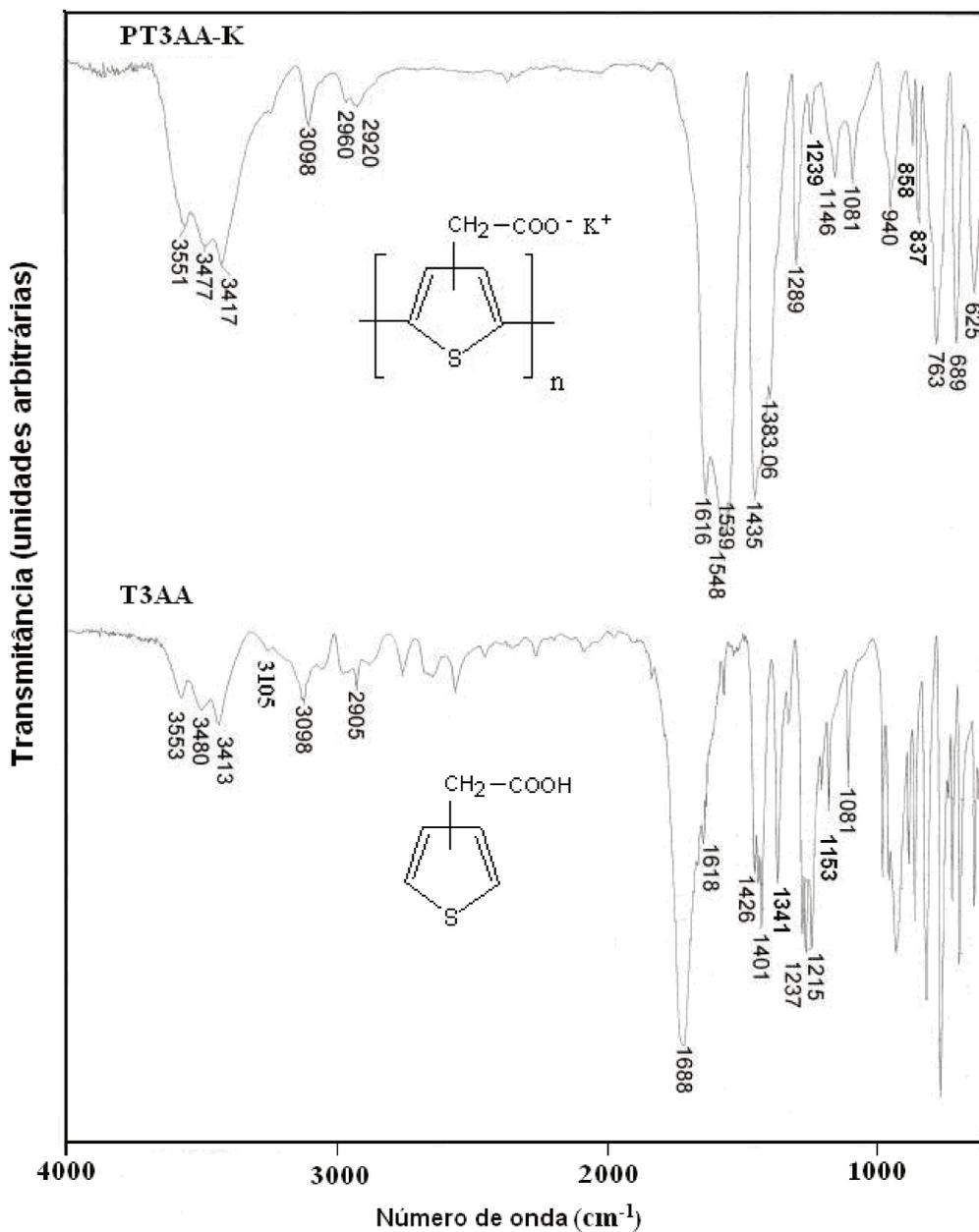


Figura 3. Espectro de FTIR do monômero T3AA e do polímero PT3AA-K.

Para o polímero (Figura 3), as absorções intensas observadas em 1616 e 1435  $\text{cm}^{-1}$  foram correlacionadas com as vibrações estiramento simétrica e assimétrica do ânion

carboxilato formado ( $R\text{-COO}^-$ ). A intensa banda entre  $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração estiramento do grupo  $\text{C}=\text{O}$  do ânion carboxilato.<sup>19,44,45</sup> Estas bandas de absorção são semelhante às encontradas em análises por Infravermelho com sais de acetato e estereato de potássio realizados em pastilhas de  $\text{KBr}$ .<sup>46</sup> O pico de absorção em alta intensidade observado em  $1383\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a vibração estiramento  $\text{C}-\text{C}$  do anel tiofeno. A banda situada na região entre  $1300$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  foi correlacionada com as vibrações estiramento do grupo  $\text{C}-\text{O}$  pertencente à cadeia lateral do tiofeno.<sup>18</sup> As bandas entre  $950$  e  $850\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à vibração estiramento  $\text{C}-\text{S}$  do anel. Os picos em  $837$  e  $763\text{ cm}^{-1}$  foram assinalados à deformação fora do plano do grupo  $\text{C}-\text{H}$  pertencente ao anel tiofeno e a banda na região entre  $695$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  correlacionada com a deformação planar  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  do anel tiofeno.

Entretanto o espectro de FTIR do PT3MA pouco pode fornecer informações sobre a síntese por via fotoquímica. O pico em  $2958$  e as bandas em  $2926$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibrações estiramento  $\text{C}-\text{H}$ , respectivamente, dos grupos metila e metileno (Figura 4). A banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  foi designada a deformação  $\text{H}-\text{O}$  da água. A absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  identificada e atribuída ao grupo éster do polímero sintetizado por via química em nosso laboratório permanece neste caso sobreposta pela banda de absorção da água.

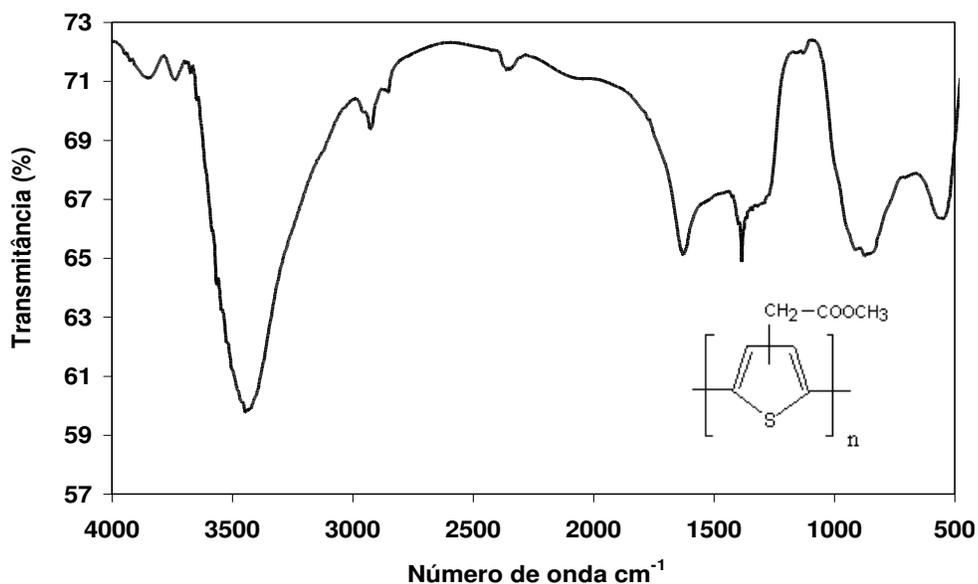


Figura 4. FTIR do PT3MA sintetizado por via fotoquímica

Tentativas de secagem do polímero foram realizadas sem êxito, pois a banda correspondente ao grupo O-H entre  $3650\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  permanece presente em todos os espectros. Analisando o espectro do monômero T3MA (Capítulo 1-Figura 2) é possível observar bandas em  $1434\text{ cm}^{-1}$  e  $1334\text{ cm}^{-1}$  correspondentes, respectivamente, à vibração estiramento C-C do anel tiofeno e a deformação C-H do grupo metila. No entanto, não é possível distingui-los no espectro de infravermelho do PT3MA, pois o efeito polimerização e presença do dopante nos polímeros tendem alargar as bandas causando suas sobreposições.<sup>40</sup> Os demais picos e bandas em  $1125$  e  $538\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos, respectivamente, ao estiramento C-O do grupo éster e ao estiramento metal-oxigênio do óxido crômico residual.

A Figura 5 mostra o espectro de FTIR da membrana de PVDF. As absorções no espectro indicam que sua fase cristalina está presente nas conformações  $\alpha$  e  $\beta$ . Os sinais em  $1425$ ,  $1398$ ,  $1070$ ,  $870$ ,  $833$ ,  $503$  e  $478\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a conformação  $\beta$  e os sinais em  $970$ ,  $764$  e  $611\text{ cm}^{-1}$  designados a conformação  $\alpha$ . Os demais sinais correspondem às vibrações da fase amorfa do polímero. Estes resultados estão de acordo com os sinais já descritos na literatura.<sup>47-49</sup>

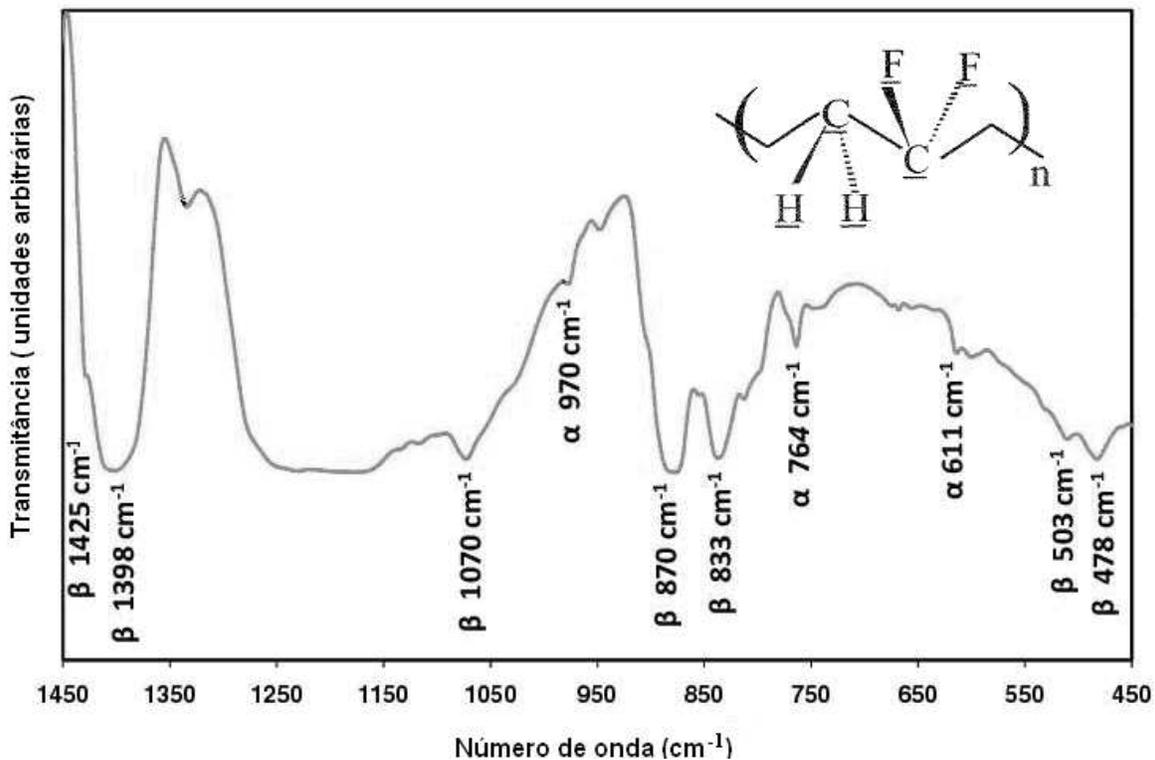


Figura 5. Espectro de infravermelho de PVDF.

O espectro de FTIR-ATR das membranas de PVDF usadas como hospedeiras na síntese fotoquímica confirmam a incorporação superficial do PT3AA a matriz. Os sinais observados para a mistura polimérica PVDF/PT3AA-K foram: 3098, 1541, 1433, 1290, 1235, 1148, 1084, 937, 834, 784, 691  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro de FTIR-ATR da Figura 6 mostra os sinais observados para a membrana de PVDF usada como hospedeira na síntese fotoquímica. Estes sinais confirmam a incorporação do PT3AA-K sobre a superfície da matriz. Os sinais observados para mistura PT3AA-K/PVDF foram: 3098 (vibração estiramento C-H), 1541 (grupo C=O do ânion carboxilato), 1433, 1290, 1235, 1148, 937, 834 (conformação  $\beta$ ), 784 (conformação  $\alpha$ ) e 691  $\text{cm}^{-1}$

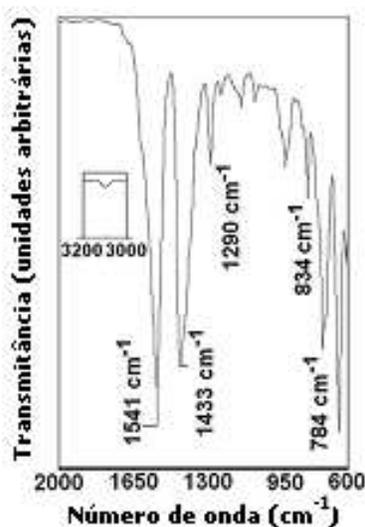


Figura 6. Espectro de infravermelho da mistura PT3AA-K/PVDF.

### 3.2.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é uma espectroscopia de vibração a nível molecular em que a radiação interage com matéria por meio de processos de absorção e por espalhamentos elásticos e inelásticos sendo estes últimos os comportamentos que o diferencia das tradicionais técnicas de FTIR. Neste tipo de espectroscopia um fóton de laser é espalhado pela amostra e perdas de energias são verificadas durante o processo. A quantidade de energia perdida é presenciada pela mudança em energia de fóton irradiado. Cada perda de

energia observada está relacionada com uma ligação particular da molécula em análise. O uso da técnica neste trabalho visou fazer um estudo de caracterização complementar do poltiofeno PT3MA higroscópico obtido por síntese fotoquímica. A Espectroscopia Raman possui baixa sensibilidade água, sendo esta uma das características que a diferencia da técnica de FTIR (Figura 7).<sup>50</sup> A técnica também não necessita de pastilhas de KBr ou Nujol como matrizes de fixação para as amostras.

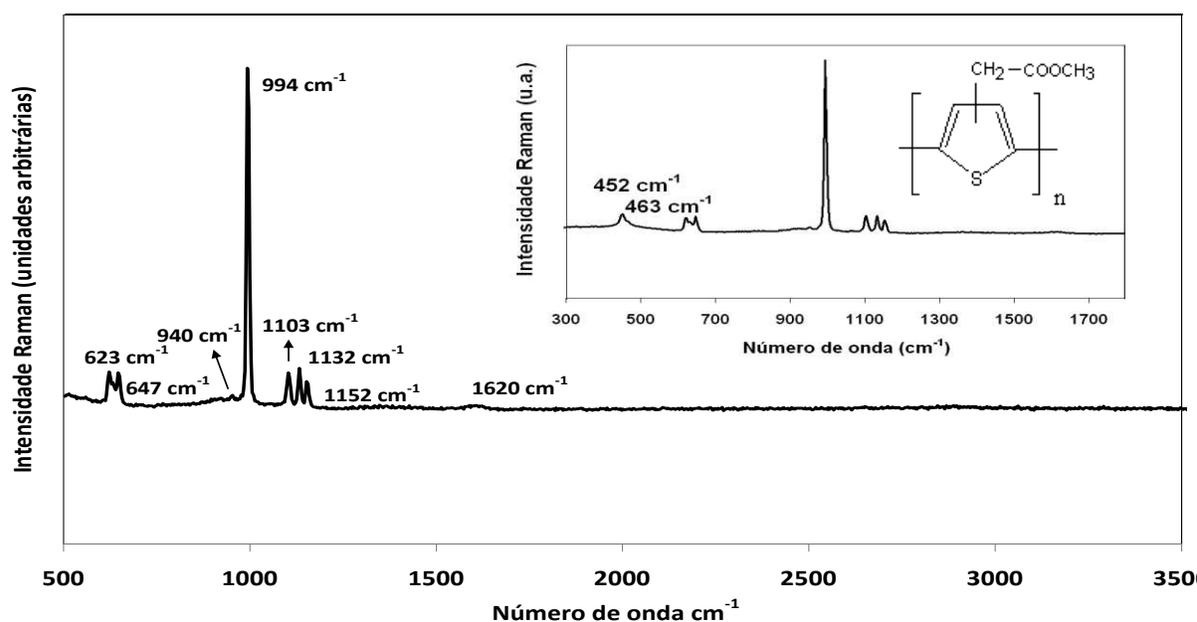


Figura 7. Espectro Raman de PT3MA

Os principais sinais observados no Espectro Raman do PT3MA da Figura 7 foram: estiramentos  $\nu(\text{C-O-C})$  do grupo éster da cadeia lateral em 1103 e 1132 cm<sup>-1</sup>,<sup>51</sup> estiramento  $\nu(\text{C} = \text{S})$  do anel aromático em 994 cm<sup>-1</sup> e estiramentos  $\nu(\text{metal-O})$  em 647, 623, 463 e 452 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao óxido crômico.<sup>52</sup>

### 3.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear RMN <sup>1</sup>H

A Análise de RMN <sup>1</sup>H (Figura 8) foi realizada para auxiliar na caracterização do PT3AA sintetizado por via fotoquímica. A ausência de sinal no espectro entre 13-10 ppm correspondente ao próton do grupo ácido carboxílico indica provável formação do ânion

carboxilato. Este deslocamento pode ser visualizado nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do monômero e do polímero que contém o grupo ácido acético na cadeia lateral.<sup>19</sup> Somente dois deslocamentos atribuídos ao polímero foram observados no espectro do polímero PT3AA-K: o primeiro em  $\delta$  8,30 ppm (1H,s, próton do anel tiofeno) e o segundo de  $\delta$  3,60-3,15 ppm (2H,m,metileno alifático R- $\text{CH}_2\text{COO}^-$ ).

O deslocamento em 8,30 ppm foi atribuído ao próton  $\beta$  do anel aromático. Este sinal apresenta-se levemente deslocado para esquerda em comparação ao deslocamento atribuído ao mesmo próton  $\beta$  de seu monômero.<sup>19</sup> Deslocamento químico de prótons  $\alpha$  de anéis aromáticos não foi observado na mesma região do espectro indicando que a polimerização tenha ocorrido. Na mesma região do espectro, um deslocamento químico multiplete entre 3,60 e 3,15 ppm pode ser notado e atribuído ao grupo  $\alpha$ -metileno. A multiplicidade já verificada em outros casos foi atribuída as mudanças conformacionais de anéis tiofênicos do polímero que podem estar acoplados aleatoriamente por ligações cabeça-cabeça ou cabeça-cauda.<sup>19,53,54</sup>

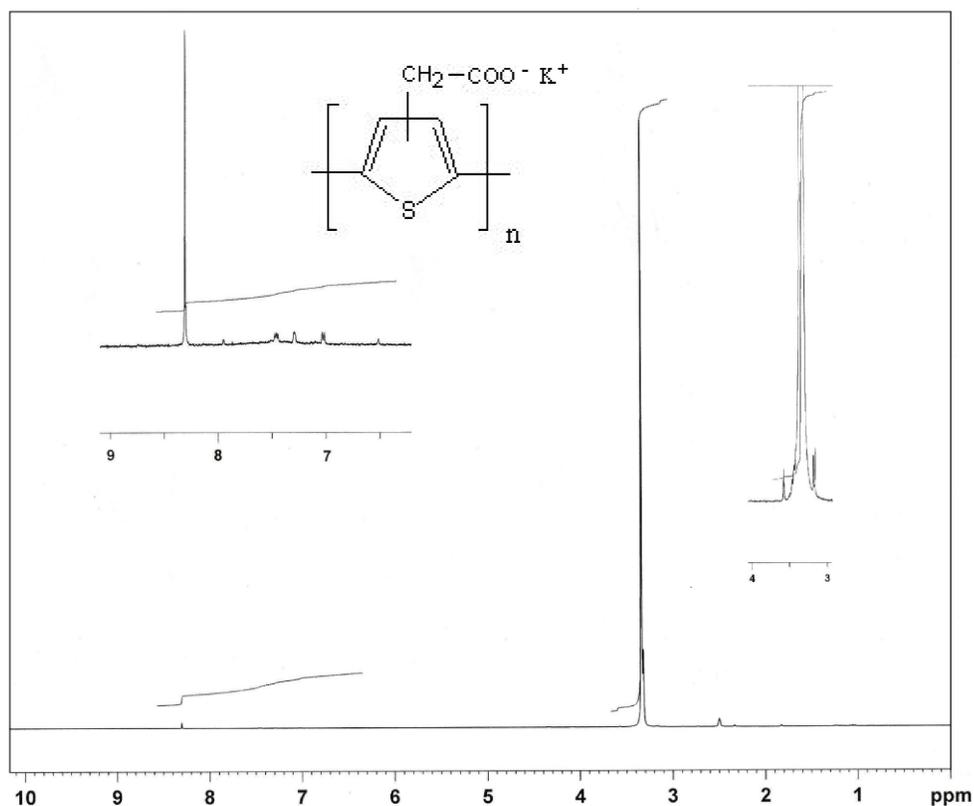


Figura 8. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PT3AA-K

A grande quantidade de deslocamentos químicos presente nesta mesma região pode ser atribuída a formação de ligações hidrogênio entre a água e o solvente DMSO deuterado usado nos testes e também a possível permutação de hidrogênios do enxofre do anel com seus átomos de carbonos adjacentes que podem provocar deslocamentos entre 3,6 e 2,8 ppm.

### 3.2.4. Difração de raios-X

A Análises por Difração de raios-X do PVDF, PVDF/PT3MA (92,5:7,5) e PT3MA estão representadas na Figura 9. Para o difratograma do PT3MA nenhuma fase cristalina (pico) é observada, pois o polímero em estudo é amorfo.

No entanto, o PVDF mostra uma sequência de picos referentes a sua fase  $\alpha$  em  $2\theta$  iguais a 17, 18, 20, 26, 38 e 45 com planos correspondentes a [(100), (020), (110), (021) e (200)].<sup>55-57</sup> Após a incorporação do polímero condutor a matriz PVDF a intensidade destes picos diminuem. O difratograma para mistura PVDF/PT3MA mostra esta tendência. Tal comportamento pode estar relacionado à natureza amorfa do PT3MA e ao tratamento térmico sofrido pela matriz durante a síntese fotoquímica. Pelos difratogramas é possível verificar a predominância da fase cristalina  $\alpha$  em relação à  $\beta$  do polímero. Nenhum pico correspondente ao óxido crômico residual foi observado nesta região.

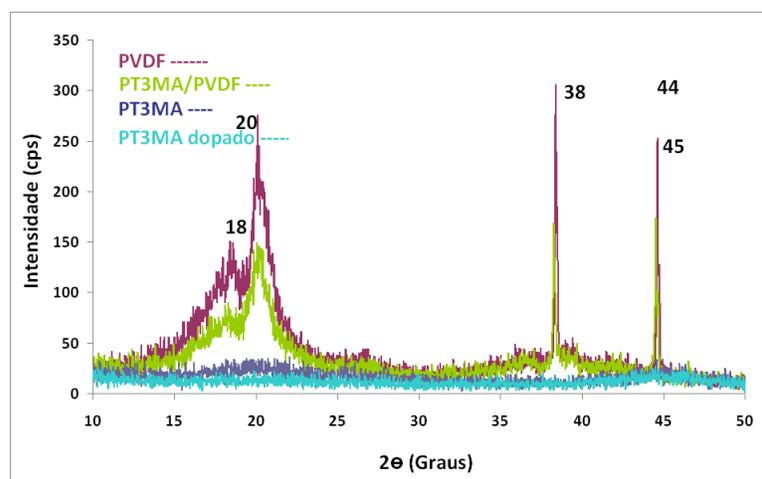


Figura 9. Difratogramas de PT3MA dopado e não dopado, PVDF e misturas poliméricas

### 3.2.5. Espectroscopia em UV-vis

As análises realizadas por espectroscopia em UV com soluções do poliânion PT3AA-K em DMF mostram três bandas com absorções máximas em 270, 430 e 570 nm Figura 10. A primeira em 270 nm, não mostrada no espectro para facilitar sua interpretação, corresponde à absorção do solvente DMF. As duas absorções seguintes em 430 e 570 nm, já observadas em outros politiofenos, indicam à formação de duas espécies oligoméricas com diferentes níveis de conjugação, provavelmente devido à diferença em comprimento de cadeias dos oligômeros.<sup>30</sup> Como comparação, espectros de absorção do monômero T3AA no UV-vis foram realizados; entretanto, nenhuma banda entre 200 a 700 nm foi verificada (exceto a banda correspondente ao solvente DMF).

A presença da banda de absorção em espectro de UV-vis para o PT3AA em 430 nm pode estar relacionada com a planaridade da cadeia principal do poliânion sintetizado. Em condições usuais, o poli(ácido-3-tiofeno acético) apresentaria uma absorção máxima nesta região próximo a 400 nm, como já observado em outros casos. A presença da banda de absorção no espectro de UV-vis para o PT3AA em 430 nm pode estar relacionada com a planaridade da cadeia principal do poliânion sintetizado. Em condições usuais, o poli(ácido-

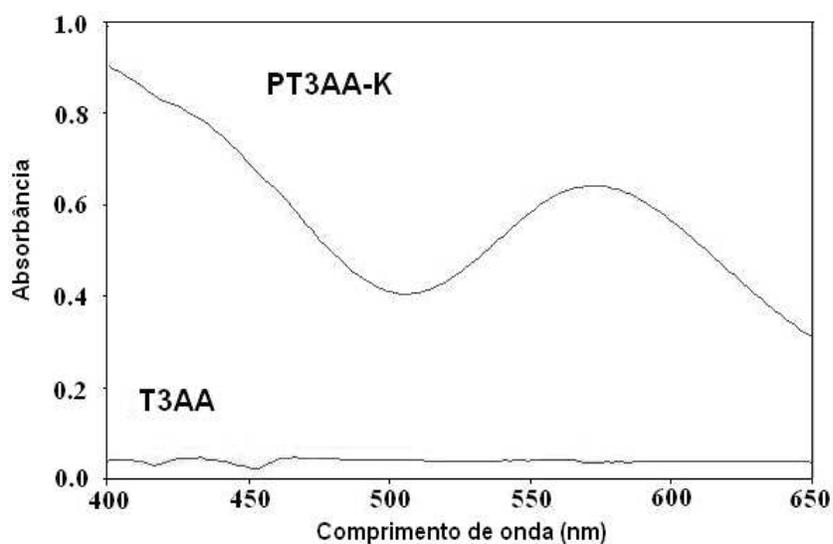


Figura 10. Espectros de UV-vis do monômero T3AA e do polímero PT3AA-K em DMF.

3-tiofeno acético) apresentaria uma absorção máxima nesta região próximo a 400 nm, como já observado em outros casos.<sup>58</sup> Entretanto, para este caso a desprotonação do grupo ácido da cadeia lateral sofrida durante a síntese fotoquímica do polímero elimina a possibilidade de formação de ligações hidrogênio internas entre os grupos ácidos carboxílicos livres responsáveis pela diminuição da planaridade da cadeia principal do politiofeno.

Estes resultados estão de acordo com os deslocamentos de bandas observados por Nilsson e colaboradores<sup>58</sup> em estudos de UV-*vis* de poliânions carboxilatos politiofênicos em soluções alcalinas que atribuem a planarização da cadeia principal dos polímeros em soluções à atuação de forças de repulsões eletrostáticas existentes entre os ânions carboxilato. Estas repulsões entre os ânions são responsáveis por induzir as cadeias do polímero a se estirarem, mecanismo que facilita o processo de planarização.

O espectro de UV do PT3MA está representado na Figura 11. É observada uma banda com absorção máxima em 407 nm correspondente a transição  $\pi$ -  $\pi^*$  do anel do politiofeno. Estes resultados são semelhantes àqueles apresentados pelo grupo nas reações de síntese química para o mesmo polímero.<sup>59</sup>

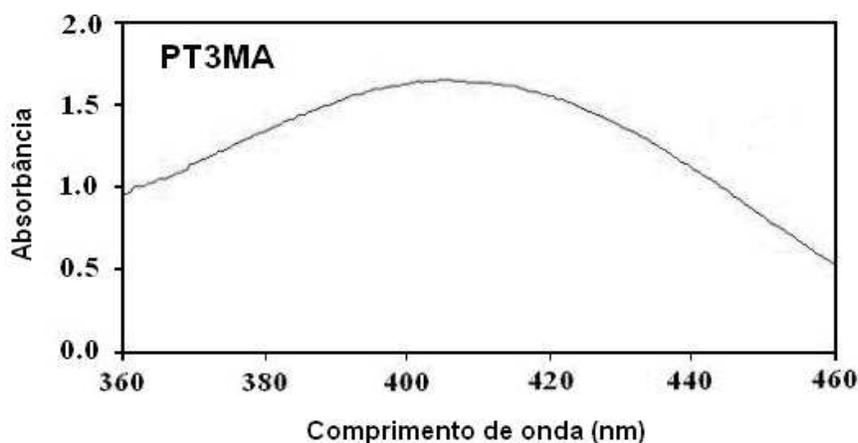


Figura 11. Espectro de UV-*vis* do polímero PT3MA em solução de clorofórmio.

### 3.2.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC usando solvente tetrahidrofurano THF indicam a formação de oligômeros e dímeros. A fração em maior quantidade de peso molecular equivalente a 0,8 x

$10^3$  sugere a formação de um oligômero contendo 5 a 6 meros. A menor fração de  $0,3 \times 10^3$  confirma a formação de dímeros.

### 3.3. Caracterização morfológica

A Figura 12 a mostra a imagens por MEE da superfície de uma membrana de PVDF de 40  $\mu\text{m}$  de espessura. As membranas preparadas apresentam uma superfície rugosa com uma visível diferença em tamanho e distribuição de poros. O tamanho dos poros da membrana de PVDF (Figura 12b) pode variar de 2 a 4  $\mu\text{m}$ .

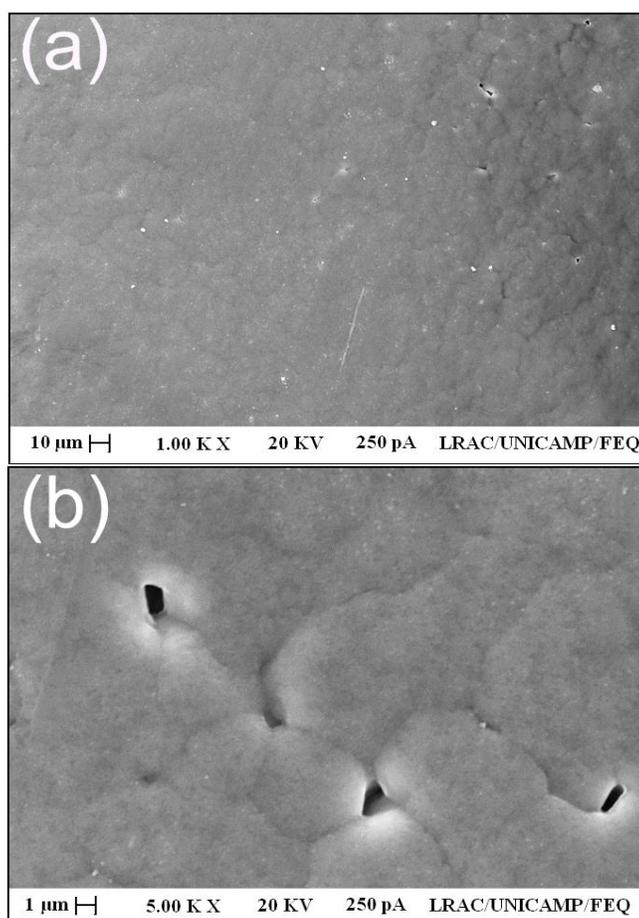


Figura 12. Micrografias de MEE de PVDF puro: a) Superfície da membrana de PVDF (aumentos de 1000X) e b) Poros da Matriz PVDF com diâmetros variando de 2 a 4  $\mu\text{m}$  (aumentos de 5000X).

As micrografias realizadas da mistura polimérica contendo 12,5% de produto incorporado a matriz mostram a presença de duas fases no material (Figura 13a). As imagens demonstram a existência de pequenos glóbulos de 1,5 a 4,5  $\mu\text{m}$  em diâmetro sobre a matriz, correspondentes ao polímero PT3AA-K com traços de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figura 13b).

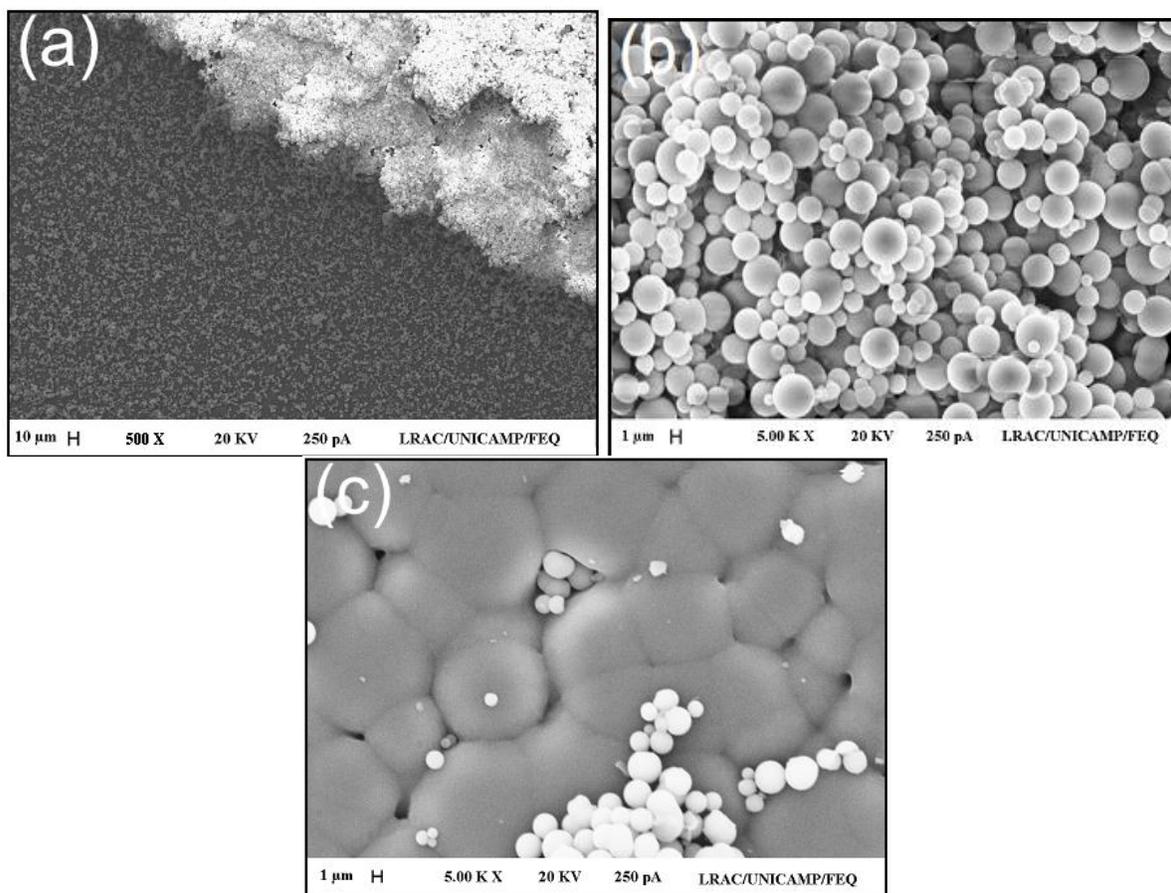


Figura 13. Micrografias de MEE da mistura polimérica PT3AA-K/PVDF, a) membrana de PVDF (região escura) parcialmente coberta com produto de reação (região clara) (aumentos de 500X), b) “esferas” produto de reação (aumentos de 5000X) e c) politiofeno nos poros da matriz PVDF (aumentos de 5000X)

A distribuição sobre a superfície da matriz é não uniforme havendo sítios com aglomerados do produto cobrindo-a totalmente e regiões com predominância do PVDF. A Figura. 13c mostra a presença das estruturas globulares de até 2  $\mu\text{m}$  em diâmetro nos poros da

matriz PVDF. Os poros da matriz são responsáveis pela orientação e crescimento das cadeias do polímero condutor durante a síntese fotoquímica. As imagens sugerem que a síntese fotoquímica do PT3AA-K inicia-se da superfície da membrana em direção ao seu interior e que o tamanho do poro da matriz pode limitar a orientação e o tamanho das cadeias de PT3AA-K a serem incorporadas durante a reação. Realmente, as moléculas de monômero tiofeno presentes sobre a superfície da matriz são mais susceptíveis a radiação UV, sendo assim facilmente polimerizadas.

### 3.4. Propriedades Térmicas

Os termogramas de aquecimento e resfriamento (DSC) das membranas de PVDF e das misturas poliméricas, quando dopadas e não dopadas, são mostrados, respectivamente, nas Figuras 14 e 15.

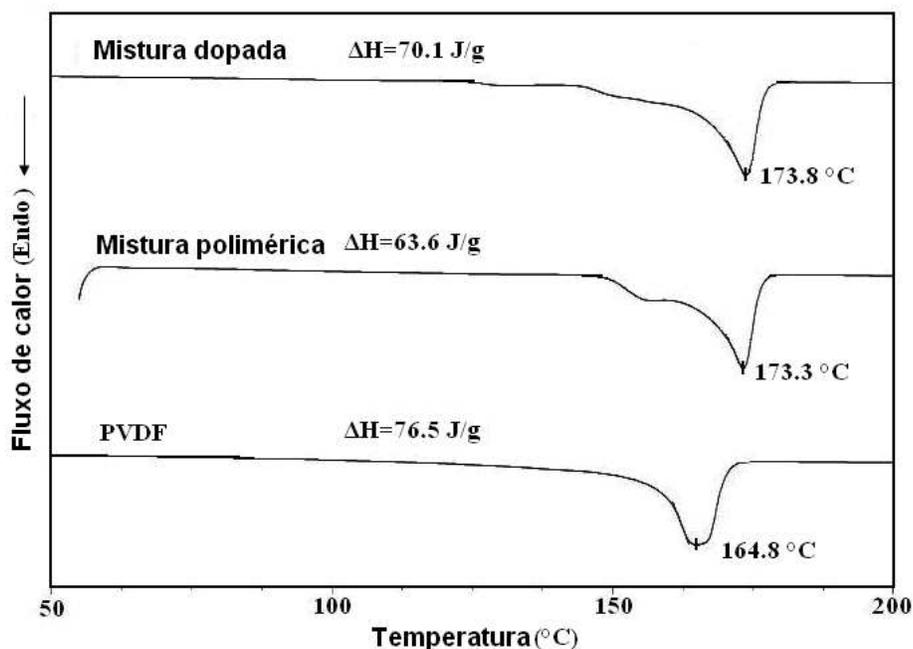


Figura 14. Termogramas de DSC de PVDF e das misturas poliméricas PT3AA-K/PVDF (12,5: 97,5) quando dopadas e não dopadas durante aquecimento

Nos termogramas das amostras de PT3AA-K não foram observadas transições endotérmicas indicando que o polímero é amorfo. Um aumento de 8 a 9°C na temperatura de

fusão  $T_m$  das misturas poliméricas dopadas e não dopadas foi observado em relação ao  $T_m$  obtida pela análise térmica do PVDF (Figura 14).

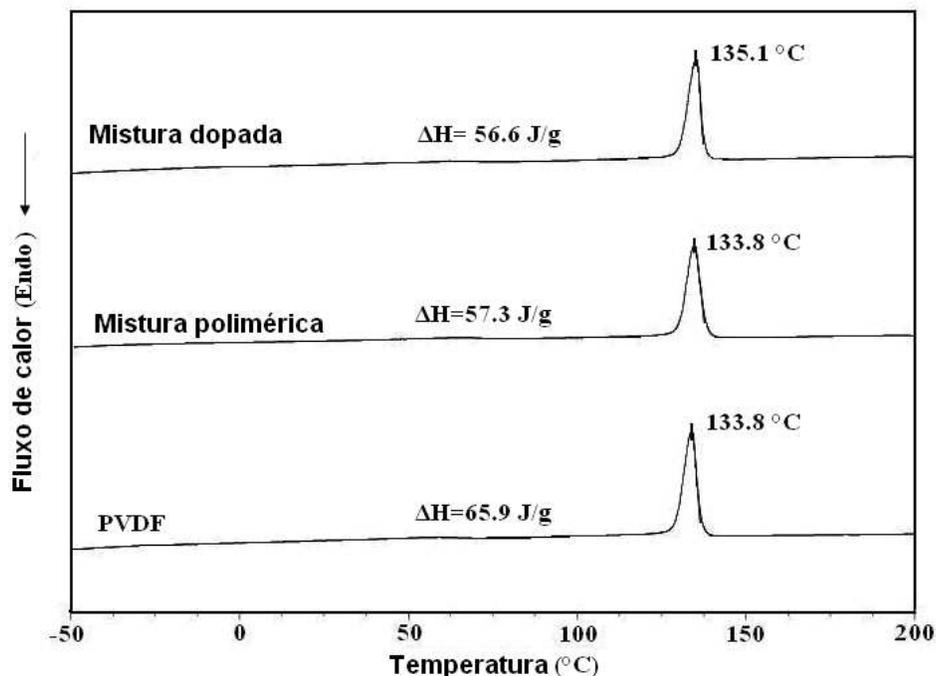


Figura 15. Termogramas de DSC de PVDF e das misturas poliméricas PT3AA-K/PVDF quando dopadas e não dopadas durante resfriamento

Os valores de  $T_m$ (°C),  $T_c$  (°C),  $\Delta H_c$ (J/g),  $\Delta H_f$  (J/g) estão descritos na Tabela 1. O aumento em temperatura de fusão pode ser atribuído ao confinamento dos cristais do fluoropolímero pelas fases de PT3AA-K que compõem a mistura polimérica que atuam como barreiras requerendo maior energia para fundir os cristais do PVDF. O confinamento destes cristais na mistura polimérica ocorre durante a reação de síntese fotoquímica politiofeno pelo crescimento das cadeias poliméricas do PT3AA-K dentro dos poros do polímero matriz. Uma diminuição em entalpias de cristalização e fusão é observada nas isotermas devido a redução do conteúdo PVDF, como esperado, pelo aumento da fase amorfa após incorporação do polímero condutor dentro dos poros do fluoropolímero.<sup>60</sup>

Tabela 1. Dados calorimétricos de PVDF e da mistura polimérica PT3AA-K/PVDF

Amostra	$T_m$ (°C) <sup>a</sup>	$T_c$ (°C) <sup>a</sup>	$\Delta H_m$ (J/g) <sup>b</sup>	$\Delta H_c$ (J/g) <sup>b</sup>
PVDF	164.8	133.8	76.4	65.9
Mistura	173.3	133.8	63.6	57.3
Mistura dopada	173.8	135.1	70.7	56.6

a taxa de aquecimento e resfriamento realizadas em 10 °C / min

b Temperatura de cristalização do conteúdo PVDF

As isotermas de cristalização da Figura 15 não mostram mudanças nos valores de temperatura de cristalização  $T_c$  do PVDF em relação à mistura polimérica.

As análises termogravimétricas TGA mostradas na Figura 16 indicam um aumento significativo em valores de temperatura de degradação das misturas poliméricas (445 e 447°C) em relação aos valores obtidos para os seus polímeros: PT3AA-K (316°C) e PVDF (433°C).

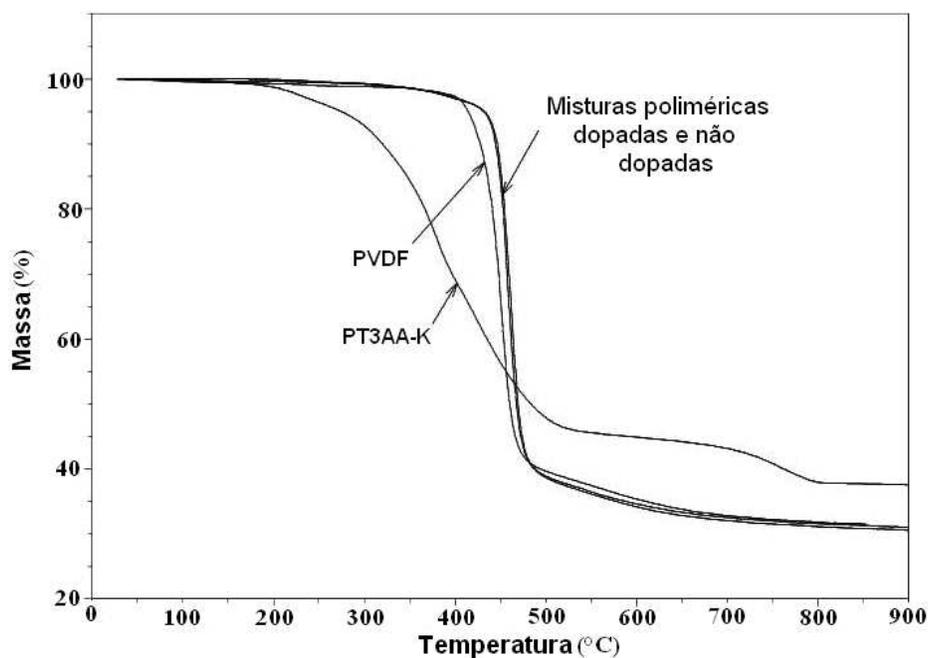


Figura 16. Termogramas de TGA para PVDF, PT3AA-K e das misturas poliméricas PT3AA-K/PVDF (12,5: 97,5) quando dopadas e não dopadas.

O aumento de temperatura da degradação da mistura polimérica pode ser atribuído às fases (aglomerados de PT3AA-K) distribuídas não uniformemente sobre superfície e dentro dos poros da matriz PVDF, como já observadas e relatadas nas micrografias por MEE. Estas

fases atuam como barreiras de energia no processo de degradação da mistura polimérica aumentando sua temperatura de decomposição  $T_d$ . Casos similares de aumento em temperatura de degradação tem sido relatados em estudos de TGA de mistura poliméricas de PT3MA/PVDF.<sup>35</sup>

A curva representativa para o PT3AA-K indica duas temperaturas de degradação: a primeira em 316 °C foi atribuída ao processo de degradação do polímero, entretanto não foi possível distinguir os dois estágios de decomposição do polímero (descaboxilação e perda do grupo metileno seguidas por clivagem das ligações C-C e C-S do anel) e nem a perda de massas geradas pelo resíduo do solvente como observado em estudos anteriores.<sup>61,62</sup> A segunda degradação (Figura 16) ocorre em 793°C (7,3%) e pode ser atribuída aos resíduos inorgânicos gerados pela síntese fotoquímica que não foram capazes ser removidos durante o processo de extração do politiofeno.

Os termogramas TGA também indicam um aumento em massa residual para polímero PT3AA-K. Essa massa residual é maior que aquela obtida para PVDF e suas misturas provavelmente devido ao caráter aromático do anel tiofeno que dá ao polímero condutor maior estabilidade.<sup>35</sup> Entretanto não foi possível observar grandes diferenças de valores em massa residual entre o PVDF e a mistura polimérica que pode ser explicado pelo baixo conteúdo de PT3AA-K (12,5%) em sua composição.

### 3.5. Propriedades elétricas

As medidas de condutividade elétrica da membrana de PVDF e das misturas poliméricas contendo em sua composição 1,3; 4,5; 22 e 26% de produto incorporado mostram um aumento da condutividade das membranas após a síntese fotoquímica. As misturas exibem um comportamento de um material semicondutor e ganho de até 4 de ordens de grandeza em condutividade quando comparado com o PVDF puro. Estes valores tendem a aumentar de  $10^{-15}$  para  $10^{-11}$  S/cm do PVDF puro para a mistura com 26% de PT3AA-K. Os valores de condutividade obtidos estão na Tabela 2.

O valor de condutividade de  $10^{-15}$  S/cm obtido para PVDF puro está acordo com os resultados de medidas de condutividade apresentados pelo nosso grupo de trabalho e mostra o

comportamento isolante do polímero.<sup>64</sup> A condutividade citada na literatura para o PT3MA é de aproximadamente  $10^{-7}$  S/cm, comportamento de um polímero semicondutor.<sup>35</sup>

Tabela 2. Medidas de Condutividade elétrica  $\sigma$  para o PVDF puro e suas misturas

Amostras	Condutividade (S cm <sup>-1</sup> )
PVDF Puro	$10^{-12}$
PT3AA-K (1.3%)	$5 \times 10^{-12}$
PT3AA-K (4.5%)	$6 \times 10^{-12}$
PT3AA-K (22%)	$6 \times 10^{-11}$
PT3AA-K (26%)	$6 \times 10^{-11}$
Mistura dopada com 10% of TSA	$9 \times 10^{-12}$
Mistura dopada com FeCl <sub>3</sub>	$3 \times 10^{-12}$

Não foi observado aumento significativo em condutividade quando quantidades do agente dopante TSA foram adicionadas a mistura polimérica PVDF/PT3AA-K 93,7/6,3. O pobre comportamento de PT3AA-K é totalmente consistente com aquele encontrado para PT3AA e PT3MA atribuído a curta distância entre a cadeia conjugada e o grupo carboxilato.<sup>59,63</sup> Os valores de condutividade determinados para a mistura polimérica PVDF/PT3MA 99/1 dopada com FeCl<sub>3</sub> mostram que embora pouca quantidade do politiofeno fotossintetizado seja incorporada a matriz, esta é suficiente para aumentar a condutividade da membrana.

#### 4. Conclusão

O método de polimerização por reação fotoquímica permite a síntese dos politiofenos poliânion PT3AA-K e poli(3-tiofeno metil acetato) e a preparação de suas misturas poliméricas com o polímero poli(fluoreto de vinilideno) aumentando a condutividade elétrica do fluoropolímero usado como matriz. A técnica de síntese fotoquímica em solução aquosa, inovadora na preparação de misturas poliméricas condutores constituídas por poli(3-alquiltiofenos)/Polifluorados, oferece como opção a utilização de uma ferramenta para síntese rápida e com geração de menos resíduos quando comparada com as tradicionais técnicas de síntese química e eletroquímica. A quantidade de polímero condutor incorporado irá depender do tempo da reação, da porosidade da membrana matriz e das dosagens de radiação UV usadas

durante reação. As técnicas de caracterização estrutural FTIR e RMN  $^1\text{H}$  confirmaram as sínteses dos polímeros, respectivamente, pela presença absorções características atribuídas a seus grupos funcionais e pela ausência de deslocamentos correspondentes aos prótons  $\alpha$  do anel aromático. As análises de UV-*vis* em solução de amostras de PT3MA mostram uma banda de absorção máxima em 407 nm como já observado para o polímero sintetizado quimicamente. As imagens por MEE mostram que a polimerização sobre a superfície da matriz é não uniforme e que esta tende iniciar da superfície para dentro da membrana hospedeira. Os poros com tamanhos de 2 a 4  $\mu\text{m}$  de diâmetro presentes na membrana direcionam o crescimento das cadeias do polímero condutor e limitam a quantidade de material incorporado. As análises termogravimétricas indicam um aumento da temperatura de fusão das misturas poliméricas pela presença do produto reacional em seus poros que podem atuar como barreiras de energia a fusão das fases cristalinas do PVDF. As medidas de condutividade elétrica das misturas poliméricas semicondutoras indicam um aumento significativo de condutividade do PVDF puro para a mistura polimérica contendo 26% de PT3AA-K de  $10^{-15}$  para  $6 \times 10^{-11}$  S/cm e mostram que as membranas não tendem sofrer variações significativas de condutividade quando dopadas com TSA.

## 5. Bibliografia

- 1 J. F. Rabek, J. Lucki and M. Zuber, *Polymer*, 1992, **33**, 4838-4844.
- 2 A. M. Braun, M. T. Maurette and E. Oliveros, *Photochemistry Technology*, 1991, John Wiley, England.
- 3 M. S. A. Abdou, S. Holdcroft, *Chem. Mater.* 1994, **6**, 962-968.
- 4 G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, M. Gonçalves, V. Sencadas, J. G. Rocha, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 72-78.
- 5 A. Kuvshinov, L. Pesin, S. Chebotaryov, M. Kuznetsov, S. Evsyukov, T. Sapozhnikova, A. Mirzoev, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**, 1952-1955.
- 6 G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1801-1821.
- 7 J. F. Rabek, L.A. Linden and W.S. Kang, *Radtech Europe* Edinburgh, 1991, 618-621.

- 8 G. Odian, *Principles of Polymerization*, 2004, John Wiley, New Jersey, 4<sup>a</sup> ed., 218-221 e 379-380.
- 9 J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 173.
- 10 O. Bertran, E. Armelin, F. Estrany, A. Gomes, J. Torras and C. Alemán, *J. Phys. Chem. B* 2010, **114**, 6281.
- 11 S. Yanagida, G. K. R. Senadeera, K. Nakamura, T. Kitamura, Y. Wada, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **166**, 75–80.
- 12 F. Chen, P. G. Mehta, L. Takiff and R.D. McCullough, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1763.
- 13 B. S. Kang, D. H. Kim, S. M. Lim, J. Kim, M. L. Seo, K. M. Bark, S. C. Shin and K. Nahm, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7196.
- 14 A. Brembilla, A. Colard, B. Henry, M. Jadamiec, M. Lapkowski, M. Matlemgiewicz and L. Rodehuser, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 2007, **182**, 723-734.
- 15 C. P. Fonseca, J. E. Benedetti and S. Neves, *Journal of Power Sources*, 2006, **158**, 789-794.
- 16 J. E. Benedetti, C. S. Canobre and C. P. Fonseca, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 4734-4741.
- 17 S. L. Meisel, G. C. Johnson and H. D. Hartough, *J. Am. Chem Soc.*, 1960, **72**, 1910.
- 18 R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu and K. Yoshino., *Chem. Express*, 1986, **1**, 635.
- 19 B. S. Kim, L. Chen, J. P. Gong and Y. Osada, *Macromolecules*, 1999, **32**, 3964-3969.
- 20 J. Kagan, S. K. Arora, *Heterocycles*, 1983, **20**, 1937.
- 21 T. Yamamoto, K. Sanechika and A. J. Yamamoto, *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1980, **18**, 9.
- 22 F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver and C. Alemán, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 1876-1882.
- 23 F. Estrany, D. Aradilla, R. Oliver, E. Armelin and C. Alemán, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 1323-1330.
- 24 T. Iyoda, M. Kitano and T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, **22**, 1618-1619.
- 25 M. Fujitsuka, T. Sato, H. Segawa and T. Shimidzu, *Chemistry Letters*, 1995, **22**, 99-100.
- 26 M. Fujitsuka, T. Sato, H. Segawa and T. Shimidzu., *Synthetic Metals*, 1995, **69**, 309-310.
- 27 M. Kitano, T. Iyoda, T. Shimidzu, *Polymer Journal*, 1995, **27**, 875-881.
- 28 Y. Yagci, *Macromol. Symp.*, 2006, **240**, 93–101.
- 29 S. H. Kim, G. Liu, S. Narajan, *Surface Science*, 2005, **592**, L-305-L309.

- 30 S. A. Piletsky, E. V. Piletska, K. Karim, Frank Davis, S. P. J. Higson and A. P. F. Turner. *Chem. Commun.*, 2004, **19**, 2222–2223.
- 31 H. L. Wang, L. Toppare, and J. E. Fernandez, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1053.
- 32 Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heege, *Synthetic Metals*, 1993, **53**, 293-294.
- 33 J. Laska, K. Zak and A. Pron., *Synthetic Metals*, 1997, **84**, 117-118.
- 34 F. Granato, A. Bianco, C. Bertarelli, G. Zerbi., *Macromol. Rapid Commun*, 2009, **30**, 453-454.
- 35 S. Manna, A. Mandal, A. K. Nandi, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 2342–2352.
- 36 J. Bao, C. C. Xu and W. Cai, *J. of Appl. Polymer Sci.*, 1994, **52**, 1489-1497.
- 37 F. H. Dickey, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1949, **35**, 227.
- 38 C. R. Martin, *Adv. Mater.* 1991, **3**, 457.
- 39 K. Asadi, D. M. de Leeuw, B. de Boer, and P. W. M. Blom, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 547.
- 40 E. Armelin, O. Bertran, F. Estrany, R. Salvatella and C. Alemán., *European Polymer Journal*, 2009, **45**, 2011-2014.
- 41 R. K Singh, J. Kumar, R. Singh, R. Kant, R. C. Rastogi, S. Chand and V. Kumar, *New Journal of Physics*, 2006, **8**, 112.
- 42 B. Chaturvedi and A. K. Srivastava, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1992, **64**, 183–189.
- 43 M. Fréchette, M. Belletete, J.-Y. Bergeron, G. Durocher and M. Leclerc, *Synth. Met.*, 1997, **84**, 223–224.
- 44 J. P. Ruiz, K. Nayak, D. S. Marynick and J. R.. Reynolds, *Macromolecules*, 1989, **22**, 1232.
- 45 L. Yuan, Z. Li, J. Sun and K. Zhang, *Spectrochimica Acta Part A*, 2003, **59**, 2951.
- 46 J. C. D. Eglington and G. Brand, *Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry*, 1965, Old Bourne Press, London, 143 -145.
- 47 Y. Peng and P. Wu, *Polymer*, 2004, **45**, 5295–5299.
- 48 M. Kobayashi, K. Tashiro and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 1975, **8**, 158.
- 49 M. A. Bachmann and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 5896.
- 50 Horiba Raman Data and Analysis, acessado em 12/11/2011, 1-2, <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>
- 51 T. Danno, J. Kürti, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **43**, 4809.

- 52 N. F. Lopes, *Espectroscopia Raman Aplicada ao Estudo de Pigmentos em Bens Culturais*, 2005, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, 77.
- 53 M. C. Gallazzi, L. Castellani, G. Zerbi and P. Sozzani, *Synth. Met.*, 1991, **41-43**, 495.
- 54 R. M. Souto Maior, K. Hinkelman, H. Eckert and F. Wudl, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1268.
- 55 D. C. Basset, *Developments in Crystalline Polymers-1*, Applied Science Publishers, 1982, London, 150.
- 56 E. Adema, J. Rickards, G. Burillo, M. Avalos-Borja, *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, **54**, 637–641.
- 57 I. Masahiro, T. Yasunori, S. Katsuaki, I. Hiroshi, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**, 1833-1840.
- 58 K. P. R. Nilsson, J. Rydberg, L. Baltzer and O. Inganas, *PNAS*, 2004, **101**, 11198.
- 59 A. L. Gomes, J. Casanovas, O. Bertran, J. S. C. Campos, E. Armelin, C. Alemán, *Journal of Polymer Research*, 2011, **18**, p. 1509-1517.
- 60 T. C. Wen, C. Sivakumar, A. Gopalan, *Materials letters*, 2002, **54**, 436.
- 61 N. A. Rahman, M. Gizdavic-Nikolaidis, S. Ray, A. J. Easteal and J. Travas-Sejdic, *Synthetic Metals*, 2010, **160**, 67.
- 62 M. Bjerring, J. S Nielsen, N. C. Nielsen and F. C. Krebs, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6012.
63. F. Zang, M. P. Srinivivasan, *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, **112**, 223–224.
64. N. Sellin, *Síntese fotoquímica, caracterização elétrica e morfológica de compósitos PPy/PVDF*, Agosto de 1998, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Unicamp

## Capítulo 4

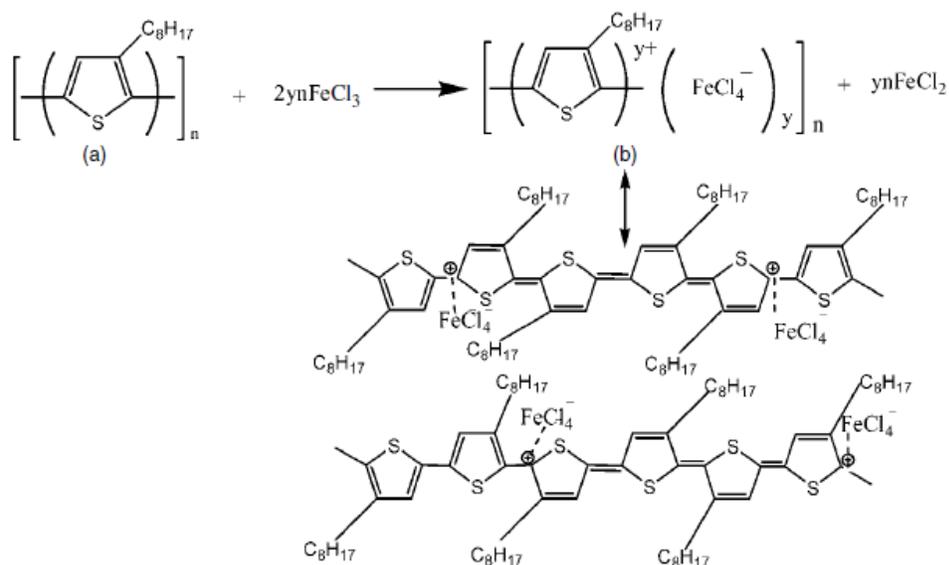
# Montagem e caracterização óptica e elétrica de dispositivos eletroluminescentes constituído por filmes do compósito polimérico Poli(3-alkiltiofeno)/ Poli(fluoreto de vinilideno)/ $Zn_2SiO_4:Mn$

### 1. Introdução

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de desenvolver e aperfeiçoar dispositivos emissores de luz. Diodos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs), Diodos Emissores de Luz Poliméricos (PLEDs) e dispositivos luminescentes a base de materiais inorgânicos têm atraído grande interesse da comunidade científica nestas últimas duas décadas devido à eficiência apresentada.<sup>1-3</sup> Estudos sobre a quantidade e a espessura mínima ideal da camada emissora adequadas para o bom desempenho do dispositivo vêm sendo realizados com o objetivo de aumentar o seu tempo de vida. Nanofilmes de até 20 nm destas camadas podem ser obtidas pela técnica de spin coating.<sup>4,5</sup> Técnicas avançadas de caracterização química e morfológica podem ser usadas para avaliar a topografia da superfície, a rugosidade, a espessura e a distribuição dos componentes de cada camada usada na montagem do dispositivo.<sup>6</sup>

Polímeros orgânicos condutores têm sido empregados em importantes aplicações como em dispositivos eletromecânicos, microeletrônica, fotovoltaicos e diodos emissores de luz.<sup>7</sup> Os poli (3-alkil-tiofenos) são um grupo de politiofenos condutores bastante conhecidos pelas excelentes propriedades condutoras, eletroluminescentes e ópticas.<sup>7,8</sup> A presença de grupos substituintes polares na cadeia lateral aumenta consideravelmente a sua solubilidade em solventes orgânicos minimizando os problemas de solubilidade e processabilidade do polímero.<sup>9</sup> No entanto, estes apresentam pobres propriedades mecânicas, tais como flexibilidade, assim misturas poliméricas destes polímeros têm sido empregadas em aplicações tecnológicas. O principal agente dopante usado na dopagem dos politiofenos com grupo carboxilato na cadeia lateral é o  $FeCl_3$ . Polímeros condutores como os politiofenos tem sido

em empregados na fabricação de dispositivos eletrônicos devido as suas ótimas propriedades ópticas e eletrônicas. Estudos sobre a compreensão de formação e transferência de portadores cargas através de matrizes de polímeros condutores vêm sendo realizados. Para Polipirroles e Politiofenos a literatura sugere que a transferência de portadores carga ocorra pela formação de grupos polarons e bipolarons.<sup>10</sup> Singh e Kumar<sup>11,12</sup> realizaram estudos sobre a transferência de carga através das cadeias  $\pi$  conjugadas de P3HT e P3OT dopados com  $\text{FeCl}_3$  e avaliaram a condutividade dos polímeros em função da concentração molar de cloreto férrico utilizada. O Esquema 1 mostra a formação do complexo de carga “cadeia catiônica P3OT – dopante aniônico  $\text{FeCl}_4^-$ ” formado após redução do politiofeno pelo dopante.



Esquema 1. Transferência de carga onde (a) é a fórmula molecular do politiofeno e (b) o complexo de carga<sup>11,12</sup>

O poli (fluoreto de vinilideno) é um polímero fluorado conhecido pelas boas propriedades piezelétricas, mecânicas e isolantes.<sup>13,14</sup> A fácil moldabilidade, a inerente estabilidade e a alta flexibilidade e dureza de seus filmes são algumas das boas propriedades mecânicas do polímero.<sup>13,15</sup> O PVDF é um polímero semicristalino (aproximadamente 50% amorfo e 50% cristalino) constituído por unidades respectivas. Suas cadeias possuem uma

distribuição linear que proporcionam a formação de dipolos permanentes atribuídos à diferença de eletronegatividade existente entre os átomos de flúor e carbono (Figura 1).

Suas unidades monoméricas podem formar cadeias macromoleculares de até 2000 unidades. O polímero é solúvel em solventes como dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrahydrofurano, dimetilsulfóxido, acetofenona, benzofenona e n-metil-2-pirrolidona.<sup>13</sup>

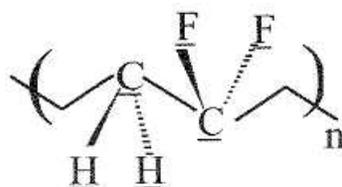


Figura 1. Representação espacial do PVDF

Materiais Luminescentes compostos por materiais inorgânicos têm sido aplicados na construção de mostradores e painéis digitais usados em televisores e computadores.<sup>16</sup> O material inorgânico  $Zn_2SiO_4:Mn$  tem sido empregado em muitas aplicações industriais como emissor de luz verde. O uso do material como componente verde de painéis de display de plasma vem sendo proposto na literatura.<sup>3,17</sup> A concentração do dopante magnésio tem papel fundamental na intensidade da emissão da luz verde. O longo tempo de vida do  $Zn_2SiO_4:Mn$  comercial tem viabilizado sua aplicação em aparelhos de televisão.<sup>13</sup>

O processo de fotoluminescência de um material inorgânico inicia-se a partir de impurezas ou defeitos existentes no retículo cristalino. Ativador (A) é a denominação dada a esse tipo de imperfeição no retículo cristalino. A incidência de uma radiação sobre o Ativador pode provocar sua excitação do estado eletrônico fundamental  $S_0$  para o estado eletrônico excitado  $S_1$ . Este por sua vez pode retornar a seu estado fundamental por vários caminhos por processos concorrentes radioativos e não radioativos. Um diagrama parcial de níveis de energia (diagrama de Jablonski) com estes processos para uma molécula fotoluminescente está representado na Figura 2. No diagrama são ilustrados o estado eletrônico fundamental  $S_0$ , os primeiros e segundos estados eletrônicos singletos  $S_1$  e  $S_2$ , os estados eletrônicos tripleto  $T_0$ , as relaxações vibracionais e as conversões internas e externas permitidas.<sup>18</sup>

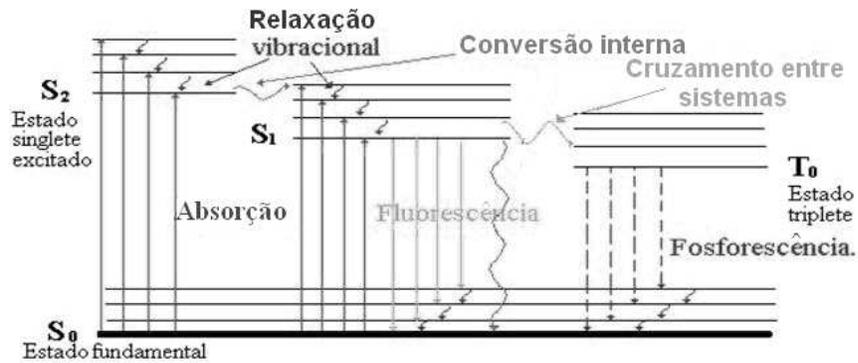
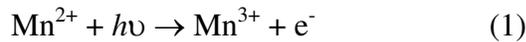


Figura 2. Diagrama de Jablonski

No caso particular do  $Zn_2SiO_4:Mn$ , o processo tem se caracterizado pela transição de elétrons  $3d^5$  no íon Manganês que atua como centro de ativação.<sup>19,20</sup> A primeira etapa do processo envolve a excitação eletrônica do íon  $Mn^{2+}$  como mostrado na equação 1:



O produto da absorção do fóton pela espécie  $Mn^{2+}$  é uma espécie eletronicamente excitada  $Mn^{3+}$  com tempo de vida muito curta. Um processo de relaxação pode levar a desexcitação da espécie  $Mn^{3+}$  e esta retornar ao seu estado fundamental por diversas etapas mecánísticas (Figura 3). A transição  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  do estado excitado de menor energia para o estado fundamental é a responsável pela emissão verde do material.<sup>19,20</sup> O diagrama de banda de energia do  $Zn_2SiO_4:Mn$  está representado na Figura 3:

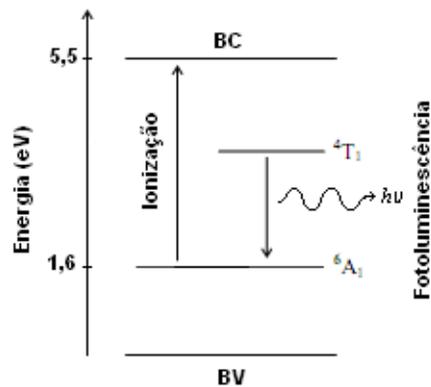


Figura 3. Diagrama de energia do  $Zn_2SiO_4:Mn$  sendo BV a banda de valência e BC a Banda de condução.

Pelo diagrama, a energia mínima necessária para promover um elétron de  ${}^6A_1$  para banda de condução é de aproximadamente 3,9 eV. A absorção de um fóton pelo íon  $Mn^{2+}$  com energia superior a 3,9 eV leva a excitação de um elétron para a banda de condução do silicato de zinco. Os elétrons excitados, por sua vez, podem sofrer relaxação por diferentes mecanismos pelos centros da estrutura cristalina, alguns podem se recombinar com centros de  $Mn^{3+}$  e formar populações intermediárias de centros excitados  $Mn^{2+}$  no estado  ${}^4T_1$  (Figura 3). Os elétrons do estado excitado retornam a seu estado fundamental ao mesmo tempo em que a emissão de fótons ocorre enquanto que os elétrons remanescentes da banda de condução são capturados pelas armadilhas da rede cristalina.

Os polímeros são exemplos de materiais alternativos de baixo custo que podem ser usados na construção de dispositivos eletrônicos. O polímero condutor politiofeno é bastante conhecido pelos altos valores de condutividade elétrica, quando dopado. O poli (fluoreto de vinilideno) PVDF, no entanto, apresenta um caráter isolante, porém com boas propriedades mecânicas. Considerando-se as propriedades distintas dos polímeros, dispositivos eletroluminescentes monocamada constituídos por filme de um compósito constituído pela mistura polimérica PVDF/PT3MA 80:20 e material inorgânico  $Zn_2SiO_4:Mn$  foram montados neste trabalho. O polímero condutor PT3MA tem como função fazer o transporte de carga entre o eletrodo e o material inorgânico emissor de luz e aumentar a aderência do compósito sobre o substrato de ITO (a presença de um grupo polar carboxilato  $-(CO)O-CH_3$  na estrutura do polímero condutor facilita a ancoragem do filme com o ITO constituído por óxidos). No entanto o PVDF é pouco aderente e isolante, mas flexível e moldável podendo ser usado para servir de molde fixador dos componentes responsáveis pelo transporte dos portadores de carga no dispositivo.

Os modelos usados para explicar a injeção de cargas na heterojunção metal-polímero e condução em sistemas desordenados equivalentes a estes que foram avaliados neste trabalho, constituídos por filmes do compósito PVDF/PT3MA/Material inorgânico, estão baseados nos mecanismos hopping ou tunelamento. Os estudos destes mecanismos para estes materiais são recentes, pois somente na metade da década de 80, trabalhos baseados no modelo de Dyre<sup>21</sup> de distribuição aleatória de barreira de energia livre foram apresentados. Estes mecanismos que envolvem a condução em duas fases distintas, condutoras e isolantes, utilizam cálculos de

permissividade elétrica destas regiões para coletar informações sobre o comportamento do transporte dos portadores de carga associadas à transição isolante-metal no filme.<sup>22,23</sup>

Deste modo, filmes monocamadas de até 40 µm de compósitos contendo polímero condutor Poli(3-tiofeno acetato de metila) dopado com cloreto férrico, polímero isolante Poli(fluoreto de vinilideno) e Silicato de Zinco dopado com Manganês  $Zn_2SiO_4:Mn$  foram depositados sobre substrato de ITO por spinner e drop casting usando dimetilformamida como solvente e em seguida recobertos com camada fina alumínio. Análises por AFM (Microscopia de Força Atômica), FIB (Focused Ions Beam), MEE-EDS (Microscopia Eletrônica Exploratória-Espectroscopia de Energia Dispersiva), Elipsometria e Perfilometria do compósito depositado sobre os substratos foram realizados para avaliar uniformidade da distribuição do material inorgânico e determinar a rugosidade e a espessura dos filmes. O comportamento óptico-elétrico dos filmes foi avaliado através por análise de Curvas características tensão versus corrente e espectros de absorção e emissão em UV-vis.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1. Reagentes e solventes**

Os solventes dimetilformamida, acetona, metanol e álcool isopropílico ambos PA e o ácido sulfúrico usado na síntese química do PT3MA foram comprados da Labsynth Ltda. O monômero 3-tiofeno ácido acético e o reagente cloreto férrico anidro também usados nas síntese química do politiofeno foram comprados da Sigma-Aldrich SA.

### **2.2. Limpeza e remoção parcial do ITO**

Um processo de limpeza e remoção parcial do ITO sobre o vidro com solventes em Ultrassom antes da deposição das camadas foi realizado para garantir a remoção de possíveis contaminantes que pudessem afetar o desempenho o dispositivo. Os procedimentos usados para limpeza e tratamento da superfície são semelhantes àqueles adotados por Kim e colaboradores.<sup>24</sup> O exemplo a seguir descreve os procedimentos usados para remoção parcial

ITO: uma placa de ITO 2,5 x 2,5 cm é parcialmente coberta com fita adesiva e sua região exposta protegida com esmalte. Após remoção da fita, a placa é colocada em um béquer com solução de HCl 1:1 e Zn em pó e mantida por 15 minutos em ultrassom. O ITO sobre a região não protegida é removido por reação de oxi-redução. Posteriormente a placa é levada para um processo de limpeza em três etapas: acetona (para remoção do esmalte), álcool isopropílico a 70 °C e a água Millipore ambas por período de 15 minutos na presença de ultrassom (Figura 4).

A remoção parcial do ITO da placa de vidro tem como objetivos principais evitar possível curto-circuito provocado pelo contato direto entre os eletrodos do dispositivo seja ele pela migração da camada de Alumínio através da camada ativa ou por perfurações causadas por contatos externos (boca de jacaré e pontas) sofridas durante a caracterização das propriedades elétricas do dispositivo.

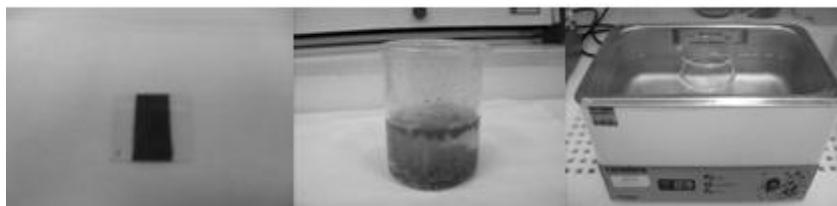


Figura 4. a) ITO coberto parcialmente com esmalte, b) Béquer com suspensão em pó de Zn em HCl 1:1 e c) Ultrassom usado nas etapas de limpeza.

Um processo de litografia óptica usando fotorresites foi utilizado para tentar gravar um padrão de máscara de proteção durante remoção parcial do ITO. A fotolitografia permite demarcar regiões de funcionamento da camada ativa do dispositivo e assim reproduzir desenhos com a luz emitida pelo dispositivo. O processo inicia-se com a deposição de uma camada foto-resistiva por spinner (velocidade de 3000 rpm) sobre toda a superfície do ITO. Esta camada, também denominada de fotorresiste, é constituída por um líquido orgânico monomérico. Em seguida uma pré-cura do fotorresiste 1518 é realizada numa chapa quente “hot plate” a uma temperatura de 120°C durante 2 minutos. Um padrão de máscara (fotolito) é alinhado com o substrato (ITO) em uma fotoalinhadora com fonte de luz ultravioleta (Figura 5) que executa a polimerização do fotorresite pela passagem de luz através da região transparente do fotolito que contenha o padrão a ser transferido para o substrato. A região do

fotorresiste protegida pela parte opaca do fotolito não sofre polimerização e esta pode ser removida usando um solvente revelador, neste caso, MIF-300.

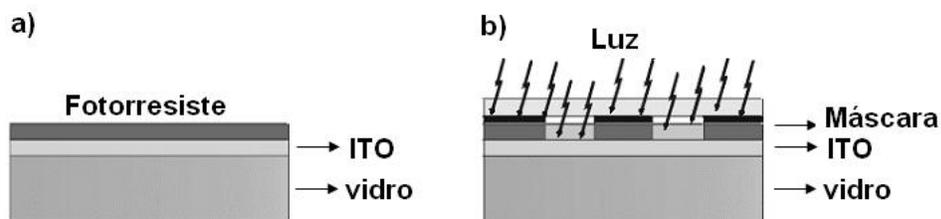


Figura 5. a) ITO sobre vidro recoberto com fotorresiste, b) Polimerização do resiste pela exposição à luz UV “imprimindo” padrão de máscara adequado para proteger regiões durante o processo de remoção parcial do ITO

A Figura 6a mostra a imagem da fotoalinhadora Carl Suss MBJ3 usada no processo litográfico enquanto a figura 6b o padrão de máscara (região colorida) transferido para a superfície o ITO. As regiões protegidas com fotorresiste não polimerizado não sofrem ataque químico durante o tratamento superficial e podem substituir o método de proteção usando com esmalte como descrito anteriormente.

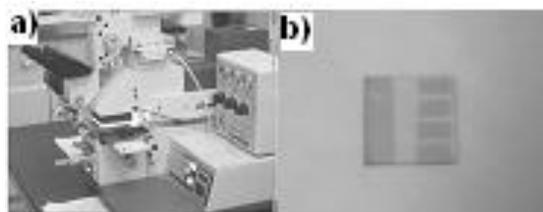


Figura 6. a) Fotoalinhadora CCS, b) ITO com a transferência de padrão de máscara usando o fotorresiste 1518

### 2.3. Preparação da camada ativa do dispositivo

Três tipos diferentes de dispositivos foram preparados neste trabalho: o primeiro constituído por 3 camadas PVDF/Material inorgânico/PVDF, o segundo constituído por um filme monocamada do composto PVDF-PT3MA-Material inorgânico e o terceiro de mesma composição ao anterior, porém composto por filme mais espesso com maior quantidade de material. A montagem dos 3 dispositivos permitiu fazer uma analogia entre os

comportamentos ópticos dos dispositivos e avaliar a transferência de carga entre o polímero condutor PT3MA e fase inorgânica  $Zn_2SiO_4:Mn$ .

### **2.3.1. Dispositivo Vidro/ITO/PVDF/Material inorgânico/PVDF**

#### **2.3.1.1. Preparo de soluções e montagem de dispositivos sem polímero condutor**

A proposta de construção de um dispositivo constituído por três camadas PVDF/Material inorgânico/PVDF contendo apenas o polímero isolante foi sugerida com a perspectiva de fazer uma avaliação sobre a contribuição do polímero condutor no processo de condução do dispositivo. Várias dificuldades foram encontradas no preparo deste dispositivo. A primeira em função da baixa aderência do PVDF sobre o substrato de ITO. A estrutura molecular do PVDF não possibilita qualquer tipo de interação química com o substrato. A adesão física poderia ajudar neste caso sua deposição, mas a superfície do ITO é regular e ausente em ranhuras que facilitem a adesão mecânica. Tais características explicam o fato deste dispositivo ter sido preparado em 3 camadas.

Para a montagem do dispositivo, soluções de 150 mg/mL de PVDF foram preparadas em tubo de ensaio dissolvendo o polímero em DMF sob banho maria a 90°C até completa dissolução. Uma camada do polímero PDMS é primeiramente depositada sobre substrato de ITO através de um processo de cura do polímero em estufa a 110°C durante 1 hora (Figura 7). A função principal do PDMS é limitar a região onde serão depositadas camadas ativas dispositivo e regular suas espessuras. O PDMS tem parcial adesão ao ITO. Após deposição do PDMS, com o auxílio de um estilete, uma área retangular de 2,5 cm<sup>2</sup> de PDMS é removida da superfície do ITO obtendo uma cavidade moldadora e limitadora de área de deposição para as camadas de PVDF e Material inorgânico.

A deposição das camadas foi realizada da seguinte maneira: 5 gotas da solução polimérica de PVDF (150 mg/mL) são depositadas na cavidade e o conjunto, em seguida, colocado em uma estufa à vácuo a 110°C por um período de 4 horas. Após a evaporação do solvente, uma segunda camada constituída pelo material inorgânico  $Zn_2SiO_4: Mn$  é depositada na cavidade sobre o filme formado na etapa anterior. A solução usada é preparada pela adição do material inorgânico em álcool isopropílico para formar suspensões em concentrações de

190 mg/mL. 7 gotas da solução são adicionadas ao filme. O conjunto é levado novamente à estufa a 110°C por 10 minutos. A terceira camada constituída por filme de PVDF é depositada de maneira análoga a primeira camada.

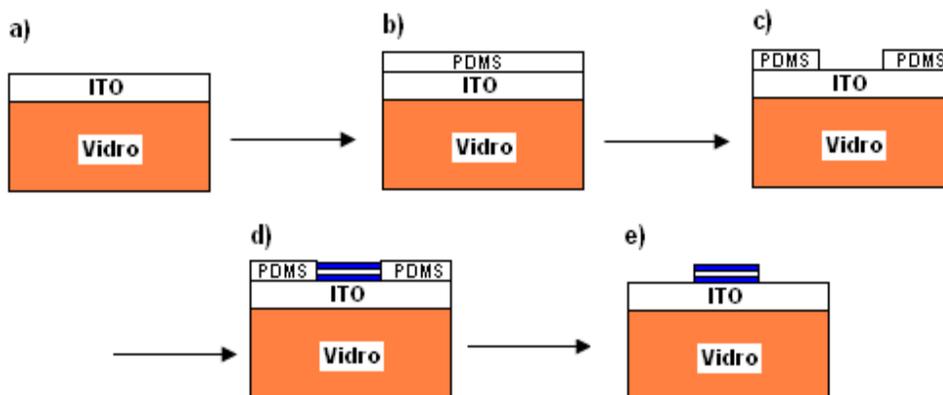


Figura 7. Dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF, a) substrato ITO sobre vidro, b) deposição PDMS, c) remoção parcial do PDMS, d) camadas do dispositivo (sanduíche azul, branco e azul) e e) remoção total do PDMS

## 2.3.2. Dispositivo Vidro/ITO/PVDF-PT3MA-Material inorgânico (1)

### 2.3.2.1. Preparo das soluções poliméricas diluídas de PVDF/PT3MA

As soluções poliméricas PVDF/PT3MA responsáveis pela formação da camada ativa do dispositivo foram preparadas da seguinte maneira: 40 mg de Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF em péletes foram transferidos para um tubo de ensaio e dissolvidos em 8 mL de DMF sob banho-maria a 90°C até completa dissolução. Num outro tubo, 10 mg de Poli(3-tiofeno acetato de metila) PT3MA dopado com FeCl<sub>3</sub> anidro foram dissolvidos em 5 mL de DMF com 5 gotas de álcool etílico PA e aquecidos em banho Maria a 40 °C até completa dissolução. As soluções foram posteriormente misturadas obtendo-se uma solução polimérica de partida de 5 mg/mL (figura 8). A mesma foi posteriormente vertida em um béquer juntamente com 40 mg de Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dopado com Mn e mantida sob agitação e aquecimento a 50°C por um período de 12 horas. Este tempo de agitação é necessário para que ocorra a

completa homogeneização da solução. A relação final PVDF:PT3MA/Material inorgânico usada para montagem do dispositivo é de 80:20/80.

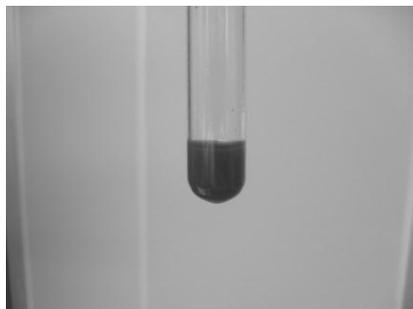


Figura 8. Tubo de ensaio contendo mistura polimérica PVDF/PT3MA

### 2.3.2.2. Deposição do compósito sobre substrato de ITO. Obtenção de filmes finos

Provas de deposição do compósito foram realizadas sobre o substrato de ITO em repouso (método spin casting) e sob agitação utilizando um equipamento spinner nas rotações 300, 700, 1000 e 2000 rpm durante 30 segundos (Figura 9). As soluções foram depositadas gota a gota sobre o ITO ainda em repouso até que toda a superfície contendo ITO e vidro fosse recoberta totalizando aproximadamente 22 gotas de solução (1100  $\mu$ L). Após a realização das provas de deposição, as placas foram cuidadosamente colocadas em uma estufa a 90°C e mantidas sob aquecimento por um período de 24 horas. Em seguida, estas foram submetidas a vácuo e conservadas em dissecador com sílica.

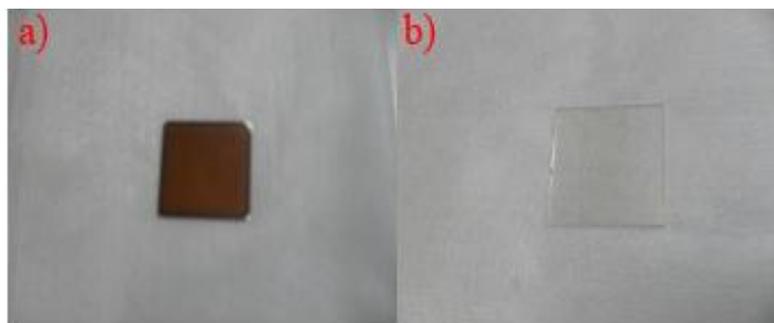


Figura 9. Compósito sobre substrato a) sem spinner, b) com spinner 1000 rpm

### **2.3.3. Dispositivo Vidro/ITO/PVDF-PT3MA-Material inorgânico (2)**

#### **2.3.3.1. Preparo das soluções poliméricas concentradas de PVDF/PT3MA**

Soluções poliméricas mais concentradas foram também preparadas mantendo-se a relação PVDF/PT3MA 80:20. Cerca de 250 mg de PVDF foram adicionados a um tubo de ensaio e em seguida completamente diluídos em 1 mL de dimetilformamida. A diluição é feita a uma temperatura de 60°C, sob agitação num período de 24 horas. Concomitantemente em outros 2 tubos, 40 mg de PT3MA são diluídos em 0,5 mL de DMF e 8 mg de FeCl<sub>3</sub> em 0,5 mL de DMF, respectivamente, adotando as mesmas condições de tempo, temperatura e agitação usadas na diluição do PVDF. As soluções dos tubos contendo PT3MA e FeCl<sub>3</sub> são misturadas e agitadas por um período de 8 horas para ocorra a dopagem do polímero. Posteriormente mistura-se a esta solução final, a solução contendo PVDF e mais período de agitação de 24 horas é aguardado. O aumento da concentração torna a mistura mais viscosa e ideal para obtenção de camadas ativas mais espessas, pois forma um colóide com o material inorgânico. A formação do colóide evita que as partículas de material inorgânico precipitem antecipadamente durante a etapa de evaporação do solvente em estufa garantindo a aderência da camada ativa ao substrato de ITO.

#### **2.3.3.2. Deposição do compósito sobre o substrato de ITO. Obtenção de filmes espessos**

As Provas de deposição do compósito para obtenção de filmes espessos foram realizadas sobre o substrato de ITO em repouso. As amostras foram colocadas em uma estufa com recirculação de ar e o solvente evaporado a temperatura ambiente. Posteriormente, estas foram mantidas em vácuo e conservadas em dessecador com sílica.

#### **2.3.4. Deposição do compósito sobre substrato de silício para provas de elipsometria**

As deposições do compósito sobre substrato de silício foram realizadas em repouso de maneira análoga as condições já citadas no item 2.3.2.2 . Neste caso, os discos de silício foram pré-lavados e cortados em pequenas placas quadradas (1cm x 1cm). A superfície destes

substratos foi totalmente preenchida com as soluções do compósito totalizando 4 gotas de solução (200  $\mu$ L) por amostra e levados a estufa para secagem do solvente.

#### 2.4. Deposição de alumínio por técnica de evaporação térmica

A deposição do alumínio como eletrodo do dispositivo foi realizado em um sistema de alto vácuo com uma evaporadora da marca Edwards Figura 10 usando um alumínio para deposição física a vácuo da marca CERAC AM-104 (pureza 99,999%). O equipamento é constituído de duas bombas de alto vácuo da marca Edwards (modelo E2M8) sendo que a primeira permite a realização de um pré-vácuo da ordem de  $10^{-3}$  Torr na câmara. A segunda entra em operação somente depois do pré-vácuo e pode ser operada em um vácuo final de  $10^{-6}$  Torr.

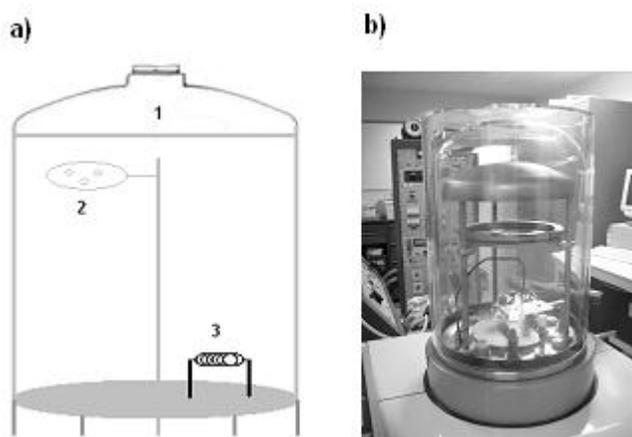


Figura 10. Esquema da Evaporadora, a) 1- carcaça da câmara removível, 2- suporte para amostra e 3- cadinho para evaporação do alumínio e b) foto da câmara

Máscaras de fotolito acrílico ou alumínio contendo trilhas foram colocadas sobre a superfície do filme do dispositivo para delimitar a região de deposição do alumínio (Figura 11). As máscaras vazadas foram preparadas de maneira que cada trilha final apresentasse dimensão retangular de 2 x 20 mm.

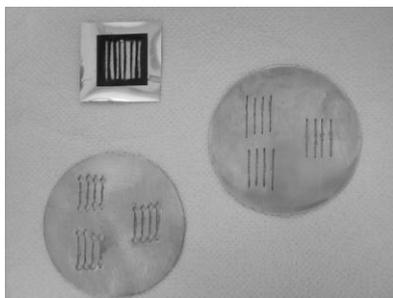


Figura 11. Máscaras usadas durante metalização

O equipamento foi operado em vácuo de  $10^{-6}$  Torr, tensão de 10V e corrente entre 90 a 100 A. Estas condições foram pré-estabelecidas para obter uma espessura de  $0,5 \mu\text{m}$ , pois o equipamento não possuía controlador de taxa de deposição. A figura 12 mostra um esquema com o resumo das etapas de fabricação já mencionadas anteriormente.

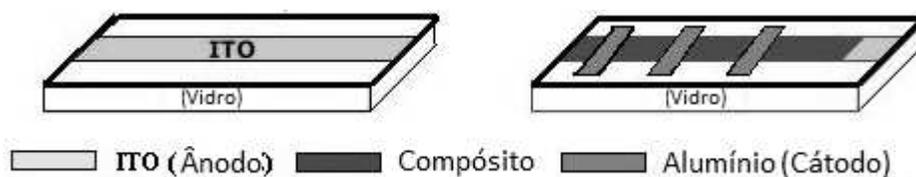


Figura 12. As etapas de preparação do dispositivo consistem: 1) remoção parcial do ITO através de processo de corrosão com Zn em pó e HCl 1:1; 2) limpeza com solventes (acetona, água e álcool isopropílico usando ultrassom); 3) deposição do compósito por spinner or drop casting; 4) evaporação do solvente em estufa e secagem a vácuo; 5) de posição de alumínio usando evaporadora e máscaras

## 2.5. Técnicas de caracterização morfológica

### 2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura/ Feixe de Íons Focalizado (MEE/FIB)

Imagens da superfície dos compósitos e suas espessuras foram, respectivamente, obtidas e determinadas por um equipamento de sistema de feixe de íons focalizado acoplado a um microscópio de alta definição (FIB/MEE-FEG). O equipamento FIB/MEE usado nos

experimentos é um Dual-Beam system modelo NOVA 200 Nanolab da FEI Co localizado no LAMNI (Laboratório de Micro e Nanotecnologia Integradas) pertencente ao Centro de Componentes Semicondutores. As imagens digitais foram obtidas com aumentos de 5000 a 65000 vezes aplicando uma tensão de 5 KV e corrente de 1,6  $\mu$ A.

A técnica de nanousinagem (Figura 13) executada pelo sistema FIB/MEE-FEG permite calcular a dimensão lateral e espessura de filmes de fração de nanômetros a micrômetros. A técnica teve papel fundamental na determinação da espessura do filmes deste trabalho

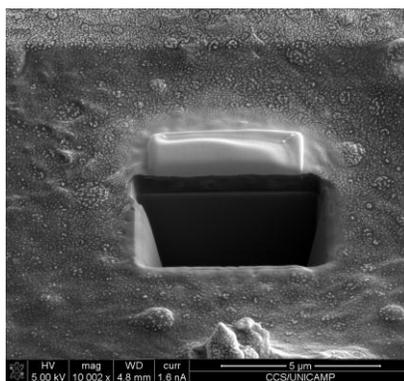


Figura 13. Exemplo de imagem obtida pelo sistema MEE/FIB após processo de usinagem

Os sistemas FIB e MEE operam de modo semelhantes, fazendo a varredura da superfície por feixe de partículas. Esse modelo utiliza um feixe de íons de Ga com um diâmetro de cerca de 7 nm. Durante a interação do feixe com a superfície ocorre a produção de várias partículas secundárias (íons, átomos e elétrons). Dessa forma, tanto os íons como o elétrons secundários podem ser coletados para a formação de imagens da superfície. Esse sistema pode operar em dois regimes distintos, dependendo da corrente do feixe de íons e do tempo da exposição e pode oferecer: (i) aquisição de imagens com corrente baixa e tempos curtos (ii) modificação da superfície, permitindo pulverizar o substrato produzindo cortes, buracos e canais na superfície. O sistema também permite a deposição direta de metais e dielétricos como platina (ou tungstênio) e óxido de silício, através de processos induzidos pelo feixe de gálio incidente na superfície em ambiente de gases especiais que são injetados diretamente sobre a superfície processada. Para deposição de metais, são utilizados gases organometálicos e para deposição de oxido de silício, tetraetilortossilicato (TEOS).

### 2.5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica é uma técnica que utiliza a deflexões de um suporte e a sonda em sua extremidade para fazer imagens de diferentes variedades de amostras. Estas deflexões são determinadas pela distância entre a sonda (ponteira) e amostra em análise (Figura 14). Através da varredura realizada pela agulha é possível determinar a geometria da amostra, calcular sua rugosidade, medir espessura e obter histogramas sobre os parâmetros avaliados. A técnica pode ser utilizada em vários modos: contato, não contato intermitente, tap (perfurador) entre outras. A ponteira ao se aproximar da amostra é primeiramente atraída para sua superfície através de forças atrativas de Van der Waals. A formação das imagens é obtida através das interações eletrostáticas atrativas e repulsivas entre sonda e amostra concomitantemente.<sup>25</sup>

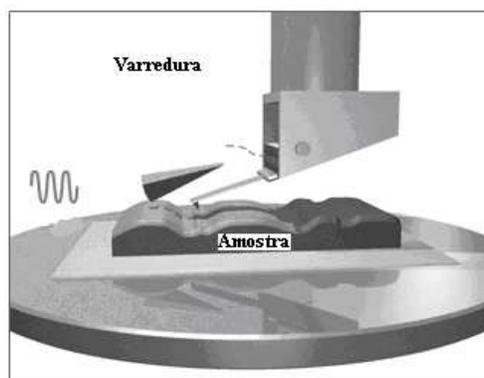


Figura 14. Esquema representativo de uma análise por AFM no modo semi-contato <sup>23</sup>

Durante a movimentação da ponteira um feixe de luz é refletido da superfície do suporte para um fotodetector coletando informações necessárias para ser transformada em imagens da superfície da amostra. Os valores de rugosidade e espessura (não aplicável para todos os aparelhos) são expressos em Å ou nm.<sup>26-27</sup>

O Microscópio utilizado para fazer imagens foi da marca NT-MDT, usando o modo semi-contato com mudanças de fases recomendado para polímeros. As imagens bi e tridimensionais da superfície de filmes de camada ativa dos dispositivos foram coletadas nas

análises. As rugosidades médias dos filmes mais finos somente podem ser determinadas pelo uso da técnica.

### 2.5.3. Medidas de espessura usando técnica de Perfilometria

O perfilômetro é um equipamento de medida mecânico, não destrutivo, utilizado para fazer medidas de espessura, rugosidade e taxa de corrosão. Durante as medidas uma agulha percorre uma região pré-determinada da superfície do filme em análise (Figura 15).

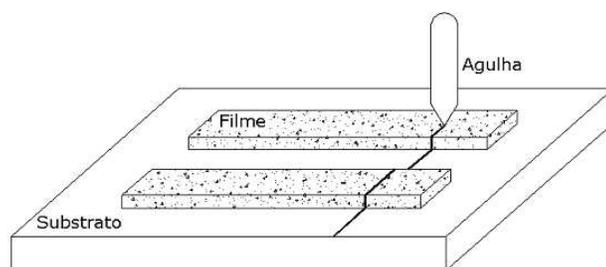


Figura 15. Ilustração da ponteira de um perfilômetro cruzando transversalmente o degrau promovido pela ranhura da superfície da amostras com ponta do alfinete.

A técnica foi utilizada para determinar a espessura dos compósitos depositados sobre substrato de ITO por drop casting e com spinner a 300 rpm. A Figura 16 ilustra um exemplo de determinação de espessura realizado em laboratório. Primeiramente um risco (degrau) com auxílio de uma agulha é realizado sobre a superfície do filme que deseja determinar a espessura. A amostra é posicionada sobre o suporte de análise do equipamento de modo que o degrau permaneça perpendicularmente a trajetória de análise da ponteira do perfilômetro. Ao ser acionada por comando, a ponteira (12  $\mu\text{m}$  de diâmetro) percorre uma extensão da amostra de 400  $\mu\text{m}$  em linha reta passando pelo degrau. Tomando-se a diferença da altura de um ponto de referência “R” (superfície do filme) e o fundo do vale “M” é possível determinar a espessura do compósito para os filmes espessos.<sup>28,29</sup> O método não é aconselhado para filmes com espessuras menores de 100 nm, pois o compósito é bastante flexível não sendo possível a ponteira detectar o degrau de análise, como observado para os filmes obtidos por spinner a 1000 e 2000 rpm.

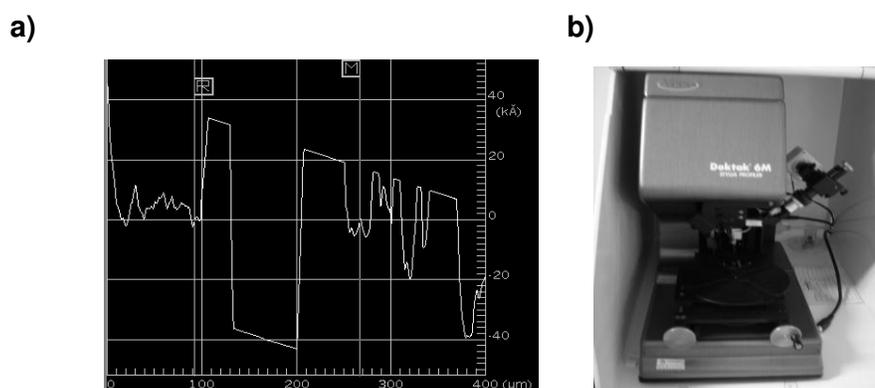


Figura 16. Degrau delimitado pelos pontos referência “R” e “M” para medida de espessura de um filme obtido por drop casting e b) foto do perfilômetro

O equipamento usado nas medidas foi um Perfilômetro STYLUS DESTAK 6M do Centro de Componentes Semicondutores capaz de fazer medidas de topografia de superfície, como medidas de espessura e rugosidade na escala nanométrica.

#### 2.5.4. Elipsometria

A elipsometria é uma técnica óptica, não destrutiva, frequentemente utilizada para fazer medidas de espessuras de filmes sobre substratos que refletem luz. O aparelho é constituído por uma fonte de laser (hélio-neônio) que emite luz não polarizada. Este feixe de luz é passado por um polarizador permitindo que apenas a luz bem orientada possa prosseguir<sup>30,31</sup> Figura 17. Esta, posteriormente, é passada por um compensador capaz de polarizá-la elipticamente antes de incidir sobre a superfície do filme a ser analisado. Parte desta luz incidente será refletida pelo material em sua superfície e parte o atravessará antes de sofrer reflexão (lei de Snell). A medida de espessura do filme será dada pela diferença ocorrida entre estas reflexões. Após reflexão na amostra, a fração de luz refletida é transmitida através de um polarizador chamado analisador e quantificada por uma fotomultiplicadora.<sup>32</sup> O polarizador e o analisador são programados para que ocorra a extinção da luz na fotomultiplicadora e assim permitir a determinação dos valores de diferença de fase ( $\Delta$ ) e relação entre amplitudes ( $\psi$ ) usados no software DAFIBM que fará os cálculos de interação necessários para obtenção dos valores de espessura. O índice de refração do material estudado

também é inserido nestes cálculos. Pela técnica de elipsometria é possível fazer medidas de índices de refração e coeficiente de absorção num período de tempo de 4 a 20 segundos para filmes de 20 a 60000 Å de espessura.<sup>33</sup>

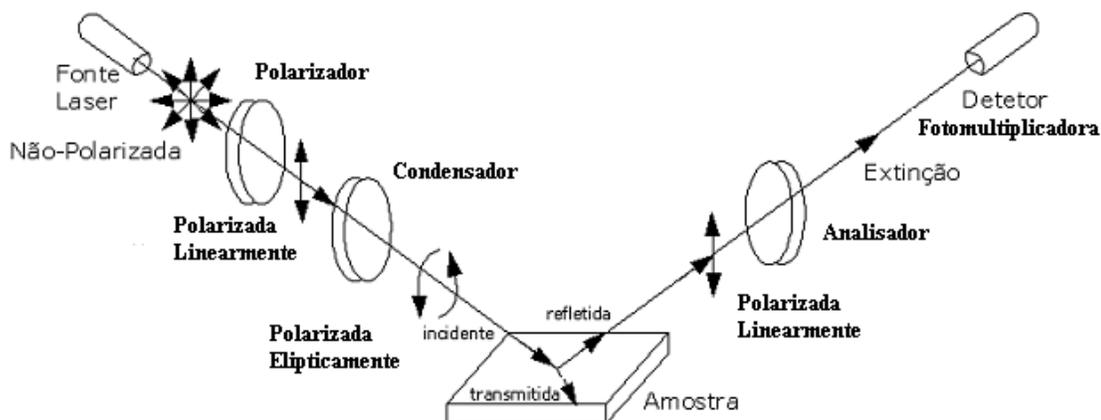


Figura 17. Representação do Elipsômetro

As análises de espessura foram realizadas com um equipamento Rudolph, modelo Auto-EL NIR 2, com fonte de laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) e um ângulo de incidência de  $70^\circ$ . Com os valores de ângulos  $\Psi$  e  $\Delta$  fornecidos pelo equipamento foi possível calcular a espessura e o índice de refração ( $\eta$ ) dos filmes formados. O aparelho foi previamente calibrado com uma lâmina de  $\text{SiO}_2$  de 100 nm de espessura e índice de refração de 1,462.

## 2.6. Técnica de caracterização elétrica

### 2.6.1. Curvas características tensão versus corrente (IV)

As medidas de condutividade elétrica em corrente DC foram determinadas usando um Sistema de Caracterização Semicondutor (Figura 18) constituído por uma fonte de tensão programável Keithley 4200-SCS, um analisador de sinal dinâmico HP (HEWLETT PACKARD) 35660A, uma mesa de micromanipulação e um microscópio de alta performance Micro Zoom II.

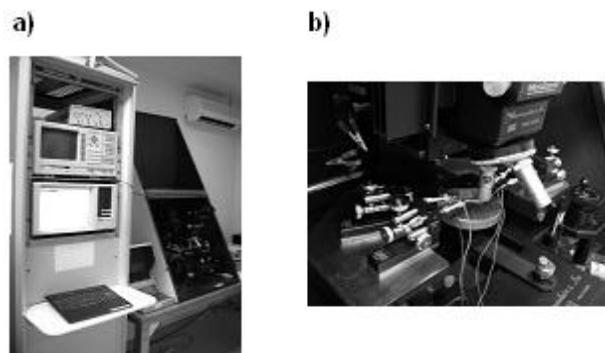


Figura 18. Sistema de Caracterização Semicondutor, a) Fonte de tensão e analisador (esquerda) e b) Mesa de micromanipulação

## 2.7. Técnicas de caracterização óptica

### 2.7.1. Medidas de absorbância

As medidas de absorção óptica foram realizadas na região do UV-*vis* usando um espectrofotômetro VARIAN Cary 5G UV-*vis*-NIR equipado com lâmpadas halógena de tungstênio e deutério e detectores NIR com fotocélulas de PbS refrigeradas, pertencente ao Instituto de Química da UNICAMP. Os intervalos de comprimento de onda analisados foram de 200 a 800 nm para amostras de ITO sobre substrato de vidro, Vidro/ITO/PEDOT, Vidro/ITO/Compósito e Vidro/ITO/PVDF+Material inorgânico. Essas medidas foram realizadas com o objetivo de identificar absorções características aos elementos que compõem os dispositivos.

### 2.7.2. Medidas de Fotoluminescência

As emissões luminosas emitidas pelos dispositivos foram detectadas em um criostato Janis Research, modelo 77 CNDT, com hélio líquido a 7 K, constituído de camisas de refrigeração (nitrogênio/hélio/nitrogênio) e conectado a uma bomba de sucção Edwards operando em  $1,6 \times 10^{-6}$  mBar. A fonte de laser utilizada nas medidas foi de He-Cd em comprimentos de onda de 325 e 442 nm variando-se suas potências entre 0,025 e 25 mW.

Filtros de linha, íris, filtros atenuadores e espelhos foram adaptados ao sistema para otimizar a condições das medidas (Figura 19). Um monocromador de grade tripla, modelo SpectraPro 2500i da Princeton Instruments Action conectado a um detector de dispositivo de acoplamento de carga (CCD) de InGaAs com sensibilidade entre os comprimento de onda de 200 a 800 nm foi posicionado após o criostato. Um computador com programa específico foi conectado ao detector para processar as informações. Uma fonte KIMMON, modelo IK5751I-G e um eletrômetro Keithley foram também agregados a instrumentação para realizar as medidas de intensidade luminosa (Esquema 2). Os experimentos foram realizados em conjunto com o Grupo de Dispositivos Óptico (GDO) do Departamento de Física Aplicada pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP.

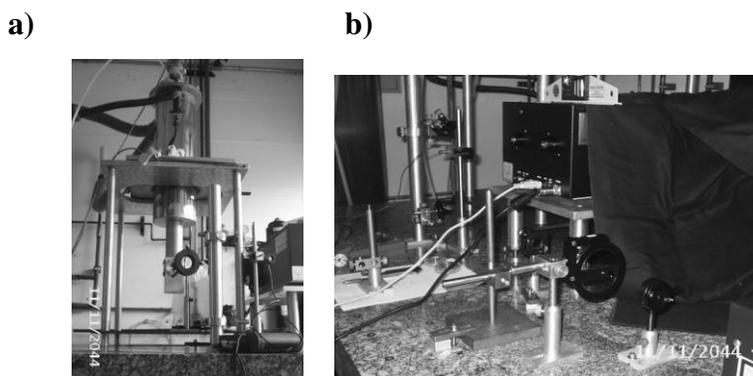
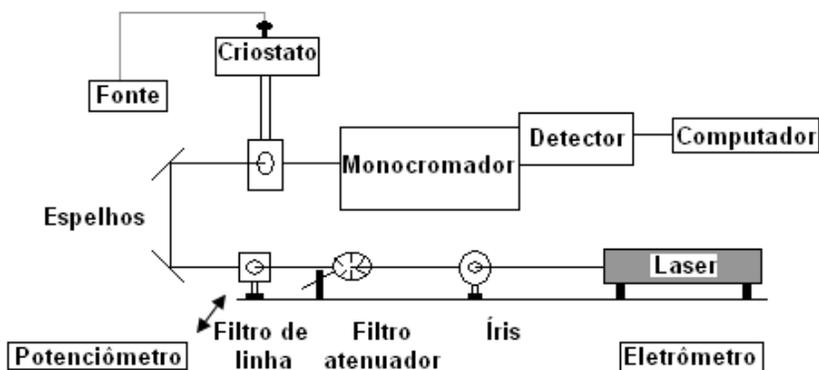


Figura 19. Medidas de Fotoluminescência, a) Criostato e b) Vista geral da instrumentação óptica



Esquema 2. Diagrama de blocos da instrumentação óptica usada para as medidas

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Microscopia óptica

Imagens da superfície do ITO submetido à litografia com máscara de fotorresiste foram obtidas por microscopia óptica para poder avaliar a eficiência do processo. O fotorresiste apresenta boa resistência a suspensão de Zn em solução de HCl 1:1 usado no processo de remoção parcial do ITO. A Figura 20 mostra a imagem por Microscopia Óptica da superfície do substrato após remoção parcial do ITO. Duas regiões com tonalidades distintas em amarelo podem ser vistas. A primeira à esquerda (amarelo claro) corresponde ao ITO e a segunda a direita corresponde ao vidro (tonalidade mais escura). Entretanto pequenas falhas sobre o ITO que se pretendia proteger puderam ser observadas. Essas falhas sinalizadas por setas na Figura 20 podem ser atribuídas aos poros da estrutura polimérica do fotorresiste que permitiram parcial contato da suspensão com o material. As mesmas placas protegidas parcialmente com esmalte não apresentaram furos após ataque corrosivo sendo portanto o método mais eficiente e confiável para a remoção parcial do ITO.

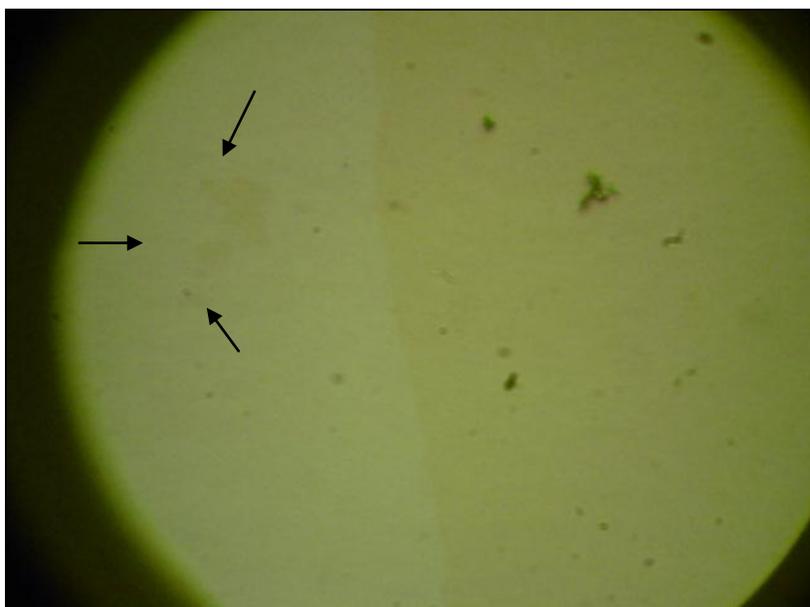


Figura 20. Microscopia óptica da superfície do substrato mostrando a interface ITO/vidro

### 3.2. Determinações de espessura e rugosidade dos compósitos

A espessura dos filmes obtidos por drop casting foi determinada por uso de um Micrômetro e FIB. Os resultados das espessuras e rugosidades dos compósitos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Espessura e rugosidade dos compósitos

		Sem spinner	300 rpm	700 rpm	1000 rpm	2000 rpm
E s p e s s u r a	Micrômetro/FIB	14 $\mu$ m	-	-	-	-
	Perfilômetro	-	295 nm	*	*	*
	Elipsômetro	•	•	198 nm	18 nm	20 nm
Rugosidade Média <sup>†</sup>	AFM	450 nm	230 nm	110 nm	14,2 nm	10,9 nm

\* Não foi possível determinar a espessura (flexibilidade do polímero)

• Não foi possível obter focalização do feixe de luz do equipamento para medida.

<sup>†</sup> Parâmetro rugosidade de área (Ra)

A técnica de Perfilometria mostrou-se eficiente na determinação dos valores de espessura dos compósitos depositados por spinner a 300 rpm. As espessuras dos filmes finos obtidos por spinner a 700, 1000 e 2000 rpm somente podem ser medidas por elipsometria. Os resultados mostram um decréscimo da espessura do compósito com o aumento da velocidade usada nas provas com spinner. Como previsto, a espessura do filme depende da concentração e da velocidade do spinner.<sup>34,35</sup> A técnica de Microscopia de Força Atômica mostrou-se uma ferramenta eficiente na determinação da rugosidade média. O parâmetro de indicador de rugosidade Ra foi adotado para avaliar a rugosidade média. Este é obtido pela média aritmética dos valores absolutos das alturas dos pontos que compõem o perfil e é o mais utilizado como indicador de rugosidade superficial.

A rugosidade média dos compósitos também apresentou um decréscimo com aumento da velocidade do spinner. Mais detalhes sobre a rugosidade dos compósitos serão discutidos na seção AFM. Os valores de espessura e de rugosidade atribuídos a cada amostra foram calculados a partir da média aritmética dos valores das medidas em pontos diferenciados da cada superfície.

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEE da superfície dos compósitos foram obtidas por equipamentos do CCS e do Laboratório de recursos Analíticos de Calibração da FEQ. As Figuras 21(a-b) mostram as micrografias da superfície do compósito sobre substrato de ITO. Os filmes obtidos por evaporação do solvente DMF a 90°C apresentam espessura de 14  $\mu\text{m}$ . A superfície do filme é rugosa apresentando pequenas ilhas isoladas e esferas distribuídas de maneira não uniforme sobre toda sua extensão.

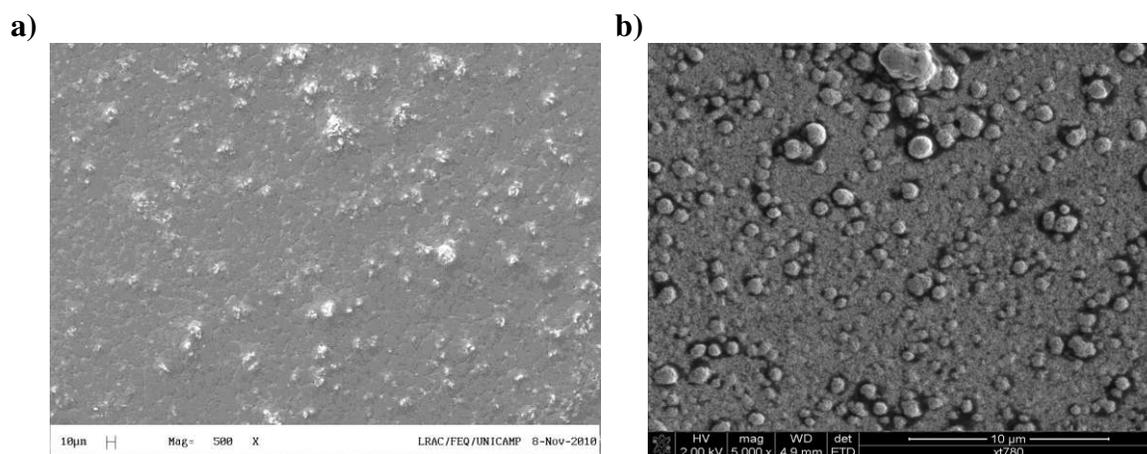


Figura 21. Imagem de MEE da superfície do compósito, a) aumento 500 x e b) 5000 x

As ilhas presentes na superfície dos filmes apresentam brilho provavelmente devido à grande quantidade de material inorgânico nestas regiões. Os filmes apresentam pequenos poros indicando que a velocidades de evaporação do solvente e cristalização do PVDF foram suficientemente adequadas para formação dos filmes (Figuras 22 (a-b)).

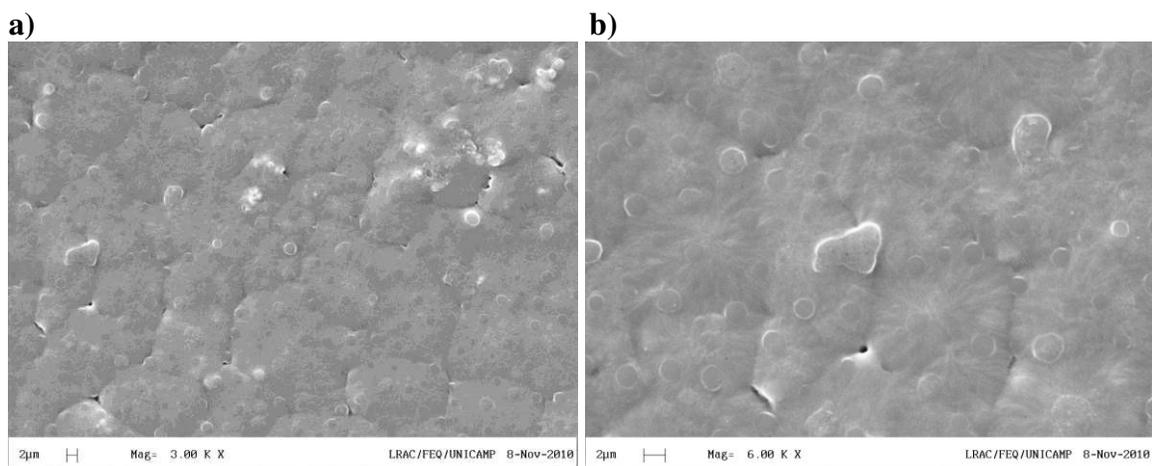


Figura 22. Imagem de MEE da superfície do compósito, a) porosidade do filme 3000 X e b) ilhas brilhantes e esferas no filme 6000 X.

As micrografias mostram também que os filmes são formados de esferulitas de PVDF de diâmetro médio de 16  $\mu\text{m}$ . Esferulitas de PVDF de diâmetros semelhantes são citadas na literatura.<sup>36</sup> O diâmetro médio das esferas observadas podem variar de 1,3 a 2,2  $\mu\text{m}$  (Figuras 23 (a-b)).

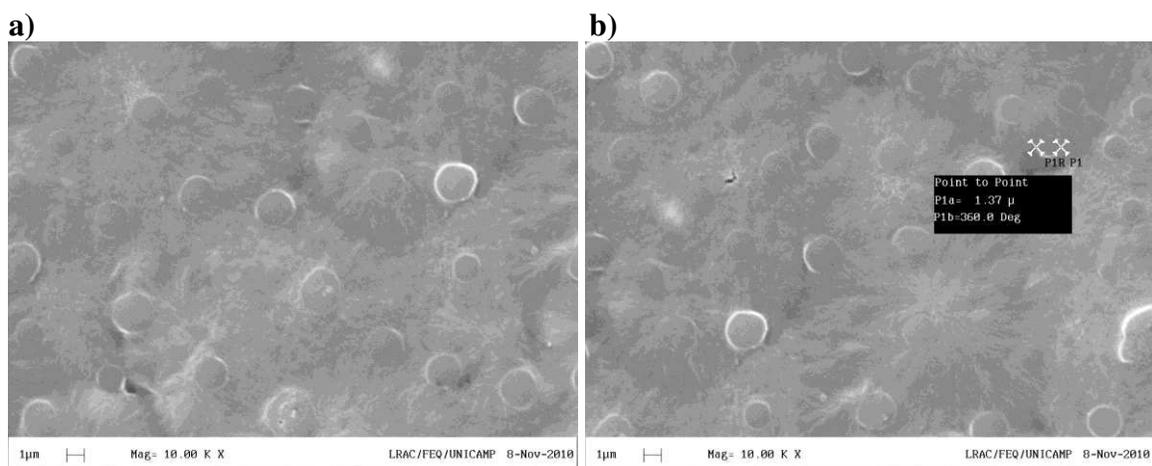


Figura 23. Imagem de MEE da superfície do compósito, a) Esferas e esferulitas de PVDF 10000 X e b) determinação do diâmetro da esfera 10000 X

Análises espectroscópicas de energia dispersiva (EDS) sobre as ilhas brilhantes e sobre as esferas foram realizadas para tentar determinar a composição predominante das estruturas. A radiação do feixe sobre a esfera indica altas porcentagens dos elementos carbono e enxofre.

Portanto a estrutura esférica observada nas micrografias pode ser atribuída ao polímero condutor PT3MA. No entanto, ao analisar a ilhas brilhantes observa-se a presença dos elementos zinco, silício, manganês e oxigênio atribuídos ao material inorgânico (Figuras 24 a-b).

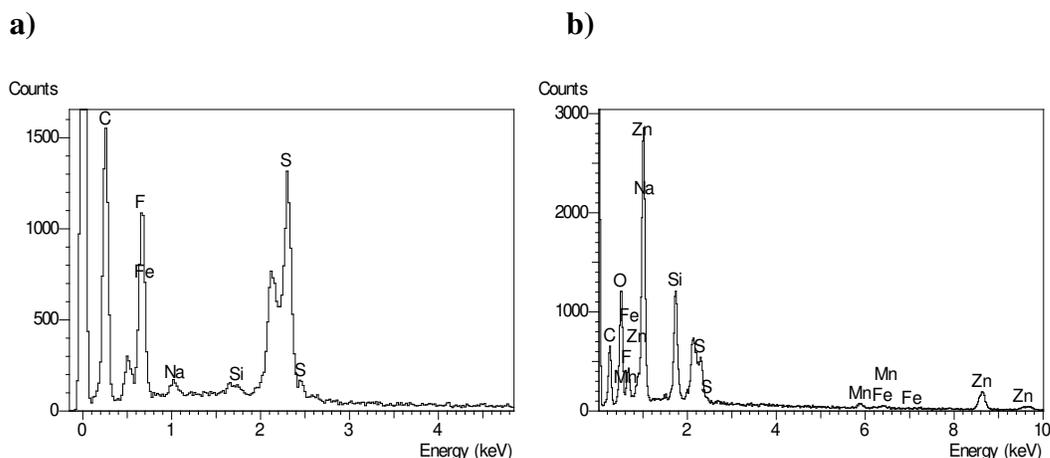


Figura 24. EDS a) Radiação de feixe sobre a esfera e detecção de ferro e enxofre e b) radiação de feixe sobre ilha luminescente detectando os elementos que compõem o material inorgânico

### 3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As imagens de Microscopia de Força Atômica dos filmes obtidos por drop casting confirmam a presença das estruturas esféricas distribuídas entre as esferulitas de PVDF conforme mostra a Figura 25. Observa-se também que o diâmetro das estruturas na imagem pode variar de 1,5 a 2,0  $\mu\text{m}$ , resultados semelhantes aos obtidos por MEE. Com o auxílio do software Image Analysis 2.1.2 foi possível obter imagens 2D e histogramas com um mapeamento dos valores de rugosidade dos filmes preparados por drop casting e spinner em 1000 e 2000 rpm. Os histogramas da Figura 26 indicam a contagem (número de repetições) de cada valor de rugosidade detectado pelo equipamento para o filme em análise. O parâmetro de perfil de rugosidade avaliado neste caso é Ra (média aritmética de valores absolutos).

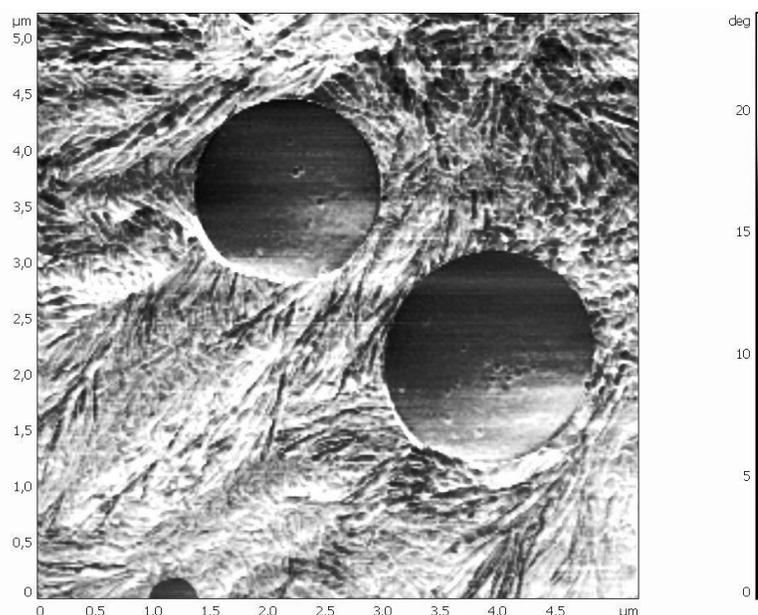
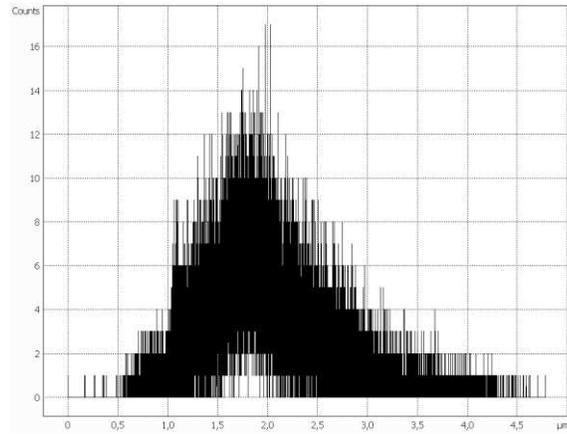


Figura 25. Imagem de AFM do compósito sobre substrato de ITO obtido por drop casting

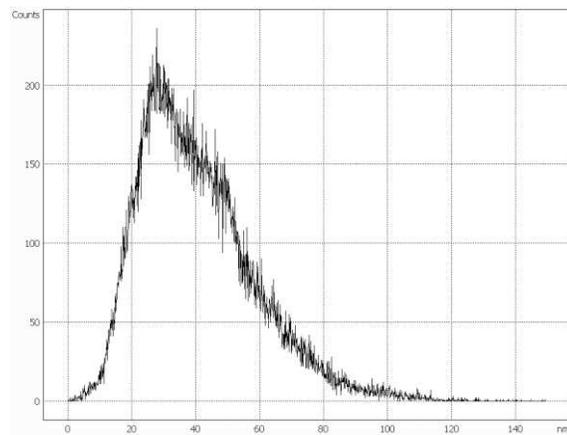
De acordo com a Figura 26, uma maior dispersibilidade dos valores de rugosidade é verificada no filme obtido por drop casting e esta tende a diminuir com o aumento das velocidades usadas nas provas de deposição. Estes resultados indicam uma maior homogeneidade na rugosidade dos filmes mais finos obtidos por spinner. No dispositivo preparado por drop casting (filme mais espesso) as partículas de material inorgânico estão mais agregadas, pois as forças atuantes sobre as mesmas não são suficientes para espalhá-las. No entanto, nos dispositivos montados por spinner, forças atuam sobre as partículas, distribuindo-as uniformemente sobre toda a superfície do substrato de ITO diminuindo a rugosidade do filme.

Embora a distribuição uniforme seja algo desejável para o dispositivo, pois aumenta sua área superficial de emissão de luz, o uso do spinner para o preparo da camada tem a desvantagem de provocar perdas do material luminescente mesmo usando soluções mais viscosas. Provavelmente este é o motivo de somente os dispositivos obtidos por drop casting emitirem luz, em virtude da quantidade de material inorgânico nos dispositivos montados por spinner serem insuficientes para colocá-los em funcionamento.

**a)**



**b)**



**c)**

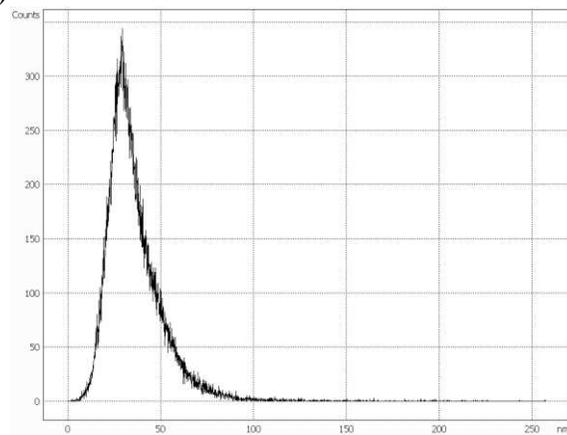


Figura 26. Histogramas dos filmes a) drop casting, b) spinner 1000 rpm e c) 2000 rpm

As imagens 2D da superfície dos três filmes depositados estão representadas nas Figuras 27 (a-c). Como pode ser visto nas escalas das três imagens, o peso das protuberâncias detectado sobre os filmes obtidos por drop casting é maior que aqueles obtidos por spinner em 1000 e 2000 rpm.

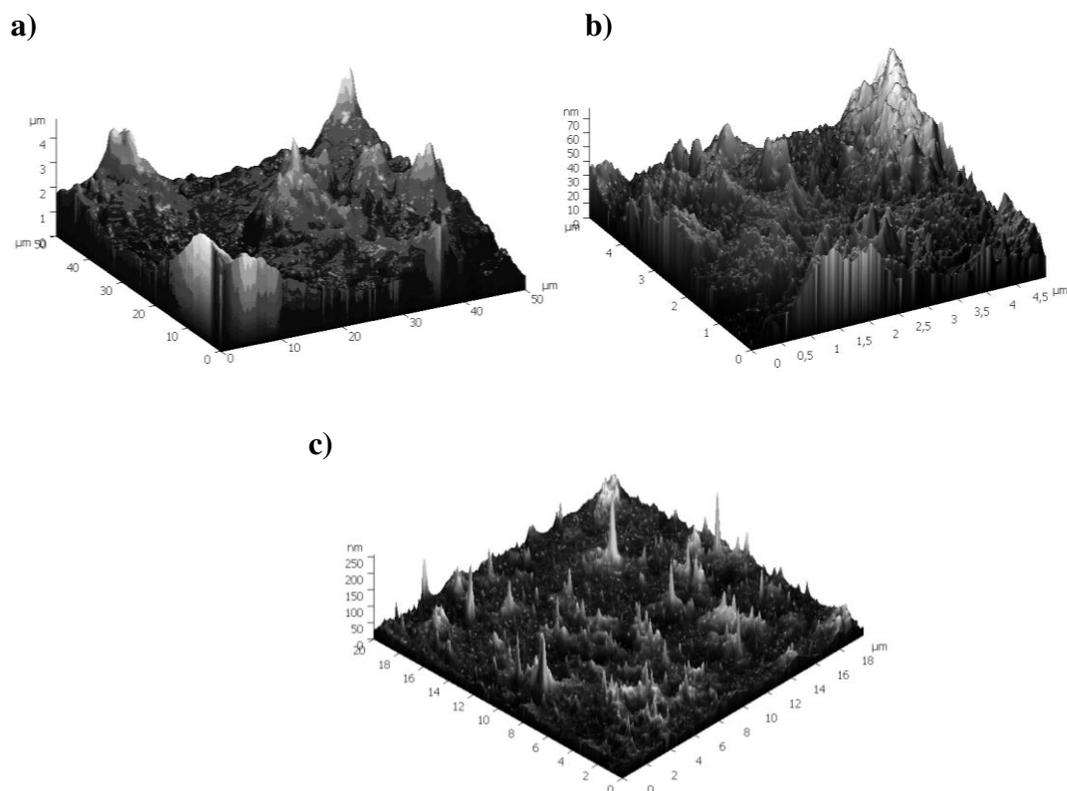


Figura 27. Imagem 2D de AFM da topografia do filmes, a) drop casting, b) spinner 1000 rpm e c) 2000 rpm

Diferentemente da imagem de AFM do filme obtido por drop casting (Figura 25), as imagens de áreas distintas dos filmes obtidos por spinner indicam uma provável e significativa perda de material inorgânico e uma não distribuição uniforme do polímero condutor sobre o filme. A Figura 28 mostra uma área analisada por AFM de um filme obtido por spinner em 1000 rpm.

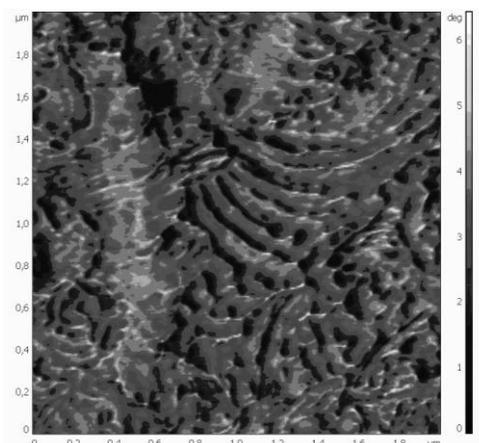


Figura 28. Imagem de AFM dos filmes obtidos por spinner em 1000 rpm

Como pode ser observado nesta região apenas o polímero PVDF parece compor a superfície dos filmes. A distribuição não uniforme dos componentes também pode ser um dos fatores responsáveis pelo não funcionamento dos dispositivos formados por filmes mais finos.

### 3.5. Medidas de espessura por técnica de Elipsometria

Os parâmetros usados na medida de espessura de um filme por elipsometria, assim como os valores determinados estão detalhados no exemplo a seguir. A Tabela 2 mostra os valores de espessura determinados pelo equipamento em 3 regiões distintas de um filme PT3MA/PVDF/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn depositado sobre substrato de silício por spinner a 1000 rpm.

Tabela 2. Exemplo de parâmetros usados para cálculo de espessura

Filme sobre silício (Spinner 1000 rpm)	$\Delta$	$\Psi$	Espessura (nm)	$\eta$ índice de refração
Região 1	124,96	13,52	18,1	1,859
Região 2	126,24	13,36	17,6	1,859
Região 3	126,88	13,36	17,5	1,859

$\Delta$ =Diferença de fase

$\psi$ =Relação entre amplitudes

Os valores de diferença de fase e relação entre amplitudes avaliados em três regiões diferentes neste caso são muito próximos indicando possível uniformidade na espessura do filme e uma maior confiabilidade no valor determinado.

### 3.6. Medidas de espessura por Radiação de íons focalizado FIB

A técnica de nanousinagem usando FIB e imagens de MEE mostrou-se ser a mais confiável para fazer medidas de espessura de filmes. A região onde se pretende produzir a cavidade é primeiramente metalizada com platina (Figura 29 (a)).

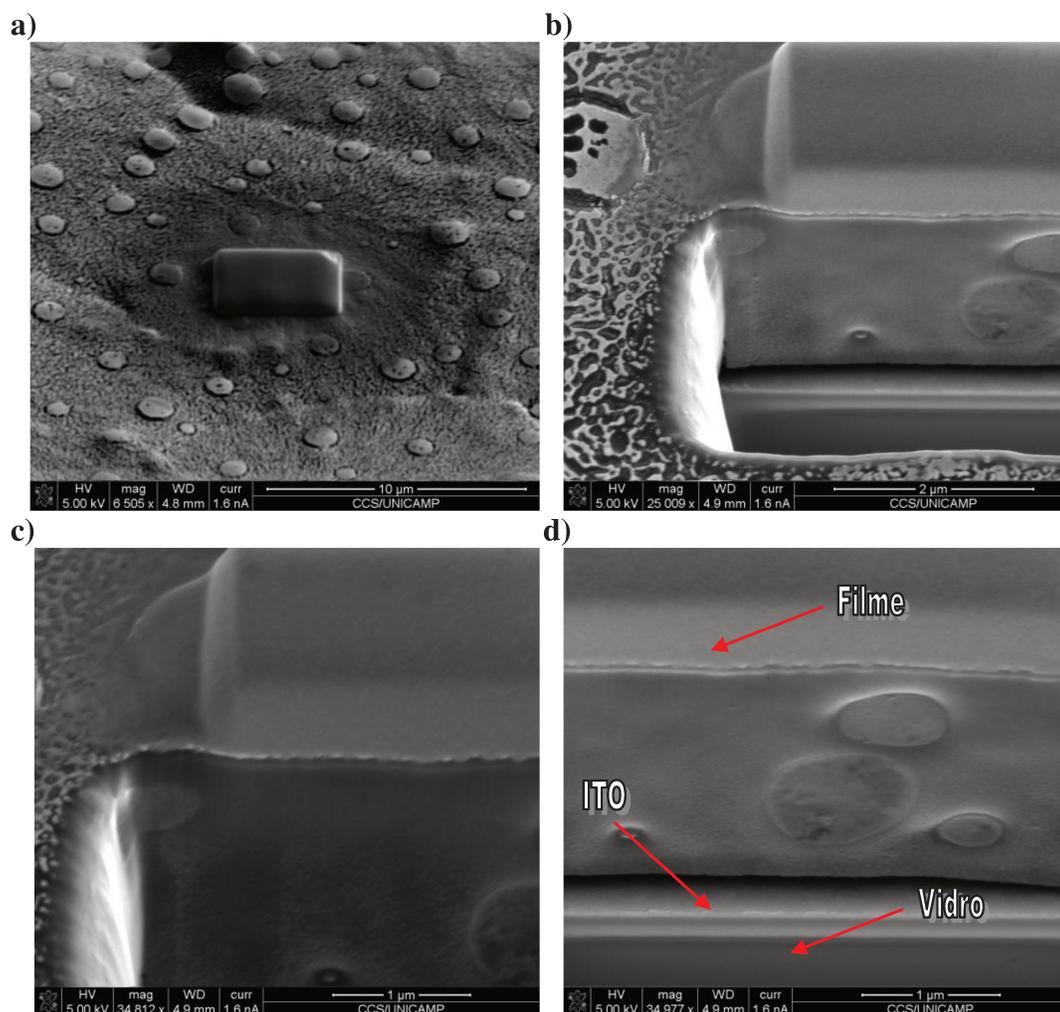


Figura 29. Imagens MEE/FIB, a) região protegida com platina, b) e c) cavidade produzida pelo processo de usinagem, d) medida da espessura do filme.

Após recobrimento, um processo de usinagem é realizado por bombardeamento de feixes focalizado sobre a região de interesse. As imagens da seção transversal do corte permitem diferenciar a camada que constituem o filme das demais camadas do substrato. Foi possível determinar a espessura das camadas visualizadas usando o programa do equipamento. A Figura 29 a-d mostra em sequência as etapas para determinação de espessura com detalhes da região metalizada com platina antes da usinagem e a cavidade produzida pela mesma em um filme depositado por drop casting.

A espessura do filme é de aproximadamente 14  $\mu\text{m}$ . Entretanto a técnica de perfilometria não é recomendada para a determinação da espessura, pois os polímeros que constituem o filme conferem ao material certa flexibilidade que pode refletir em desvios nas medidas durante a passagem da agulha do equipamento sobre amostra em análise. Os valores das medidas com micrômetro foram semelhantes àqueles obtidos por FIB. É possível também observar na Figura 29d a presença de estruturas na camada interna do filme semelhantes àquelas ilhas identificadas como material inorgânico por MEE/EDS na seção 3.3. O aquecimento da amostra durante a o processo de usinagem provou um destacamento parcial do filme do substrato ITO permitindo também estimar sua espessura em aproximadamente 24 nm.

### 3.7. Medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica para os dispositivos foram realizadas em corrente contínua DC adotando a metodologia descrita na seção 2.6. Os eletrodos do dispositivo foram conectados a fonte de tensão através de ponteiros usando uma mesa de micromanipulação sendo o terminal positivo da fonte ligado ao ânodo (ITO) e o terminal negativo ao cátodo (Al) do dispositivo Figura 30 (a-b).



Figura 30. Medida de condutividade, a) imagem dispositivo e b) esquema de conexão

A Figura 31 mostra a Curva Característica Corrente versus Tensão (IV) obtida para dispositivo formado pelo compósito PVDF/PT3MA/Material inorgânico de 14  $\mu\text{m}$  de espessura em um intervalo de tensão de -1 a 1 V.

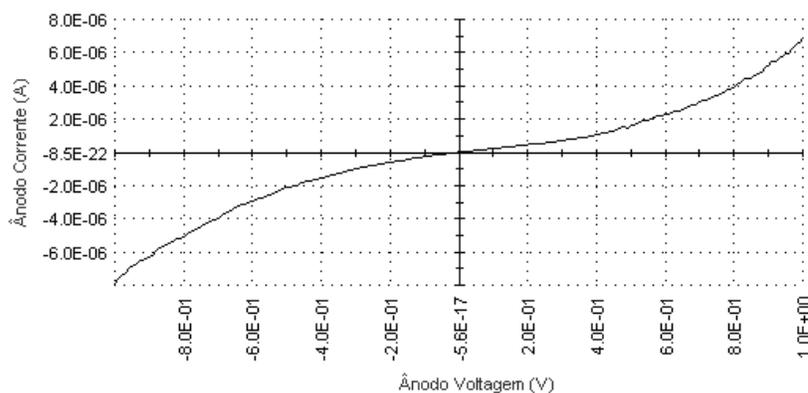


Figura 31. Curva Característica (IV) do dispositivo com camada ativa de 14  $\mu\text{m}$

Os resultados mostram que o dispositivo apresenta um comportamento de um fotodetector. A Curva Característica corrente versus tensão em polarização direta da Figura 32 foi utilizada para estimar valores de condutividade para o dispositivo. As medidas foram realizadas em trilhas retangulares de alumínio de 0,6  $\text{cm}^2$  de área em intervalos de tensão de 1 a 3 V.

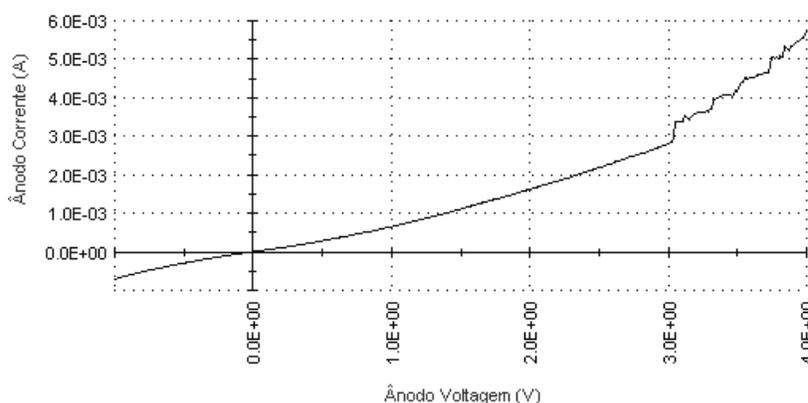


Figura 32. Curva característica para o mesmo fotodetector em intervalo de tensão entre 1 a 4 V

A condutividade elétrica para o dispositivo em polarização direta no intervalo de 1 a 3 V resultou em um valor de  $\sigma_D = 2,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Estes valores são próximos àqueles obtidos para

os dispositivos constituídos por filmes de Polianilina/Material inorgânico/P(VDF-TrFE).<sup>37,38</sup> Para tensões maiores de 3V em polarização direta, uma mudança de comportamento na curva característica é observada. Duas explicações foram sugeridas para este comportamento: a primeira atribuída a corrente (3 mA) que percorre o fotodetector nesta tensão (3 V) se tornar demasiadamente elevada e ultrapassar a sua potência nominal levando-o a destruição. A segunda atribuída aos defeitos na estrutura do filme que atuariam como obstáculos aos elétrons transportadores de cargas. As curvas mostradas foram obtidas com o dispositivo em temperatura ambiente. Nesta temperatura a composição do filme encontra-se em seu estado mais desorganizado, ao contrário das amostras submetidas a provas de fotoluminescência a 7 K em que a organização estrutural dos filmes poderá diminuir o caminho livre para os portadores de carga.

### **3.8. Medidas de absorvância**

Os espectros de absorção óptica podem nos fornecer informações úteis como identificar absorção de um grupo funcional através de bandas que caracterizem a estrutura química de um composto, obter informações sobre sua  $E_g$  e ajudar compreender alguns fenômenos que ocorrem nos dispositivos eletroluminescentes.

A Figura 33 mostra espectros de absorção óptica sobrepostos, correspondentes ao substrato Vidro/ITO, ao dispositivo tricamada PVDF/Material inorgânico/PVDF e ao compósito PVDF-PT3MA-Material inorgânico em duas espessuras, denominados de filme 1 (14  $\mu\text{m}$  de espessura) e filme 2 (258  $\mu\text{m}$ ). Os filmes 1 e 2 correspondem respectivamente às camadas ativas depositadas sobre substratos descritas nas seções 2.3.2.1. e 2.3.3.1.

O pico de absorção em 278 nm foi atribuído a absorções do substrato ITO/Vidro.<sup>39</sup> O PVDF não apresenta nenhuma absorção, pois apresenta alta transmissão na região do visível como pode ser observado no espectro representado pela linha verde. Neste mesmo espectro, uma absorção em 334 nm é observada no compósito constituído por PVDF/Material inorgânico. A troca automática de lâmpada de tungstênio para deutério durante o curso de análise é a causa responsável pelo surgimento deste sinal na maioria dos equipamentos de UV-vis.

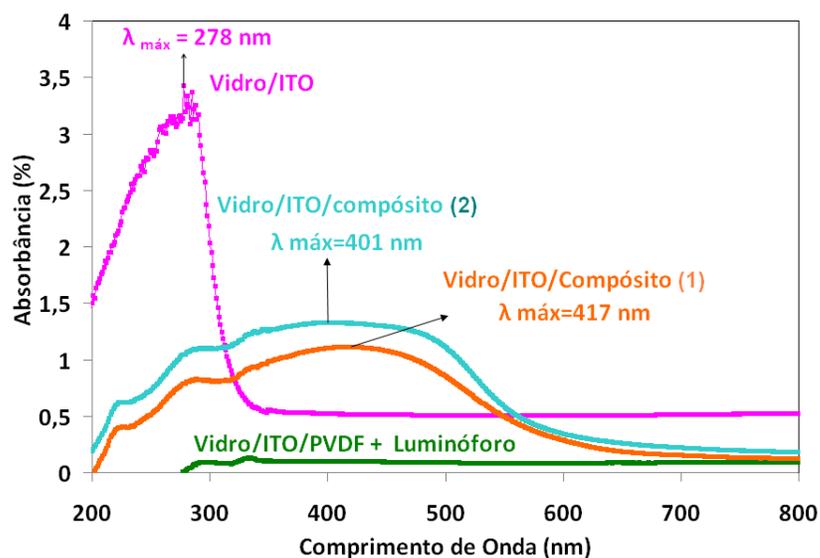


Figura 33. Espectros de absorção de Vidro/ITO, dos Compósitos (1) e (2) e de PVDF+Material inorgânico

Nos espectros dos filmes 1 e 2 um pico com absorbância máxima é mostrada em 221 nm. Estudos prévios de absorção óptica na literatura indicam este valor de absorbância para o material inorgânico.<sup>40</sup> Entretanto, muitos materiais absorvem na região do ultravioleta entre 180 a 300 nm, sendo necessário um estudo mais aprofundado para fazer atribuição. Bandas próximas a 400 nm são observadas para os espectros dos filmes 1 e 2. Esta absorção já observada nos espectros de absorção dos capítulos anteriores corresponde à transição  $\pi$ -  $\pi^*$  do anel do politiofeno. Entretanto um deslocamento para o azul de 16 nm é verificado do filme 1 ( $\lambda_{\text{máx}}=401$  nm) para o filme 2 ( $\lambda_{\text{máx}}=416$  nm).

Este deslocamento é semelhante àquele apresentado para membranas ultrafinas de PT3MA discutido anteriormente na seção 3.1.4.4. do Capítulo 2 em que as espessuras dos filmes afetam os picos de absorção e a absorbância. Realmente, o compósito que constitui o filme 1, mais fino, preparado a partir da solução mais diluída mostra um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 416 nm e menor absorbância que o filme 2, mais espesso, obtido a partir de uma solução mais concentrada com um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 401 nm. O maior valor de absorbância apresentado pelo filme 2 pode ser atribuído a maior quantidade de PT3MA no filme mais espesso (258  $\mu\text{m}$ ), ao

contrário do filme 1 com espessura menor (14  $\mu\text{m}$ ) que possui menor concentração do polímero condutor.

### **3.9. Medidas de Fotoluminescência**

Os espectros de emissão de luz para os 3 dispositivos: o primeiro tricamada constituído por PVDF/Material inorgânico/PVDF e os outros dois restantes monocamada formado por filmes de espessuras diferentes do composto PVDF-PT3MA-Material inorgânico foram analisados para fazer um estudo comparativo de suas intensidades de fotoluminescência e provar como a transferência efetiva de carga ocorrida entre o polímero condutor PT3MA e o Material inorgânico afeta esta intensidade. As amostras foram excitada com feixe de laser em 325 e 442 nm variando densidade de potência de 0,025 a 25  $\text{mW}/\text{mm}^2$ .

Os espectros exibem duas bandas, uma com pico de emissão máxima em 524 nm e outra com picos emissão entre 615 e 630 nm dependentes da intensidade (potência) do laser aplicado, correspondentes a emissão do  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  e ao polímero Poli(3-tiofeno acetato de metila), respectivamente. As bandas de emissão registradas são semelhantes aquelas citadas para os compostos na literatura.<sup>6,13,4</sup>

#### **3.9.1. Espectros de emissão de luz do dispositivo tricamada PVDF/Material inorgânico/PVDF**

O espectro da Figura 34 mostra bandas de emissão do material inorgânico para uma amostra de PVDF/Material inorgânico/PVDF a 7 e 295 K usando comprimentos de ondas de excitação em 325 e 442 nm. O espectro indica que não há diferença entre luminescência a 7 e a 295 K.

A densidade de potência de 250  $\mu\text{W}/\text{mm}^2$  usada nas primeiras excitações dos 3 tipos de dispositivos foi adotada em virtude da estabilidade e sensibilidade do polímero condutor quando presente. A mesma intensidade de fotoluminescência observada para ambos o casos, a 7 e a 295 K, mostra que amostra não apresenta “quenching” térmico. Medidas em temperaturas intermediárias também foram realizadas para confirmar o comportamento.

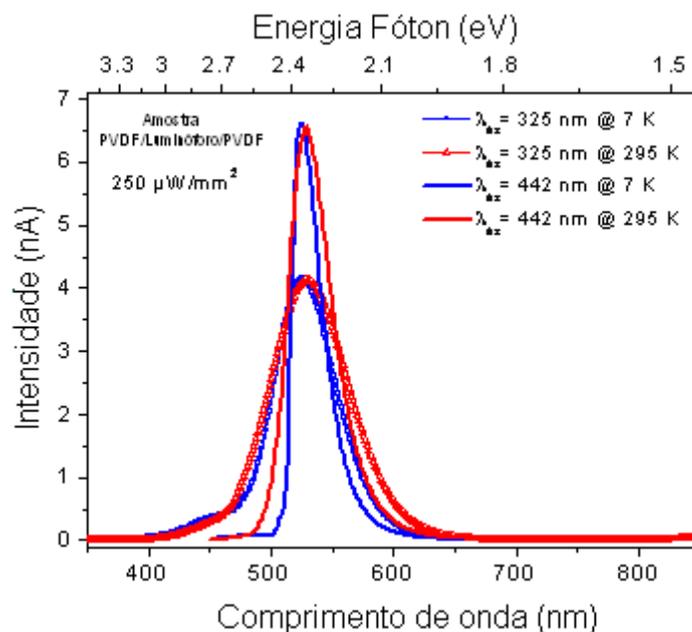


Figura 34. Espectros de emissão para amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF excitada em 325 e 442 nm a 7 e 295 K usando densidade de potência de  $250 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ .

Outro comportamento que pôde ser observado no espectro é que mesmo excitando a amostra com um feixe de laser de energia maior em 325 nm (3,81 eV), a amostra emite maior intensidade em 442 nm (2,80 eV) para uma mesma densidade de potência ( $250 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ ). Sendo assim, optamos por focalizar nossos estudos em 442 nm

O efeito deslocamento para o azul observado quando diminuimos a temperatura da amostra de 295 para 7K, tanto em 325 e 442 nm pode estar relacionado com os efeitos tensão e deformação na estrutura do material durante resfriamento.

A Figura 35 mostra o comportamento da banda de emissão do material inorgânico quando a amostra é excitada em 442 nm a 7 K variando a densidade de potência do laser de 0,025 a  $25 \text{ mW}/\text{mm}^2$ . Medidas de intensidade usando até  $25 \text{ mW}/\text{mm}^2$  de potência foram realizadas, pois acima deste valor começa haver saturação no espectro. Conforme o espectro da Figura 35, o material inorgânico  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  apresenta uma alta luminescência e boa estabilidade quando excitado em 442 nm. Essa intensidade aumenta gradativamente quando a potência do laser é aumentada. Aparentemente este aumento parece não afetar a estrutura do material inorgânico

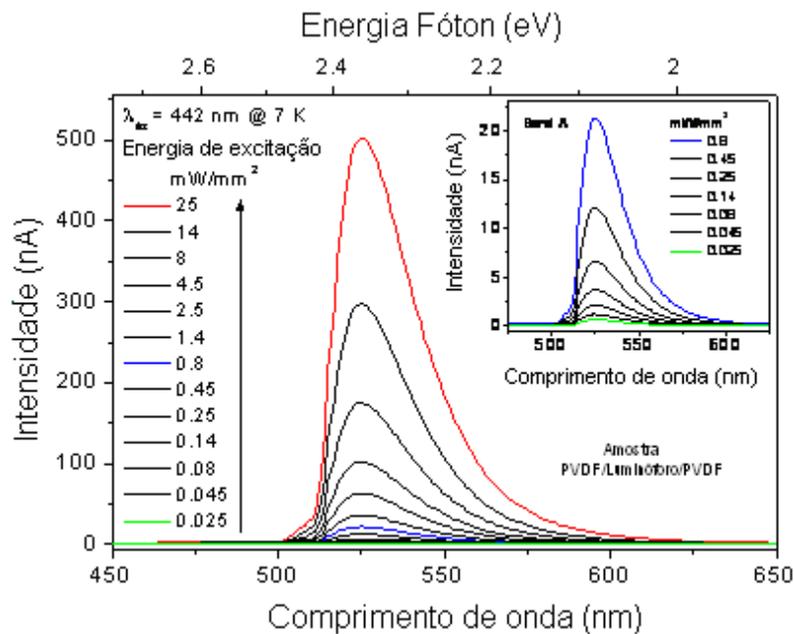


Figura 35. Espectros de emissão para amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência de 0,025 a 25 mW/mm<sup>2</sup>.

A Figura 36 mostra o gráfico Energia de excitação (mW/mm<sup>2</sup>) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) da banda de emissão em 524 nm atribuída ao Material inorgânico.

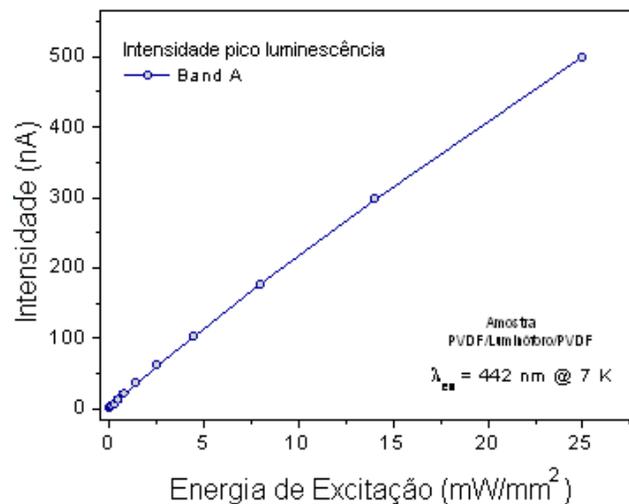


Figura 36. Densidade de energia de excitação (mW/mm<sup>2</sup>) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) ( $\lambda_{ex}$ = 442 nm a 7 K) para amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF.

Realmente, a intensidade de fotoluminescência do material inorgânico cresce quase que linearmente com aumento gradativo da energia de excitação em 442 nm a 7K.

A boa estabilidade do Material inorgânico pode ser verificada no espectro da Figura 37. Em uma prova de estabilidade, regiões das amostras foram irradiadas inicialmente em 442 nm a 7 K com  $25 \mu\text{W}/\text{mm}^2$  de potência. Posteriormente a potência do laser foi aumentada gradativamente até atingir a densidade de potência de  $25 \text{mW}/\text{mm}^2$ .

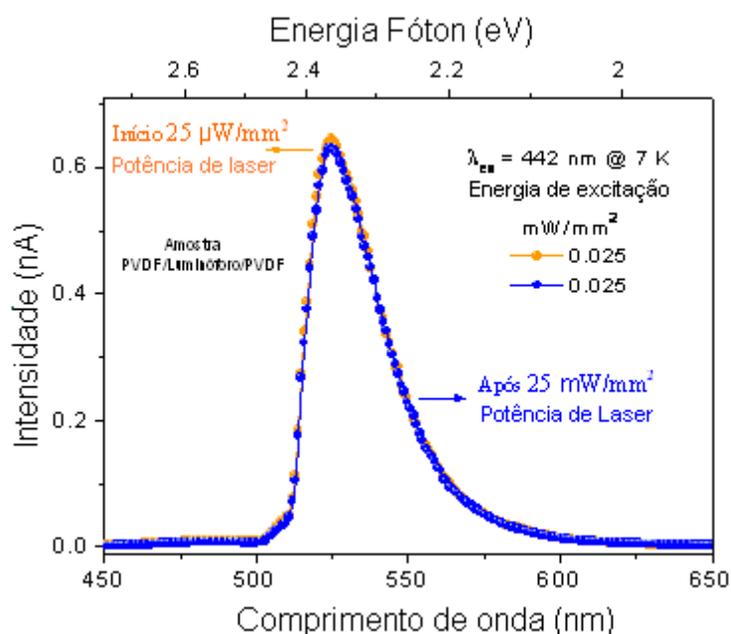


Figura 37. Espectros de emissão da amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF mostrando a estabilidade do Material inorgânico

Após obtenção dos espectros, as mesmas regiões irradiadas foram novamente incididas com a potência inicial. O espectro da Figura 37 mostra claramente que a intensidade de fotoluminescência do material é a mesma comprovando a integridade do material.

As amostras excitadas em 325 nm mostram uma intensidade menor que aquelas excitadas em 442 nm. Os espectros de emissão da Figura 38 mostram o comportamento da intensidade de fotoluminescência para uma amostra excitada em 325 nm a 7K usando três densidades de potência 0,025, 0,25 e 4,5  $\text{mW}/\text{mm}^2$ . A intensidade de fotoluminescência, como

esperado, cresce com o aumento da potência do laser. Neste mesmo espectro da Figura 38 no canto superior direito foi inserido um gráfico Energia de excitação ( $\text{mW}/\text{mm}^2$ ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) comparando-se a intensidade dos picos de fotoluminescência do material inorgânico nas excitações em 325 e 442 nm a 7 K. Este gráfico encontra-se na escala logarítmica.

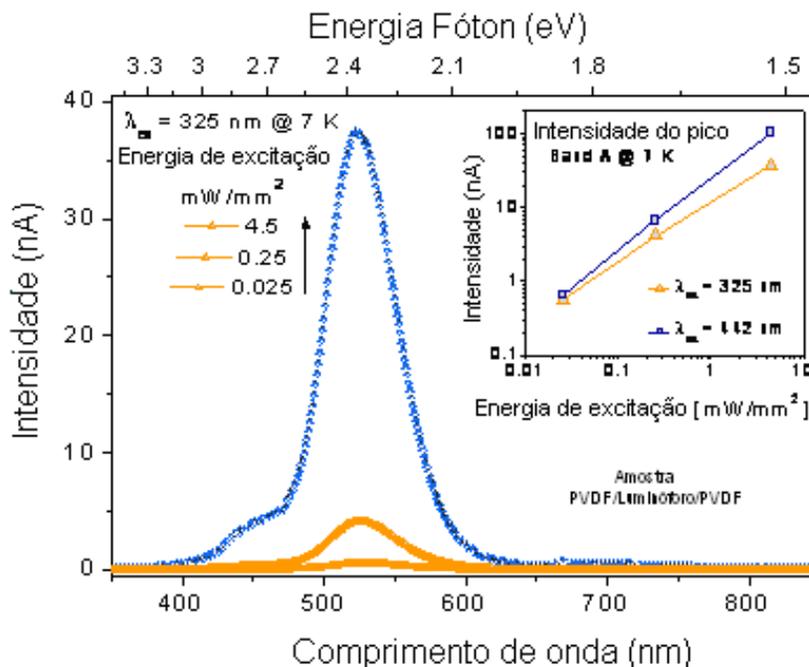


Figura 38. Espectros de emissão em 325 nm excitando amostras PVDF/Material inorgânico/PVDF com densidade de potências de 0,025, 0,25 e 4,5  $\text{mW}/\text{mm}^2$  e comparação das intensidades de fotoluminescência em 325 e 442 nm

De acordo com o gráfico, a diferença de valores de intensidade de fotoluminescência entre 325 e 442 nm é pequena quando uma potência de laser mais baixa ( $0,025 \text{ mW}/\text{mm}^2$ ) é usada. À medida que se aumenta a potência, esta diferença aumenta e maiores valores de intensidade de fotoluminescência para excitação em 442 nm são observados em relação à excitação em 325 nm aplicando a mesma potência. A energia de excitação em 442 nm pode estar provavelmente em ressonância com as energias de absorção e emissão de fótons do material inorgânico, tal comportamento é menos pronunciado na excitação em 325 nm.

### 3.9.2. Espectros de emissão de luz do dispositivo monocamada constituído por filme fino de PVDF-PT3MA-Material inorgânico.

A Figura 39 mostra as bandas de emissão para um dispositivo constituído por filme monocamada PVDF-PT3MA-Material inorgânico a 7 e 295 K usando comprimentos de ondas de excitação em 325 e 442 nm.

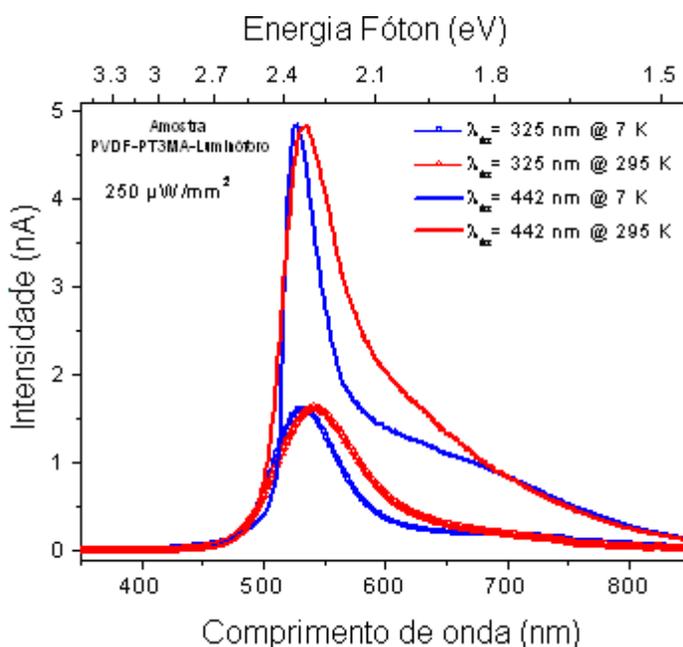


Figura 39. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14μm) excitada em 325 e 442 nm a 7 e 295 K usando densidade de potência de 250 μW/mm<sup>2</sup>

Os espectros da amostra excitada em 325 nm a 7 e 295 K mostram uma única banda de emissão em 526 nm semelhante ao dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF atribuída ao material inorgânico. Os espectros de emissão da amostra excitada em 442 nm, entretanto mostram duas bandas, uma com pico de emissão em 524 nm e outra com pico de emissão menos intensa entre 615 e 630 nm, correspondentes a emissão do Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn e ao polímero Poli(3-tiofeno acetato de metila), respectivamente. Os espectros da Figura 39 mostram ainda que as bandas apresentam os mesmos comportamentos (maior intensidade de emissão de luz

em 442 nm e deslocamento para o azul) já observados e discutidos para o dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF.

A Figura 40 mostra o comportamento da banda de emissão do material inorgânico e do polímero condutor quando a amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico é excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência do laser de 0,025 a 25 mW/mm<sup>2</sup>. A intensidade da fotoluminescência para ambas as bandas de emissão aumenta com o aumento da potência da potência do laser, como esperado. Entretanto é possível observar que a intensidade da fotoluminescência do Material inorgânico aumenta em proporções relativamente maiores que a do PT3MA.

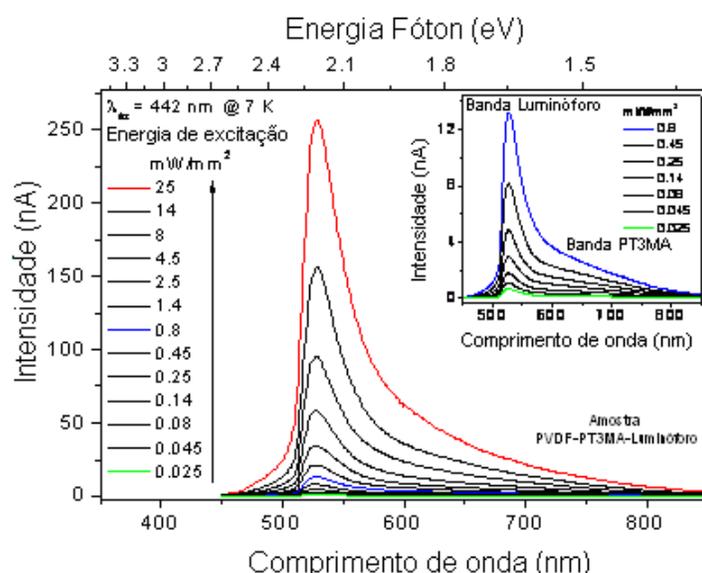


Figura 40. Espectros de emissão para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14  $\mu$ m) excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência de 0,025 a 25 mW/mm<sup>2</sup>.

O gráfico Energia de excitação (mW/mm<sup>2</sup>) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) das bandas de emissão em 524 e 615 nm atribuídas, respectivamente, ao Material inorgânico e ao polímero condutor é mostrado na Figura 41.

Realmente os valores de intensidade de fotoluminescência em 442 nm a 7K do material inorgânico (representada pela linha azul no gráfico) tendem aumentar em proporções relativamente maiores que os valores de intensidade de fotoluminescência do PT3MA. Essa diferença é de aproximadamente 225 nA quando a amostra é excitada com densidade de potência de 25 mW/mm<sup>2</sup>.

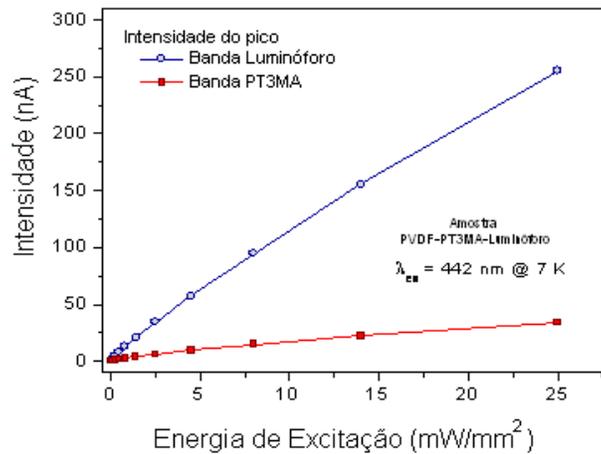


Figura 41. Densidade de energia de excitação ( $\text{mW}/\text{mm}^2$ ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) ( $\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$  a 7 K) para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico ( $14 \mu\text{m}$ )

A prova de estabilidade realizada para o dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF foi também repetida para o dispositivo PVDF-PT3MA-Material inorgânico usando-se as mesmas condições (Figura 42). Como esperado, a mesma intensidade de fotoluminescência é verificada para a banda do Material inorgânico (523 nm) quando amostra é excitada novamente com densidade de potência de  $25 \mu\text{W}/\text{mm}^2$  (a excitação com  $25 \text{ mW}/\text{mm}^2$  não provoca degradação do material).

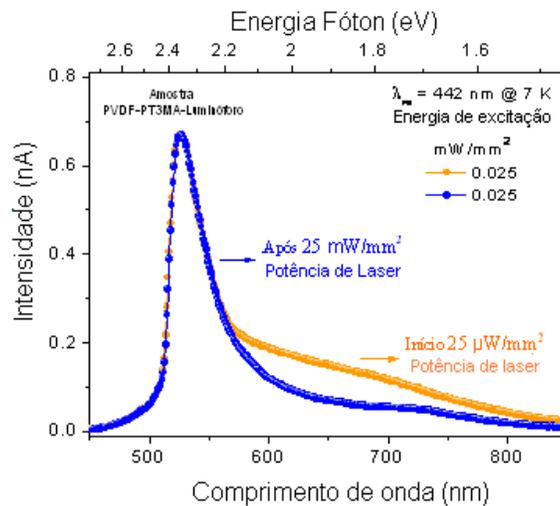


Figura 42. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico ( $14 \mu\text{m}$ ) mostrando a estabilidade do Material inorgânico

A banda atribuída ao PT3MA (630 nm), ao contrário, sofre uma redução de intensidade de fotoluminescência após aplicação de potência de 25 mW/mm<sup>2</sup>. Isto indica uma degradação parcial do PT3MA com aumento da potência do feixe de análise. Polímeros condutores como Polipirrol, Polianilina e Polítiofeno apresentam sensibilidade à luz e a exposição excessiva ao oxigênio atmosférico.

A banda de emissão do PT3MA para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico excitada em 325 nm não foi observada (Figura 43). Provavelmente, neste caso, a energia de excitação em 325 nm não está em ressonância com as energias de absorção e emissão de fótons do PT3MA.

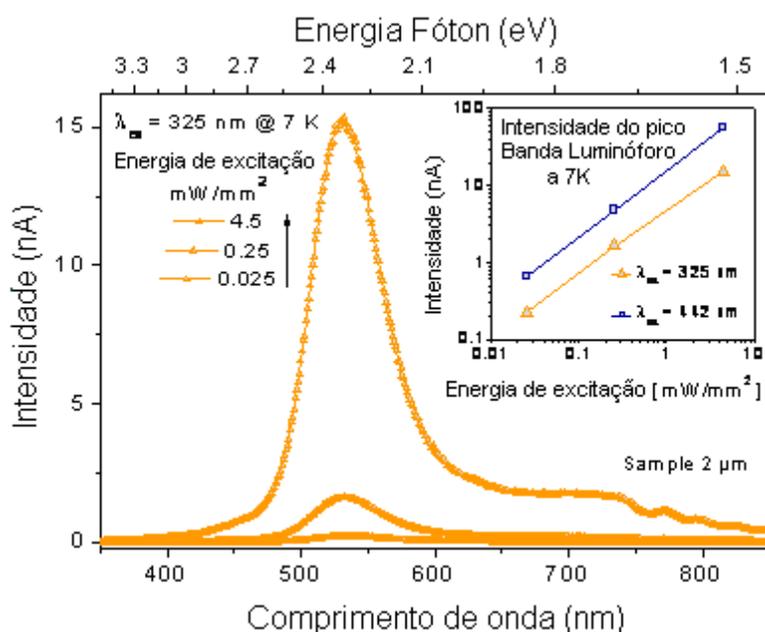


Figura 43. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285 μm) excitada em 325 a 7K variando usando densidade de potências de 0,025, 0,25 e 4,5 mW/mm<sup>2</sup>

As intensidades de fotoluminescência das bandas do Material inorgânico para amostra excitada em 442 nm são maiores que as verificadas para excitação em 325 nm usando mesma potência. Igualmente ao dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF, a diferença entre os valores de intensidade aumenta com aumento da potência conforme mostra o espectro energia de excitação versus intensidade (em escala logarítmica) no canto superior direito da Figura 43.

### 3.9.3. Espectros de emissão de luz do dispositivo monocamada constituído por filme espesso de PVDF-PT3MA-Material inorgânico.

Diferentemente dos dispositivos anteriores PVDF/Material inorgânico/PVDF e PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14  $\mu\text{m}$ ) pôde ser observado no espectro da Figura 44 que a intensidade de fotoluminescência da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico excitada em 325 nm é maior que a emitida em 442 nm para uma mesma densidade de potência (250  $\mu\text{W}/\text{mm}^2$ ).

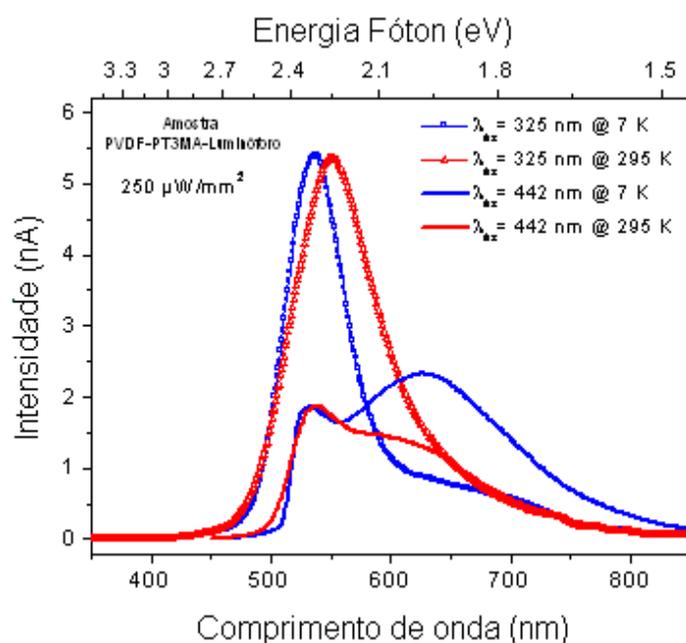


Figura 44. Espectros de emissão para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285  $\mu\text{m}$ ) excitada em 325 e 442 nm a 7 e 295 K usando densidade de potência de 250  $\mu\text{W}/\text{mm}^2$ .

Tal comportamento pode ser atribuído a transferência de portadores de carga do polímero condutor para o material inorgânico. Deste modo, parte dos portadores de cargas proveniente da espécie excitada do polímero pode estar sendo transferido a material inorgânico luminescente aumentando sua intensidade de emissão em 325 nm. Outra notável diferença para este dispositivo é a intensidade de fotoluminescência do PT3MA observada quando excitamos a amostra em 442 nm. Uma banda bem definida em 615 nm é notada. O

aumento de intensidade foi atribuído a maior quantidade de polímero condutor no filme. Em baixas temperaturas (7 K) esta intensidade é maior que aquela verificada a temperatura ambiente (295 K). Nesta temperatura a composição do filme encontra-se em seu estado mais organizado diminuindo o caminho livre para os portadores de carga e consequentemente um aumento em intensidade de fotoluminescência notado.

A figura 45 mostra o comportamento da banda de emissão do material inorgânico e do polímero condutor quando a amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico é excitada em 442 nm a 7 K variando a densidade de potência do laser de 0,025 a 25 mW/mm<sup>2</sup>. As Intensidades das bandas correspondentes ao PT3MA são maiores que aquelas verificadas para o dispositivo PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14 μm) quando mesmas energias de excitação são usadas.

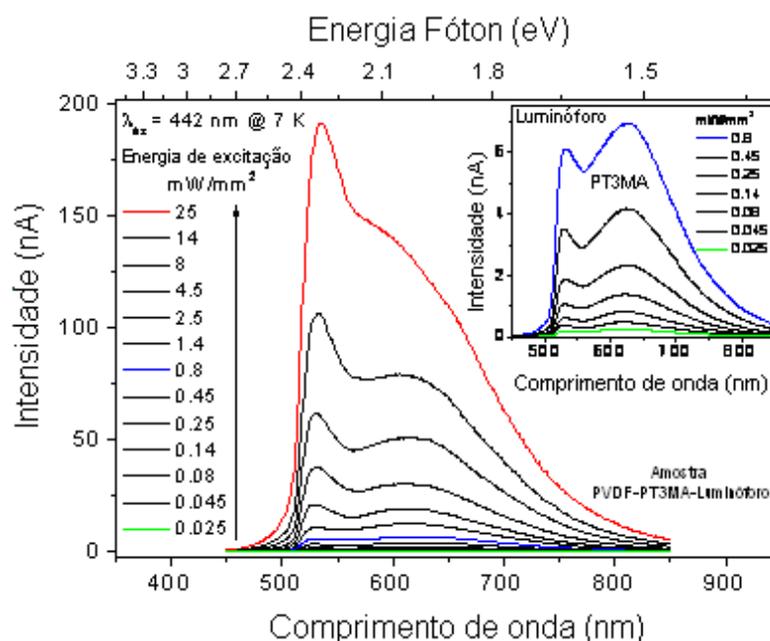


Figura 45. Espectros de emissão da amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285 μm) excitada em 442 nm a 7 K variando densidade de potência de 0,025 a 25 mW/mm<sup>2</sup>

O espectro também mostra que as intensidades de fotoluminescência da banda atribuída ao PT3MA são maiores que àquelas correspondentes ao Material inorgânico para

densidades de energia de excitação menores ou iguais a  $0,8 \text{ mW/mm}^2$ . Este comportamento não é observado quando densidades de potência maiores são empregadas. A intensidade da fotoluminescência nestes casos são maiores para o Material inorgânico provavelmente devido à degradação parcial do polímero condutor.

As Figuras 46 e 47 mostram, respectivamente, o gráfico energia de excitação versus Intensidade de Fotoluminescência ( $\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$  a  $7 \text{ K}$ ) e o espectro comprimento de onda (nm) versus Intensidade de Fotoluminescência usado verificar a estabilidade do Material inorgânico e do PT3MA após aplicação de uma densidade de potência de  $25 \text{ mW/mm}^2$  sobre o filme espesso.

Analisando a Figura 46 é possível observar valores próximos de intensidade de fotoluminescência entre as bandas até  $2,5 \text{ mW/mm}^2$ . Para densidades de potência maiores, a intensidade para o Material inorgânico torna-se maior. Os Espectros da Figura 47 indicam a degradação parcial do polímero condutor e a estabilidade do Material inorgânico após aplicação de uma densidade de potência de  $25 \text{ mW/mm}^2$ .

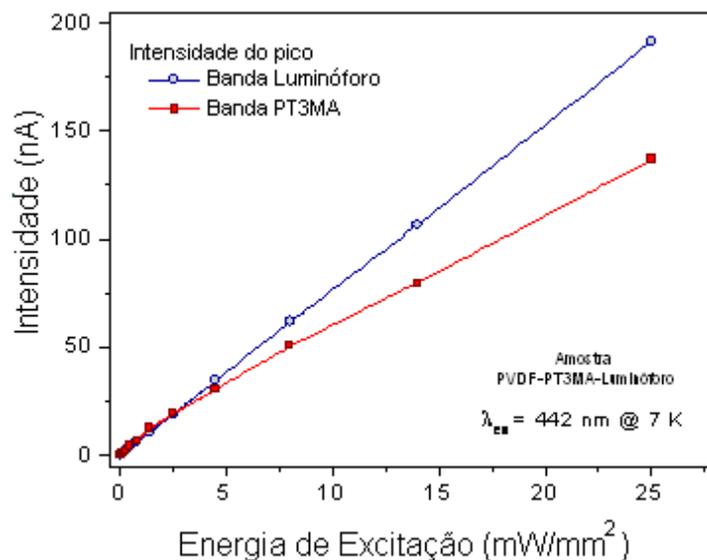


Figura 46. Densidade de energia de excitação ( $\text{mW/mm}^2$ ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) ( $\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$  a  $7 \text{ K}$ ) para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico ( $285 \mu\text{m}$ ).

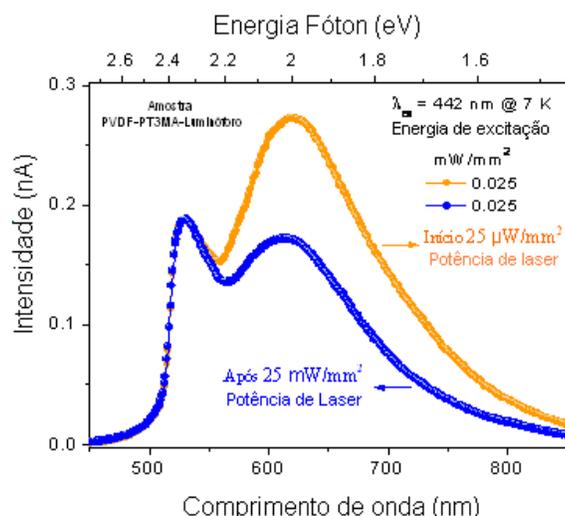


Figura 47. Densidade de energia de excitação ( $\text{mW}/\text{mm}^2$ ) versus Intensidade de fotoluminescência (nA) para amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico ( $285 \mu\text{m}$ ).

Analisando a Figura 48 é possível novamente que apenas a banda em 526 nm atribuída ao Material inorgânico é observada quando excitamos amostra em 325 nm, comportamento semelhante verificado para os dispositivos das seções 3.9.1 e 3.9.2.

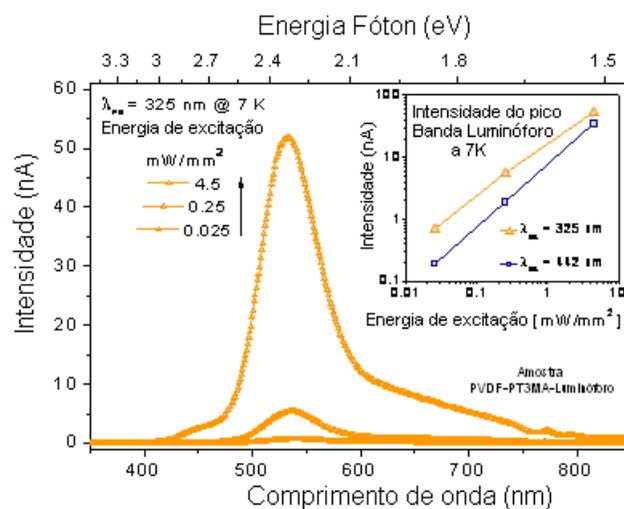


Figura 48. Espectros de emissão em 325 nm excitando amostras PVDF-PT3MA-Material inorgânico ( $285 \mu\text{m}$ ) com densidades de potência de 0,025, 0,25 e  $4,5 \text{ mW}/\text{mm}^2$  e comparação das intensidades de fotoluminescência em 325 e 442 nm

Entretanto, neste caso, as intensidades de fotoluminescência das bandas do Material inorgânico para amostra excitada em 442 nm são menores que as verificadas para excitação em 325 nm usando mesma potência, comportamento atribuído a uma possível transferência de portadores de carga do polímero condutor para o material inorgânico. Analisando o gráfico energia de excitação versus intensidade (em escala logarítmica) no canto superior direito da Figura 48 é possível verificar que a diferença entre os valores de intensidade de fotoluminescência de 442 para 325 nm diminui quando a dosagem de potência aumenta de 0,025 para 4,5 mW/mm<sup>2</sup>. A degradação parcial do polímero condutor com o aumento da dosagem de potência conseqüentemente diminui a transferência de portadores de carga para Material inorgânico, diminuindo a Intensidade de Fotoluminescência quando excitado em 325 nm.

A Figura 49 mostra as imagens obtidas por câmara digital da fotoluminescência verde emitida pelo material inorgânico em um criostato em operação excitando a amostra com um feixe de laser em 325 nm.

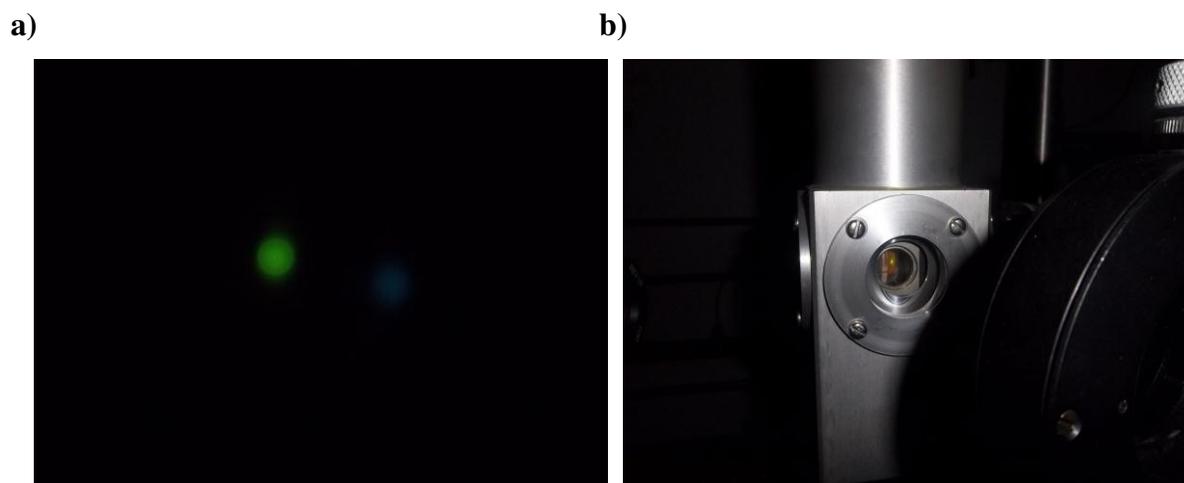


Figura 49. Imagens das medidas de fotoluminescência a) e b) emissão de luz verde 524 nm

### 3.10. Avaliação da luminescência dos dispositivos estudados

Um estudo comparativo da intensidade de fotoluminescência emitida pelos dispositivos foi realizado usando densidades de potências de excitação 0,025 , 0.25 e 4,5 mW/mm<sup>2</sup> e  $\lambda_{ex}$

em 325 e 442 nm (Tabela 3). A relação quantidade de material inorgânico/volume foi adotada como parâmetro para normalizar a intensidades avaliadas.

O critério adotado para normalização foi baseado nas diferenças de preparo dos filmes usadas para os dispositivos tais como, quantidades de Material inorgânico empregada, espessuras das camadas ativas que compõem os filmes e área superficial sobre a qual os filmes foram depositados. Além disso, o dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF constituído por um filme composto por 3 camadas tem estrutura e composição diferenciada dos outros dispositivos formados por filmes monocamadas de um compósito com o polímero condutor PT3MA.

A opção pela preparação de um dispositivo tricamada para o primeiro caso foi necessária, pois o PVDF tem baixa aderência ao substrato. No entanto o preparo de um dispositivo sem o polímero condutor foi importante para poder avaliar como o PT3MA pode colaborar com aumento da intensidade de fotoluminescência transferindo portadores de carga para o material emissor de luz (Material inorgânico).

Os passos e os cálculos usados para realizar a normalização das intensidades de fotoluminescência são mostrados a seguir usando como exemplo um dispositivo PVDF/Material inorgânico/PVDF. As dimensões das camadas ativas e as quantidades de material inorgânico usadas na construção são algumas das variáveis usadas nos cálculos.

O filme PVDF/Material inorgânico/PVDF mostra uma altura média de 38,5  $\mu\text{m}$ . Este filme é constituído por 3 camadas: a primeira de 11  $\mu\text{m}$  de PVDF, a segunda de 16,5  $\mu\text{m}$  de material inorgânico e a terceira de PVDF de 11  $\mu\text{m}$ . O Volume ocupado pelo material inorgânico na segunda camada foi de  $4,7685 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ . Este valor foi obtido multiplicando a altura da camada pela sua área ( $16,5 \times 10^{-6} \text{ m} \times 2,89 \times 10^{-4} \text{ m}$ ).

A quantidade de Material inorgânico usada no preparo foi de 190 mg. Dividindo-se esta quantidade pelo volume ocupado obtemos uma razão ( $190 \text{ mg} / 4,7685 \times 10^{-9} \text{ m}^3 = 39,845$ ). A normalização é feita dividindo a intensidade de fotoluminescência (PL) pela razão encontrada (PL/39,845). Procedimentos similares foram usados para normalizar a Intensidades de Fotoluminescências apresentadas pelos dispositivos com polímero condutor. A Tabela 3 mostra os parâmetros usados para realizar a normalização e a Tabela 4 os valores de Intensidade de Luminescência normalizados.

Tabela 3. Parâmetros utilizados para normalizar as Intensidades de Fotoluminescência

Amostra	Altura Média ( $\mu\text{m}$ )	Volume Ocupado ( $10^{-9} \text{ m}^3$ )	Quantidade de Material Inorgânico (mg)	Razão (Q/V) <sup>a</sup>	Normalização (PL/Razão) <sup>b</sup>
PVDF/ Inorgânico/PVDF	16,5*	4,7685	190	39,845	PL/39,845
PVDF-PT3MA-Inorgânico	14.2	8,875	40	4,507	PL/ 4,507
PVDF-PT3MA-Inorgânico	285	178,125	240	1,347	PL/1,347

<sup>a</sup> (Q/V) Razão Quantidade de material inorgânico/Volume Ocupado

<sup>b</sup> (PL/Razão) Intensidade de fotoluminescência/Razão

\* Altura Média da segunda camada do filme constituída por material inorgânico

Tabela 4. Potências de excitação selecionadas para estudo comparativo da luminescência dos dispositivos PVDF/Material inorgânico/PVDF (38,5  $\mu\text{m}$ ), PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14  $\mu\text{m}$ ) e PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285  $\mu\text{m}$ ) usando linhas de laser em 325 e 442 nm

		Potência de excitação (temperatura 7 K)		
Amostra	Linha do laser	0.025 mW/mm <sup>2</sup>	0.25 mW/mm <sup>2</sup>	4.5 mW/mm <sup>2</sup>
38,5 $\mu\text{m}$	325 nm	$22,287 \times 10^{-10} / 39,845$ $0,5593 \times 10^{-10}$	$16,652 \times 10^{-9} / 39,845$ $0,4179 \times 10^{-9}$	$14,989 \times 10^{-8} / 39,845$ $0,3762 \times 10^{-8}$
	442 nm	$25,914 \times 10^{-10} / 39,845$ $0,6504 \times 10^{-10}$	$26,558 \times 10^{-9} / 39,845$ $0,6653 \times 10^{-9}$	$41,034 \times 10^{-8} / 39,845$ $1,0298 \times 10^{-8}$
14.2 $\mu\text{m}$	325 nm	$5,572 \times 10^{-10} / 4,507$ $1,2273 \times 10^{-10}$	$4,163 \times 10^{-9} / 4,507$ $0,9237 \times 10^{-9}$	$3,747 \times 10^{-8} / 4,507$ $0,83137 \times 10^{-8}$
	442 nm	$6,478 \times 10^{-10} / 4,507$ $1,4373 \times 10^{-10}$	$6,639 \times 10^{-9} / 4,507$ $1,473 \times 10^{-9}$	$10,258 \times 10^{-8} / 4,507$ $2,2760 \times 10^{-8}$
285 $\mu\text{m}$	325 nm	$6,851 \times 10^{-10} / 1,347$ $5,0861 \times 10^{-10}$	$5,402 \times 10^{-9} / 1,347$ $4,0104 \times 10^{-9}$	$5,177 \times 10^{-8} / 1,347$ $3,8433 \times 10^{-8}$
	442 nm	$8,325 \times 10^{-10} / 1,347$ $6,18039 \times 10^{-10}$	$8,5312 \times 10^{-9} / 1,347$ $6,3339 \times 10^{-9}$	$1.3183 \times 10^{-7} / 1,347$ $9,787 \times 10^{-8}$

De acordo com os dados da Tabela 4, a amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14  $\mu\text{m}$ ) tem luminescência 2,2 vezes maior que a amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF (38,5  $\mu\text{m}$ ). Já a amostra PVDF-PT3MA-Material inorgânico (285  $\mu\text{m}$ ) tem luminescência 4,3 vezes maior que a amostra de mesma composição mais fina. Isto indica transferência de carga do polímero condutor para o centro emissor Material inorgânico.

## 4. Conclusão

Os estudos apresentados neste trabalho mostram a viabilidade de construção de dispositivos monocamadas eletroluminescentes constituídos em sua essência de materiais poliméricos. A combinação das propriedades mecânicas e elétricas obtida pela mistura dos polímeros permite a aplicação do novo material na construção de dispositivos emissores de luz. Por exemplo, neste estudo, pôde ser visto que o PT3MA, polímero condutor, tem duas funções: fixar camada ativa sobre o substrato e ajudar o transporte de cargas, enquanto que o PVDF, polímero isolante e com boas propriedades mecânicas, atuar como suporte de fixação para o compósito. As micrografias de MEE e as imagens de AFM mostram que os filmes dos dispositivos preparados por drop casting são os que parecem apresentar maior homogeneidade na distribuição dos materiais que os constituem, ao contrário dos filmes obtidos por spinner, que além de serem muito finos aparentam conter pouca quantidade do material luminescente. As estruturas em formatos de esferas (1,5 a 2,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro) e em pequenas ilhas isoladas mostradas nas imagens de MEE confirmam respectivamente o PT3MA e o material inorgânico na composição do filme PVDF-PT3MA-Material inorgânico de 14  $\mu\text{m}$  de espessura obtido por drop casting. A rugosidade deste filme é relativamente maior que aqueles obtidos por spinner. Os filmes obtidos por drop casting são mais adequados para construção dos dispositivos em relação àqueles obtidos por spinner, pois as MEE indicam para estes pouca quantidade do Material inorgânico em suas composições provavelmente devido a perda do material durante suas formações. As curvas características I-V em temperatura ambiente indicam que o dispositivo apresenta comportamento de um fotodetector, comportamento ideal e característico para dispositivos eletroluminescentes. A condutividade de elétrica de  $2,7 \mu\text{S cm}^{-1}$  é semelhante à determinada para dispositivos eletroluminescentes constituídos por Polianilina/Material inorgânico/P(VDF-TrFE) citados na literatura. Os espectros de absorbância das amostras mostram bandas de absorção do PT3MA com picos de absorbância máxima em 401 ou em 416 nm. A espessura do filme é a principal causa deste deslocamento. Entretanto não é possível obter informações conclusivas sobre a região de absorção do material inorgânico. Duas bandas de emissão puderam ser detectadas nos espectros de

fotoluminescência das amostras excitadas com feixe de laser em 442 nm a 7 K e atribuídas ao material inorgânico ( $\lambda_{\text{máx}}=524$  nm) e ao PT3MA ( $\lambda_{\text{máx}}=615$  nm). A banda de emissão do PT3MA tende a diminuir em energias de excitação mais elevadas, pois provocam degradação parcial do polímero. Os dispositivos constituídos por filmes de PVDF-PT3MA-Material inorgânico (14  $\mu\text{m}$ ) tem luminescência de 2 a 12 vezes maior que a amostra PVDF/Material inorgânico/PVDF (38,5  $\mu\text{m}$ ) comprovando a transferência de carga do polímero PT3MA para  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ .

## 5. Bibliografia

1. S. Doi, C. Sekine, Y. Tsubata, M. Ueda, T. Noguchi, T. Ohnishi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2003, **16**, 303
2. J. T. Sun, C. Chen, Z.B. Qin, *J. Luminesc.*, 1998, **40/41**, 246.
3. J. Koike, “Present and Future Prospects of Phosphors for Plasma Display”, (Huntington Beach, CA, Nov. 1997) in Extended Abstract of the Third International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, 13–16.
4. H. Wettach, S. S. Jester, A. Colsmann, U. Lemmer, N. Rehm, K. Meerholz, S. Höger, *Synthetic Metals*, 2010, **160**, 691–700.
5. S. Harkema, R. A. H. J. Kicken, B. M. W. Langeveld-Voss, S. L. M. van Mensfoort, M. M. de Kok, R. Coehoorn, *Organic Electronics*, 2010, **11**, 755–766.
6. C. C. Baker, J. Heinkenfeld, A. J. Steckl, *IEEE Journal Topics In Quantum Electronics*, 2002, **8** (6), 1420-1422.
7. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Handbook of conducting polymers*, 2007, 3rd ed. CRC, Taylor and Francis, Boca Raton.
8. G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive electroactive polymers*, 2009, 3rd ed. CRC, Taylor and Francis, Boca Raton
9. R. D. McCullough, *Adv Mater*, 1998, **10**, 93–116.
10. Scott J C, Pfluger P, Krounbi M T and Street G B 1983 *Phys. Rev. B*, 28, 2140.
11. R. K. Singh, J. Kumar, R. Singh, R. Kant, R. C. Rastogi, S. Chand, V. Kuma, *New Journal of Physics*, 2006, 8, 112

12. J. Kumar, R. K. Singh, S. Chand, V. Kumar, R. C. Rastogi, R. Singh, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 196–202.
13. BASSET, D. C., *Developments in Crystalline Polymers-I*, 1982, Applied Science Publishers, London.
14. G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, A. M. Gonçalves, V. Sencadas, J. G. Rocha, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 73.
15. P. Malik, M. Castro, C. Carrot, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2006, **91**, 634
16. K-S. Sohn, B. Cho, and H. D. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(10)**, 2779–84.
17. A. Morell, N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 2019.
18. F. J. Holler, D. A. Skoog e S. R. Crouch, *Princípios de Análise Instrumental*, 2009, 6ª ed, Bookman (Porto Alegre), 415.
19. H. K. Perkins e M. J. Sienko, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46(6)**, 2398.
20. D. T. Palumbo, J. J. Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117(9)**, 1184–88.
21. J. C. Dyre, *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**, 2456-2468.
22. P. Judeinstein, J. Titman, M. Stamm, T. H. Schmd, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 127-134
23. S. L. Cuffini, V. A. Macagno, R. E. Carbono, A. Melo, E. Trollund, J. L. Gautier, *J. Sol. State Chem.*, 1993, **105**, 161-170.
24. T. Kim *et al.*, *Polymer*, 2004, **45**, 8567-8571.
25. Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.*, 1987, 61, 4723.
26. G. Meyer, N. M. Amer., *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 53, 2400.
27. NT-MDT, Integrated Solutions for Nanotechnology, Microscopy Force Atomic-Modo semi-contato, <http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/semicontact-mode>, acessado em 14/11/2011.
- 28 C. R. Bentazo, *Corrosão por Plasma para Tecnologias CMOS e Microsistemas*, 2003, Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, UNICAMP, Março, 44.
29. F. M. Nodari, *Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em Bicamadas*, 2005, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR, 64-65.
30. R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120(2)**, 244;
31. O. L. Alves, *O que é um Elipsômetro?*, Canal Científico, LQES responde, 2001-2009,

[http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_responde/lqes\\_responde\\_elipsometro.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_responde/lqes_responde_elipsometro.html)  
acesso em 14/11/2011.

32. M. M. Oka, *Elipsometria*, <http://www.lsi.usp.br/~dmi/manuais/Elipsometria.pdf>., acessado em 14/11/2011, Versão 1.1, Janeiro, 2000.
33. AutoEL MS Manual”, Rudolph Reserarch Co.; April 1989.
34. H. Watanabe, T. Kunitake, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 909–912.
35. J. Jaczewska, A. Budkowski, A. Bernasik, E. Moons, J. Rysz, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4802–4810.
36. L. M. M. Costa, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, **19(3)**, 186.
37. G. Gozzi, D. L. Chinaglia, T. F. Schmidt, L. Walmsley, C. J. L. Constantino, A. E. Job, L. F. Santos, O. N. Oliveira Jr., *J. Phys D: Appl. Phys.*, 2006 39, 3892.
38. O. S. Santos, *Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos de Visualização Eletroluminescentes*, 2008, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, UNESP, Rio Claro, 52.
39. G. Gozzi, *Fabricação e Caracterização de dispositivos poliméricos emissores de luz*, 2008, Dissertação de mestrado, Instituto de Física, USP, São Carlos, 56.
40. Z. Ji, L. Kun, S. Yongliang, Y. Zhizhen, *Journal of Crystal Growth*, 2003, **255**, 353-356.



## Conclusões finais

Os capítulos referentes aos trabalhos apresentados mostram como preparar misturas poliméricas com perspectivas de aplicação em áreas diferenciadas como as de microeletrônica e de biomateriais. A síntese de polímeros como PT3MA, pertencente à classe dos Poli(3-aquiltiofenos) também foi avaliada usando os métodos de síntese química e fotoquímica. As duas técnicas permitem a obtenção do polímero, mas o polímero obtido por via química ainda parece ser mais viável em termos de pureza. Embora a síntese fotoquímica seja uma técnica menos poluidora, mais rápida, pois somente 40 minutos são necessários para obtenção, ao invés das 24 horas por via química, o polímero obtido por via fotoquímica fica comprometido por apresentar grande teor de água e do contaminante óxido crômico resultantes de suas condições de reação. Um estudo das propriedades eletrônicas do PT3MA pôde ser realizado usando a técnica de UV-*vis*. Dados sobre a  $E_g$  e a distribuição espacial da cadeia polimérica foram obtidos analisando os espectros de UV-*vis* de filmes e soluções concentradas e diluídas do polímero fornecendo informações sobre suas propriedades eletrônicas. Membranas ultrafinas condutoras de PBS/PT3MA podem ser obtidas variando as concentrações, as proporções de cada componente, as velocidades de rotação do spinner. A relação PBS/PT3MA 20:80 apresentou valores de condutividade satisfatórios de acordo aqueles mencionados para materiais semicondutores orgânicos. Os ensaios de degradação enzimática e de adesão e proliferação celular apontam perspectivas para o uso do novo material na área de biomateriais. As membranas poliméricas de PT3AA-K/PVDF e PT3MA/PVDF obtidas pela polimerização fotoquímica de monômeros tiofenos através dos poros matriz PVDF mostram um ganho significativo de condutividade de até  $10^{-4}$  S/cm em relação ao filme PVDF puro. O PT3MA proporciona maior condutividade ao filme de PVDF que o PT3AA-K, pois embora pouca quantidade do primeiro seja incorporada, esta é suficiente para dar um maior ganho relativo de condutividade ao filme. Os ácidos poli(estireno sulfônico), dodecil benzeno sulfônico e p-toluenossulfônico mostram um pobre comportamento de dopagem para os politiofenos. As  $E_g$ (s) obtidas dos espectros de UV-*vis* de PT3MA dopados com PSSA ou DBSA são equivalentes ao do polímero sem dopante. Da mesma forma, nenhuma diferença de valores de condutividade nos filmes de PT3AA-K/PVDF é observada quando o politiofeno está dopado

ou não com TSA. O estudo das propriedades óptico-elétricas dos filmes compósito PT3MA-PVDF-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn tem sido realizado para sua aplicação em dispositivo eletroluminescente. Toda a caracterização morfológica do compósito, assim como valores de rugosidade e espessura pôde ser realizada pelas técnicas de MEE/FIB, AFM, Perfilometria e Elipsometria. As fotos tiradas durante as análises de fotoluminescência mostram a característica luminescente do material Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn. A emissão de luz verde é observada. Os espectros de fotoluminescência também mostram uma segunda banda de emissão que tende a diminuir de intensidade com aumento da potência do laser. Esta foi atribuída ao polímero condutor PT3MA. A eficiência e o tempo de vida dos dispositivos serão avaliados. O estudo comparativo das intensidades de luminescência dos 3 dispositivos indica a transferência de carga do polímero PT3MA para Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn

## Sugestões para trabalhos futuros

- Usar a técnica de espectroscopia em UV-*vis* e spinner para obter curvas de calibração e valores de absorvidade molar para polímeros com o objetivo de elaborar um método de determinação de medidas de espessura seus filmes
- Preparar novas misturas poliméricas usando a síntese fotoquímica para polimerizar monômeros de polímeros condutores em matrizes poliméricas de PVDF e avaliar suas propriedades elétricas
- Obter as Curvas Características IV para os fotodetectores e seus espectros de Eletroluminescência avaliando a eficiência e o tempo de vida de cada dispositivo aqui estudado