

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA APLICAÇÃO DE COPOLÍMEROS POLI(3-HEXILTIOFENO-CO-3-METOXITIOFENO) E POLI(3-HEXILTIOFENO-CO-3,4-DIMETOXITIOFENO) COMO CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS

Eduarda Conceição Ferreira (IC), Marcos Roberto de Abreu Alves (PQ)

Universidade Federal de Itajubá-Campus Itabira, Laboratório de interdisciplinar de materiais compósitos e poliméricos (LIMCOP)- Rua irmã Ivone Drumond, 200-Distrito Industrial II, CEP 35903-087, Itabira, MG, Brasil.

Palavras-chave: Caracterizações. Copolímero. Eletrocromismo.

Introdução

Dentre os materiais poliméricos, existe uma categoria conhecida como polímeros conjugados (PCs), também denominados de polímeros condutores intrínsecos, descoberta em 1977 por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, a partir da síntese do poliacetileno dopado com iodo (FAEZ et al., 2000).

Os PCs são materiais que exibem propriedades elétricas, eletrônicas, ópticas e magnéticas de forma semelhantes aos semicondutores inorgânicos e metais, preservando as vantagens inerentes dos polímeros tradicionais: maleabilidade para serem moldados, sua flexibilidade, estabilidade térmica e a habilidade de serem transformados em filmes finos (ALVES, 2010). A presença de um sistema de elétrons π conjugados permite uma condução eletrônica, favorecendo diversas aplicações em eletrônica orgânica, fotovoltaica, em dispositivos optoeletrônicos, sensores e displays flexíveis (FAEZ et al., 2000).

A indústria moderna produz diversos materiais com a capacidade de mudar suas cores de forma reversível, em resposta a estímulos físicos como luz visível ou ultravioleta, variação de temperatura, pressão ou corrente elétrica. Esse fenômeno é conhecido como cromismo e recebe denominações específicas, como fotocromismo, termocromismo, barocromismo e eletrocromismo (OLIVEIRA et al, 2000).

Dentre esses processos de mudança de cor, o eletrocromismo é particularmente relevante em termos tecnológicos. Materiais que exibem essa característica são denominados eletrocromicos e se destacam por apresentar uma mudança persistente e reversível em sua cor quando são submetidos a uma diferença de potencial (TOLEDO, 2018).

O estudo da síntese, caracterização e aplicação de polímeros conjugados em dispositivos eletrocromicos tem sido realizado, estimulados pela busca por dispositivos com maior eficiência energética, flexibilidade, entre outras características.

Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo realizar a síntese e a caracterização dos copolímeros poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-dimetoxitiofeno)

(P3HT-co-3,4DMOT) e poli(3-hexiltiofeno-co-3-metoxitiofeno) (P3HT-co-3MOT) para avaliar o potencial de aplicação em dispositivos eletrocromicos.

Metodologia

Foram realizadas as copolimerizações do monômero 3-hexiltiofeno (3HT) com o monômero 3,4-dimetoxitiofeno (3,4DMOT), e a síntese dos copolímeros do monômero 3HT com o monômero 3-metoxitiofeno (3MT), em diferentes proporções, conforme descrito na literatura (TOLEDO, 2018).

Os copolímeros poli(3-hexiltiofeno-co-3,4-dimetoxitiofeno) nas proporções 1:1 e 2:1 (razão molar 3HT:3,4DMOT) e copolímeros poli(3-hexiltiofeno-co-3-metoxitiofeno) nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 (razão molar 3HT:3,MOT). A polimerização ocorreu por acoplamento radicalar entre os monômeros, em que os cátions radicais foram gerados pelo agente oxidante cloreto férrico anidro. A Figura 1 apresenta o esquema de síntese geral para os materiais.

Figura 1: Esquema de síntese dos materiais poliméricos



De modo geral, uma suspensão de cloreto férrico (FeCl_3) anidro foi preparada em clorofórmio anidro ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) e adicionada a um balão de três vias sob agitação. Uma solução $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dos monômeros, em suas devidas proporções, foi gotejada sobre a suspensão de FeCl_3 por 30 min. Todas as reações foram realizadas em temperatura ambiente, sob atmosfera inerte de argônio. A razão molar entre o cloreto férrico e os monômeros foi de 4:1, respectivamente. Após a adição total da solução do monômero, as reações foram acompanhadas por meio de Cromatografia por Camada Delgada (CCD) (eluente: THF e Hexano - 70:30). O final

da reação foi definido como o momento em que não foi possível observar a presença dos monômeros ou que a intensidade da mancha a olho nu dos mesmos não se alterava em função do tempo. Após as sínteses, os materiais foram purificados utilizando extrator de Soxhlet, empregando-se o metanol como solvente.

Testes de solubilidade foram realizados em cinco solventes diferentes: acetonitrila (ACN), tetrahidrofurano (THF), clorofórmio (CHCl_3), acetona (ACT) e dimetilformamida (DMF).

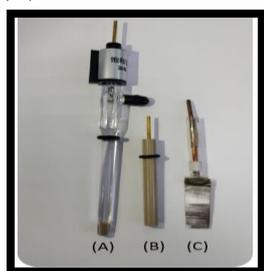
Os espectros de infravermelho foram realizados pela técnica de Refletância Total Atenuada (ATR, Attenuated Total Reflectance), com 32 varreduras de 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} no espectrômetro FT-IR Spectrometer Frontier da PerkinElmer.

Para obtenção dos espectros na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) as varreduras foram realizadas na faixa de 370 a 1100 nm utilizando o equipamento T80 UV/VIS Spectrophotometer da PG Instruments Ltd. O solvente do estudo foi o clorofórmio.

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas no DTG 60 simultaneous DTA-TG apparatus da Shimadzu, utilizando o gás nitrogênio como atmosfera inerte a uma taxa de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, faixa de temperatura de 35°C a 750°C e rampa de aquecimento de 10°C $\cdot\text{min}^{-1}$.

Os estudos eletroquímicos de voltametria cíclica foram realizados em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos (Figura 3): um disco de Carbono vítreo (Cv) ($A\sim 0,07\text{cm}^2$) para eletrodo de trabalho, uma placa de platina (Pt) ($A\sim 2,5\text{cm}^2$) como contra eletrodo e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Como eletrólito suporte empregou-se uma solução de 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de perclorato de sódio em acetonitrila ($\text{NaClO}_4/\text{ACN}$), desaerada durante 5 minutos com gás argônio.

Figura 2: Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) (A), carbono vítreo (Cv) sendo o eletrodo de trabalho (B) e uma placa de platina (Pt) para contraeletrodo (C).



Resultados e discussão

O tempo de reação médio foi de 3h. Os dados de rendimento das polimerizações podem ser observados na Tabela 1, na qual observa-se uma variação de 45,08% a 81,72%.

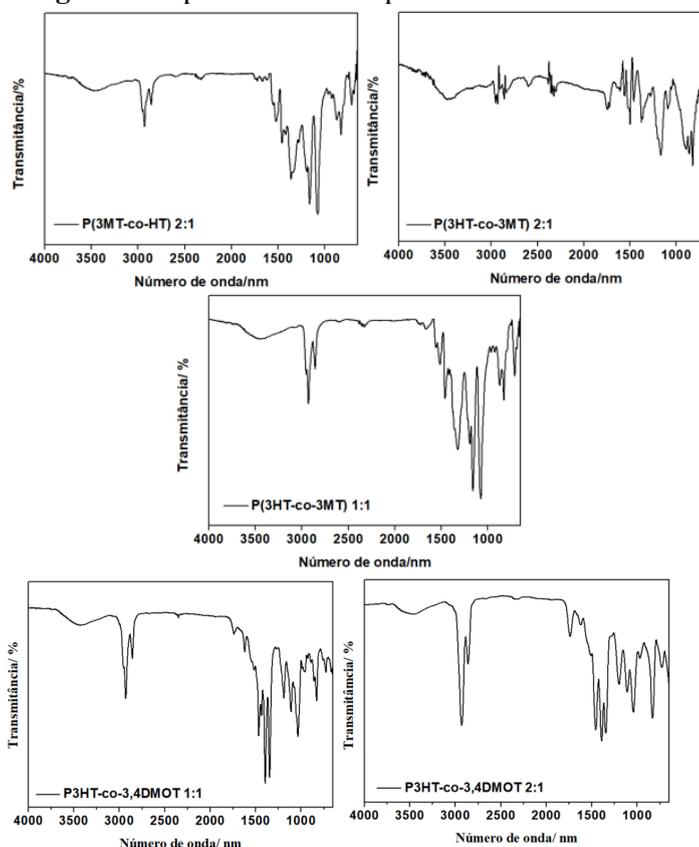
Tabela 1: Rendimento das sínteses dos copolímeros.

Copolímeros	Rendimento da reação (%)
P(3HT-co-3MT) 1:1	68,22
P(3HT-co-3MT) 2:1	70,50
P(3MT-co-3HT) 2:1	45,08
P(3HT-co-3,4DMOT) 1:1	67,78
P(3HT-co-3,4DMOT) 2:1	81,72

Os testes de solubilidade mostraram que os copolímeros obtidos são solúveis em CHCl_3 e THF. Já nos demais solventes testados, obteve-se suspensões com, aparentemente, uma pequena fração de material solubilizado.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho dos copolímeros obtidos, nos quais observa-se as bandas esperadas. As bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} correspondem aos estiramentos da ligação -C-H (C sp^3) das cadeias laterais dos polímeros. Bandas associadas aos modos vibracionais do anel tiofeno aparecem em torno de 1500 cm^{-1} . De 824 a 858 cm^{-1} observa-se as bandas correspondentes a deformação fora do plano de =C-H do anel.

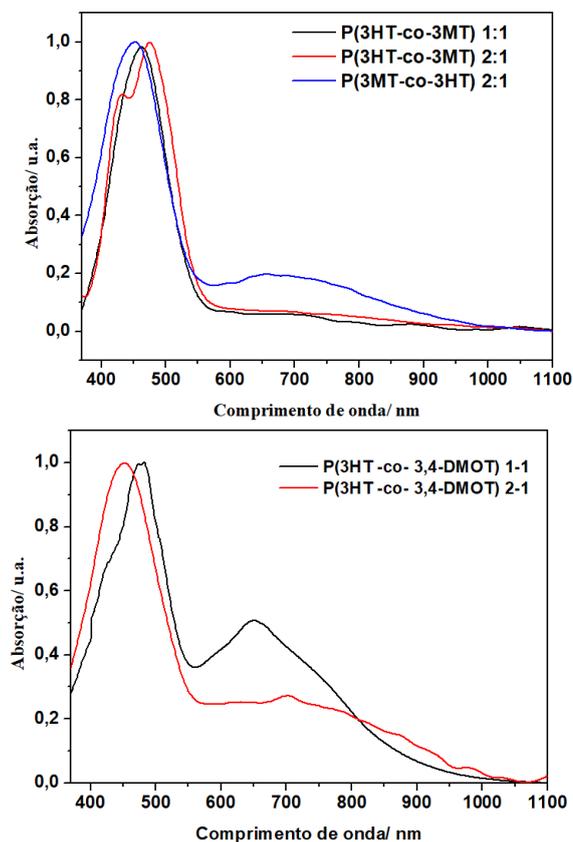
Figura 3: Espectro IV obtido por ATR.



Na Figura 4, observa-se que o P(3HT-co-3,4DMOT) 2:1 apresentou comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) em 451 nm. Já o P(3HT-co-

3,4DMOT) 1:1 apresentou λ_{\max} em 482 nm. O copolímero P(3HT-co-3MT) nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 apresentaram um λ_{\max} em 462 nm, 452 nm e 475 nm, respectivamente.

Figura 4: Análise dos copolímeros no UV-VIS.



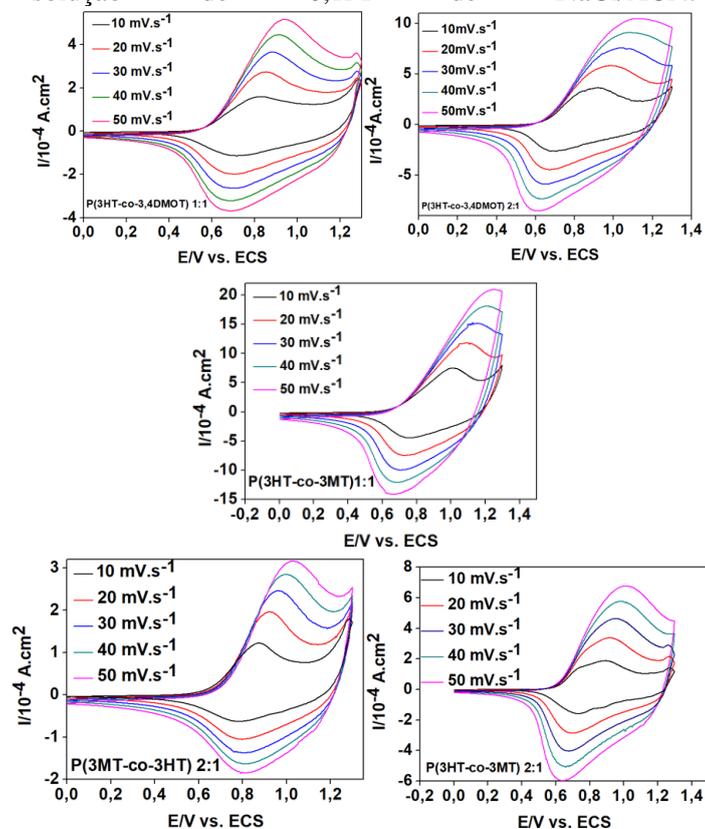
Análise de termogravimetria, realizada sob atmosfera inerte, na faixa de temperatura de 35 °C a 750 °C, mostrou que os copolímeros obtidos apresentaram perda de massa em uma única etapa de 295 a 526°C, resultante da degradação da cadeia polimérica.

A Tabela 2 e a Figura 5 apresenta os resultados dos estudos de voltametria cíclica

Tabela 2: Potenciais de oxidação dos copolímeros a 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4/\text{ACN}$.

Copolímero	Epa/V	Ipa/ $\times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
P(3HT-co-3MT) 1:1	1,142	15,10
P(3HT-co-3MT) 2:1	0,955	4,636
P(3MT-co-3HT) 2:1	0,966	2,453
P(3HT-co-3,4DMOT) 1:1	0,882	3,647
P(3HT-co-3,4DMOT) 2:1	1,031	7,563

Figura 5: Voltamogramas dos copolímeros obtidos em solução de $0,1\text{M}$ de NaCl/ACN .



Os voltamogramas mostraram que os copolímeros possuem um comportamento quase-reversível (variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura). Além disso, os materiais mostraram uma dependência corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que os processos redox dos materiais são dependentes da difusão do eletrólito.

Conclusões

As caracterizações realizadas indicaram sucesso na obtenção dos materiais. Estudos espectroeletróquímicos estão sendo realizados para avaliar o potencial de aplicação dos materiais na construção de dispositivo eletrocromático.

Agradecimentos

LIMCOP, PIBIC Unifei, FAPEMIG (APQ 01527-18).

Referências

- ALVE, et al. Oligômeros e polímeros derivados do tiofeno: síntese e aplicações. *Química Nova*, v. 33, n. 10, p. 2165-2175, 2010.
- FAEZ, et al. *Polímeros Condutores*. Química Nova na Escola. Nº 11, maio 2000, 15.
- OLIVEIRA, et al. Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: a busca de novos materiais e desenhos mais simples. *Química Nova*, v. 2, 2000.
- TOLEDO, Camilla Trindade. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, UNIFEI, Itajubá, 2018.