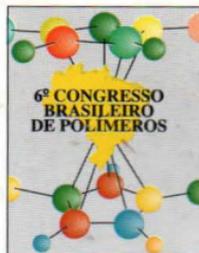




IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL) EM PRESENÇA DE TENSOATIVOS EM MEIO ORGÂNICO ÁCIDO



Fernanda Schoenardie Schuck^{1*}, Alvaro Meneguzzi¹, Carlos A Ferreira¹

¹ Laboratório de Materiais Poliméricos – PPGEM – UFRGS, Av Osvaldo Aranha 99/702 CEP 90035-190, Porto Alegre, RS, Brasil. fss@vortex.ufrgs.br, alvaro.meneguzzi@ufrgs.br, cafjzf@vortex.ufrgs.br.

Chemical synthesis and characterization of poly(5-amino 1-naphthol) in the presence of tensoatives in organic acidic media.

In this study is described the chemical synthesis of poly (5-amino 1-naphthol) (PAN) in organic acid media in the presence of tensoatives and the obtained polymers are compared with the polymer synthesized without the presence of tensoative. PAN was characterized by UV-visible, SEM and adherence test. PAN's film is electroactive and electrochromic.

Introdução

Os polímeros, até pouco tempo, eram considerados como materiais incapazes de conduzir eletricidade. Foi a partir da descoberta do poliacetileno condutor por Shirakawa *et al*, em 1977^[1,2], que este conceito vem sendo mudado. Uma nova família de materiais poliméricos conhecida como “intrinsically conducting polymers” (ICP)^[3] passou então a ser estudada, sendo que no ano de 2000 a pesquisa rendeu o Prêmio Nobel de Química aos seus descobridores.

Estes polímeros podem apresentar um comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos, sendo por isso também chamados de metais sintéticos^[4]. Além destas propriedades, vários ICP apresentam excelente estabilidade ao meio-ambiente e à umidade, o rendimento da reação de polimerização é relativamente alto e apresentam reversibilidade entre os estados condutor e isolante e entre os estados oxidado e reduzido. A condutividade elétrica pode chegar à ordem de 10² S/cm^[5].

A potencialidade de aplicação destes polímeros é ampla: construção de dispositivos microeletrônicos^[6], em baterias orgânicas^[7,8], metalização de polímeros convencionais^[9], proteção de metais contra a corrosão^[10,11,12,13,14,15].

A aplicação na construção de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos orgânicos é uma das que mais vem sendo estudada dada a sua contribuição para a indústria eletro-eletrônica na confecção de diodos, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores,

laser orgânicos, células fotoelétricas, dispositivos de chaveamento, etc^[7,16].

O poli (5-amino 1-naftol) (PAN) faz parte desta classe de polímeros intrinsecamente condutores. Ele é obtido a partir do monômero 5-amino 1-naftol (Figura 1), um derivado do naftaleno, apresentando um grupo funcional por unidade: -NH₂ e -OH, ambos eletrooxidáveis.

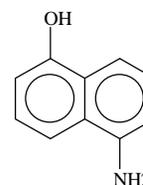


Figura 1 - Fórmula estrutural do monômero 5-amino 1-naftol.

Este polímero apresenta a particularidade de uma polimerização seletiva sobre os grupos -NH₂ quando a síntese é realizada em meio ácido, permanecendo inalterado os grupamentos -OH. Estes apresentam-se preservados na cadeia polimérica, podendo vir a sofrer futuras reações, conforme a aplicação^[17].

Quanto ao método de síntese, o PAN pode ser sintetizado tanto por oxidação química quanto eletroquímica do monômero que lhe dará origem.

Quando sintetizado eletroquimicamente, o PAN é obtido por oxidação do 5-amino 1-naftol na forma de filme aderido sobre o eletrodo de trabalho^[17, 18]. A síntese ocorre em um sistema eletrolítico de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), onde o meio pode ser orgânico^[17, 18] ou aquoso^[18]. A polimerização por oxidação

eletroquímica pode ser realizada tanto por voltametria cíclica quanto por aplicação de um potencial, ou corrente constante.

No presente trabalho o polímero foi sintetizado quimicamente a partir da reação do monômero, em um meio conveniente, por um agente oxidante capaz de produzir um potencial de oxidação igual ou maior ao exigido para a reação.

Experimental

Material

O monômero 5-amino 1-naftol 97% P.A. Aldrich foi previamente purificado por recristalização em metanol. Os solventes utilizados foram metanol 99,6% Methanex, THF P.A. Nuclear, DMF P.A. Isofar. NMP P.A. Vetec e acetona P.A. Merck. Nenhum dos solventes sofreu qualquer espécie de purificação prévia.

Como agente oxidante utilizou-se $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. Synth.

Foi preparada solução de HClO_4 (P.A. Merck) 2M com água bidestilada e deionizada.

A síntese química foi realizada em presença de três diferentes tensoativos: ácido dinonilnaftaleno dissulfônico (DNNSA), ácido dinonilnaftaleno sulfônico (DNNSA) e ácido dodecilbenzeno sulfônico (DDBSA), todos fornecidos pela Metachem.

Filmes

O PAN foi dissolvido em NMP. As soluções obtidas foram utilizadas para confecção de filmes sobre placas de aço inox que previamente sofreram tratamento de superfície mediante desengraxe com solução ácida e acetona.

Caracterizações

Ensaio Eletroquímico

Foi utilizada uma montagem eletroquímica clássica constituída de um sistema de três eletrodos em uma célula de um único compartimento, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.

Foram utilizados como eletrodos de trabalho filmes finos de PAN dissolvido em NMP sobre placa de Pt pulverizada sobre vidro. A placa de Pt foi previamente lavada em acetona, mediante agitação ultra-sônica, durante 5 minutos, e seca com jato de ar. O filme de PAN aplicado sobre a Pt foi seco sob pressão reduzida a 60°C.

O eletrodo auxiliar foi tela de Pt 99,99%. O eletrodo de referência utilizado foi eletrodo de calomelano saturado (ECS) Tacussel.

Utilizou-se um potenciostato EG&G PAR 173/362.

Espectroscopia UV-visível

Foi utilizado um equipamento spectrophotometer SHIMADZU. As amostras de polímero foram dissolvidas em NMP.

Microscopia eletrônica de varredura

Foram utilizadas pastilhas de PAN obtidas por prensagem, sob pressão de 5 ton durante 1 min. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL20 no PPGEM – UFRGS.

Aderência

Foi realizado teste de aderência segundo norma ABNT P-MB 985. Pela norma utilizada as amostras foram cortadas com 6 cortes cruzados em ângulo reto. Uma fita adesiva foi colada fortemente e pressionada sobre os filmes cortados. Então esta foi puxada rapidamente e, conforme o número de quadrados deslocados, atribui-se um Gr referente ao grau de aderência. Gr 0 é o grau para aderência de 100%.

Resultados e Discussão

Considerando que o monômero esteja purificado, pode-se assumir que o meio reacional não apresenta impurezas ou partículas não reagentes oriundas deste.

O 5-amino 1-naftol apresentou-se na forma de um pó rosado, solúvel em praticamente todos os solventes orgânicos como metanol, etanol, acetona, THF.

O meio orgânico ácido foi escolhido em função de estudos preliminares envolvendo a aplicabilidade apresentada pelo PAN, quando obtido desta forma, na confecção de dispositivos eletrônicos^[16].

O monômero foi dissolvido em solução de HClO_4 2M em THF e deixado sob agitação mecânica durante 25 min à temperatura de 0°C.

Quanto à escolha do agente oxidante é importante considerar a síntese eletroquímica do PAN sobre eletrodos de Pt pelo método da voltametria cíclica, quando na primeira varredura de potencial um pico é visível a 640 mV/ECS, correspondendo ao potencial de oxidação deste monômero^[18]. O agente oxidante escolhido foi o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por apresentar um potencial levemente superior a este valor (aproximadamente 770 mV/ECS). O agente oxidante foi dissolvido em solução de HClO_4 2M em THF e deixado sob agitação ultra-sônica durante 25 min à temperatura de 0°C.

A segunda solução foi adicionada à primeira e a reação polimérica ocorreu à temperatura de 0°C, sob agitação mecânica, durante 4h.

O produto da reação foi filtrado sob pressão reduzida para remover o agente oxidante excedente, o monômero não reagido e os subprodutos da reação até dar origem a um filtrado incolor.

O precipitado obtido foi então seco sob pressão reduzida durante 24h à temperatura de 60°C.

Quando a síntese ocorreu em presença de quaisquer dos tensoativos, estes foram previamente dissolvidos em THF sob agitação mecânica durante 1h. Então o monômero foi adicionado à solução, que permaneceu sob agitação durante mais 25 min à temperatura de 0°C. O restante do procedimento foi semelhante ao descrito para a reação em ausência de tensoativo.

Em ambas as formas de síntese, com e sem tensoativo, o polímero obtido consiste em um pó escuro, parcialmente solúvel em DMF e solúvel em NMP. Quando dissolvido em NMP, apresentou uma coloração verde escura (Figura 3)

O PAN, sob a forma de pó, foi triturado com almofariz e pistilo, sendo então armazenado.

Filmes

Os filmes de PAN obtidos sobre placas de aço inox apresentaram comportamento bastante diferenciado quando em ausência e quando em presença de tensoativo. Os filmes de PAN sintetizados sem tensoativo apresentaram-se homogêneos. Por outro lado, ao ser feito o teste de aderência, mostraram-se quebradiços e pouco aderentes. Quando em presença dos tensoativos DNNSA, DNNSA e DDBSA, os filmes apresentaram-se não quebradiços e homogêneos. Ao se feito o teste de aderência, nenhum quadrado do filme sofre descolamento podendo-lhes ser atribuído o grau Gr 0. Entretanto, a fita utilizada apresentou manchas de polímero, como se estivesse sido pintada com o material.

Voltametria Cíclica

Comportamento Eletroquímico

Os filmes de PAN apresentaram-se eletroativos. A propriedade de eletroatividade pode ser observada na Figura 2, onde o polímero foi submetido à voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura em um meio HClO_4 2M aquoso. Ao observar o formato da curva, verifica-se a presença de um único par redox, bem definido e reversível, com potencial de pico catódico (E_{pc}) a +59 mV/ECS e potencial de pico anódico (E_{pa}) a +246 mV/ECS. Ao traçar um gráfico velocidade de varredura *versus* corrente no pico máximo de potencial anódico, observa-se que a corrente cresce linearmente com a velocidade de varredura, o que indica que o transporte de carga para este filme acontece de forma muito rápida [18].

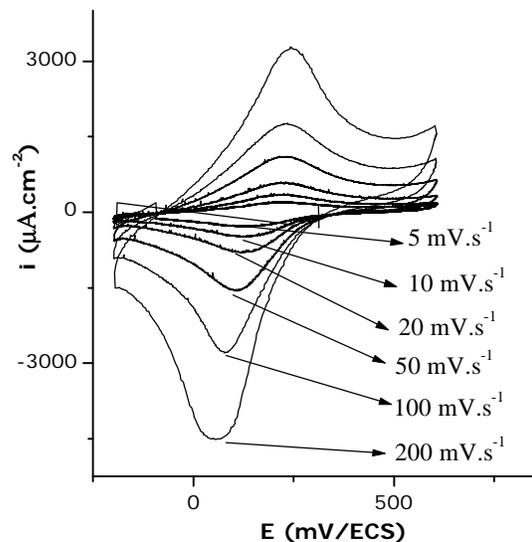


Figura 2 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN sobre eletrodo de Pt em HClO_4 2M entre -200 e +600 mV.s⁻¹ a várias velocidades de varredura.

Eletrocromismo

Esta propriedade foi observada quando houve mudança de cor do filme delgado de PAN. O polímero apresentou-se com coloração azul quando no estado oxidado, a potenciais superiores a +246 mV/ECS, tornou-se translúcido quando em potenciais inferiores a +59mV/ECS. O efeito foi observado mesmo após 1200 ciclos redox.

Espectroscopia UV-visível

Os espectros de UV-visível do PAN sintetizado com os diferentes tensoativos são semelhantes entre si. A diferença foi observada ao compararmos os espectros com os do PAN sem tensoativo. Ocorre um deslocamento das bandas de comprimento de ondas de maior energia (~ 265 nm), relativo ao PAN sem tensoativo, para comprimentos de onda de menor energia (~277 nm) quando em presença de tensoativo. Nesta região do UV-visível, o polímero sintetizado em presença de tensoativo chega a absorver com uma intensidade até 1,7 vezes maior que o polímero sintetizado sem tensoativo. Na região de mais baixa energia, em torno de 650 nm, o polímero absorve na região do verde, o que na prática é visualizado quando o PAN está em solução. Nesta região, o polímero com tensoativo passa a absorver com intensidade um pouco superior a encontrada para o PAN sem tensoativo.

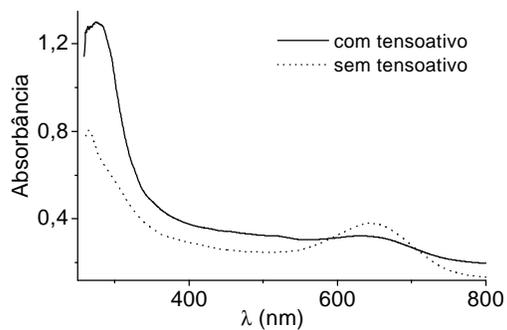


Figura 3 - Espectroscopia de UV-visível do PAN em presença e em ausência de tensoativo.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por SEM mostram que o polímero apresenta uma superfície mais compacta e uniforme quando em presença de tensoativo em relação ao polímero desprovido de sua presença.

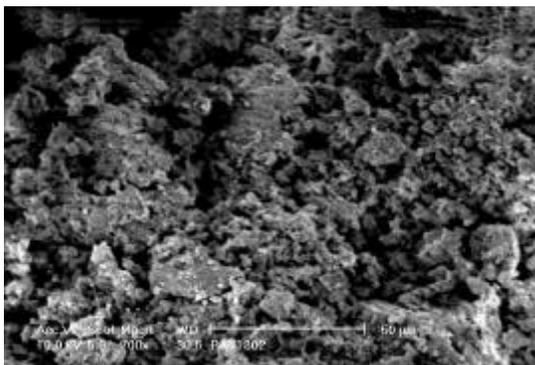


Figura 4 – Imagem SEM do PAN obtido sem tensoativo (700 X)

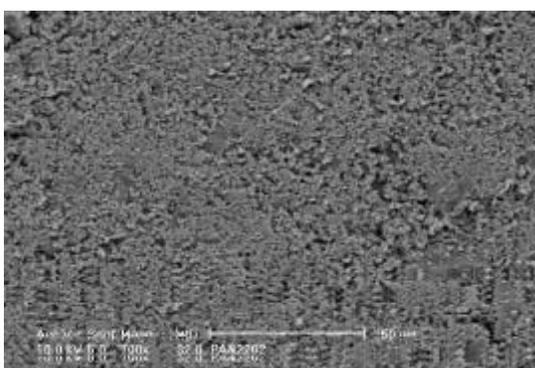


Figura 5 - Imagem SEM do PAN obtido em presença de tensoativo (700 X)

Conclusões

Este trabalho descreve o comportamento apresentado pelo PAN quando sintetizado em meio orgânico ácido com e sem a presença de tensoativos.

O polímero obtido neste meio apresenta propriedades eletroativas e eletrocromáticas. Observou-se melhoras em termos de propriedades mecânicas e aderência dos filmes construídos sobre placas de aço inox quando o polímero é sintetizado em presença de quaisquer dos tensoativos.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, ao CNPq e à FAPERGS pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. H. Shirakawa; E. J. Louis; A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang; A. J. Heeger. *J. Chem. Soc.*, Chem. Comm. 1977, 578.
2. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39: (17), 1098-1101.
3. K. Geniès; A. Boyle; M. Lapkovski; C. Tsivantis *Synthetic Metals* 1990, 36, 139.
4. L. H. C. Mattoso, *Química Nova* 1996, 19 (4), 388.
5. K. G. Neoh; E. T. Kang; K. L. Tan. *Polymer* 1993, 34, 1630.
6. A. C. Arias; I. A. Hummelgen; A. Meneguzzi; C. A. Ferreira. *Advanced Materials* 1997, 9, 972-974.
7. D. E. Stilwell; S-M. Park *J. Chem. Soc.* 1988, 9, 2254-2262.
8. D. E. Stilwell; S-M. Park *J. Chem. Soc.* 1988, 135, 10, 2497-2502.
9. D. M. Lenz; M. E. Schultz; C. A. Ferreira *J. Polym. Engin.* 1996, 16, 295.
10. W-K. Lu; S. Basak; R. L. Elsembauer *Handboock of Conducting Polymers*, New York, 1998.
11. D. W. DeBerry *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 5, 122-126.
12. A. Meneguzzi; M. C. Pham; C. A. Ferreira; J. C. Lacroix; S. Aeiayach; P. C. Lacaze *Synth. Met.*, 1999, 102, 1390-1391.
13. P. J. Kinlen; D. C. Silverman; C. R. Jefreys *Synth. Met.*, 1997, 85, 1327-1332.
14. A. Meneguzzi. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
15. A. Meneguzzi; M.C. Pham; Lacroix, J.C. Lacroix; B. Piro; A. Adenier; C.A. Ferreira; P.C. Lacaze *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148 (4), B121-B126.
16. R. Toniolo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2000.
17. M. C. Pham; M. Mostefai; P. C. Lacaze; M. Simon *Synthetic Metals* 1994, 63.
18. T. Ohsaka; M. Ohba; M. Sato; N. Oyama; S. Nakamura. *Electroanal. Chem.* 1991, 300, 51.