



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(1,5-DIAMINONAFTALENO), UM NOVO POLÍMERO CONDUTOR



Miguel A. Basso^{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. — 2225940@vortex.ufrgs.br alvaro.meneguzzi@ufrgs.br cafjzf@vortex.ufrgs.br

Chemical synthesis and characterization of the poly(1,5-diaminonaphthalene), a new conductive polymer.

In this work it is studied the synthesis and characterization of one substituted polynaphthylamine, the PDAN-1,5. The polymer is obtained by chemical synthesis in acidic aqueous media. One partially soluble black powder form in *N,N*-Dimethylformamide (DMF) is obtained. The spectrochemical, morphological and termogravimetric characterization of this polymer is demonstrated. The polymer has chemical structure similar to polyaniline bearing one free -NH₂ group per monomer according to Pham *et al* for the PDAN-1,5 obtained by electrosynthesis.

Introdução

Recentemente iniciou-se o estudo de uma nova família de polímeros condutores obtidos a partir de naftóis e naftilaminas substituídas, dentre as quais o 5-amino-1-naftol e o 1,5-diaminonaftaleno (1-19), que apresentam uma gama de propriedades diferenciadas em relação a outros polímeros intrinsecamente condutores (PIC), o que torna atraente o seu estudo.

O 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) (figura 1) derivado do naftaleno, contém dois grupamentos -NH₂, ambos oxidáveis, podendo ser candidato interessante para a polimerização se a reação puder ser efetuada seletivamente sobre uma das funções citadas.

Neste caso é possível obter um polímero funcionalizado que poderá ser utilizado para futuras reações de superfície.

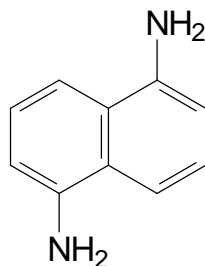


Figura 1– Estrutura do 1,5-diaminonaftaleno.

Quando se realiza a síntese eletroquímica deste monômero sobre eletrodos inertes (Pt, carbono vítreo,

grafite, etc.) em meios aquosos ácidos, obtém-se o respectivo polímero na forma de filmes, condutores eletrônicos, compactos, homogêneos e aderentes à superfície dos eletrodos (17).

O mecanismo proposto é de uma ligação de dois radicais cátions provenientes da oxidação anódica do monômero, como mostrado na figura 2 (16).

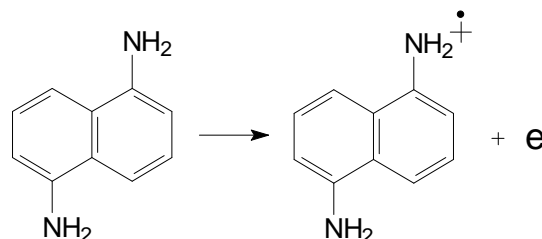


Figura 2 - Mecanismo de formação dos radicais cátions na oxidação anódica do DAN-1,5

Experimental

Reagentes

O monômero 1,5-diaminonaftaleno Aldrich foi utilizado após prévia purificação por recristalização em metanol. A água utilizada para o preparo das soluções foi bidestilada e deionizada. Os ácidos utilizados são todos Merck P. A., o cloreto férrico P.A. Nuclear e os solventes orgânicos *N*-Metilpirrolidona (NMP) grau P.A. Vetec e *N,N*-dimetilformamida (DMF) grau P.A. Isofar, foram utilizados como recebidos

Espectroscopia de FTIR

Os espectros vibracionais de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) *ex-situ* foram obtidos num espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 1000. Por se tratarem de amostras sólidas, estas foram confeccionadas na forma de pastilhas de KBr.

Espectroscopia Raman

Utilizou-se um aparelho Dilor-Jobin Yvon equipado de um detetor multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. A vantagem essencial da detecção multicanal é a rapidez de gravação de uma raia espectral e a possibilidade de melhorar a relação sinal/ruído realizando-se varreduras repetitivas.

Utilizou-se raia excitadora a 632,8 nm proveniente de um laser de Hé/Ne de potência 20 mW ionizado. Os dados obtidos foram tratados com o auxílio do software Labspec.

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em nosso laboratório com o auxílio de um aparelho TGA 2050 da TA Instruments utilizando o software Thermal Advantage para tratar os dados provenientes do aparelho. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20°C/min em presença de atmosfera de nitrogênio e ar.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL20 no no Laboratório de Metalurgia Física (Lamef) do PPGEM - UFRGS.

Preparação das amostras

O monômero DAN-1,5 apresenta-se na forma de um pó violáceo, praticamente insolúvel em água e soluções aquosas ácidas (solubilidade da ordem de 5.10^{-3} M), e solúvel em praticamente todos os solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, THF, ...). O meio aquoso foi escolhido por seu baixo custo e seu caráter inerte aos operadores e ao ambiente, ao contrário da maioria dos solventes orgânicos.

Em um reator de vidro termostalizado, adiciona-se o monômero em uma solução aquosa ácida, obtida através de agitação ultra-sônica durante 10 minutos. Em um copo tipo becker de 100 ml dissolve-se o agente oxidante $FeCl_3$ também em meio aquoso ácido e resfria-se a 5°C.

Sob agitação mecânica, à temperatura controlada de 5°C, adiciona-se ao meio contendo o monômero a solução de $FeCl_3$. Um produto de cor preta aparece imediatamente. A agitação e temperatura são mantidas por mais 24 horas após a total adição do agente oxidante.

O produto resultante é filtrado sob vácuo, lavado abundantemente com solução aquosa ácida até que o filtrado seja incolor. O produto resultante é levada a uma estufa a pressão reduzida, mantida a 30°C, durante 24 horas ou mais, se o mesmo ainda não se apresentar seco após este tempo.

Para eliminar possíveis sobras do monômero, oligômeros e outras impurezas, este pó é então levado a um filtro e lavado abundantemente com metanol até que o filtrado apresente-se incolor.

O material obtido apresenta-se sob a forma de um pó negro, parcialmente solúvel em N,N-dimetilformamida (DMF) e N-metil 2-pirrolidona (NMP).

Resultados e Discussão

Em estudos precedentes, na oxidação eletroquímica de naftilaminas substituídas, vários ácidos foram experimentados (HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$, $H_2C_2O_4$) (7,13,14,16,17,20). Em todos eles é possível chegar-se ao PDAN-1,5. Os melhores resultados do ponto de vista das propriedades necessárias para a formação de filmes com boa condutividade, solubilidade, homogeneidade e compacidade foram obtidos em meio aquoso. Para poder comparar nossos resultados com os já obtidos na eletrooxidação deste monômero (8,9,17,20,21), estes meios foram adotados.

Na síntese eletroquímica nestes meios sobre eletrodos de Pt pelo método da voltametria cíclica, na primeira varredura de potencial um pico é visível a +0,64 V/ECS, que corresponde ao potencial de oxidação deste monômero (17,19-21). Portanto o agente oxidante a utilizar deve oferecer um potencial levemente superior a este valor, necessário à reação, porém não muito maior, para não se correr o risco de superoxidação do monômero, com conseqüente perda das propriedades do polímero obtido.

Para esta ordem de grandeza de potencial de oxidação, o agente oxidante escolhido foi o $FeCl_3$, facilmente encontrado no mercado, de baixo custo e hidrossolúvel, o que facilita a eliminação do meio reacional de possível excesso de $FeCl_3$ e do $FeCl_2$, subproduto da reação, através de simples lavagem do polímero obtido com água.

O PDAN-1,5 obtido como descrito anteriormente foi analisado por espectroscopia infravermelho *ex-situ* por transmissão e o espectro obtido (figura 3a) é equivalente ao do PDAN-1,5 obtido eletroquimicamente sobre eletrodos de Pt por Pham *et al* (figura 3b)(8,13,17).

Como pode ser visto no espectro do PDAN-1,5 entre 500 e 4000 cm^{-1} mostrado na figura 3, o ombro que aparece em 1610 cm^{-1} é atribuído à presença de uma vibração de alongação das ligações N-H dos grupamentos imina. As vibrações de alongação das ligações $C=C_{ar}$ são observadas a 1578 cm^{-1} e a linha a 1242 cm^{-1} é devida à alongação das ligações C-N das aminas secundárias e a 3310 cm^{-1} observa-se a linha do grupamento imina (22). A presença de aminas

secundárias e de iminas (-C=N-) mostram que o grupamento -NH₂ toma parte na polimerização.

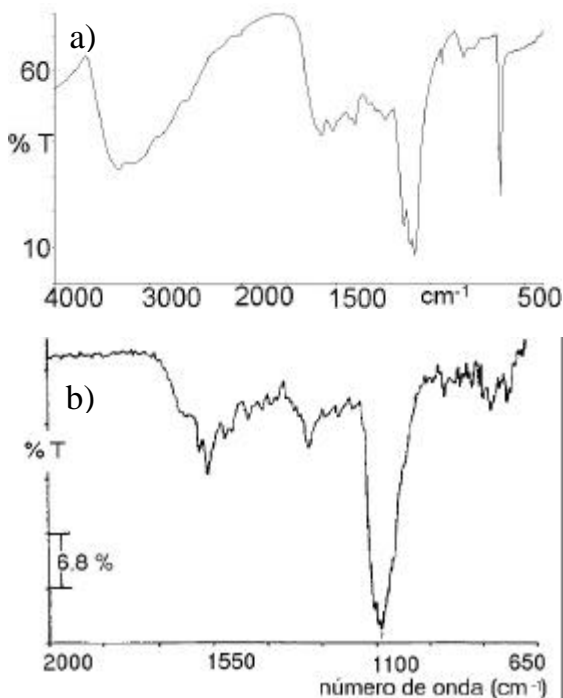


Figura 3 – a) FTIR *ex-situ* por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido b) FTIR *in situ* do PDAN-1,5 das referências 8,13 e 17.

A presença de três hidrogênios adjacentes é confirmada pelas duas linhas a 787 e 750 cm⁻¹, atribuídas às vibrações de deformação C-H fora do plano e os dois hidrogênios adjacentes são identificados pela linha a 823 cm⁻¹ (22). As linhas de intensidade forte observadas em 1080 e em 626 cm⁻¹ são atribuídas ao dopante. Estes resultados estão em concordância aos encontrados anteriormente durante a análise FTIR do PDAN-1,5 obtido eletroquimicamente neste mesmo meio (17,19-21) e mostram que o polímero encontra-se dopado com o ânion presente no meio reacional.

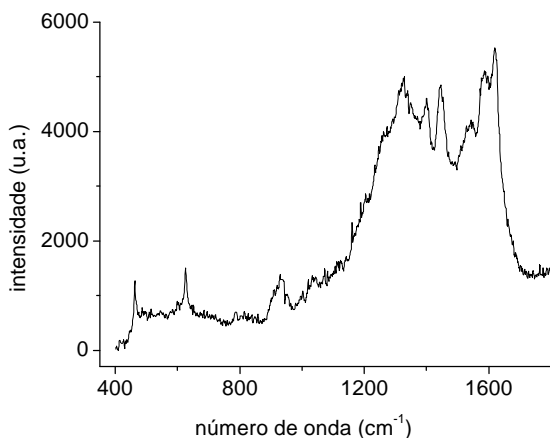


Figura 4 – Espectro Raman de uma pastilha de PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio HClO₄ 1M.

A figura 4 mostra o espectro Raman do PDAN-1,5 no estado sólido, na forma de pó. Observa-se no espectro o aparecimento de um ombro em 1296 cm⁻¹ atribuído ao estiramento do íon radical indicando a presença do grupamento imina (23).

A forte linha observada em 1325 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-H quinônico (24). As linhas em 1398 cm⁻¹ e 1584 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento C-N e C=C, respectivamente (20,24). Em 1620cm⁻¹ aparece uma linha atribuída ao estiramento C-C do anel benzênico.

Os resultados obtidos indicam que o polímero possui a mesma estrutura proposta por Pham *et al* (8,9) e é do tipo PANi, com as ligações ocorrendo em um dos grupamentos -NH₂, ficando o outro grupamento -NH₂ preservado (8).

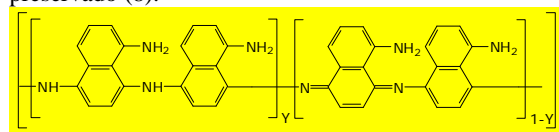


Figura 5 - Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5)(8)

Com o intuito de conhecer o comportamento térmico do polímero para sua eventual aplicação em dispositivos eletrocromáticos e optoeletrônicos, foi realizada a sua análise termogravimétrica.

O termograma apresentado na figura 6 mostra a decomposição do PDAN-1,5 quando este é submetido a uma taxa de aquecimento controlada dentro de um forno onde pode-se variar o tipo de atmosfera ao qual o material está exposto. Primeiramente o polímero é aquecido em atmosfera de nitrogênio e observa-se que mesmo após prévia secagem sob pressão reduzida e a 30°C durante 24 horas, o polímero apresentou um teor de umidade de aproximadamente 2%, sugerindo a possibilidade de o PDAN-1,5 apresentar uma forte interação com a água.

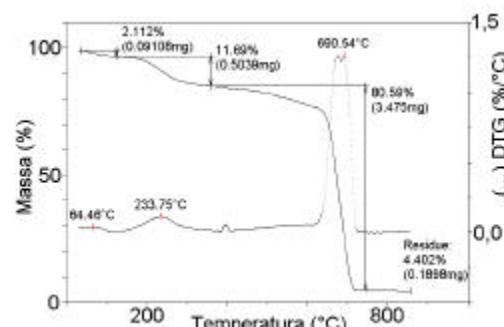


Figura 6 – Termograma do PDAN-1,5, obtido com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

Uma outra decomposição do material é observada em aproximadamente 200°C e corresponde ao momento em que o polímero se transforma em cadeias carbônicas, liberando os átomos de hidrogênio laterais e possivelmente o dopante. Na temperatura de 400°C, a atmosfera do forno foi mudada de nitrogênio para atmosfera oxidante (ar), e então observa-se a decomposição das cadeias carbônicas, que totalizam

80% da massa inicial de polímero. O resíduo final é de aproximadamente 4% a 900°C.

Com o auxílio de um equipamento tipo spin-coating a partir de uma solução do PDAN-1,5 a 2% em NMP foram obtidos filmes finos sobre Pt e a imagem MEV apresentada na figura 7 mostra que para uma espessura de aproximadamente 1µm, obtém-se um filme pouco aderente, compacto e não homogêneo, com trincas por toda a superfície.

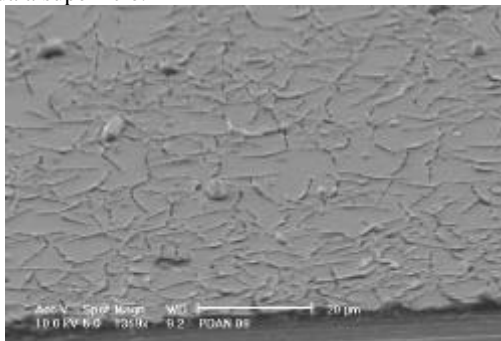


Figura 7 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio HClO₄ 1M.

Conclusões

A oxidação química do DAN-1,5 levou a formação de um polímero com estrutura semelhante a PANi. O polímero obtido foi caracterizado através das técnicas de FTIR, Raman, Termogravimetria e MEV, obtendo-se como resultado uma estrutura idêntica a apresentada na literatura para o PDAN-1,5 eletrossintetizado. O polímero possui em suas cadeias grupos aminas preservados, os quais podem ser utilizados para futuras reações.

O polímero obtido apresenta-se no estado dopado o que foi constatado através das técnicas de FTIR e Raman.

Agradecimentos

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

Referências

- 1 - M.C. Pham; M. Mostefai; P.C. Lacaze *Synth. Met.* 1992, 52, 305-317.
- 2 - M.C. Pham; J. Moslih *Synth. Met.* 1990, 39, 109-115.

- 3 - M.C. Pham; J. Moslih; C. Barbero; O. Haas *J. Electroanal. Chem.* 1991, 316, 143-154.
- 4 - M.C. Pham; J. Moslih; P.C. Lacaze *J. Electroanal. Chem.* 1991, 303, 297-305.
- 5 - M.C. Pham; J. Moslih; P.C. Lacaze *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138(2), 449-454.
- 6 - M.C. Pham *Current Topic in Electrochemistry* 1993, 2, 107-129.
- 7 - M.C. Pham; M. Mostefai; P.C. Lacaze; L.H. Dao *Synth. Met.* 1994, 68, 39-47.
- 8 - M.C. Pham; M. Oulahyane; M. Mostefai; M.M. Chehimi *Synth. Met.* 1998, 93/2, 89-96.
- 9 - M.C. Pham; M. Oulahyane ; M. Mostefai; *et al. Synth. Met.* 1997, 84 (1-3), 411-412.
- 10 - M.C. Pham; P.C. Lacaze; F. Genoud; L.H. Dao; M. Nyguyan *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 912.
- 11 - J.C. Lacroix; M. Mostefai; G. Havard; M.C. Pham; J.P. Doucet; E.J. Feilleaubois; P.C. Lacaze *New J. Chem* 1995, 19, 47.
- 12 - M. Mostefai; J.C. Lacroix; G. Havard; M.C. Pham; J.P. Doucet; E.J. Feilleaubois; P.C. Lacaze *New J. Chem.* 1995, 19, 979-988.
- 13 - M.C. Pham; M. Mostefai; M. Simon; P.C. Lacaze *Synth. Met.* 1994, 63, 7-15.
- 14 - C. Barbero; O. Haas; M. Mostefai; M.C. Pham *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 1829.
- 15 - M.C. Pham; M. Mostefai; P.C. Lacaze; L.H. Dao *Synth. Met.* 1994, 68, 39.
- 16 - M. Mostefai, Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot, 1995.
- 17 - M. Oulahyane, Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot, 1998.
- 18 - T. Ohsaka; M. Ohba; M. Sato; N. Oyama; S. Tanaka; S. Nakamura *J. Electroanal. Chem.* 1991, 300, 51.
- 19 - A. Meneguzzi; C.A. Ferreira; M.C. Pham; J.C. Lacroix; S. Aeiash; P.C. Lacaze *Synth. Met.* 1999, 102, 1390-1391.
- 20 - A. Meneguzzi, Tese De Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot, 2000.
- 21 - 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.
- 22 - G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Willey, New York, 1994.
- 23 - E.P. Cintra In *Anais Do XII Sibe*, Gramado, 2001, Vol. 1, 274-276.
- 24 - S. Quillard; G. Louarn; J.P. Buisson; S. Lefrant; J. Masters; A.G. Macdiarmid *Synth. Met.* 1993, 55-57, 475-480.