

FILMES NANOMÉTRICOS DE PPV/CORANTES SINTÉTICOS CONVERTIDOS EM BAIXAS TEMPERATURAS: *SULFANIC ACID AZOCHROMOTROPIC; INDIGO CARMINE; ORANGE 2 SODIUM SALT; METHYL ORANGE E NITRAZINE YELLOW***L. C. Poças**Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR – Londrina – Paraná
luizc@utfpr.edu.br**M. A. T. da Silva**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR – Londrina – Paraná

RESUMO

Os polímeros emissores de luz, como os polímeros conjugados, são atraentes para aplicações tecnológicas e de física fundamental. O poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) é uma excelente opção para dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos, embora apresente desafios devido à sua insolubilidade em solventes orgânicos. Uma rota convencional para a obtenção do PPV envolve um processo térmico em altas temperaturas, mas com o aumento de defeitos estruturais. Uma alternativa inovadora, com temperatura e tempo de tratamento mais baixos, foi proposta utilizando corantes sintéticos no lugar do DBS, sem comprometer as propriedades do PPV.

Palavras-chave: Polímeros conjugados. PPV.**1 INTRODUÇÃO**

Os polímeros emissores de luz podem ser processados na forma de filmes finos e ultrafinos a um baixo custo, o que os tornam atraentes tanto do ponto de vista tecnológico, quanto da física fundamental^{1,2,3,4}. Nesta classe, encontram-se os polímeros conjugados que possuem em sua estrutura atômica, alternâncias de ligações duplas e simples entre carbonos. Em particular, o poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) apresenta-se como um candidato promissor para aplicação, como camada ativa, em dispositivos eletroluminescentes, tais como o diodo emissor de luz de polímero (PLEDs)^{5,6,7}, e dispositivos fotovoltaicos^{8,9, 10,11}. O PPV não é solúvel em solventes orgânicos, no entanto, ele pode ser processado em forma de filme fino, utilizando-se um precursor solúvel em água, o poli(cloreto de tetraidrotiofeno de xililideno) (PTHT). Depois de processado, os filmes são submetidos a um passo térmico para eliminar o grupo lateral tetraidrotiofeno do PTHT, com tratamento por até 6 horas, a temperaturas superiores a 200 °C, sob vácuo, para obter o PPV¹². Contudo, utilizando esta rota de conversão convencional, há um aumento no número de defeitos estruturais intrínsecos.⁷ Marletta e colaboradores^{13,14,15} desenvolveram uma rota alternativa, à baixa temperatura, que consiste em substituir o contra-íon Cl⁻ do PTHT, pelo sal do ácido dodecilbenzenosulfonado de sódio (DBS); permitindo que a conversão em PPV seja realizada a temperaturas mais baixas (~100°C) e, com intervalos de tempo mais curtos (~30 min.), sem comprometer as propriedades do PPV.

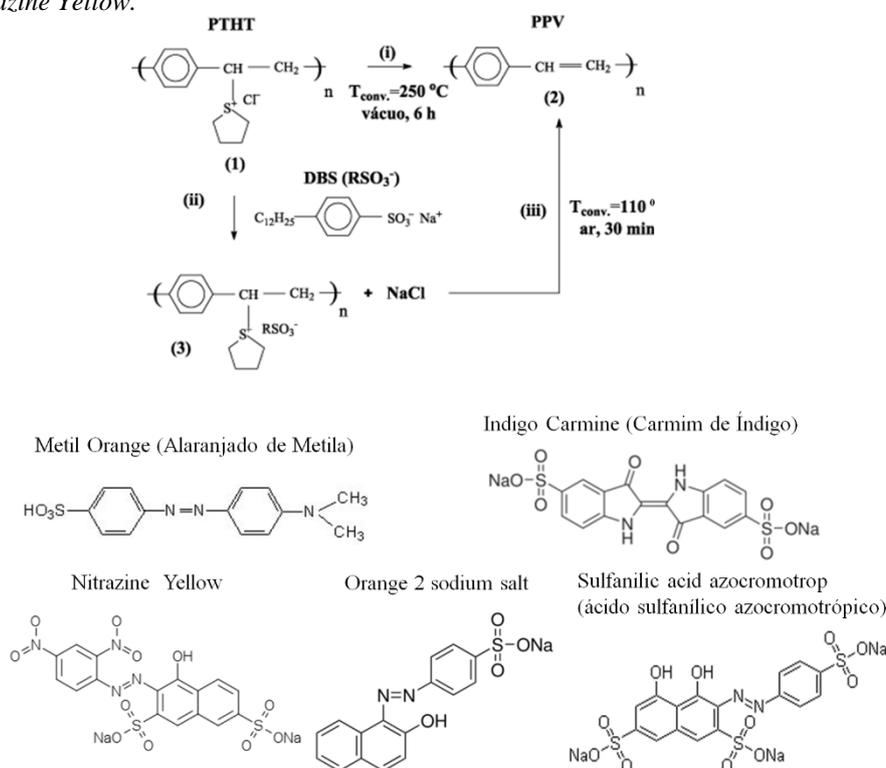
2 OBJETIVO

Neste trabalho, a rota alternativa de síntese do PPV foi utilizada, através da substituição do contra-íon Cl^- do PTHT, por corantes sintéticos, ao invés do DBS, para investigar os efeitos da redução da temperatura e do tempo de tratamento térmico do PPV.

3 METODOLOGIA

A Figura 1 mostra um esquema das rotas de conversão do PPV e as estruturas químicas dos vários elementos substituintes (corantes) utilizados neste trabalho.

Figura 1 – Processo de conversão térmica do PPV e como contra-íon do PTHT e estrutura química dos vários corantes utilizados como contra-íon do polímero precursor, o PTHT: *Methyl Orange*, *Indigo Carmine*, *Orange 2 sodium salt*, *Sulfanilic acid azocromotrop*, e *Nitrazine Yellow*.



4 DESENVOLVIMENTO

Para investigar o processo de conversão térmica à baixa temperatura nas amostras de PPV+corantes, foram realizadas medidas de absorção e fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente (Figura 2). As amostras de PPV+corante apresentam de um modo geral, uma boa definição espectral na região do *bandgap*, com o máximo de absorção em torno de 440 nm demonstrando um processo de conversão do filme eficiente nestas condições e para estes corantes. As curvas de absorção apresentam formas e intensidades muito semelhantes. Na Figura 2 também são apresentados os espectros de emissão, obtidos à temperatura ambiente para todas as amostras. É possível observar em todas as amostras (com exceção da PPV+Nitrazine), a

presença de estruturas vibrônicas com quase a mesma forma espectral e com o pico de emissão de zero fônon quase na mesma posição, em torno de 520 nm. Estes espectros de emissão confirmam, por conseguinte, que o processo de conversão térmica do PPV foi atingido. Os picos de PL localizado na região de energia mais baixa estão relacionadas com a transição de réplicas de fônons.^{16,17}

A eficiência de emissão é uma medida indireta do rendimento quântico η da amostra, ou seja, uma relação entre a absorção e a emissão do filme. Esta análise, baseada nos espectros de absorção e PL da Figura 2, mostra que o filme PPV+Acido apresenta η ligeiramente melhor do que os outros filmes, embora a eficiência de emissão de todos os filmes tenha a mesma ordem de grandeza (Tabela 1).

Figura 2 - Espectros de absorção e PL dos filmes *casting*: a) PPV+Sulfanic Acid Azochromotropic (PPV+Acido); b) PPV+Indigo Carmine (PPV+Indigo); c) PPV+Orange 2 sodium salt (PPV+Orange); d) PPV+Methyl Orange (PPV+Methyl) e e) PPV+Nitrazine Yellow (PPV+ Nitrazine).

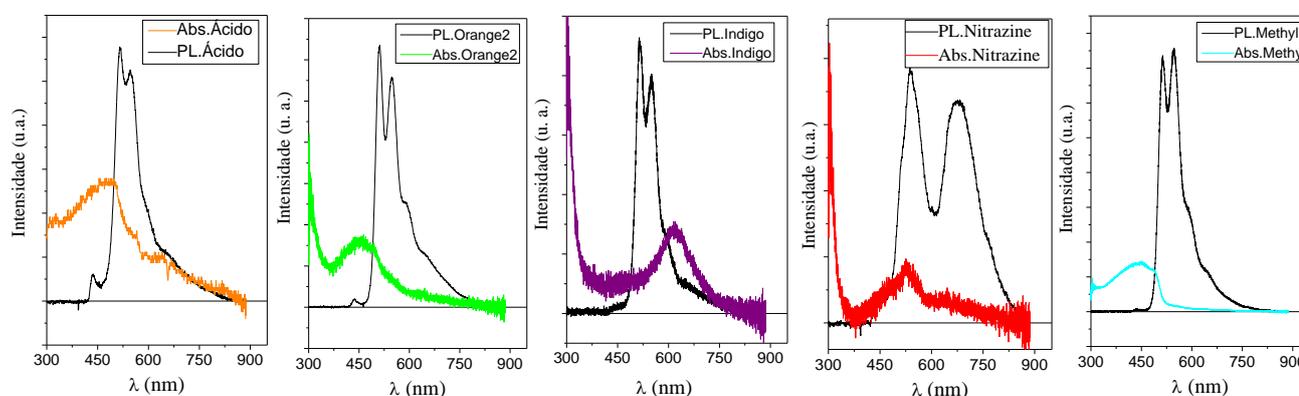


Tabela 1 – Pico de absorção, pot, PL e eficiência relativa (PL/Pot) dos filmes *casting*.

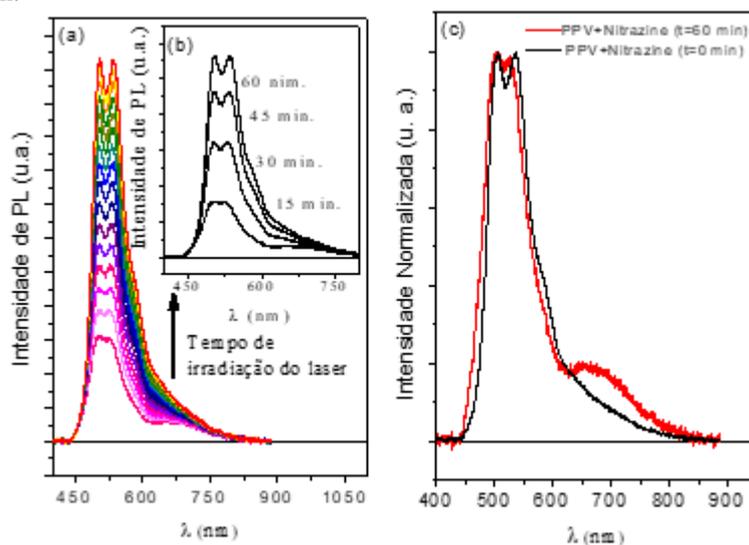
Amostra	Abs (405-800 nm)	Pot = $1-10^{- Abs }$	PL	η
PPV+Methyl	0,603	0,7505	$34,98 \times 10^5$	$4,661 \times 10^6$
PPV+Orange2	0,0860	0,1796	$6,220 \times 10^5$	$3,463 \times 10^6$
PPV+Indigo	0,0540	0,1169	$1,925 \times 10^5$	$1,647 \times 10^6$
PPV+Acido	0,0260	0,05810	$3,140 \times 10^5$	$5,410 \times 10^6$

Estes resultados são uma consequência da incorporação baixa de defeitos (grupos carbonila), durante a conversão a baixa temperatura⁷ e confirmam que a utilização destes corantes, associado ao processo de conversão a baixa temperatura, pode ser utilizado de maneira eficiente e com degradação térmica do PPV reduzida.

A figura 3 apresenta espectros de PL de um filme automontado de PPV+Nitrazine, submetido à irradiação do “laser” polarizado com comprimento de onda de 405nm, por um tempo relativamente grande. Verifica-se um aumento de aproximadamente 4 vezes na intensidade da banda de emissão do PPV, em um tempo de irradiação de 60 min. Na região de comprimento de onda maior (emissão do corante), contudo, verifica-se uma redução relativa na emissão, quando comparado ao aumento apresentado pela emissão do PPV [veja Figura 3(b)].

Este comportamento do filme de PPV+Nitrazine, é sutilmente semelhante ao observado em uma amostra de PPV+CR¹⁸, onde os resultados foram explicados por um processo de degradação das moléculas do azo-corante (*congo red*) que ocorre com a foto-irradiação. As mudanças observadas no espectro estão correlacionadas com o efeito combinado de transferência de energia entre a luz emitida pelo PPV e as moléculas do azo-corante, a degradação do corante, e possíveis mudanças conformacionais na cadeia e no comprimento de conjugação do PPV, com aumento do tempo de irradiação.

Figura 3 - (a) Espectros de PL do filme automontado de PPV+Nitrazine em função do tempo de irradiação do *laser* polarizado. O *inset* (b) mostra os espectros obtidos com tempos de 15, 30, 45 e 60 min. (c) Espectros de PL normalizados, com tempo de irradiação de 0 min. e 60 min.



5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise da eficiência de emissão dos filmes *casting* de PPV+corantes mostra que o filme PPV+Acido apresenta η sutilmente melhor do que os outros filmes, embora todas as amostras apresentem η com a mesma ordem de grandeza. Através da foto-irradiação com “*laser*” polarizado, observou-se um significativo aumento da intensidade de PL do PPV e uma concomitante redução da fluorescência das moléculas do azo-corante. Creditamos estes resultados a alguns efeitos combinados, tais como a transferência de energia entre o PPV e o azo-corante, mudanças na conformação da estrutura do filme de PPV+Nitrazine além de efeitos de degradação das moléculas do corante que ocorrem com a irradiação com *laser* polarizado.



REFERÊNCIAS

- MELO, R. M. et al. *Quim. Nova*, 2003, 26, p. 177.
- GONG, H. et al. *Polym. Chem.*, 2024, 15, p. 3176-3183.
- WAN, Q. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145, n. 22, p. 11914–11920.
- XU, J.; DU, K.; PENG, F. et al. Highly conductive polymer electrodes for polymer light-emitting diodes. *npj Flexible Electronics*, v. 8, p. 38, 2024.
- GRIMSDALE, A. C. et al. *Chem. Rev.*, 2009, 109, p. 897.
- AKCELRUD, L. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, p. 875.
- ET AL. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, v. 31, n. 1, p. 1076-1079, 2000.
- GÜNES, S. et al. *Chem. Rev.*, 2007, 107, p. 1324.
- MASUDA, K. et al. *Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, p. 236.
- MA, J. et al. *Optical Materials*, v. 120, p. 111486, Oct. 2021.
- SUSAROVA, D. K. et al. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, p. 2356-2361.
- BRADLEY, D. D. C. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1987, 20, p. 1389.
- MARLETTA, A. et al. *Adv. Mater.*, 2000, 12, p. 69.
- MARLETTA, A. et al. *Macromolecules*, 2000, 33, p. 5886.
- MARLETTA, A. et al. *Macromolecules*, 2002, 35, p. 9105.
- YU, J. et al. *Synth. Metals*, 1994, 66, p. 143.
- YU, J. et al. *Synth. Metals*, 1996, 82, p. 159.
- LAURETO, E. et al. *Synth. Metals*, 2011, 161, p. 87.