

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UMA BLENDA DE PVC MODIFICADO QUIMICAMENTE E POLITIOFENO

Maria dos Prazeres A. da Silva Alves^{1*}, Elaine Cristina de Souza Coelho²,
Rosa Maria Souto-Maior³

¹ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Brasil. Correo electrónico: zeresarruda@gmail.com

² Departamento de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Brasil

³ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Brasil

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Mayo 2015

RESUMO

Uma blenda de politiofeno, PTh, e um derivado de PVC modificado com grupos etiltiofeno, PVCTh, foi obtida por polimerização *in situ* do tiofeno na solução do PVCTh. O politiofeno foi obtido por polimerização oxidativa do tiofeno por FeCl₃. Foi observado por espectroscopia de FTIR e UV-vis que a estrutura das cadeias do PVCTh não foi afetada pelo agente oxidante FeCl₃ sob as condições utilizadas. A blenda PVCTh/PTh é solúvel em THF e pode ser processada para formação de filmes homogêneo. Este resultado indica que foi obtido uma blenda de PVCTh com oligotiofenos. Por outro lado uma larga banda de absorção em $\lambda_{\max} = 460$ nm na região do UV-vis alargada até 630 nm aponta a existência de oligotiofenos de cadeia longa cuja solubilidade só poderia ser explicada pelo enxerto dessas cadeias através dos grupos substituintes etiltiofeno presentes na cadeia do PVCTh.

Palavras-chave: Politiofeno, poli(cloreto de vinila), blenda de polímero condutor.

ABSTRACT

A blend of polythiophene, PTh, and a derivative of PVC modified with ethylthiophene groups, PVCTh, was obtained by *in situ* polymerization of thiophene in a solution of PVCTh. Polythiophene was obtained through oxidative polymerization of thiophene with FeCl₃. Under the conditions used the structure of the PVCTh chain was not affected by the FeCl₃ oxidant as indicated by FTIR and UV-Vis spectroscopy. The PVCTh/PTh blend is soluble in THF and can be processed into homogeneous films. This result indicates that a blend of PVCTh with soluble short chains oligothiophenes has been formed. On the other hand a broad absorption band at $\lambda_{\max} = 460$ nm which tails off to ca. 630 nm in the UV-Vis region points to the existence of longer oligothiophenes whose solubility can only be explained if they are grafted to the PVCTh through the ethylthiophene substituents.

Key words: Polythiophene, poly(vinyl chloride), conducting polymer blends.

INTRODUÇÃO

A possibilidade de se obter um material orgânico que pudesse ser processado facilmente e que apresentasse propriedades elétricas características dos metais desperta grande interesse desde o início do século XX. Em 1974, Shirakawa e Ikeda demonstraram a possibilidade de obtenção de um material orgânico capaz de apresentar condutividade elétrica ao sintetizar filmes de poliacetileno através da polimerização do acetileno na presença de um catalisador tipo Ziegler-Natta [1,2]. A partir deste momento, a pesquisa nessa área teve um grande avanço e outros Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs) foram sintetizados. Entre os PICs podemos destacar os politiofenos que, após dopagem, apresentam condutividade na ordem de 10 a 100 S·cm⁻². Porém, devido à dificuldade de processamento, alternativas como modificações químicas na cadeia do

tiofeno foram realizadas a fim de resultar em um material com possibilidade de processamento pela solubilidade e fusibilidade [3,4]. Outra maneira de obtenção um polímero condutor com possibilidade de processamento encontra-se na formação de blendas entre o politiofeno e um polímero convencional [5,6].

Desde a primeira obtenção de uma blenda partir de uma matriz de material isolante e um polímero condutor [7] vários métodos têm sido descritos para modificar e melhorar as propriedades mecânicas dos PICs [6]. Aqui apresentamos a preparação e caracterização preliminar de uma blenda (PVCTh/Pth) de PVC modificado quimicamente contendo grupos laterais de etiltiofeno (PVCTh) e politiofeno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. O PVC (*Solvay do Brasil*, $M_w = 50.000$ g/mol) foi utilizado como recebido. THF (*Vetec*) foi seco sob atmosfera inerte de Ar utilizando como agente secante o sódio metálico e como indicador a benzofenona. O THF foi destilado imediatamente antes do uso. O etanol (*Vetec*) foi utilizado como recebido. O solvente deuterado tetrahidrofurano- d_8 (99,5%) foi obtido pela CIL. O reagente tiofeno (99% *Aldrich*) foi utilizado sem prévia purificação. O magnésio metálico em raspas (*Vetec*) foi desencapado utilizando solução de HCl (0,1 M). O reagente 3-(2-bromo-ethyl)-tiofeno e o reagente de grignard derivado deste composto foi preparado de acordo com a literatura [8]. Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de N_2 ou Ar.

Síntese do PVCTh. O reagente de *Grignard* obtido a partir do 3-(2-bromo-ethyl)-tiofeno foi adicionado gota a gota a uma solução contendo o PVC em THF seco (na proporção molar 0,3:1 *Grignard*:PVC) e deixado sob agitação por 24 horas sob atmosfera inerte de Ar. Após este tempo etanol foi adicionado e o polímero precipitado (PVCTh) foi retirado com o auxílio de uma pinça e purificado por dissolução em THF seguida da reprecipitação em etanol e separação por centrifugação. O processo de purificação foi realizado por três vezes e o PVCTh foi seco sob alto vácuo até não haver variação de massa.

Synthesis of PVCTh/PTh blend. O PVCTh (0.064 mmol) foi deixado sob agitação em CH_2Cl_2 seco (10 mL) por 18 horas sob atmosfera inerte de N_2 e temperatura ambiente. A maior parte do polímero é dissolvida e uma pequena porção permanece inchada no solvente utilizado. O tiofeno (0,33 mmol) foi adicionado a esta mistura e deixado sob agitação por 1 hora. Este sistema foi transferido, com o auxílio de uma seringa de vidro, gota a gota a um balão contendo uma suspensão de $FeCl_3$ (1.32 mmol) em CH_2Cl_2 (5 mL), Após a adição o sistema foi deixado sob agitação por 2 horas sob temperatura ambiente e atmosfera inerte de N_2 . Então o metanol foi adicionado e o

precipitado formado foi coletado por centrifugação e extraído com metanol utilizando extrator de soxhlet. O precipitado purificado foi transferido para um balão contendo THF e deixado sob agitação por 4 horas. O material não dissolvido foi separado por centrifugação e a solução foi transferida para uma placa de *Petri*. Pelo processo de evaporação do solvente THF um filme de coloração avermelhada foi obtido com rendimento de 91%.

Caracterização. A análise espectroscópica na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) foi realizada utilizando a técnica convencional de transmissão, no equipamento *Bruker*, modelo IFS66. As amostras foram preparadas utilizando-se pastilha de KBr na proporção cerca de 0,7 mg da amostra para 100 mg de KBr e a faixa espectral registrada foi de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 50 scans e uma resolução de 40 cm^{-1} . Os espectros de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos com um espectrômetro *Perkin Elmer*, modelo *Lambda* de feixe duplo com amostras na forma de filmes. Os espectros de ^1H NMR foram registrados no aparelho *Varian Unity Plus* 300 MHz a temperatura ambiente (25°C). Os deslocamentos químicos foram atribuídos em ppm a partir do tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm). O percentual de substituição, U(%), dos átomos de cloro da cadeia do PVCTh por grupo etiltiofeno foi calculado a partir do seu espectro de ^1H NMR, de acordo com a equação (1), onde A representa a integração da área do sinal referente aos hidrogênios aromáticos do anel de tiofeno da cadeia substituinte e B representa a integração da área do sinal referente aos hidrogênio metínicos da cadeia do PVC.

$$\frac{A}{(A+B)} \cdot 100 = U(\%) \quad (1)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Uma blenda de PVC modificado quimicamente contendo grupos etiltiofeno e politiofeno, PVCTh/PTh, foi obtida com êxito através da polimerização *in situ* por oxidação química do tiofeno com o cloreto férrico em condições anidras e atmosfera inerte de N_2 . Apesar da total insolubilidade do politiofeno não substituído, o material PVCTh/PTh apresenta solubilidade em THF e pode ser processado para formar filmes por evaporação do solvente. Este resultado indica que, ou uma mistura de PVCTh com oligotiofenos solúveis foi formada ou as cadeias de politiofeno foram enxertadas no PVCTh através dos substituintes etiltiofeno.

O espectro de infravermelhos da blenda PVCTh/PTh juntamente com os espectros de PVCTh, PTh e de PVC são mostrados na Figura 1. As bandas a 610 e 694 cm^{-1} são devidas à deformação axial da ligação C-Cl da cadeia do PVC [9]. A presença e intensidade desta banda no espectro do filme de PVCTh/PTh indica que não ocorre eliminação significativa de HCl no processo de

polimerização mediada por cloreto férrico. Isto é confirmado pela presença da banda a 1.255 cm^{-1} característica da deformação angular simétrico de ligações CH nos grupos CHCl [9].

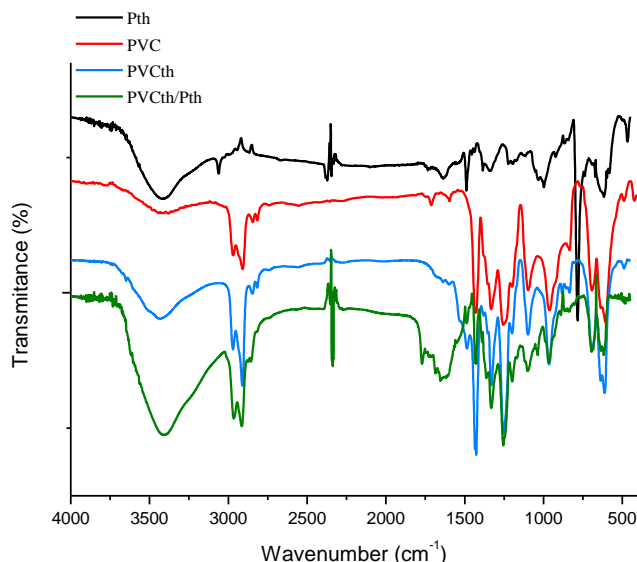


Figure 1. Espectros de FTIR do PTh (preto); PVC (vermelho); PVCTh (azul) e a blenda PVCTh/PTh (verde).

Os espectros do PVCTh e do PVCTh/PTh apresentam a banda em 1.489 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação $\text{C} = \text{C}$ de anéis aromáticos de tiofeno [10] (Figura 2a). Também é encontrada a banda em 1.035 cm^{-1} no PVCTh/Pth, que no Pth aparece em 1.037 cm^{-1} , referente à deformação no plano da ligação $\text{C}-\text{H}$ de anéis de tiofeno (Figura 2b) [11]. O surgimento dessa banda confirma a presença do politiofeno no PVCTh/Pth.

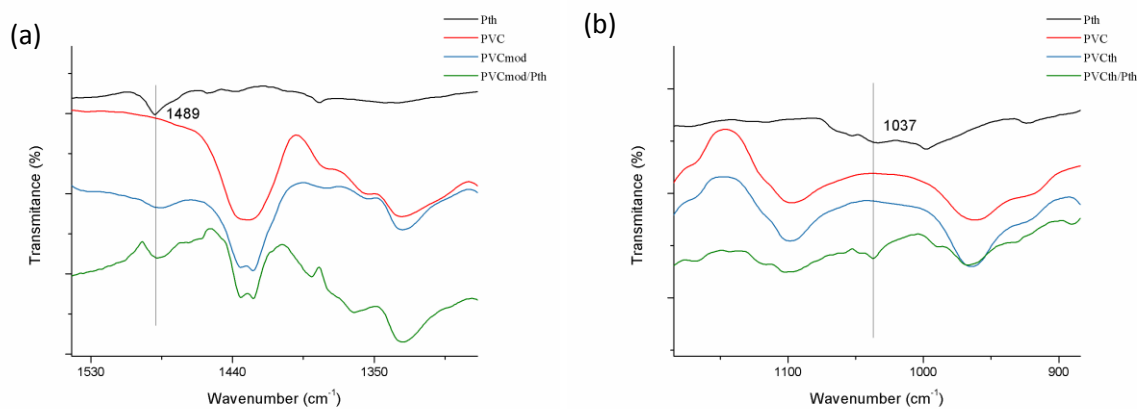


Figure 2. Área expandida (a) de 1.540 a 1.310 cm^{-1} ; (b) de 1.180 a 885 cm^{-1} dos espectros de FTIR do Pth (preto); PVC (vermelho); PVCTh (azul) e a blenda PVCTh/PTh (verde).

O espectro de ^1H NMR do PVCTh confirma a substituição parcial dos átomos de cloro da cadeia do PVC por grupos etiltiofeno a partir do aparecimento dos sinais característicos dos anéis

de tiofeno (Figura 3).

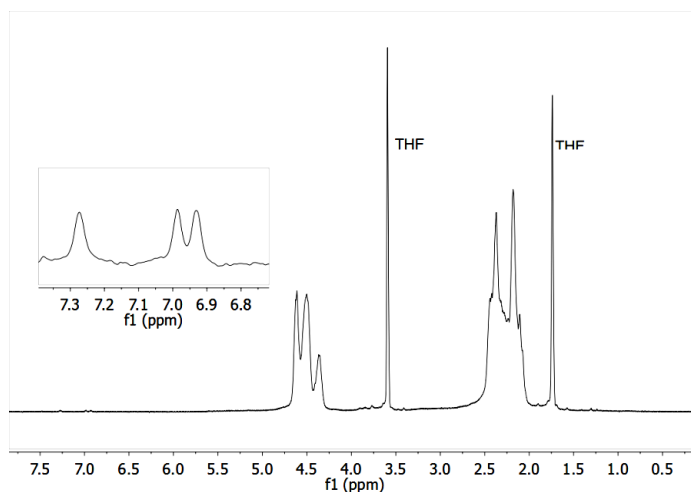


Figura 3. Espectro de ^1H NMR do PVCTh.

O espectro de do PVCTh também apresenta sinais característicos da cadeia do PVC original em 1,9–2,5 ppm (hidrogênio do grupo metilênico – CH_2 –) e em 4,2–4,7 ppm (referentes aos hidrogênios do grupo metínico – CH –). Sinais adicionais em 7,2; 6,98 e 6,92 ppm são atribuídos aos hidrogênios aromáticos do tiofeno. Os sinais dos hidrogênios metilênicos da cadeia substituinte, esperados entre 2,0 e 2,5 ppm, são completamente encobertos pelos sinais metilênicos da cadeia do PVCTh. O percentual de substituição parcial dos grupos etiltiofenos pelos átomos de cloro da cadeia do PVC, calculado pela integração da área dos hidrogênios aromáticos do tiofeno em relação à integração da área dos hidrogênios metínicos da cadeia do PVC, foi de 4,7%.

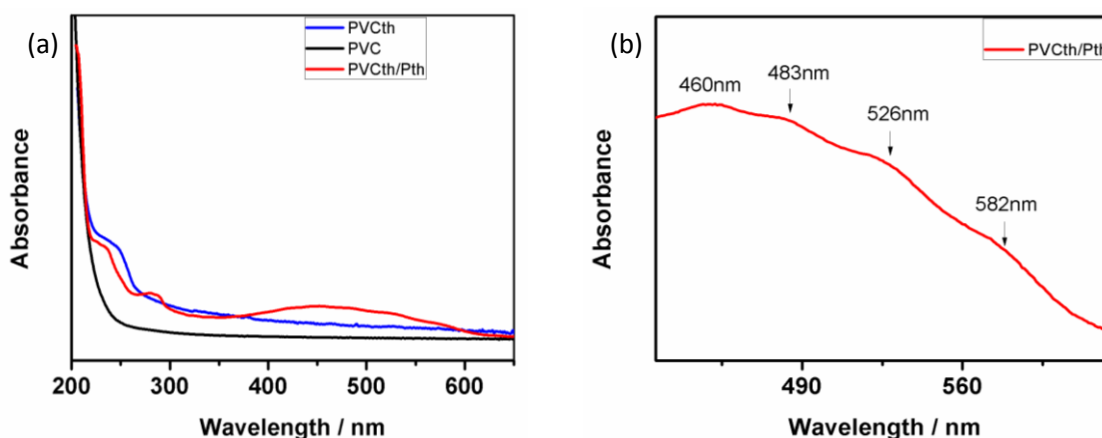


Figura 4. (a) Espectro de absorção no UV–vis para filmes de PVC, PVCTh e PVCTh/PTh; (b) Área expandida entre 425 nm e 625 nm do espectro de absorção no UV–vis para filme do PVCTh/PTh.

A Figura 4a apresenta os espectros de absorção para os filmes do PVC, do PVCTh e do PVCTh/PTh. Como esperado, não é observada nenhuma absorção na região do UV–vi para o

filme de PVC puro. Bandas de absorção de transições eletrônicas do tipo $n-\pi^*$ do cromóforo tiofeno foram observadas em $\lambda_{\max} = 245$ nm no espectro do PVCTh e em $\lambda_{\max} = 237$ nm para o PVCTh/PTh. O PVCTh/PTh também apresenta uma banda de absorção em $\lambda_{\max} = 460$ nm (Figura 4 (b)). Esta banda é alargada e se estende até cerca de 630 nm indicando a formação de oligotiofenos conjugados com ampla distribuição de massa molar e com longas sequencias de tiofeno na cadeia [3,12,13]. A banda em $\lambda_{\max} = 245$ nm é atribuída a transições do tipo $\pi-\pi^*$ e não depende do comprimento da conjugação na cadeia.

CONCLUSÕES

Uma blenda de PTh e PVCTh pode ser obtida por polimerização do tiofeno em solução do PVCTh. Para as condições utilizadas, o agente oxidante FeCl_3 não leva a reações de eliminação na cadeia do PVC e sua estrutura é preservada. Apesar da insolubilidade do politiofeno não substituído a blenda PVCTh/PTh é solúvel em THF, indicando que esta deve conter oligotiofenos solúveis ao invés do politiofeno. Por outro lado, uma banda larga de absorção encontrada em $\lambda_{\max} = 460$ nm na região do UV-VIS aponta para a existência de oligotiofenos de cadeia longa com ampla distribuição de massa molar cuja solubilidade só poderia ser explicada pela grafitação dessas cadeias através dos grupos substituintes etiltiofeno do PVCTh.

Acknowledgments. Agradecemos a Sra. Eliete de Fátima Vasconcelos Barros pelas análises de NMR e FTIR, à CAPES, CNPq e à FACEPE pelo suporte financeiro.

REFERENCIAS

- [1] Ito T, Shirakawa H, Ikeda S, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **12**, 11 (1974)
- [2] Shirakawa H, Louis EJ, Macdiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**, 578 (1977)
- [3] Souto-Maior R M, Eckert H, *American Chemical Society*, **1279**(10) 1268 (1990)
- [4] McCullough R.D, Lowe RD, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **70**, 70 (1992)
- [5] Hacialoolu J, Akbulut U, Topparef L, *Polymer*, **38**(20), 5119 (1997)
- [6] Sari B, Talu M, Yildirim F, Ku E, *Appl. Surf.*, **205**, 27 (2003)
- [7] Mary EG, Wnek GE, *Polymer*, **23**, 795 (1982)
- [8] Baciocchi E, Perucci P, Banthorpe DV, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 821 (1975)
- [9] Beltran M, Garcia JC, Marcilla A, *Eur. Polym. J.*, **33**(4) 453 (1997)
- [10] Furukawa Y, Akimoto M, Harada I, *Synth. Met.* **18**, 151 (1987)
- [11] Senthilkumar B, Thenamirtham P, Kalai S R, *Appl. Surf. Sci.*, **257**(21) 9063 (2011)
- [12] Zhang Z, Shi G, *J. Electroanal. Chem.*, **569**(2) 197 (2004)
- [13] Izumi T, Kobashi S, Takimiya K, Aso Y, Otsubo T, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5286 (2003)