



CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DOS EFEITOS DA FOTODEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS LUMINESCENTES¹

Giovana Ribeiro Ferreira²

Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos³

Tiago Schimitberger³

Mariana de Melo Silva⁴

Teresa Dib Atvars⁵

Eduardo Ribeiro de Azevedo⁶

Rodrigo Fernando Bianchi⁷

Resumo

Polímeros conjugados luminescentes são usualmente empregados como elemento ativo de dispositivos eletrônicos nanoestruturados com potencial aplicação em, por exemplo, sensores luminosos, químicos, biológicos e de radiação. Quando expostos à radiação esses polímeros apresentam alterações em suas propriedades óticas devido à fotoxidação, o que é deletério para a maioria de suas aplicações em displays luminosos, mas que possibilita o desenvolvimento de sensores de radiação. Nesse trabalho é apresentado o estudo do efeito da fotodegradação nas propriedades óticas de filmes de poliestireno, PS, e poli(2-metóxi-5-(2'-etilóxi)-p-fenilenovinileno), MEH-PPV. O estudo foi realizado por meio de medidas de espectroscopia e de microscopia de fluorescência. Foi observado que a luminescência do filme PS/MEH-PPV se desloca para menores comprimentos de onda em função da exposição à radiação. Essa alteração é correlacionada à redução da conjugação e formação de carbonilas em sua cadeia polimérica principal.

Palavras-chave: Polímeros conjugados; Fotoxidação; Fluorescência.

PHOTOPHYSICAL CHARACTERIZATION OF THE PHOTODEGRADATION EFFECTS IN LUMINESCENT POLYMERS

Abstract

Luminescent polymers are usually used in light-emitting devices such as nanostructured devices and can be applied in chemical, biological, and radiation sensors. Furthermore, the optical properties of these materials can be altered by photo-oxidation process. This change is an obstacle for many of their commercial applications, and reflects the possibility to design and develop novel radiation sensors. This work presents the optical properties of polystyrene, PS, and poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylenevinylene), MEH-PPV, films under the effect of blue-light radiation. This study was carried out by luminescent spectroscopy and fluorescent microscopy. It was observed that the PS/MEH-PPV photoluminescence of PS/MEH-PPV films shift towards low wavelength with the radiation exposure time. It is correlated with interruption of conjugation length and carbonyl groups formation in the polymeric main-chain.

Key words: Conjugated polymers; Photooxidation; Fluorescence.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.

³ Bacharel em Física, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.

⁴ Licenciada em Química - Universidade de Itaúna – UIT.

⁵ Professora, Doutora em Física - Instituto de Química, Universidade de Campinas – UNICAMP

⁶ Professor, Doutor em Física – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – IFSC/USP

⁷ Professor, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP



1 INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados são considerados materiais promissores para uso em diversas aplicações em eletrônica orgânica, sobretudo em dispositivos fotovoltaicos nanoestruturados e displays luminosos.^(1,2) Em especial, acredita-se que o mercado dos displays luminosos orgânicos, em um futuro breve, venha representar uma fatia considerável do setor de displays de tela plana, atualmente dominado pelos displays de cristais líquidos (LCDs).⁽³⁾ No entanto, problemas relacionados ao tempo de vida desses materiais têm limitado sua inserção comercial. A ocorrência de oxidação no material, quando exposto à radiação, altera drasticamente suas propriedades ópticas e, portanto, a eficiência de seus dispositivos luminosos.⁽⁴⁻¹⁸⁾ A título de informação, a Figura 1 mostra os resultados dos principais estudos disponíveis na literatura sobre o efeito da degradação de polímeros conjugados expostos a radiação. Nessa figura fica clara a atualidade do tema e a importância em se compreender e de degradação dos polímeros luminescentes para fins de desenvolvimento de dispositivos eletrônicos orgânicos.

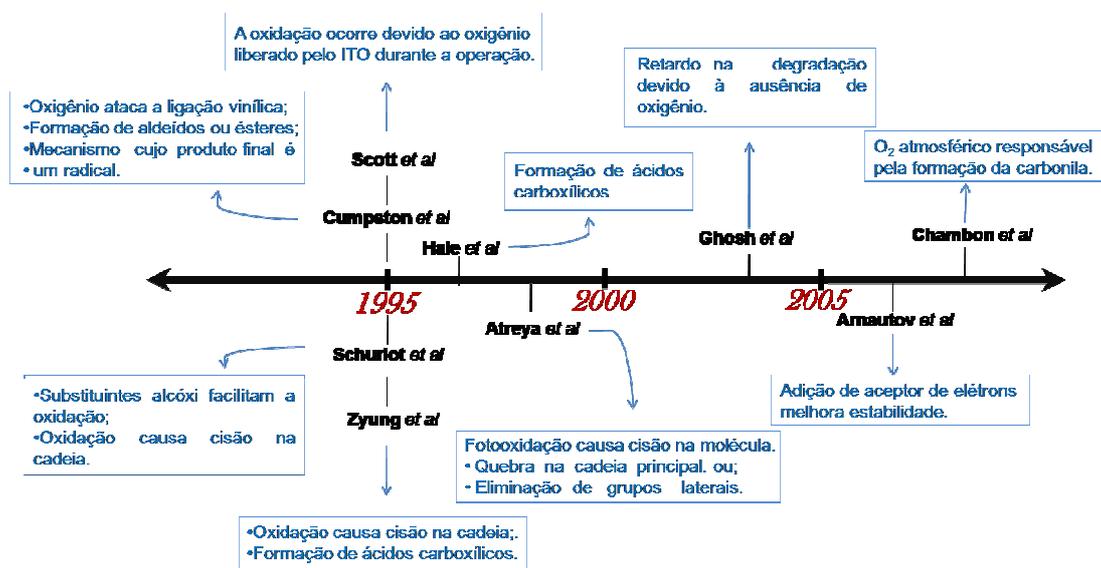


Figura 1: Resultados recentes obtidos na literatura sobre o estudo da degradação dos polímeros luminescentes expostos a diferentes fontes e doses de radiação.⁽⁴⁻¹⁷⁾

Apesar de deletério à maior parte das aplicações, o efeito da fotooxidação pode ser utilizada para confecção de dispositivos nos quais a mudança de cor por esse efeito induzida pode ser correlacionada com a dose de radiação incidente no material, contribuindo para o desenvolvimento de sensores de radiação. Em especial, no caso dos sensores de radiação para aplicação médico-hospitalar, recentemente foram estudadas soluções de poli(2-metóxi,5-etil(2-hexiloxi)parafenilenovinileno), MEH-PPV, e tris(8-hydroxiquinolato) de alumínio (III), Alq₃, para aplicação no monitoramento da radiação administrada em fototerapia neonatal.⁽¹⁸⁾

O funcionamento desses sensores tem sido atribuído a evolução da sobreposição dos espectros de absorção e de fotoluminescência do MEH-PPV e Alq₃ quando expostos à radiação azul. A sobreposição dos espectros diminui ao longo da exposição à radiação, provocando mudança de cor do sistema devido, sobretudo, às mudanças nas propriedades ópticas do MEH-PPV. Dessa forma, o estudo das

alterações nas propriedades óticas de filmes de MEH-PPV na matriz de poliestireno visa contribuir tanto para a otimização dos sensores de radiação azul, quanto para a compreensão dos efeitos envolvidos na perda da eficiência luminosa em displays luminosos e células fotovoltaicas orgânicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram fabricados filmes de poli(2-metóxi,5-etil(2-hexiloxi)parafenilenovinileno), MEH-PPV, em matriz de poliestireno, PS, preparados pelo método casting a partir de soluções do polímero em clorofórmio e tolueno. Os sistemas, uma vez preparados, foram expostos durante 480 min à radiação azul diferentes intervalos de tempo ($0 \leq t_e \leq 480$ min). Durante o procedimento de irradiação os filmes foram caracterizados por meio de espectroscopia de fotoluminescência e microscopia de fluorescência.

3 RESULTADOS

A Figura 2 apresenta os espectros de luminescência (Figura 2a) e diagramas de cromaticidade (Figura 2b) para filmes de PS/MEH-PPV não irradiados confeccionados a partir de soluções do polímero em clorofórmio e tolueno. Nessa Figura observa-se que o máximo de emissão obtidos a partir dessas soluções têm máximos em torno de 608 nm, porém com larguras diferentes. Dessa forma o aspecto visual dos filmes, obtidos pelos diagramas de cromaticidade, são diferentes. Os filmes obtidos a partir de soluções de tolueno apresentam coloração vermelha mais intensa do que os obtidos a partir de clorofórmio.

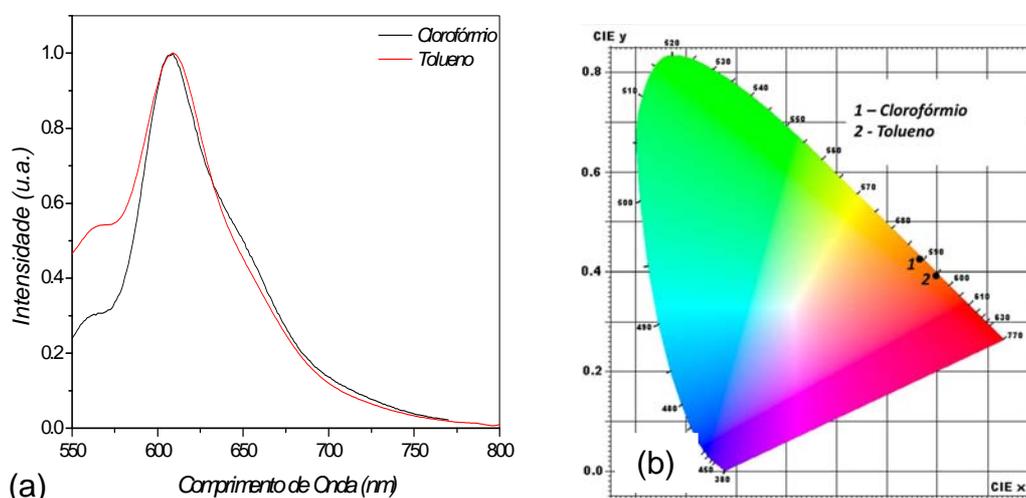


Figura 2: (a) Espectros de luminescência e (b) diagramas de cromaticidade para filmes de PS/MEH-PPV confeccionados a partir de soluções do polímero em clorofórmio e tolueno.

Observa-se que apesar dos filmes apresentarem mesma concentração de PS e de MEH-PPV, seus espectros de luminescência apresentam pequenas diferenças. Nesse caso, uma das considerações possíveis é que as cadeias poliméricas se arrajam de maneira distinta em diferentes solventes e podem, portanto, apresentar morfologias diferentes (ex: enovelamento). Essas mudanças refletem em alterações na cor da radiação por ele emitida quando excitado, (Figura 2b). Finalmente, os solventes utilizados podem ter efeito, ainda, nas taxas de degradação dos materiais

e, conseqüentemente na evolução de fotoluminescência dos filmes com a radiação. A Figura 3 mostra esse comportamento.

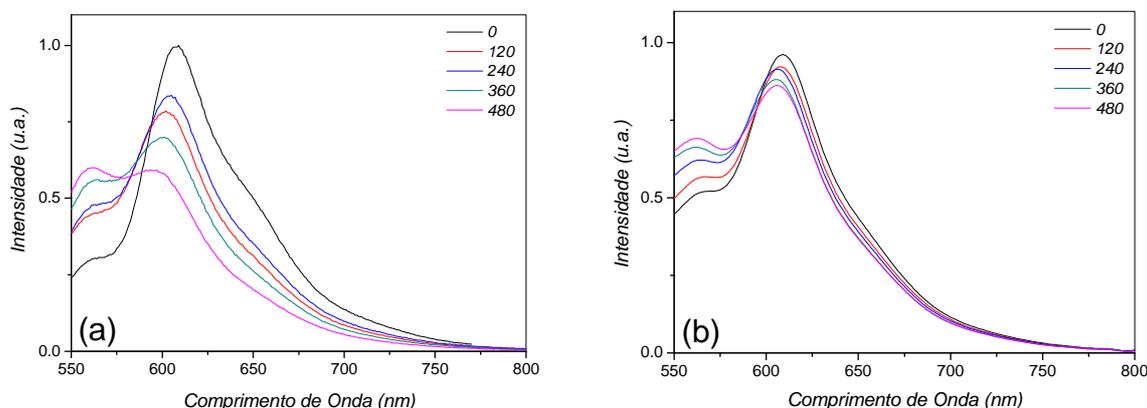


Figura 3: Espectros de luminescência para filmes de PS/MEH-PPV confeccionados a partir de soluções do polímero em (a) clorofórmio e (b) tolueno expostos à radiação azul.

Da Figura 3, nota-se que a taxa de fotodegradação do MEH-PPV é maior em filmes confeccionados a partir de soluções em clorofórmio do que em tolueno. O efeito do solvente na morfologia e na degradação dos filmes pode ser observado, ainda, na Figura 4. Essa Figura mostra imagens da superfície dos filmes expostos à radiação azul por diferentes tempos.

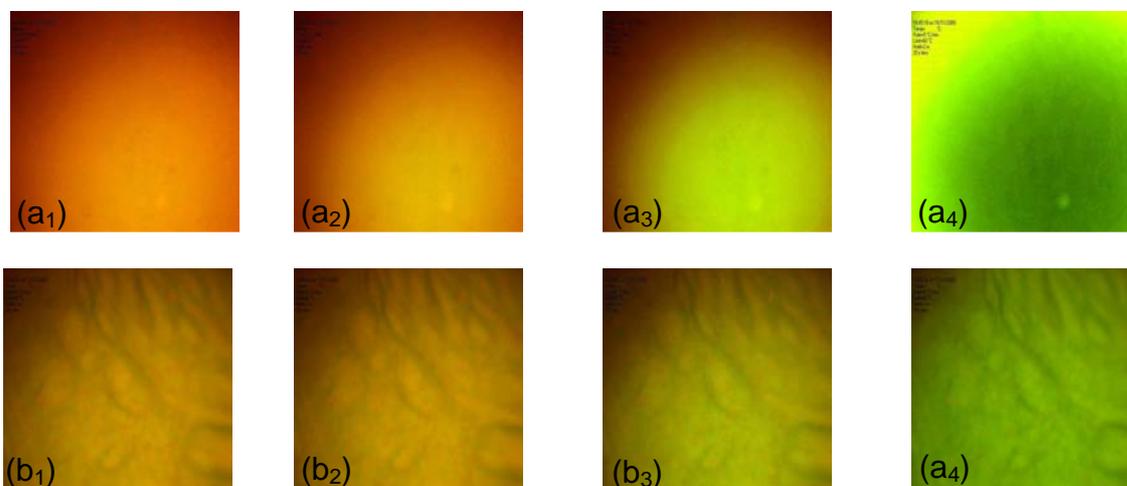


Figura 4: Microscopia de luminescência para filmes de PS/MEH-PPV confeccionados a partir de soluções do polímero em (a) clorofórmio e (b) tolueno expostos à radiação azul.

Da Figura 4 observa-se que os filmes de MEH-PPV em matriz de PS apresentam morfologias diferentes dependendo do solvente utilizado. Na figura pode ser observado que a degradação dos dois filmes ocorre com taxas diferentes, corroborando com o resultado obtido na Figura 3. Essas diferenças podem ser ocasionadas tanto por efeitos físicos como o arranjo molecular do MEH-PPV, quanto por efeitos químicos do solvente, como a formação de radicais livres. Ambos os efeitos necessitam de maiores estudos, o que será realizado em trabalhos futuros.

4 DISCUSSÃO

Os resultados apresentados deixam clara a necessidade em se compreender os efeitos da fotoxidação nas propriedades físico químicas de polímeros luminescentes, bem como os fatores que influenciam na velocidade com que a fotoxidação ocorre. Há na literatura estudos sobre variações nas propriedades óticas de filmes obtidos a partir de diferentes solventes o que mostra que os filmes apresentam o que se denomina de efeito de memória. Ou seja, as cadeias poliméricas tendem a manter, após a evaporação do solvente, arranjo semelhante ao que estavam em solução. Há também na literatura relatos sobre a influência do solvente na degradação dos polímeros luminescentes. No entanto, ainda não é claro como esses dois efeitos se correlacionam. O presente trabalho mostrou que os filmes depositados a partir de diferentes solventes apresentam morfologias e velocidade de degradação diferentes. O que pode ser atribuído tanto a diferenças no envelhecimento da cadeia, quanto à aceleração da reação pelo clorofórmio. São necessários estudos mais detalhados para que a influência do solvente seja esclarecida. Tais resultados podem ainda contribuir para a otimização de sensores de radiação, como a taxa de degradação e mudanças de cor, para uso em fototerapia neonatal.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os espectros de luminescência de filmes de PS/MEH-PPV se deslocam para menores comprimentos de onda e tem a intensidade reduzida quando expostos à radiação azul. Correlacionado a caracterização fotofísica com a caracterização morfológica do polímero observa-se que o solvente utilizado para a deposição do filme tem influência direta nas suas propriedades finais desses sistemas. Filmes obtidos a partir de soluções em tolueno e clorofórmio apresentaram espectro de luminescência, velocidade de degradação e morfologia diferentes. A compreensão da influência do solvente nesse trabalho contribui tanto para a otimização de sensores de radiação, quanto para a compreensão dos efeitos envolvidos na perda da eficiência luminosa em displays luminosos poliméricos e células fotovoltaicas nanoestruturadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao INEO/CNPq, à CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W.G., Recombination radiation in anthracene crystals, *Physical Review Letters*, v. 14, n.7, p. 229-231, 1965.
- 2 CHIANG C. K; FINGER C. R.; PARK Y. W.; HEEGER A.J.; SHIRAKAWA H.; LOUIS E. J.; GRAUS. C. & MACDIARMID A.G; *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, *Phys. Rev. Let.*v. 39, p. 1098 (1997)
- 3 Royal Philips. www.research.philips.com/technologies/intsol/index.html . Acesso em 10/01/2010.

- 4 SCOTT, J. C., KAUFMAN, J. H., BROCK, P. J., DIPIETRO, R., SALEM, J., and GOITIA, J. A., Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 79 (5), 1996.
- 5 PAPANIMITRAKOPOULOS, F., KONSTADINIDIS, K., MILLER, T. M., OPILA, R. E., CHANDROSS, A. e GALVIN, M.E., The Role of Carbonyl Groups in the Photoluminescence of Poly(p-phenylenevinylene), *Chem. Mater.*, 6, 1563-1568 1994.
- 6 ZYUNG, Taehyoung e KIM, Jang-Joo, Photodegradation of poly(p-phenylenevinylene) by laser light at the peak wavelength of electroluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 67 (23), 1995.
- 7 CUMPTON, Brian, JENSEN, H., KLAUS F., Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices, 73, 195-199, *Synthetic Metals*, 1995.
- 8 SCURLOCK, Rodger D., WANG, Bojie, OGILBY, Peter R., SHEATS, James R. e CLOUGH Roger L., Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10194-10202, 1995.
- 9 SUTHERLAND, D. G., CARLISLE, A., ELLIKER, P., FOX, G., HAGLER, T. W., JIMENEZ, I., LEE H. W., PAKBAZ, K., TERMINELLO, L. J. e WILLIAMS, S. C., Photo-oxidation of electroluminescent polymers studied by core-level photoabsorption spectroscopy,
- 10 HALE, G. D., OLDENBURG, S. J., e HALASA, N. J., Effects of photo-oxidation on conjugated polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 68 (15), 8 April 1996.
- 11 ATREYA, M., LIA, S., KANGA, E.T., NEOHA, K.G., MAB, Z.H., TANB, K.L., HUANGC, W., Stability studies of poly(2-methoxy-5-(20-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene) (MEH-PPV), *Polymer Degradation and Stability* 65, 287-296, 1999.
- 12 RENDU, P. Le, NGUYEN, T.P., CARROIS, L., Cellulose acetate and PVDC used as protective layers for organic diodes, *Synthetic Metals*, 138, 285-288, 2003.
- 13 GHOSHA, D., SAMALA, G.S. B., BISWASA, A.K., B, Y.N., MOHAPATRAA B.C., Laser-induced degradation studies of photoluminescence of PPV and CNPPV thin films, *Thin Solid Films* 477, 162-168, 2005
- 14 ARNAUTOVA, Sergey, NECHVOLODOVA, Elena, LOMAKIN, Sergei, SHCHEGOLIKHIN, Alexander, Photo- and thermal-oxidative stability of novel material for photovoltaics: MEH-PPV/TNF blends, *Renewable Energy* 33, 259-261, 2008
- 15 CHAMBON, Sylvain, MANCEAU Matthieu, FIRON, CROS Muriel Stéphane, RIVATON Agnès, GARDETTE Jean-Luc, Photo-oxidation in an ¹⁸O₂ atmosphere: A powerful tool to elucidate the mechanism of UV-visible light oxidation of polymers – Application to the photodegradation of MDMO-PPV, *Polymer*, 49, 3288-3294, 2008.
- 16 CHAMBON, Sylvain, MANCEAU Matthieu, FIRON, CROS Muriel Stéphane, RIVATON Agnès, GARDETTE Jean-Luc, Aging of a Donor Conjugated Polymer: Photochemical Studies of the Degradation of Poly(2-methoxy-5-(30,70-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene), *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 45, 317-331, 2007.
- 17 LOW, Hong Yee, Photo and photo-oxidative degradations of poly(phenylene vinylene) derivatives, *Thin Solid Films*, 413, 160-166, 2006.
- 18 FERREIRA, Giovana Ribeiro; deVASCONCELOS, Cláudia Karina Barbosa; BIANCHI, Rodrigo Fernando. Design and characterization of a novel indicator dosimeter for blue-light radiation. *Medical Physics*, v. 36, p. 642, 2009.