

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alvaro Cesar Cagnin Barra

Estudo do Comportamento Térmico de Polifluorenos *in situ* por  
Espectroscopia Raman.

Juiz de Fora

2023

Alvaro Cesar Cagnin Barra

Estudo do Comportamento Térmico de Polifluorenos *in situ* por  
Espectroscopia Raman.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação  
em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre em  
Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra.: Celly Mieko Shinohara Izumi

Juiz de Fora  
2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA ATRAVÉS DO PROGRAMA DE GERAÇÃO  
AUTOMÁTICA DA BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA DA UFJF, COM OS DADOS  
FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Barra, Alvaro Cesar Cagnin.

Estudo do comportamento térmico de polifluorenos in situ por  
espectroscopia Raman / Alvaro Cesar Cagnin Barra. -- 2021.

91 f. : il.

Orientadora: Celly Mieko Shinohara Izumi

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora,  
Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

1. Raman. 2. Polímeros Condutores. 3. comportamento térmico.

4. Polifluorenos. I. Izumi, Celly Mieko Shinohara, orient. II. Título.

Alvaro Cesar Cagnin Barra

Estudo do comportamento térmico de polifluorenos *in situ* por espectroscopia  
Raman.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade Federal de  
Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do  
título de Mestre em Química.  
Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em 06 de março de 2023

BANCA EXAMINADORA:

**Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi** - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Italo Odone Mazali**

Universidade Estadual de Campinas

**Prof. Dr. Antonio Carlos Sant Ana**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 06 / 03 / 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Celly Mieko Shinohara Izumi, Professor(a)**, em 24/03/2023, às 10:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Carlos Sant Ana, Professor(a)**, em 24/03/2023, às 11:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **ITALO ODONE MAZALI, Usuário Externo**, em 24/03/2023, às 11:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alvaro Cesar Cagnin Barra, Usuário Externo**, em 24/03/2023, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1174535** e o código CRC **95311107**.

Dedico este trabalho em memória dos meus avós, Maria de Lourdes Amaro Cagnin e José Cagnin, que sempre me amaram, me apoiaram e estiveram comigo até os anos iniciais de minha vida acadêmica. E a minha mãe, Marilza de Jesus Cagnin, que me criou e é a maior de todas as guerreiras, minha heroína, sempre enfrentando as lutas da vida sem nunca deixar de sorrir.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus Orixás, em especial ao Orixá Nanã, que como cantado por Maria Betânia: Eu não ando só.

À professora Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi, por todo empenho e dedicação em me orientar. Que me orientou deste meu segundo período de graduação com seus conselhos, sua amizade e por acreditar em minha capacidade.

Aos professores do LabNano - UFJF Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade e Dr. Antônio Carlos Sant'Ana por todas as nossas discussões nos corredores e nas reuniões de grupo que ampliaram minha visão da academia e da Química.

Ao Hugo Gerhein Trajano por me auxiliar no meu trabalho de mestrado.

Aos meus eternos irmãos científicos Beatriz Rocha de Moraes, Bismark Nogueira da Silva, Moyra Freitas Vieira e Nathália da Silva Campos.

Através do Paulo Henrique de Melo Toledo, com quem tive o prazer e a honra de trabalhar por diversas vezes, quero agradecer a todos os membros do LabNano.

Através do Maicon Cagnin Assunção, meu amado irmão, agradeço a toda a minha família.

Através da Amanda Garcez da Veiga, minha professora e primeira 'orientadora' ainda no técnico em Análises Químicas, quero agradecer a todos os meus professores, desde meus anos iniciais até o presente momento.

Ao Alessandro Henrique de Lima, meu esposo, meu maior amor, meu amante que sempre esteve do meu lado e me apoia desde quando éramos apenas amigos. Obrigado meu amor por sua resiliência, sua força, seu empenho em vencer e transpassar cada um dos meus muitos muros, sem nunca se cansar. Seu zelo comigo me alimentou e me deu força para concluir um dia após o outro. Nos últimos meses sua falta foi tão custosa, de tal forma que jamais saberei como expressá-la em palavras. Sem mais delongas, anseio poder me perder em admirá-lo, mesmo sabendo que por vezes acabei por incomodá-lo.

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e agências de fomento FAPEMIG e CNPq.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo” (Paulo Freire)

## RESUMO

Este trabalho se dedicou a estudar o comportamento térmico dos polímeros condutores pertencentes à família dos polifluorenos: poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil) - PF8; brometo de poli[(9,9-di(3,3'-*N,N'*-trimetil-amônio)propilfluorenil-2,7-diil)-*alt*-(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)] - PFN-Br e poli(9,9-dioctilfluoreno-*alt*-benzotiadiazol) - F8BT através da espectroscopia Raman. Foram registrados espectros Raman *in situ* utilizando a excitação em 785 nm no intervalo de -196 °C (77,15 K) até 325 °C (593,15 K) para os polímeros PF8 e PFN-Br, enquanto para o F8BT foi empregado o intervalo de -196 °C (77,15 K) até 300 °C (573,15 K). Para o PF8, observou-se um deslocamento para menor número de onda com o aumento da temperatura das bandas em 1415 cm<sup>-1</sup> (νC–C entre meros) e 1345 cm<sup>-1</sup> (ρC–H + νC–C anel fluoreno) que indica uma diminuição do comprimento de conjugação da cadeia. Observou-se um aumento da intensidade relativa da banda em 1345 cm<sup>-1</sup> para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e das bandas em 1280 cm<sup>-1</sup> e 1305 cm<sup>-1</sup> em temperatura próxima à transição de fases indicando que estas bandas estão relacionadas com a mudança do ângulo torcional da cadeia polimérica (φ). O espectro Raman do PFN-Br apresenta um perfil semelhante ao do PF8 pois o espectro é dominado pelas bandas relacionadas ao grupo fluoreno. A variação de intensidades das bandas associadas à mudança de φ em função da temperatura é menor no PFN-Br que no PF8, indicando que os substituintes alquilamônio induzem uma maior rigidez na cadeia polimérica. O espectro Raman do F8BT apresenta a banda em 1360 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao νC–C da unidade benzotiazol, o comportamento desta banda (posição e intensidade) em função da temperatura pode ser relacionado com o a variação no comprimento de conjugação e eventos térmicos como a T<sub>g</sub> e cristalização.

Palavras-Chave: Espectroscopia Raman. PF8. PFN-Br. F8BT. tratamento térmico.

## ABSTRACT

This work aimed to study the thermal behavior of conductive polymers belonging to the polyfluorene family: poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) - PF8; poly[(9,9-di(3,3'-*N,N'*-trimethyl-ammonium)propylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)] bromide - PFN-Br and poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole) - F8BT through Raman spectroscopy. *In situ* Raman spectra using excitation at 785 nm were recorded in the range of -196 °C (77.15 K) to 325 °C (593.15 K) for polymers PF8 and PFN-Br, while for F8BT the range from -196 °C (77.15 K) to 300 °C (573.15 K) was employed. For PF8, a shift to a lower wavenumber was observed with increasing temperature of the bands at 1415 cm<sup>-1</sup> (νC–C intermers) and 1345 cm<sup>-1</sup> (ρC–H + νC–C fluorene ring) which indicates a decrease in chain conjugation length. An increase in the relative intensity of the band at 1345 cm<sup>-1</sup> was observed for temperatures above the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) and of the bands at 1280 cm<sup>-1</sup> and 1305 cm<sup>-1</sup> at a temperature close to the phase transition, indicating that these bands are related to the change in the torsional angle of the polymeric chain (ϕ). The Raman spectrum of PFN-Br presents a profile similar to that of PF8 since the spectrum is dominated by bands related to the fluorene group. The variation in the intensities of the bands associated with the change in ϕ as a function of temperature is smaller in PFN-Br than in PF8, indicating that alkylammonium substituents induce greater rigidity in the polymeric chain. The Raman spectrum of the F8BT presents the band at 1360 cm<sup>-1</sup>, attributed to the νC–C of the benzothiazole unit; the behavior of this band (position and intensity) as a function of temperature can be related to the variation in the conjugation length and thermal events such as the T<sub>g</sub> and crystallization.

Keywords: Raman spectroscopy. PF8. PFN-Br. F8BT. thermal treatment.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Representação de um monômero, cadeia polimérica, unidade constitucional repetitiva e alguns tipos de copolímero.....	23
Figura 2:	À esquerda, exemplos de polímeros condutores, à direita esquema comparativo de materiais isolante, semicondutores e condutores.....	24
Figura 3:	Representação do <i>gap</i> de um polímero condutor: (A) estado não dopado, (B) polímero dopado do tipo- <i>n</i> , (C) polímero dopado do tipo- <i>p</i> .....	25
Figura 4:	Representação do anel bifenílico e estrutura química dos polifluorenos: PF8; PFN-Br; F8BT.....	26
Figura 5:	Representação das fases $\alpha$ e fase $\beta$ do polímero PF8 e respectivos valores de ângulo torsional $\phi$ .....	27
Figura 6:	Representação de ângulos de torção entre os anéis bifenílico e benzotiadiazol no F8BT.....	28
Figura 7:	Representação de uma transição vibracional no infravermelho.....	30
Figura 8:	Acima: representação do espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. Abaixo: Raman normal (A);. Raman pré-ressonante (B) e Raman ressonante (C).....	31
Figura 9:	Espectro de absorção nas regiões UV-VIS-NIR de filmes dos polifluorenos: PF8 (A), PFN-Br(B) e F8BT (C).....	38
Figura 10:	Espectros no infravermelho dos polifluorenos PF8, PFN-Br e F8BT.....	39
Figura 11:	Espectros Raman com $\lambda_0 = 785$ nm dos polímeros: PF8; PFN-Br e F8BT. ....	41
Figura 12:	Curva termogravimétrica: PF8 (A), PFN-Br (B) e F8BT (C).....	42
Figura 13:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1630\text{ cm}^{-1}$ - $1540\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B), posição da banda $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (C) e relação de intensidade $I_{\sim 1585\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (D).....	44
Figura 14:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1440\text{ cm}^{-1}$ - $1390\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1415\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	45

Figura 15:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1360\text{ cm}^{-1}$ - $1320\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1345\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	46
Figura 16:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1320\text{ cm}^{-1}$ - $1260\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$ e $1280\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1305\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	47
Figura 17:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1265\text{ cm}^{-1}$ - $1240\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1257\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	48
Figura 18:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1240\text{ cm}^{-1}$ - $1150\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ e $1175\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1220\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1175\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	49
Figura 19:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1150\text{ cm}^{-1}$ - $1110\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$ e $1115\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1135\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1115\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	50
Figura 20:	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $750\text{ cm}^{-1}$ - $720\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 735\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	51
Figura 21:	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de $1620\text{ cm}^{-1}$ - $1560\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B), posição da banda $\sim 1583\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (C) e relação de intensidade $I_{\sim 1583\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (D).....	52
Figura 22:	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de $1450\text{ cm}^{-1}$ - $1390\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	53
Figura 23:	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de $1370\text{ cm}^{-1}$ - $1320\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1350\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	54

Figura 24:	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de $1320\text{ cm}^{-1}$ - $1240\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1275\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1306\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1275\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C)	55
Figura 25:	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de $1150\text{ cm}^{-1}$ - $1100\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1136\text{ cm}^{-1}$ e $1119\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1136\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1119\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	55
Figura 26:	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de $750\text{ cm}^{-1}$ - $720\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 735\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	56
Figura 27:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1620\text{ cm}^{-1}$ - $1520\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B), posição da banda $\sim 1546\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (C) e relação de intensidade $I_{\sim 1546\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (D).....	57
Figura 28:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1450\text{ cm}^{-1}$ - $1400\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	58
Figura 29:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1380\text{ cm}^{-1}$ - $1330\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1360\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1340\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C)	59
Figura 30:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1330\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1315\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1315\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	60
Figura 31:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1290\text{ cm}^{-1}$ - $1260\text{ cm}^{-1}$ (A), posição das bandas $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1265\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1265\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C)	61
Figura 32:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1450\text{ cm}^{-1}$ - $1400\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1248\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	62
Figura 33:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1230\text{ cm}^{-1}$ - $1200\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1215\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1215\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	63

Figura 34:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $1160\text{ cm}^{-1}$ - $1120\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1140\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ em função da temperatura (C).....	64
Figura 35:	Espectros Raman do F8BT no intervalo de $750\text{ cm}^{-1}$ - $720\text{ cm}^{-1}$ (A), posição da banda $\sim 735\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	65
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1630\text{ cm}^{-1}$ - $1540\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 1:	posição da banda $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B), posição da banda $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (C) e relação de intensidade $I_{\sim 1585\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (D) .....	72
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1440\text{ cm}^{-1}$ - $1380\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 2:	posição da banda $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1415\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C) .....	73
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1360\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 3:	posição da banda $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1345\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ .....	73
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1320\text{ cm}^{-1}$ - $1260\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 4:	posição das bandas $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1305\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	74
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1280\text{ cm}^{-1}$ - $1240\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 5:	posição da banda $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1255\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	74
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1240\text{ cm}^{-1}$ - $1120\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 6:	posição das bandas $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1220\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1175\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	75
APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de $1140\text{ cm}^{-1}$ - $1100\text{ cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 7:	posição das bandas $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1115\text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1135\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1115\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ (C).....	75

APÊNDICE I	Espectros Raman do PF8 no intervalo de 740 $\text{cm}^{-1}$ - 710 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 8:	posição da banda $\sim 735 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 735 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	76
APÊNDICE I	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de 1620 $\text{cm}^{-1}$ - 1540 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 9:	posição da banda $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B), posição da banda $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (C) e relação de intensidade $I_{\sim 1583 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (D).....	77
APÊNDICE I	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de 1430 $\text{cm}^{-1}$ - 1380 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 10:	posição da banda $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1420 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C) .....	78
APÊNDICE I	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de 1360 $\text{cm}^{-1}$ - 1320 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 11	posição da banda $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1350 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	78
APÊNDICE I	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de 1320 $\text{cm}^{-1}$ - 1240 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 12:	posição das bandas $\sim 1306 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1275 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1306 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1275 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C) .....	79
APÊNDICE I	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de 1140 $\text{cm}^{-1}$ - 1100 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 13:	posição das bandas $\sim 1136 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1119 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1136 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1119 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C) .....	79
APÊNDICE I	Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de 740 $\text{cm}^{-1}$ - 720 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 14:	posição da banda $\sim 735 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 735 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	80
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1600 $\text{cm}^{-1}$ - 1450 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 15:	posição da banda $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B), posição da banda $\sim 1546 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (C) e relação de intensidade $I_{\sim 1546 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (D).....	81
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1500 $\text{cm}^{-1}$ - 1440 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 16:	posição da banda $\sim 1485 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de intensidade $I_{\sim 1485 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	82

APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1440 $\text{cm}^{-1}$ - 1380 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 17	posição da banda $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 1420 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	82
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1360 $\text{cm}^{-1}$ - 1300 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 18:	posição das bandas $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura	
	(B) e relação de intensidade $I_{\sim 1360 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1340 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	83
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1330 $\text{cm}^{-1}$ - 1280 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 19:	posição da banda $\sim 1315 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 1315 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	83
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1280 $\text{cm}^{-1}$ - 1240 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 20:	posição das bandas $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1265 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura	
	(B) e relação de intensidade $I_{\sim 1280 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 1265 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	84
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1260 $\text{cm}^{-1}$ - 1220 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 21:	posição da banda $\sim 1245 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 1245 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	84
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1220 $\text{cm}^{-1}$ - 1160 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 22:	posição da banda $\sim 1215 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 1215 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	85
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1160 $\text{cm}^{-1}$ - 1100 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 23:	posição da banda $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 1140 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	85
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1160 $\text{cm}^{-1}$ - 1100 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 24:	posição da banda $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 1140 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	86
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 875 $\text{cm}^{-1}$ - 725 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 25:	posição das bandas $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 803 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura	
	(B) e relação de intensidade $I_{\sim 855 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ e $I_{\sim 803 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	86
APÊNDICE I	Espectros Raman do F8BT no intervalo de 740 $\text{cm}^{-1}$ - 710 $\text{cm}^{-1}$ (A),	
FIGURA 26:	posição da banda $\sim 735 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura (B) e relação de	
	intensidade $I_{\sim 735 \text{ cm}^{-1}} / I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$ (C).....	87

APÊNDICE II FIGURA 1	Espectro Raman do PF8, temperaturas indicadas na figura.....	88
APÊNDICE II FIGURA 2:	Espectro Raman do PF8, temperaturas indicadas na figura.....	88
APÊNDICE II FIGURA 3:	Espectro Raman do PFN-Br, temperaturas indicadas na figura.....	89
APÊNDICE II FIGURA 4:	Espectro Raman do PFN-Br, temperaturas indicadas na figura.....	89
APÊNDICE II FIGURA 5:	Espectro Raman do F8BT, temperaturas indicadas na figura.....	90
APÊNDICE II FIGURA 6:	Espectro Raman do F8BT, temperaturas indicadas na figura.....	90
APÊNDICE III FIGURA 1:	Espectros FTIR (não tratados) do PF8, PFN-BR e PF8-BT.....	91

## LISTA DE TABELA

Tabela 1:	Atribuições da bandas vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros no Infravermelho (IV) e Raman (R) dos polímeros PF8, PFN-Br e F8BT.....	40
-----------	--	----

## LISTA DE TABELA EQUAÇÕES

Equação 1	.....	29
Equação 2	.....	32
Equação 3	.....	32

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha_0$	$\alpha_0$ - Polarizabilidade
$\Phi$	Ângulo torcional da cadeia polimérica
$\mu_0$	Momento de dipolo permanente
$\nu$	Estiramento
$\rho$	Deformação de ângulo
$\nu_V$	Frequência vibracional
$\nu_0$	Frequência vibracional da radiação incidente
BT	Benzotiazol
$E_0$	Campo elétrico da radiação incidente
F8BT	Poli (9,9-dioctilfluoreno-alt- benzotiadiazol
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier
PF8	Poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)
PFN-Br	Brometo de poli[(9,9-di(3,3'- <i>N,N'</i> -trimetil-amônio)propilfluorenil-2,7-diil)- <i>alt</i> -(9,9- dioctilfluorenil-2,7-diil)]
$t$	Tempo
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UV-vis-NIR	Espectroscopia de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1	POLÍMEROS CONDUTORES.....	19
1.1.1	<b>Polifluorenos, PF8, PFN-Br e F8BT</b> .....	22
1.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	26
1.2.1	<b>Espectroscopia na região do Infravermelho</b> .....	26
1.2.2	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	27
1.2.3	<b>Espectroscopia Raman de polifluorenos</b> .....	30
2	<b>OBJETIVOS</b> .....	32
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
3	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	33
3.1	EQUIPAMENTOS.....	33
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
4.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS-NIR.....	34
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ESPALHAMENTO RAMAN.....	35
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	39
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	40
4.4.1	<b>Estudos dos efeitos da temperatura nos espectros Raman do polímero PF8</b> .....	40
4.4.2	<b>Estudos dos efeitos da temperatura nos espectros Raman do polímero PFN-Br</b> .....	48
4.4.3	<b>Estudos dos efeitos da temperatura nos espectros Raman do polímero F8BT</b> .....	53
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	63
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	66
	<b>APÊNDICE I</b> .....	69
	<b>APÊNDICE II</b> .....	85
	<b>APÊNDICE III</b> .....	88

## 1. INTRODUÇÃO

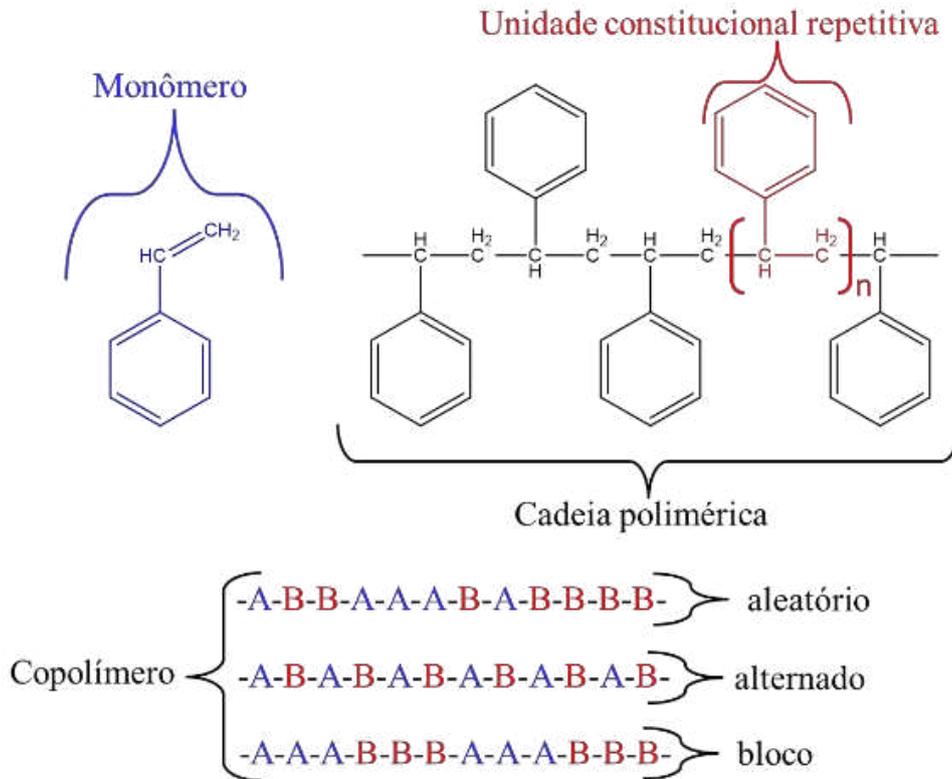
Nesta seção, abordamos de forma prática os polímeros condutores e algumas de suas propriedades, como suas condutividades elétricas, por exemplo. Ademais, destacamos os polifluorenos estudados: PF8, PFN-Br e F8BT, dando uma perspectiva para as mudanças de fase  $\alpha$  e  $\beta$  nos polímeros PF8 e no PFN-Br e para uma mudança no ângulo de torção do polímero F8BT. Ainda, de forma breve apresentamos as espectroscopias Raman e na região do Infravermelho, que são basilares para a plena compreensão do nosso trabalho.

### 1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros naturais com linho e algodão foram alguns dos primeiros utilizados pelos seres humanos para confecção de vestuário e papiros, e ainda hoje possuem valor de mercado e são comercializados como *commodities*. O primeiro polímero orgânico sintetizado foi a Baquelite, obtido no início do século passado pelo Químico Leo Hendrik Baekeland, induzindo parte da comunidade científica a buscar, estudar e sintetizar novos materiais poliméricos (CANEVAROLO JR., 2006). Hoje, diversos polímeros são empregados no nosso cotidiano de várias formas devido a excelente processabilidade, maleabilidade e resistência (química e/ou física) destes materiais.

Polímeros são substâncias compostas da repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos, chamados de unidades constitucionais repetitivas. As propriedades dos polímeros não variam proeminentemente com a adição ou remoção de algumas unidades constitucionais. O “mero” é definido como a maior unidade constitucional originada de uma única molécula de monômero, Figura 1. Um copolímero é um polímero derivado de mais de uma espécie de monômero. Um copolímero pode ser do tipo aleatório, onde as espécies de unidades monoméricas estão distribuídas em uma sequência aleatória, do tipo alternado onde as espécies de unidades monoméricas estão distribuídas em uma sequência alternada, do tipo em bloco onde encontramos blocos das unidades monoméricas, dentre outros (Figura 1) (ANDRADE *et al.*, 2002).

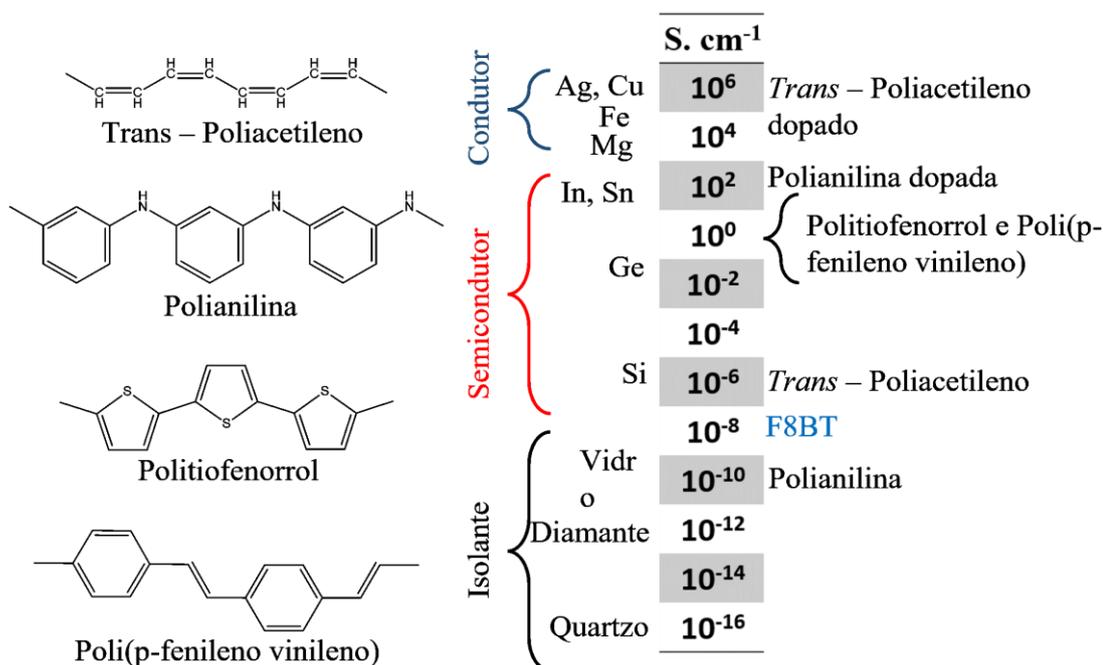
Figura 1: Representação de um monômero, cadeia polimérica, unidade constitucional repetitiva e alguns tipos de copolímeros.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2023).

Quase todos os polímeros até a década de 70 apresentavam comportamentos isolantes. No ano de 1977, os polímeros condutores ganharam relevância na comunidade científica. Neste ano identificou-se que a condutividade elétrica do poliacetileno aumentava mais dez ordens de magnitude após a dopagem com  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  alcançando valores de  $500 \text{ S cm}^{-1}$  (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). Esta descoberta propiciou que outros polímeros fossem dopados obtendo uma diversidade de materiais poliméricos condutores (HEEGER, 2001). A Figura 2 permite uma comparação entre os valores de condutividade de polímeros condutores com materiais condutores, semicondutores inorgânicos e isolantes, além de exemplificar alguns dos principais polímeros condutores (MACDIARMID, 2001).

Figura 2: À esquerda, exemplos de polímeros condutores, à direita esquema comparativo de materiais isolante, semicondutores e condutores.



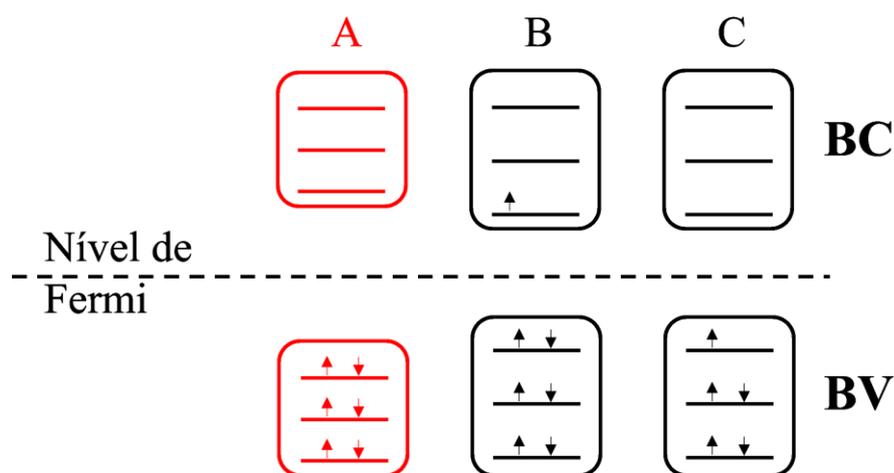
Fonte: Adaptado de (MACDIARMID, 2001. LINDE e SHIKLER, 2023).

A cadeia principal de um polímero condutor é constituída de ligações sigma ( $\sigma$ ) e ligações pi ( $\pi$ ) alternadas, conjugadas. A ligação  $\pi$  possui uma boa mobilidade eletrônica, entretanto esta mobilidade não é suficiente para tornar a cadeia polimérica condutora. Quando o polímero é submetido a uma reação redox, sua cadeia conjugada torna-se carregada. Se o polímero for oxidado, resulta em uma cadeia catiônica estabilizada pela espécie reduzida, o agente oxidante. De forma antagônica, ao se reduzir o polímero obtém-se uma cadeia aniônica estabilizada pela espécie oxidada, o agente redutor (BREDAS; STREET, 1985). Por analogia com as dopagens empregadas em semicondutores inorgânicos, quando a reação é de oxidação a cadeia polimérica obtida é um material tipo-*p*, logo, quando a reação é de redução o material obtido possui caráter tipo-*n*.

Quando os polímeros condutores são dopados, suas geometrias são distintas de sua conformação no estado não dopado. Assim, o *gap* entre as bandas de valência e condução são alterados. Inicialmente, a cadeia polimérica sofre um relaxamento, o que acarreta um encurtando entre o orbital molecular ocupado de maior energia (*HOMO-highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*LUMO-lowest unoccupied molecular orbital*), como representados pela Figura 3. A proximidade entre os níveis *HOMO* e *LUMO* favorece a promoção dos elétrons entre as bandas de valência e

condução. Quando ocorre a dopagem do material temos a adição de um elétron na banda de condução ou remoção de um elétron na banda de valência. Isso acarreta a formação de vacâncias nestas bandas que contribuem efetivamente para o aumento da condutividade do polímero (BREDAS; STREET, 1985).

Figura 3: Representação do *gap* de um polímero condutor: (A) estado não dopado, (B) polímero dopado do tipo-*n*, (C) polímero dopado do tipo-*p*.



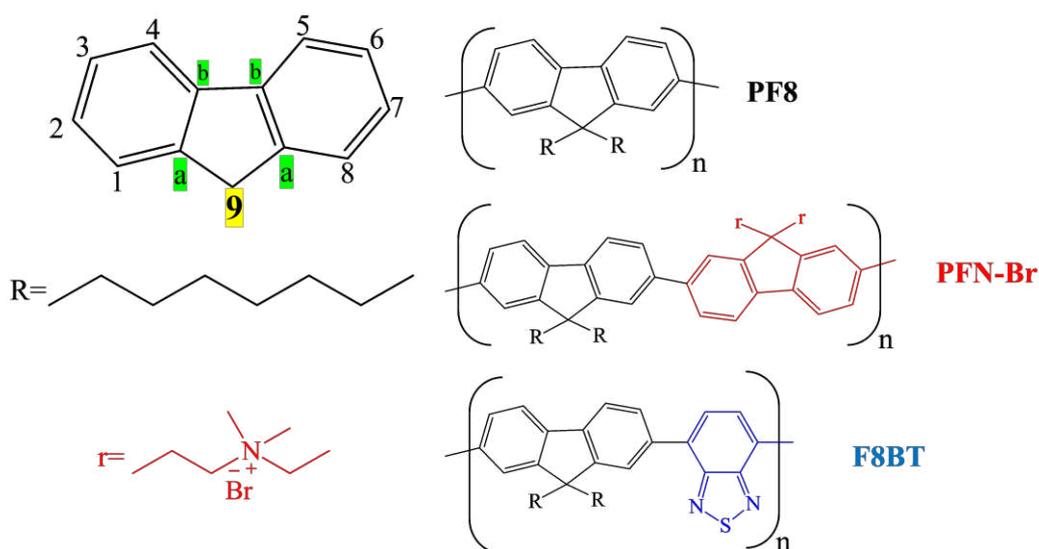
Fonte: Adaptado de (BREDAS; STREET, 1985).

### 1.1.1. Polifluorenos, PF8, PFN-Br e F8BT

Os polifluorenos são uma subclasse dos polímeros condutores que vêm sendo largamente utilizados na área da eletrônica orgânica, particularmente em dispositivos como baterias, células solares, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), dentre outros (BEZGIN CARBAS, 2022; LINDE; SHIKLER, 2013). Este grupo de polímeros é caracterizado pela presença de uma estrutura bifenílica coplanar e consideravelmente rígida, Figura 4, conhecida como fluoreno (BEZGIN CARBAS, 2022). A elevada organização das cadeias poliméricas dos polifluorenos confere ao material um comportamento semicristalino que pode resultar no empilhamento das cadeias conjugadas principais. No C<sub>9</sub> do anel bifenílico é usualmente adicionado substituintes laterais com o intuito de melhorar sua processabilidade e aumentar sua solubilidade. O substituinte lateral presente neste carbono não interfere significativamente na cadeia conjugada do polímero, o que permite moldar as características já descritas sem ônus significativo para a condutividade (AKCELRUD, 2003).

Neste trabalho nos dedicamos a estudar três polifluorenos: o homopolímero poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil] (PF8) e os copolímeros alternados brometo de poli[(9,9-di(3,3'-*N,N'*-trimetil-amônio)propilfluorenil-2,7-diil)-*alt*-(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)] (PFN-Br) e poli(9,9-dioctilfluoreno-*alt*-benzotiadiazol) (F8BT). As estruturas dos três polímeros são representadas na Figura 4.

FIGURA 4: Representação do anel bifenílico e estrutura química dos polifluorenos: PF8; PFN-Br; F8BT.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

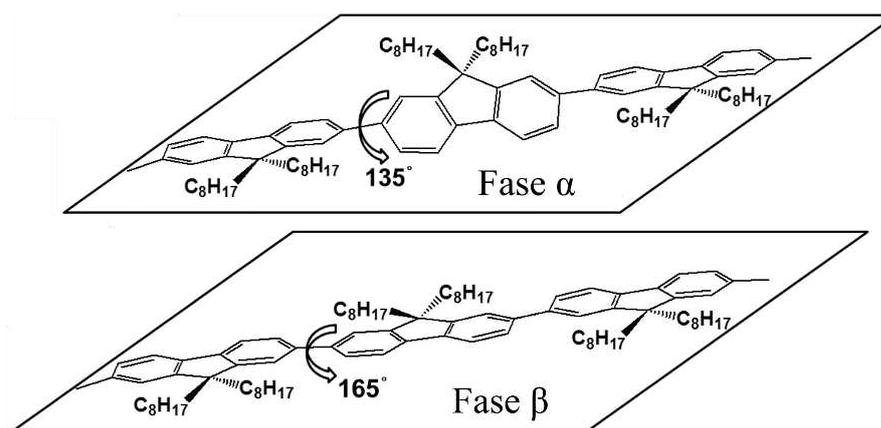
Dentre os polímeros estudados neste trabalho, o PF8 é o único homopolímero, constituído de fluorenos ligados entre si contendo uma cadeia lateral no C<sub>9</sub> denominada dioctilfluorenil-2,7-diil. O polímero PF8 será utilizado como *polímero de referência* para nosso estudo. O PFN-Br é um copolímero e apresenta anéis bifenílico contendo cadeias de dioctilfluorenil-2,7-diil alternados com anéis substituídos com cadeias 3,3'-*N,N'*-trimetil-amônio. O F8BT também é um copolímero cujo meros são totalmente distintos, o que altera expressivamente o comportamento e as propriedades oriunda da cadeia conjugada quando comparado com os outros dois polímeros. O F8BT possui uma unidade de 9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil (F8) ligada a uma unidade de benzotiadiazol (BT).

O PF8, dentro da classe dos polifluorenos, é amplamente investigado pois é um polímero fluorescente quimicamente estável com emissão no azul. Ainda, é um polímero eletroluminescente com elevado rendimento quântico (OLIVEIRA *et al.*, 2009), seu processamento é realizado em meio orgânico apolar, sendo utilizado corriqueiramente

clorofórmio como solvente. Já o polímero F8BT apresenta uma emissão verde amarelada (ZHANG, XUEYAN *et al.*, 2020) e seu processamento é análogo ao do PF8. Diferente do PF8 e do F8BT, o PFN-Br é um polímero com um substituinte contendo amônio quaternário. Este substituinte conferi um caráter catiônico que possibilita sua solubilidade em meios polares como metanol e etanol. O PFN-Br apresenta emissão próxima da emissão do PF8, também no azul (CHEN, SHOW-AN; LU; HUANG, 2008; KNAAPILA; MONKMAN, 2013).

Quando mais planar for a cadeia conjugada de um polímero condutor menor será a resistência à passagem de corrente elétrica. Em outras palavras, cadeias torcidas e principalmente enoveladas apresentarão menor condutividade (BREDAS; STREET, 1985). Estudos na literatura demonstraram que existem três classes de isômeros conformacionais com diferentes ângulos torcionais das cadeias poliméricas ( $\phi$ ) (CHEUN *ET AL.*, 2004; CHUNWASCHIRASIRI *et al.*, 2005). As torções entre os meros de PF8 produzem mudanças de fase sendo a fase  $\alpha$ , amorfa, menos plana com  $\phi = 135^\circ$  (HUANG *ET AL.*, 2012; TSOI; LIDZEY, 2008). A fase  $\alpha$  é a mais estável, pois confere maior mobilidade para os meros além de diminuir a tensão ao longo da cadeia principal do PF8. Enquanto isso, a fase  $\beta$  é mais planar e tem  $\phi = 165^\circ$  (LI *et al.*, 2017), Figura 5. O PF8 ainda pode adquirir a fase  $\gamma$ , cristalina, com  $\phi$  próximo de  $155^\circ$  (WILHELM *et al.*, 2020).

FIGURA 5: Representação das conformações características das fase  $\alpha$  e fase  $\beta$  do polímero PF8 e respectivos valores de ângulo torsional  $\phi$ .



Fonte: Adaptado de Huang e colaboradores, 2012.

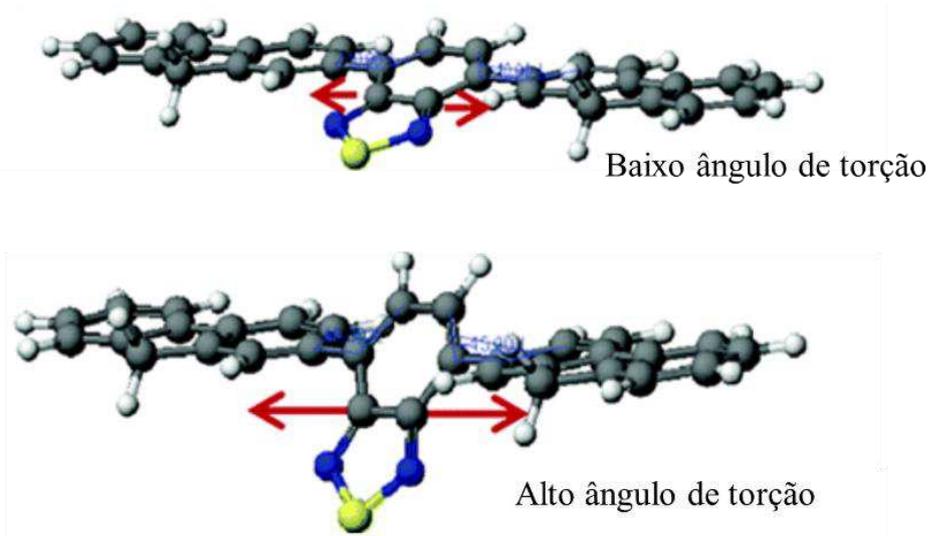
As fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  provavelmente existem simultaneamente em uma mesma cadeia polimérica. Na cadeia conjugada uma fração pequena de meros sequenciados estarão na fase  $\beta$  e os demais meros nas fases  $\alpha$  e  $\gamma$ . É possível aumentar ou diminuir a quantidade de meros na fase  $\beta$ , que é a fase em que o polímero apresenta a melhor eficiência. A fase  $\beta$  é favorecida

quando, por exemplo, o PF8 é solubilizado em um solvente apolar, clorofórmio ou tolueno, produz-se um filme a partir desta solução e, por fim, o filme é exposto ao vapor de um solvente polar como metanol ou etanol.

As fases  $\alpha$  e  $\beta$  são relacionadas com as torções entre os meros do PF8. Como no F8BT a torção na cadeia polimérica não ocorre entre os anéis bifenílicos e sim entre as unidades F8 (anel bifenílico) e BT (anel benzotiadiazol), de acordo com a literatura a expressão apropriada neste caso é aumento de ângulo de torsão, Figura 6 (DONLEY *et al.*, 2005). É possível controlar estas torções entre as unidades F8 e BT de forma similar às descritas para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  do polímero PF8. O PF8 apresenta maior comprimento de conjugação na fase  $\beta$  (LI *et al.*, 2017), enquanto o F8BT possui maior comprimento de conjugação em baixo ângulo de torção (DONLEY *et al.*, 2005).

As setas vermelhas exemplificam o impedimento estérico relacionado ao mero BT do polímero F8BT. Este impedimento resulta em maior ou menor liberdade vibracional a depender do ângulo entre os meros. Em baixo ângulo de torção, os meros adjacentes F8s contribuem efetivamente para um menor estiramento C-C do mero BT. Ao contrário, a cadeia conjugada apresentando alto ângulo de torção entre os meros F8 e BT propicia um maior/melhor estiramento C-C do BT. Na Figura 6, o comprimento das setas vermelhas, sem escala, ilustra menor e maior liberdade para o estiramento C-C em baixo e alto ângulo de torção, respectivamente.

Figura 6: Representação de ângulos de torção entre os anéis bifenílico e benzotiadiazol no F8BT.



Fonte: Adaptado de DONLEY e colaboradores, 2005.

## 1.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

As duas subseções 1.2.1. e 1.2.2 dedicam-se a introduzir, de forma breve, os conceitos basilares do nosso trabalho, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman, respectivamente.

### 1.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho permite investigar as transições vibracionais de espécies químicas desde que haja variação do momento de dipolo com a vibração. A radiação policromática utilizada compreende a região do infravermelho, que pode ser: de 750 nm a 2500 nm, próximo (NIR); 2500 nm a 5000 nm, média (MIR); 5000 nm a 100000 nm, distante (FIR). A energia do fóton absorvido deve ser igual à diferença de energia entre dois níveis vibracionais. Esta absorção de energia é muito menor do que a necessária para que ocorra uma transição eletrônica, Figura 7. Isso acarreta um espectro de infravermelho contendo informações vibracionais, que também pode estar acrescido de algumas transições rotacionais oriundas de moléculas no estado gasoso. A gama de informações obtidas no espectro na região do infravermelho é de grande valia, principalmente para o caso deste trabalho, uma vez que cada polímero ou composto molecular ativo no infravermelho apresenta um espectro único e característico de sua estrutura química.

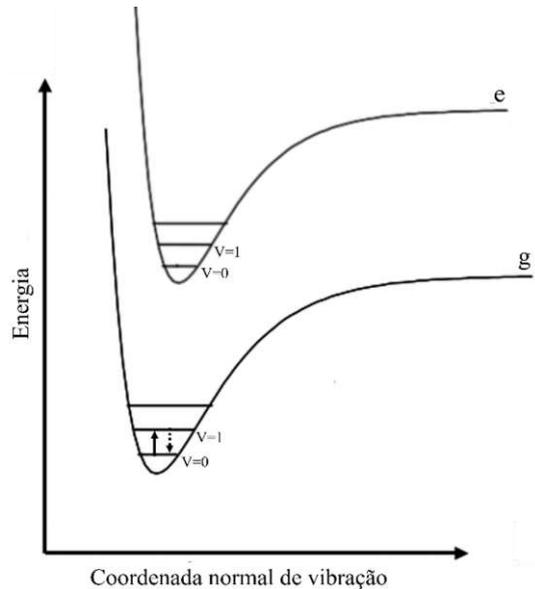
Mudanças em sua estrutura como redução, oxidação e dopagem, dentre outras, resultam em alterações nos modos vibracionais. Bem como, alteração no ambiente químico, como pH e força iônica, ou no ambiente físico, temperatura e pressão, podem culminar em mudanças de fases em polímeros e podem ser identificadas nos espectros no infravermelho. Como já mencionado, a frequência absorvida corresponde ao movimento vibracional da ligação química, que ao realizar o movimento produz pequenas alterações em seu momento de dipolo ( $\mu$ ). O momento de dipolo pode ser expresso como:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q \text{ (Equação 1)}$$

Onde:  $\mu_0$  é o vetor do momento de dipolo permanente;  $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0$  é a derivada considerada na posição de equilíbrio e  $q$  é a coordenada interna de ligação. Para ocorrer absorção do fóton no

infravermelho, o valor de  $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0$  deve ser diferente de zero, ou seja, deve ocorrer uma oscilação do momento de dipolo oriundo de uma sutil variação na posição de equilíbrio (SALA, 2008).

FIGURA 7: Representação de uma transição vibracional no infravermelho.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

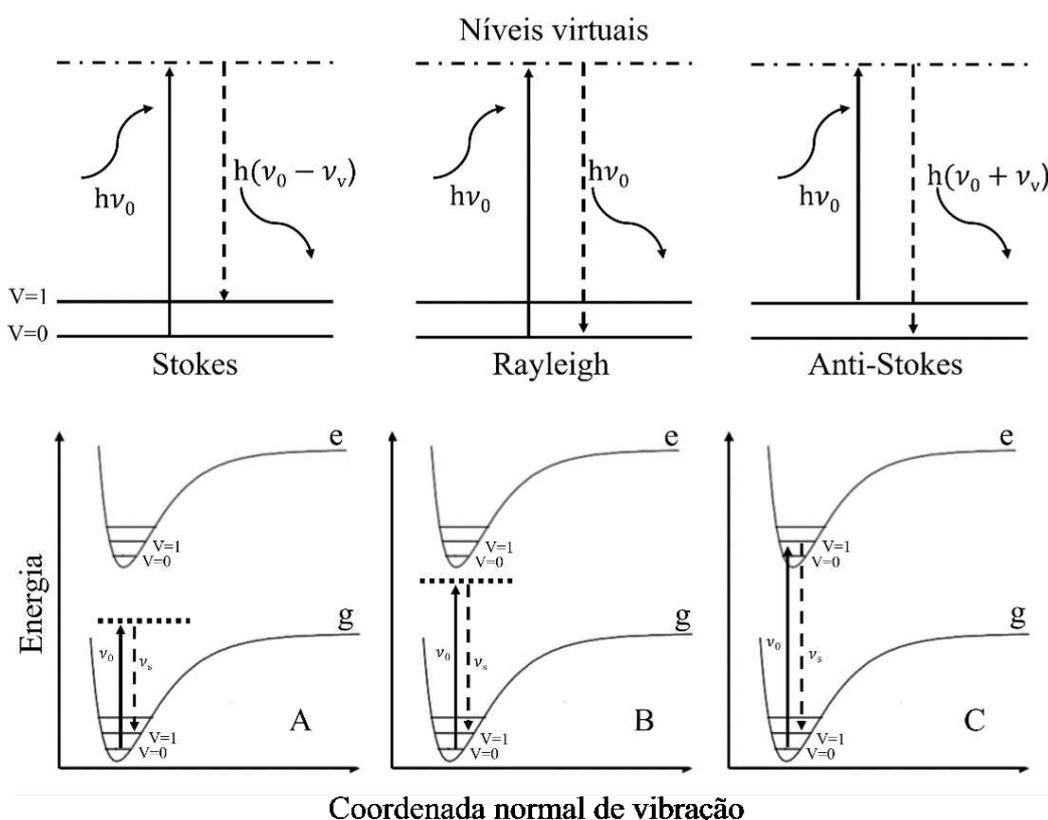
### 1.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, ou espalhamento Raman, é uma técnica que, assim como a espectroscopia no infravermelho, é relacionada com os movimentos vibracionais. Contudo, essas técnicas espectroscópicas se originam de fenômenos físicos distintos. No espalhamento Raman, a radiação é espalhada inelasticamente, enquanto na espectroscopia no infravermelho ocorre a absorção de um fóton com energia específica. Na espectroscopia Raman, após interagir com amostra, a radiação será espalhada na maior parte de forma elástica, espalhamento Rayleigh, ou seja, com a mesma energia incidente e sem conter informações referente aos modos vibracionais, Figura 8. Uma parcela muito menor da radiação será espalhada de forma inelástica, que é onde obtemos as informações desejadas.

A radiação inelástica é dividida em dois espalhamentos: Stokes ou anti-Stokes. Quando a energia do fóton espalhado é menor que a energia do fóton incidente observamos o espalhamento Stokes. Caso contrário, quando a energia do fóton espalhado é maior que o incidente, observamos o espalhamento anti-Stokes. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado resulta na energia do modo vibracional. Enquanto fótons

estiverem incidindo sobre a molécula, o conjunto (radiação utilizada mais molécula) produzirá um estado intermediário denominado estado virtual. Além dos fótons espalhados possuírem energia distintas, a intensidade da radiação espalhada também é diferente, sendo a radiação Stokes mais intensa que a anti-Stokes. O espalhamento anti-Stokes ocorre quando o fóton incidente atinge uma molécula com estado vibracional já excitado. Devido a distribuição de Boltzmann, o espalhamento Stokes será favorecido (SALA, 2008).

Figura 8: Acima: representação do espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes. Abaixo: Raman normal (A); Raman pré – ressonante (B) e Raman ressonante (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao cessar o fornecimento de energia instantaneamente o estado virtual deixa de existir, a molécula perde esta energia através dos movimentos vibracionais e retorna ao seu estado fundamental. A energia deste estado virtual é intimamente relacionada com a radiação monocromática incidente. Quando é empregado radiação cuja energia é próxima ou equivalente a energia de uma transição eletrônica obtemos os espectros Raman pré-ressonante e ressonante. Esses fenômenos estão respectivamente ilustrados na Figura 8 – A, B e C.

Um modo vibracional é ativo no espalhamento Raman quando o campo elétrico produzido pela radiação monocromática induz uma variação do momento de dipolo da

molécula, no caso da cadeia polimérica, ou seja, variando sua polarizabilidade e é expressa como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right) q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] \}$$

(Equação 2)

Onde o primeiro termo expressa o espalhamento Rayleigh, enquanto os espalhamentos Stokes e anti-Stokes são  $(\nu_0 - \nu_V)$  e  $(\nu_0 + \nu_V)$ , respectivamente. Ambos os espalhamentos inelásticos são condicionados ao termo  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)$  que deve ser diferente de zero, que é relacionado com a variação na polarizabilidade devido a um pequeno deslocamento na coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio (SALA, 2008).

Em nosso caso particular, as propriedades físicas que estamos observando podem ser entendidos de forma mais simples, de fora clássica. O modelo clássico de massas pontuais (partículas) ligados por uma mola (com constante de força  $k$  e massa desprezível) são, por analogia, respectivamente relacionados aos núcleos atômicos e às ligações químicas. Um deslocamento entre as partículas, mesmo que pequeno, em sentido contrário de uma para com a outra em relação a posição de equilíbrio, acarreta uma força restauradora de sentido contrário a fim de restaurar a posição de equilíbrio. Em relação a ligação química, os deslocamentos entre os núcleos descritos pelas coordenadas cartesianas possuem energia cinética e potencial e, ao relacioná-las e fazendo as devidas substituições algébricas, obtém-se a equação de frequência e dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $\mu$  é a massa reduzida  $\left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$ , sendo  $m$  a massa dos átomos envolvidos (SALA, 2008). A Equação 3 merece este destaque pois em nossos experimentos mudaremos o ambiente físico do meio fornecendo energia térmica e mantendo as massas atômicas constantes até a degradação da cadeia polimérica. Esperamos que a constante de força  $k$  (força da ligação) venha diminuir com o aumento da temperatura, culminando em deslocamentos para menores número

de onda de algumas bandas específicas que serão discutidas e apresentadas na seção de resultados. Em outras palavras, observaremos a diminuição do comprimento de conjugação das cadeias poliméricas.

### 1.2.3 Espectroscopia Raman de polifluorenos

Os polímeros condutores são excelentes amostras para ser estudadas e caracterizadas por espectroscopia Raman devido suas longas cadeias conjugadas, que são facilmente polarizáveis e que possuem elevada simetria (DONLEY *et al.*, 2005). Alterações químicas ou físicas no ambiente, na morfologia, no tipo de solvente ou na cristalinidade culminam em deslocamentos das bandas observadas nos espectros Raman. Esses deslocamentos acontecem por causa de mudanças conformacionais e de comprimento de conjugação (GUHA, 2008). As intensidades Raman de alguns modos vibracionais, bem como a largura das bandas, também são afetadas por esses fatores.

Na literatura são reportados estudos envolvendo oligômeros de fluoreno para a investigação das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PF8 (TSOI; LIDZEY, 2008). Também há estudos reportando os efeitos na variação dos substituintes no anel assim como a influência de tratamento térmicos, aplicação de pressão e diferentes solventes nos espectros Raman (ARIF; VOLZ; GUHA, 2006; GUHA, 2008; PAUDEL *ET AL.*, 2009; VOLZ; ARIF; GUHA, 2007). São reportados estudos utilizando a espectroscopia Raman para a caracterização de bandas contendo F8BT para uso em dispositivos fotovoltaicos (ABDULLA *et al.*, 2015; SAKAMOTO *ET AL.*, 2005). A morfologia e o processo de degradação de filmes de F8BT também foram investigados através da espectroscopia Raman (LINDE; SHIKLER, 2013; WINFIELD *et al.*, 2010). Não é de nosso conhecimento um estudo Raman aprofundado para o polímero PFN-Br.

Naturalmente, algumas transições vibracionais são mais sensíveis que outras, e são estudadas para compreender e/ou identificar as modificações na cadeia polimérica. No espectro Raman do PF8, as bandas Raman em  $1280\text{ cm}^{-1}$  e  $1255\text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, são relacionadas ao estiramento  $\nu\text{C-C}$  inter-anel e  $\nu\text{C-C}$  inter-anel acrescido do  $\rho\text{C-H}$ , respectivamente. Essas bandas são muito sensíveis à variação no ângulo de torção entre os anéis, pois estão intimamente vinculadas ao comprimento de conjugação da cadeia principal dos PF8, PFN-BR e do F8BT (ARIF; VOLZ; GUHA, 2006; TSOI; LIDZEY, 2008). O estiramento C-C da unidade BT do polímero F8BT é relacionado com a banda em *ca.*  $1360\text{ cm}^{-1}$ , e um aumento na intensidade

desta banda está relacionado com um aumento no ângulo de torção entre as unidades BT e F8 do F8BT, exemplificado na Figura 6 (DONLEY *et al.*, 2005).

A região que compreende o intervalo de  $1260\text{ cm}^{-1}$  a  $1160\text{ cm}^{-1}$  é uma região que permite estudar os modos vibracionais relacionados aos substituintes presente no C<sub>9</sub>, Figura 4. É possível estudar como estes substituintes estão orientados e como influenciam na conformação da cadeia do polímero, mesmo que sua contribuição seja sutil (ARIU *et al.*, 2001; TSOI; LIDZEY, 2008). Contudo, extrair estas informações pode ser consideravelmente complexo, pois as intensidades destas bandas no espectro Raman são baixas. Outra banda de destaque para os três polímeros envolvidos no trabalho é a banda em *ca*  $735\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Guha (GUHA, 2008), esta banda é relacionada com a respiração no plano do grupo fluoreno e com a cristalinidade dos PF8, PFN-Br e F8BT.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação de mestrado é investigar o comportamento térmico de polifluorenos: PF8; PFN-Br e F8BT através da espectroscopia Raman *in situ* no intervalo de -196° C até 300° C.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar através de espectroscopias vibracionais Raman e no infravermelho os polímeros PF8, PFN-Br e F8BT;
- Caracterizar o comportamento térmico dos polifluorenos por análise termogravimétrica;
- Identificar as modificações estruturais dos polifluorenos em diferentes temperaturas utilizando a espectroscopia Raman *in situ*.

### 3. EXPERIMENTAL

Os polifluorenos foram comercialmente adquiridos e usados como recebidos: PF8 e PFN-Br (American Dye Sources) e F8BT (Sigma Aldrich). Os filmes de PF8 e F8BT foram preparados a partir de soluções destes polímeros em clorofórmio (Sigma Aldrich) utilizando o método de *drop casting*; o solvente foi seco em temperatura ambiente. O polímero PFN-Br, como já mencionado, é pouco solúvel em clorofórmio e por isso foram utilizadas soluções em etanol (Êxodo Científica) para o preparo dos filmes.

#### 3.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados estão alocados no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora/UFJF. Os espectros Raman com excitação em 785 nm e potência 1 mW foram obtidos no espectrômetro dispersivo, Bruker, modelo Senterra, com microscópio óptico acoplado e detector CCD (*cooled charge-coupled device*). Utilizou-se um acessório de temperatura Linkam, modelo FTIR600, que opera na faixa de -196 °C a 600 °C com estabilidade de temperatura de 0,1 °C e sensor resistivo de platina com 100 Ohm de resistência.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um analisador térmico Shimadzu, modelo DTG-60, em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Os espectros de absorção no Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo (UV-VIS-NIR) foram obtidos usando um espectrômetro Ocean Optics, modelo DH-2000-BAL. Os espectros dos filmes dos três polímeros foram obtidos usando janelas de quartzo como substrato.

As medidas de absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR) dos filmes dos polifluorenos foram obtidas utilizando o espectrômetro modelo Alpha FTIR da Bruker, equipado com beamsplitter padrão de brometo de potássio (KBr) e detector DLATGS de alta sensibilidade. Os filmes dos três polímeros foram depositados via *drop casting* em substrato de fluoreto de bário (BaF<sub>2</sub>) e secos em temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

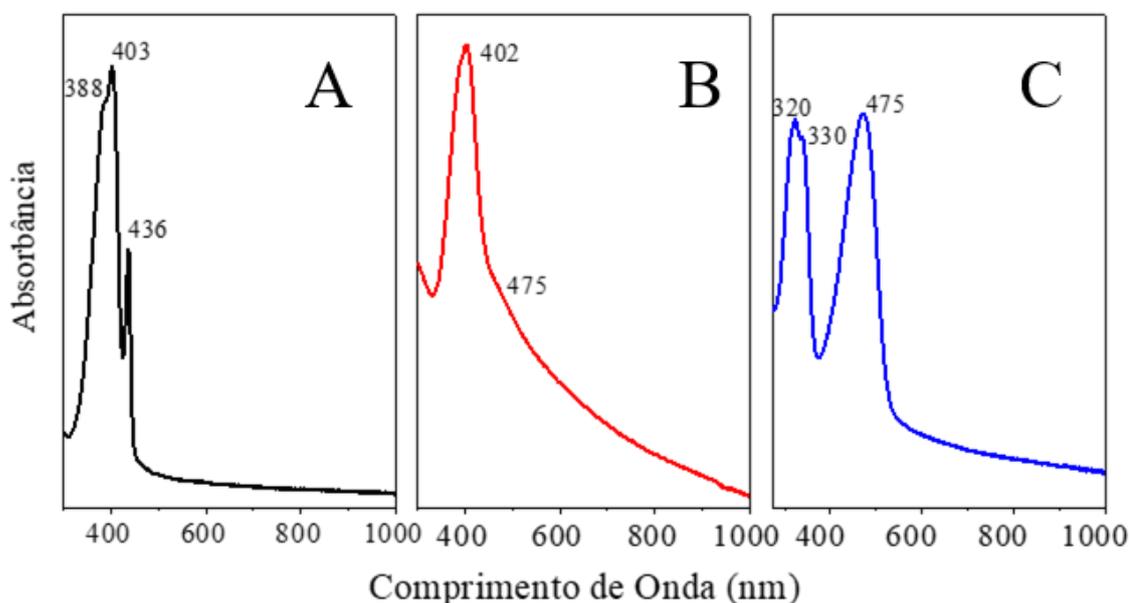
Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos durante a execução deste trabalho. Iniciamos a discussão dos dados pela caracterização dos polímeros PF8, PFN-Br e F8BT por espectroscopia de absorção na região UV-VIS-NIR, espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), espectroscopia Raman e Análise Termogravimétrica. Após, temos as subseções de espectroscopia Raman em função da temperatura no intervalo de -196 °C a 325 °C para os polímeros PF8 e PFN-Br, e de -196 °C a 300 °C e para o F8BT. Estudamos as principais bandas Raman dos três polímeros e destacamos temperaturas específicas para compor as imagens apresentadas nestas subseções. Todos os espectros Raman estão disponíveis nos Apêndices I e II, respectivamente, normalizados e *in situ*. No Apêndice III disponibilizamos os espectros de FTIR também dos três polímeros sem realizar o corte feito na Figura 10.

### 4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NAS REGIÕES UV-VIS-NIR

O espectro absorção nas regiões UV-VIS-NIR do filme de PF8 está disposto na Figura 9A. O espectro apresenta três bandas: uma mais intensa situada em 403 nm e outra em 388 nm, são atribuídas à transição  $\pi$ - $\pi^*$  do grupo fluoreno. Ambas as bandas são características da fase  $\alpha$  do PF8 que é predominante neste filme polimérico. A banda de intensidade menor e consideravelmente fina, centrada em 436 nm, está relacionada com a fase  $\beta$  deste polímero. A fase  $\beta$  é caracterizada por possuir uma sequência expressiva de meros organizados de forma mais plana que confere ao PF8 características semicristalinas (melhor empilhamento das cadeias), enquanto a fase  $\alpha$  é amorfa e possui os meros organizados de forma não plana como pode ser observado na Figura 5 (HUANG *et al.*, 2012).

O espectro eletrônico do PFN-Br se encontra na Figura 9B e possui uma banda com máximo de absorção em 402 nm, que também é atribuída à transição  $\pi$ - $\pi^*$  do grupo fluoreno presente em ambas as unidades do PFN-Br (ZHANG, YONG *et al.*, 2007). O ombro em *ca.* 475 nm é atribuído à fase  $\beta$  do PFN-Br. É provável que a sequência de meros planares, peculiar da fase  $\beta$ , esteja em menor quantidade no PFN-Br do que no polímero PF8 em razão da menor intensidade do ombro em 475 nm. O espectro do PFN-Br ainda apresenta um fundo de espalhamento, não observado no espectro do PF8, que pode ser causado por partículas que não foram solubilizadas, findando em cadeias enoveladas/entrelaçadas umas nas outras.

Figura 9: Espectro de absorção nas regiões UV-VIS-NIR de filmes dos polifluorenos: PF8 (A), PFN-Br(B) e F8BT (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O espectro UV-VIS-NIR do polímero F8BT, Figura 9C, possui três bandas de absorção, sendo uma de maior energia, com máximo em 320 nm, e um ombro em 300 nm que estão relacionadas com a transição  $\pi-\pi^*$  da unidade de fluoreno (F8). Por fim, o espectro de absorção possui outra banda de menor energia com máximo de absorção em 475 nm. Esta banda (475 nm) é oriunda de uma transferência de carga interna relacionada com a unidade de benzotiadiazol (BT) (CONG *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017).

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ESPALHAMENTO RAMAN

Os espectros na região do infravermelho médio dos três polímeros PF8, PFN-Br e F8BT estão apresentados na Figura 10, respectivamente nas cores preto, vermelho e azul. Nesta Figura realizou-se um corte visando destacar as duas regiões espectrais onde são observados os modos vibracionais dos polímeros. Os espectros na íntegra estão disponibilizados no Apêndice III.

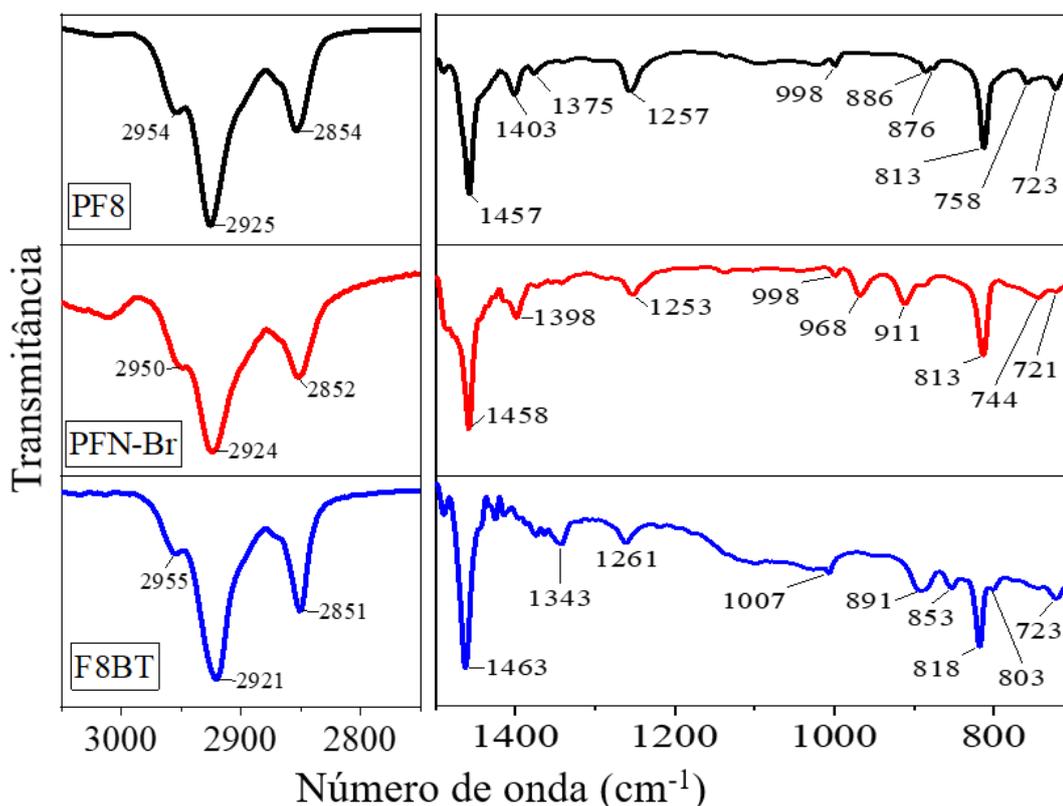
Para o polímero PF8 observa-se bandas em  $2854\text{ cm}^{-1}$  e  $2925\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-H ( $\nu\text{C-H}$ ), além de um ombro em  $2954\text{ cm}^{-1}$  também relacionado das  $\nu\text{C-H}$  da unidade de fluoreno (ERKAN, 2020). A banda em  $1457\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de respiração do fluoreno e em  $1257\text{ cm}^{-1}$  observamos o rocking C-H ( $\rho\text{ C-H}$ ) somado ao  $\nu\text{C}_a\text{-C}_b$  (Longaresi *et al.*, 2016). Esta banda,  $1257\text{ cm}^{-1}$ , está deslocada em  $4\text{ cm}^{-1}$  para menor número

de onda no espectro do PFN-Br, provavelmente relacionado com o substituinte nitrogenado. O mesmo modo vibracional no polímero F8BT também está deslocado  $4\text{ cm}^{-1}$ , porém para maior número de onda, provavelmente relacionado com uma influência direta na cadeia conjugada propiciado pelo mero BT.

No espectro FTIR do polímero PFN-Br podemos observar duas bandas em  $968\text{ cm}^{-1}$  e  $911\text{ cm}^{-1}$  que não foram observadas nos espectros dos polímeros PF8 e F8BT. Estas bandas podem ser atribuídas ao vs do substituinte lateral contendo amônio quaternário (LIN-VIEN *et al.*, 1991). Os espectros FTIR, assim como os espectros Raman discutidos nas seções posteriores, são muito parecidos para os polímeros PF8 e PFN-Br devido a elevada similaridade entre suas estruturas químicas.

O espectro FTIR do F8BT tem um perfil semelhante ao do PF8, porém apresenta bandas em  $1343\text{ cm}^{-1}$ ,  $853\text{ cm}^{-1}$  e  $803\text{ cm}^{-1}$ ; que não foram observadas nos espectros FTIR dos demais polímeros. Isso, permite inferir que os dois últimos modos vibracionais estão relacionados com a unidade BT. Contudo, a banda em torno de  $1343\text{ cm}^{-1}$  é ativa no espectro Raman dos três polímeros, e por isso não pode relacionada somente à unidade BT. As frequências das outras bandas bem como suas respectivas atribuições estão apresentadas de Tabela 1.

Figura 10: Espectros no infravermelho dos polifluorenos PF8, PFN-Br e F8BT.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

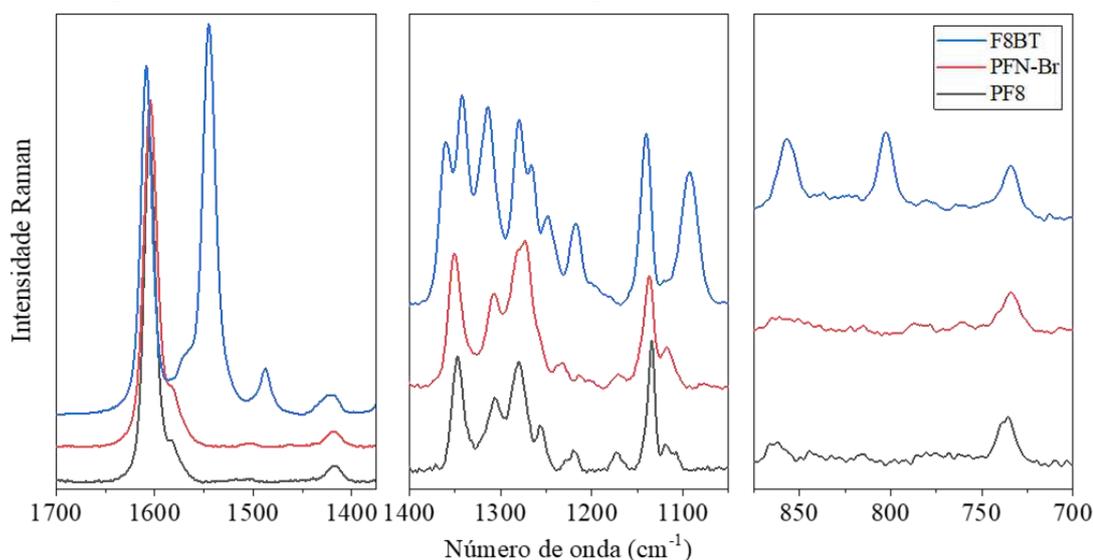
Tabela 1: Atribuições das bandas vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros no Infravermelho (IV) e Raman (R) dos polímeros PF8, PFN-Br e F8BT.

PF8	PFN-BR ( $\text{cm}^{-1}$ )	F8BT	ATRIBUIÇÃO
2954 (IV)	2950 (IV)	2955 (IV)	$\nu$ C-H da unidade de fluoreno <sup>3</sup>
2925 (IV)	2924 (IV)	2921 (IV)	$\nu$ C-H dos substituintes do C <sub>9</sub> <sup>3</sup>
2854 (IV)	2852 (IV)	2851 (IV)	$\nu$ C-H dos substituintes do C <sub>9</sub> <sup>3</sup>
1605 (R)	1605 (R)	1605 (R)	$\nu$ C-C inter anel <sup>5</sup> (respiração do grupo fluoreno)
1585 (R)	1583 (R)	1568 (R)	$\nu$ C-C inter anel <sup>4</sup> (respiração do grupo fluoreno)
		1546 (R)	$\nu$ C-C da unidade BT <sup>5</sup>
		1488 (R)	$\rho$ C-H <sup>3</sup>
1457 (IV)	1458 (IV)	1463 (IV)	Respiração dos anéis aromáticos <sup>3</sup>
1415 (R)	1420 (R)	1420 (R)	$\rho$ C-H + $\nu$ C-C entre meros <sup>4</sup>
1403 (IV)	1398 (IV)		$\delta$ C-H <sub>2</sub> de grupos vinilideno <sup>5</sup>
1375 (IV)			$\nu$ C-H <sup>5</sup>
		1360 (R)	$\nu$ C-C da unidade BT <sup>6</sup>
1345 (R)	1350 (R)	1343 (IV)	$\nu$ C-C de dentro do grupo fluoreno <sup>2</sup>
		1340 (R)	
1305 (R)	1306 (R)	1315 (R)	$\nu$ C-C entre mero <sup>4</sup>
1280 (R)	1275 (R)	1280 (R)	$\nu$ C-C entre mero <sup>4</sup>
		1265 (R)	$\rho$ C-H da unidade BT <sup>6</sup>
1257 (IV)	1253 (IV)	1261 (IV)	$\nu$ C-C inter anel <sup>4</sup> + $\rho$ C-H <sup>8</sup>
1255 (R)		1250 (R)	
1230 (R)	1235 (R)	1248 (R)	Modo vibracional relacionado com substituinte do carbono 9 do fluoreno <sup>7</sup>
1220 (R)	1213 (R)	1215 (R)	substituinte do C <sub>9</sub> <sup>1</sup>
1175 (R)	1172 (R)		substituinte do C <sub>9</sub> <sup>1</sup>
1135 (R)	1136 (R)	1140 (R)	$\rho$ C-H + $\delta$ do anel fluoreno <sup>2</sup>
1115 (R)	1119 (R)		$\rho$ C-H <sup>2</sup>
		1093 (R)	
998 (IV)	998 (IV)	1007 (IV)	
	968 (IV)		$\delta$ C-C da cadeia 3'-(N,N-dimetil)-N-etilamônio-propil <sup>3</sup>
	911 (IV)		$\rho$ C-H da cadeia 3'-(N,N-dimetil)-N-etilamônio-propil <sup>3</sup>
886 (IV)		891 (IV)	

876 (IV)			
		853 (IV)	
		857 (R)	
813 (IV)	813 (IV)	818 (IV)	
		803 (IV)	
758 (IV)	744 (IV)		
735 (R)	735 (R)	735 (R)	$\nu$ C-C inter anel <sup>8</sup>
			$\nu$ C-C inter anel + respiração do grupo fluoreno (relacionado com a cristalinidade) <sup>8</sup>
723 (IV)	721 (IV)	723 (IV)	$\nu$ C-C inter anel <sup>8</sup>

Fonte: (ARIF; VOLZ; GUHA, 2006)<sup>1</sup>; (TANTO *et al.*, 2004)<sup>2</sup>; (LIN-VIEN *et al.*, 1991)<sup>3</sup>; (VOLZ; ARIF; GUHA, 2007)<sup>4</sup>; (MARTIN *et al.*, 2015)<sup>5</sup>; (DONLEY *et al.*, 2005)<sup>6</sup>; (LONGARESI *et al.*, 2016)<sup>7</sup>; (GUHA, 2008)<sup>8</sup>.

Figura 11: Espectros Raman com  $\lambda_0 = 785$  nm dos polímeros PF8; PFN-Br e F8BT.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

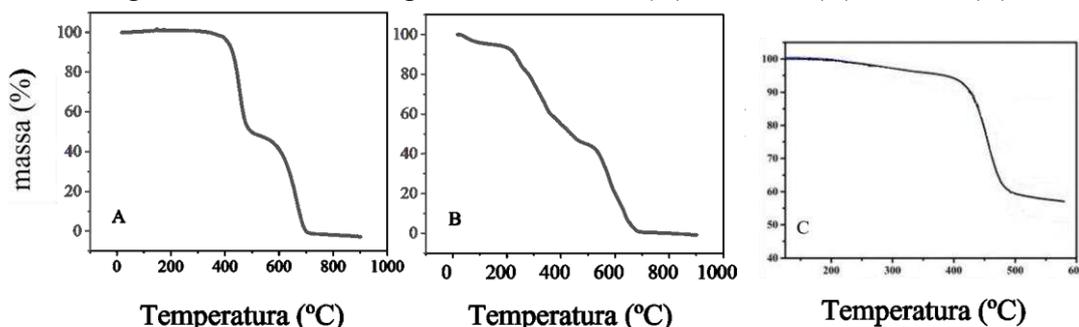
O espectro Raman do PF8, Figura 11, possui uma banda em  $1607\text{ cm}^{-1}$  e um ombro  $1585\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente atribuídas ao  $\nu$ C-C e respira o do grupo fluoreno (TANTO *et al.*, 2004). Também se observa outras bandas situadas em  $1418\text{ cm}^{-1}$ , ( $\nu$ C-C entre anéis +  $\rho$ C-H),  $1305\text{ cm}^{-1}$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ C-C entre anéis). Em  $737\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda relacionada com o ordenamento planar do polímero sólido (GUHA, 2008). As bandas Raman em torno de  $1345\text{ cm}^{-1}$  e  $1255\text{ cm}^{-1}$  são ambas atribuídas ao  $\nu$ C-C anel (ARIF; VOLZ; GUHA, 2006). As bandas situadas em  $1219\text{ cm}^{-1}$  e  $1173\text{ cm}^{-1}$  são oriundas das cadeias alquil, somadas ao  $\nu$ C-C entre unidades fenil do anel bifenílico. Ainda, as bandas presentes em  $1117\text{ cm}^{-1}$  e  $1135\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao  $\rho$ C-H. (VOLZ; ARIF; GUHA, 2007).

O PFN-Br possui um espectro Raman muito similar ao espectro Raman do PF8, como o demonstrado na Figura 11. As bandas do PFN-Br sofrem pequenos deslocamentos em relação às bandas do PF8. Os deslocamentos estão melhor apresentados na Tabela 1. Os espectros são parecidos pois a cadeia principal conjugada dos dois polímeros são análogas e possuem diferenças apenas no substituinte do carbono 9, e as bandas atribuídas aos anéis bifenílicos são as que apresentam maior intensidade (DONLEY *et al.*, 2005). O espectro Raman do polímero F8BT, Figura 11, apresenta as bandas observadas para o PF8, bem como as bandas atribuídas a unidade benzotiazol (BT). As contribuições da unidade benzotiazol no espectro Raman do polímero F8BT estão localizadas em  $1545\text{ cm}^{-1}$ , que é a modo de maior intensidade e corresponde ao modo de respiração do grupo BT. Já a banda em  $1360\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao  $\nu\text{C-C}$  da unidade BT. As bandas Raman situadas em  $1267\text{ cm}^{-1}$  e  $857\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao  $\rho\text{C-H}$  no plano da unidade BT (DONLEY *et al.*, 2005; MARTIN *et al.*, 2015).

#### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A curva termogravimétrica, Figura 12A, foi obtida em atmosfera de ar sintético para o polímero PF8, e a curva mostra que não há perda de massa até  $390\text{ °C}$ . No intervalo de  $390\text{ °C}$  a  $490\text{ °C}$  ocorre uma perda de massa de 51%, provavelmente oriunda da perda das cadeias alquílicas presente no  $\text{C}_9$  do grupo fluoreno (AURAGUDOM *et al.*, 2010). Entre  $490\text{ °C}$  e  $710\text{ °C}$  observamos a uma perda de massa atribuída a degradação progressiva da cadeia polimérica até sua total carbonização. O PF8 ainda possui transição vítrea em  $75\text{ °C}$  (WINOKUR; SLINKER; HUBER, 2003).

Figura 12: Curva termogravimétrica: PF8 (A), PFN-Br (B) e F8BT (C).



Fonte: A e B Elaborado pelo próprio autor. C Adaptado de Wang e colaboradores, 2017.

A curva termogravimétrica do polímero PFN-Br, Figura 12B, também obtida em atmosfera de ar sintético, apresenta uma perda de massa (4,5 %) até  $100\text{ °C}$  devido à água

adsorvida no polímero. Cabe ressaltar que não observamos este comportamento no PF8 devido a sua baixa afinidade com solventes polares. No intervalo de 200 °C a 520 °C observamos a decomposição térmica de 39% do PFN-Br. Com base nos resultados para o PF8, acredita-se que essa perda de massa é oriunda principalmente das cadeias alquílicas e nitrogenadas. Por fim, temperaturas maiores que 520 °C também acarretam a carbonização do PFN-Br, assim como ocorrido para o PF8.

A medida termogravimétrica do polímero F8BT está reportada na literatura no trabalho Wang e colaboradores (WANG *et al.*, 2017). A curva TG realizada por Wang foi obtida com atmosfera de N<sub>2</sub>, Figura 12C, e apresenta um comportamento parecido com o observado para o polímero PF8. Até 400 °C constatamos uma boa estabilidade térmica. Entre 400 °C e 500 °C ocorre no F8BT uma perda de aproximadamente 40% de massa relacionada às cadeias laterais da unidade de fluoreno. O F8BT apresenta transição vítrea em torno de 135° C e a fusão ocorre entre 195° C até 280° C (DONLEY *et al.*, 2005).

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

O comportamento vibracional dos três polímeros PF8, PFN-Br e F8BT foram analisados por espectroscopia Raman em função da temperatura, compreendendo o intervalo de -196 °C a 325 °C. Este intervalo térmico não se estende até os valores de degradação térmica obtidos pela curva TGA, pois, após 325 °C, para os três polímeros ocorre o aparecimento de um fundo de fluorescência acrescido da diminuição da relação sinal/ruído dos espectros.

A banda em *ca.* 1605 cm<sup>-1</sup> é a mais intensa no espectro do PF8 e está presente nos espectros Raman do PFN-Br e F8BT. A intensidade desta banda em 1605 cm<sup>-1</sup> foi utilizada para normalizar os espectros Raman dos três polímeros. Para cada temperatura registramos três espectros. Os polímeros foram excitados com comprimento de onda em 785 nm.

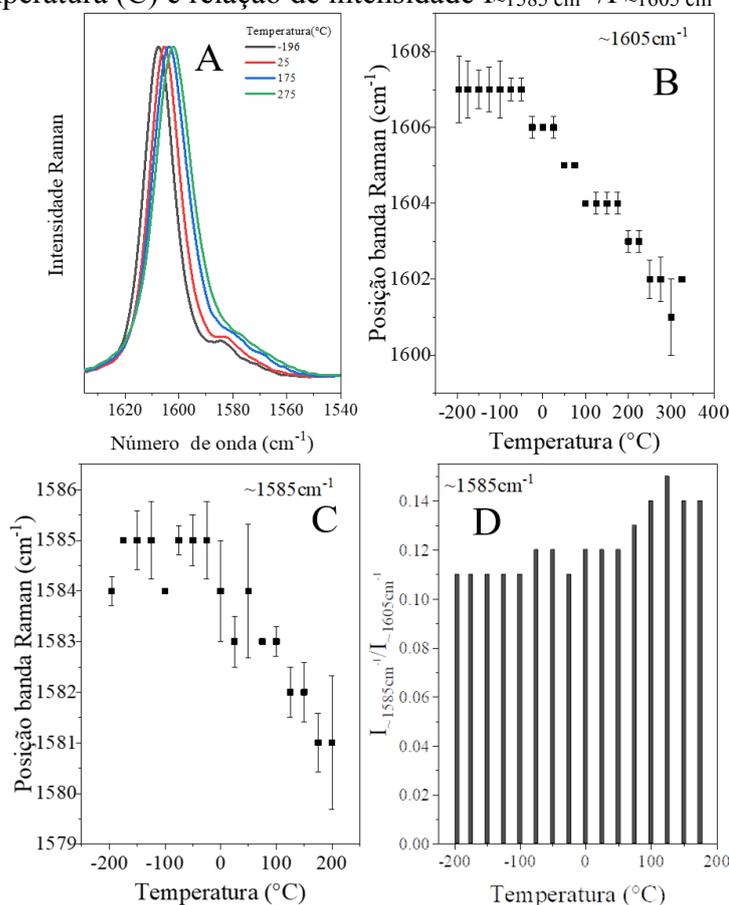
Todos os espectros estão disponíveis no Apêndice I. Nas subseções 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3 optamos por mostrar os espectros em temperaturas específicas. O Apêndice II contém os espectros Raman *in situ* antes do processo de normalização.

##### 4.4.1 Estudo dos Efeitos da Temperatura nos espectros Raman do Polímero PF8

Os espectros Raman do PF8 em diferentes temperaturas no intervalo de 1630 cm<sup>-1</sup> a 1540 cm<sup>-1</sup> estão apresentados na Figura 13A. Nas Figuras 13B e 13C temos as posições das bandas em *ca.* 1605 cm<sup>-1</sup> e da banda em *ca.* 1585 cm<sup>-1</sup> em função da temperatura, respectivamente,

enquanto na Figura 13D mostramos a relação de intensidades  $I_{\sim 1585 \text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$  com a temperatura. No polímero PF8, em  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , o modo de vibração atribuído a respiração do grupo fluoreno se encontra centrada em  $1607 \text{ cm}^{-1}$ . Ao fornecer energia térmica até  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  a banda desloca  $5 \text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda, Figura 13B. Observa-se também um deslocamento para menores número de onda do ombro em torno de  $1583 \text{ cm}^{-1}$ , também relacionado com a respiração do grupo fluoreno (GUHA, 2008). O deslocamento está relacionado com a diminuição do comprimento de conjugação do polímero. Ainda, observamos um sutil aumento da razão  $I_{\sim 1585 \text{ cm}^{-1}}/I_{1605 \text{ cm}^{-1}}$  conforme aumentamos a temperatura.

Figura 13: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1630 \text{ cm}^{-1}$ -  $1540 \text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B), posição da banda  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (C) e relação de intensidade  $I_{\sim 1585 \text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$  (D).

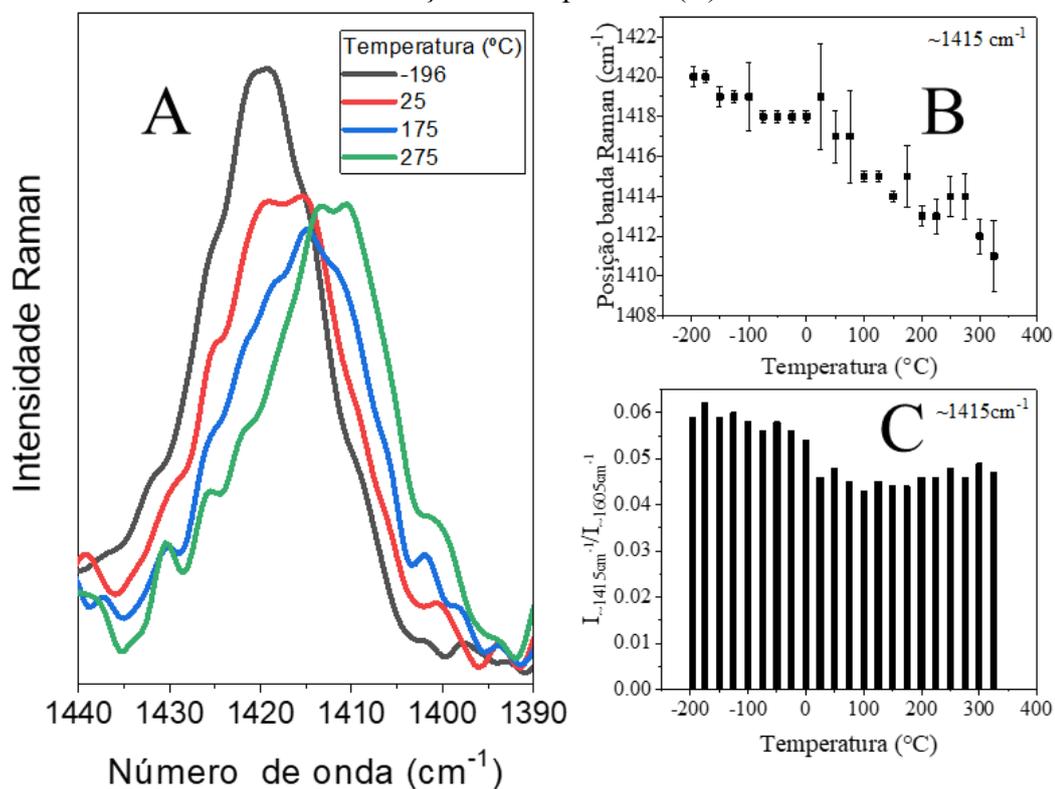


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda em *ca.* de  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , Figura 14, é originada pelo  $\rho$  C-H acrescido do  $\nu$  C-C entre meros (ARIU *et al.*, 2001). Em temperaturas inferiores a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  esta banda é mais estreita e bem definida. Com a elevação da temperatura a partir de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  constatamos um alargamento e diminuição da razão  $I_{\sim 1415 \text{ cm}^{-1}}/I_{1605 \text{ cm}^{-1}}$ , Figura 14C. O deslocamento da banda de  $1420 \text{ cm}^{-1}$  em

-196 °C progressivamente para 1411  $\text{cm}^{-1}$  em 325 °C está relacionado com a diminuição do comprimento de conjugação do polímero PF8 (TANTO *et al.*, 2004).

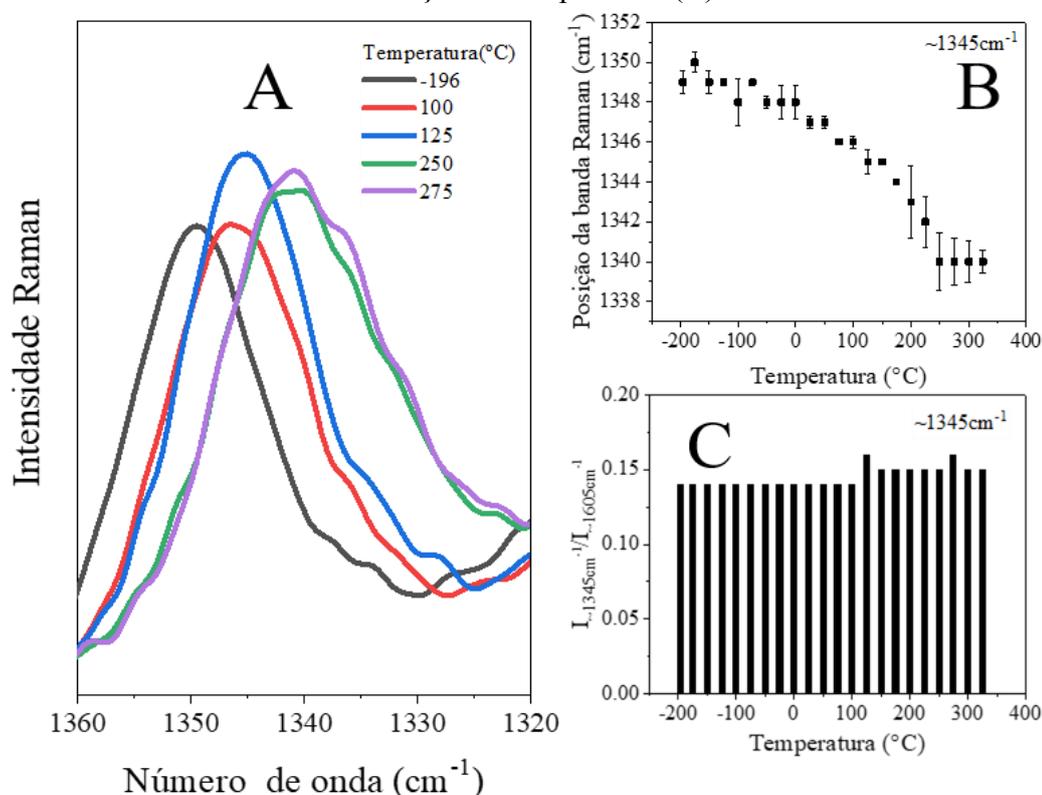
Figura 14: Espectros Raman do PF8 no intervalo de 1440  $\text{cm}^{-1}$  - 1390  $\text{cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1415 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1415 \text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 15 apresentamos a banda Raman em torno de 1345  $\text{cm}^{-1}$  do PF8 atribuída ao  $\nu_{\text{C-C}}$  do fluoreno (TANTO *et al.*, 2004). De forma específica, a contribuição para este modo vibracional é oriunda do estiramento entre os átomos de carbono *a* e *b*, Figura 4. É possível identificar um deslocamento gradual e progressivo para menor número de onda na posição desta banda Figura 15B. Este deslocamento de 10  $\text{cm}^{-1}$  (-196 °C a 325 °C) também indica uma diminuição do comprimento da conjugação do polímero.

Figura 15: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1360\text{ cm}^{-1}$  -  $1320\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1345\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



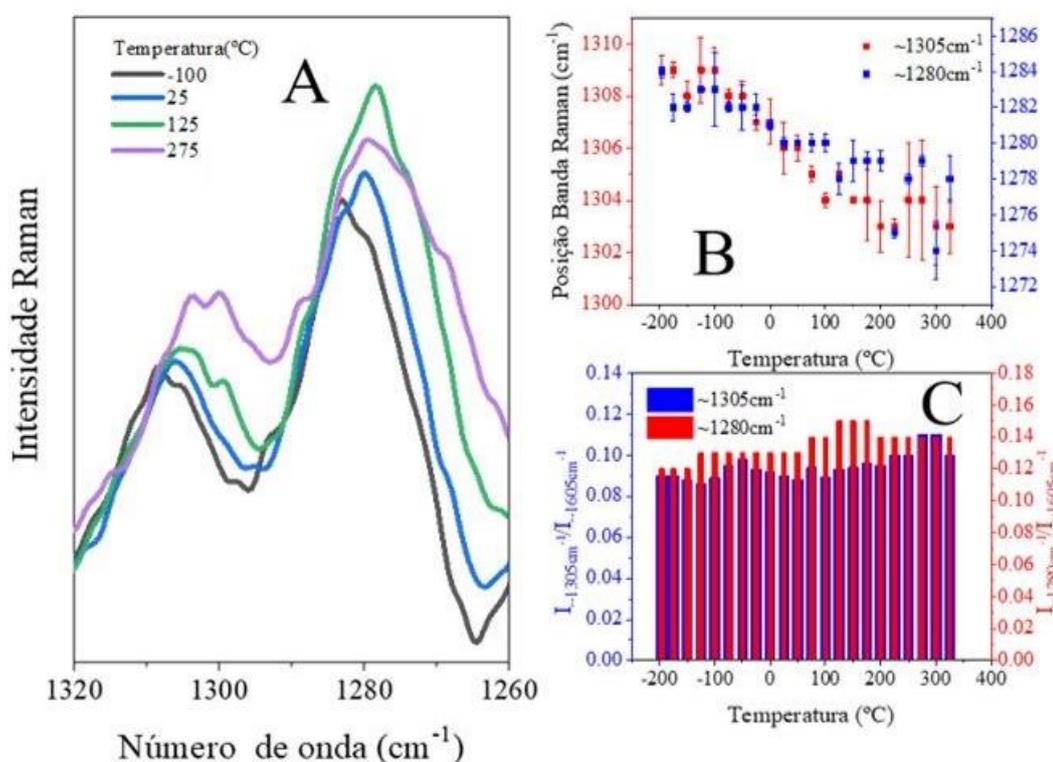
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao analisar a Figura 15C nota-se dois platôs, o primeiro de razão ( $I_{\sim 1345\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ ) de 14% situado no intervalo de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e o segundo situado para temperaturas acima de  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este resultado pode ser explicado pois a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PF8 é em torno de  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  (WINOKUR; SLINKER; HUBER, 2003). Abaixo da  $T_g$  as cadeias do PF8 estão empacotadas, muito próximas umas das outras com um ordenamento típico de um material semicristalino lamelar até chegar em  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ao fornecer energia térmica a cadeia conjugada adquire maior liberdade, sendo esta fase denominado de cristal-líquido, se estendendo até aproximadamente  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O salto em  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  indica uma mudança na conformação das cadeias do PF8, saindo de uma configuração mais planar, que permite um melhor ordenamento das cadeias poliméricas, fase  $\beta$ , para uma conformação com um ângulo  $\phi$  maior originando a fase  $\alpha$  (ARIF; VOLZ; GUHA, 2006), como demonstrados na Figura 5.

Na Figura 16A temos uma região com duas bandas: a primeira em *ca.* de  $1305\text{ cm}^{-1}$  e a segunda em torno de  $1280\text{ cm}^{-1}$ , ambas atribuídas ao vC-C entre os meros do PF8. Na Figura 16B temos um gráfico relacionando os deslocamentos das bandas em  $1305\text{ cm}^{-1}$  e em  $1280\text{ cm}^{-1}$ . O gráfico apresentado Figura 16C apresenta as relações de intensidades  $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1305\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ . Quando a temperatura varia de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ , constatamos  $6\text{ cm}^{-1}$  de

deslocamentos para as bandas  $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ , Figura 16B. Essa variação pode estar relacionada à transição de fases do PF8. Em  $100\text{ }^\circ\text{C}$  temos a fase  $\beta$ , fase caracterizada por possuir cadeia principal do polímero PF8 mais planar. Em  $150\text{ }^\circ\text{C}$  observamos a cadeia principal do polímero em uma conformação menos planar característica da fase  $\alpha$ , que é a fase predominante (TANTO *et al.*, 2004; VOLZ; ARIF; GUHA, 2007).

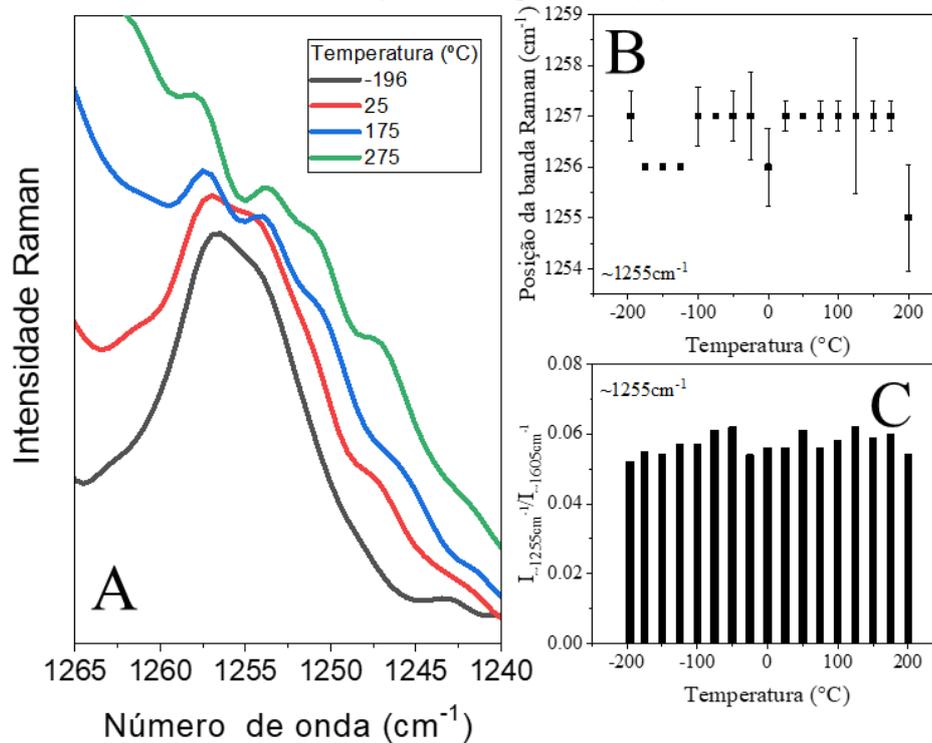
Figura 16: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1320\text{ cm}^{-1}$  -  $1260\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1305\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Elaborado pelo próprio autor.

A banda em *ca.*  $1255\text{ cm}^{-1}$ , Figura 17A é oriunda do  $\rho\text{C-H}$  acrescido de uma pequena contribuição do  $\nu\text{C-C}$  da cadeia principal do PF8 (GUHA, 2008). A posição desta banda segue praticamente inalterada, como podemos observar na Figura 17B, durante toda faixa térmica estudada. A razão de intensidade Raman  $I_{\sim 1257\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  diminui a partir de  $130\text{ }^\circ\text{C}$  sendo uma característica da mudança de fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ , menos plana, do polímero PF8 (ARIF; VOLZ; GUHA, 2006; VOLZ; ARIF; GUHA, 2007). Não observamos uma diminuição na razão  $I_{\sim 1257\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$ , Figura 17C. Contudo, o fornecimento de energia térmica resulta em uma sobreposição progressiva com a banda  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$  a partir de  $125\text{ }^\circ\text{C}$ .

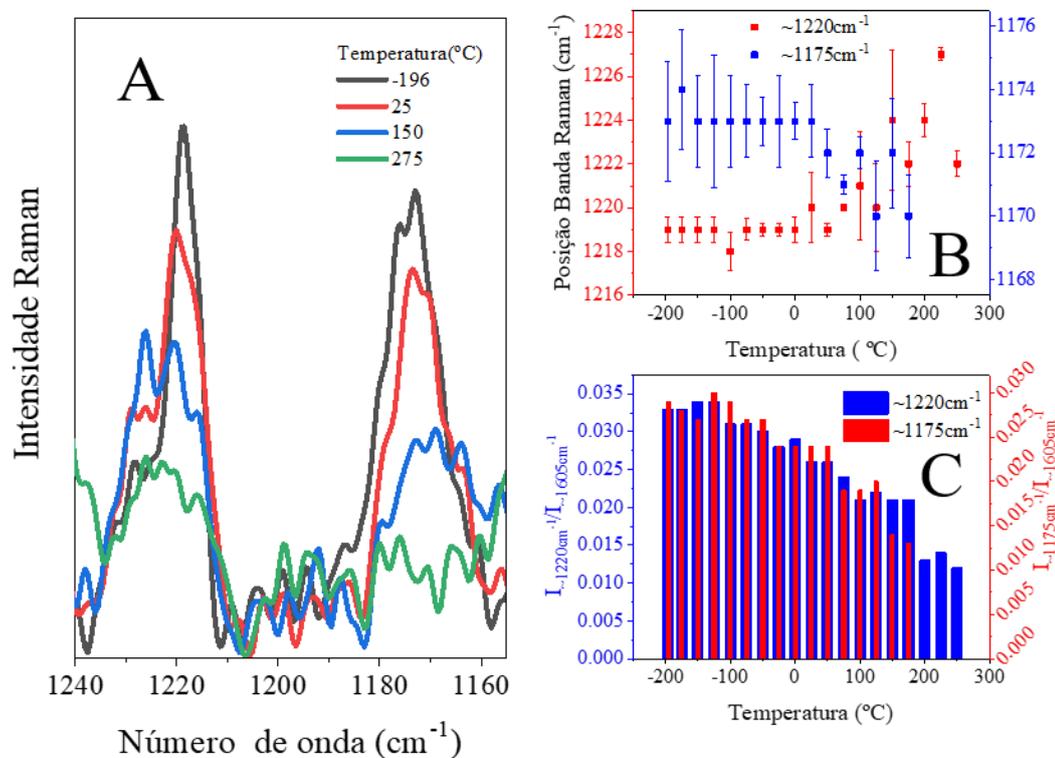
Figura 17: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1265\text{ cm}^{-1}$  -  $1240\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1257\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 18 apresenta a região que contém informações quanto aos modos vibracionais da cadeia dioctil para o polímero PF8 (VOLZ; ARIF; GUHA, 2007). No intervalo de temperatura estudado, a banda em *ca.*  $1220\text{ cm}^{-1}$  se desloca  $4\text{ cm}^{-1}$  para maior número de onda, e a banda em *ca.*  $1175\text{ cm}^{-1}$  desloca-se  $4\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda. A intensidades relativas diminuem com a elevação da temperatura, como mostrado na Figura 18C. Ocorre uma diminuição da relação sinal/ruído com o aumento da temperatura, que provavelmente está relacionada com a perda ‘de algumas’ cadeias alquilas do polímero (ARIU *et al.*, 2001; TSOI; LIDZEY, 2008).

Figura 18: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1240\text{ cm}^{-1}$ -  $1150\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1175\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1220\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1175\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).

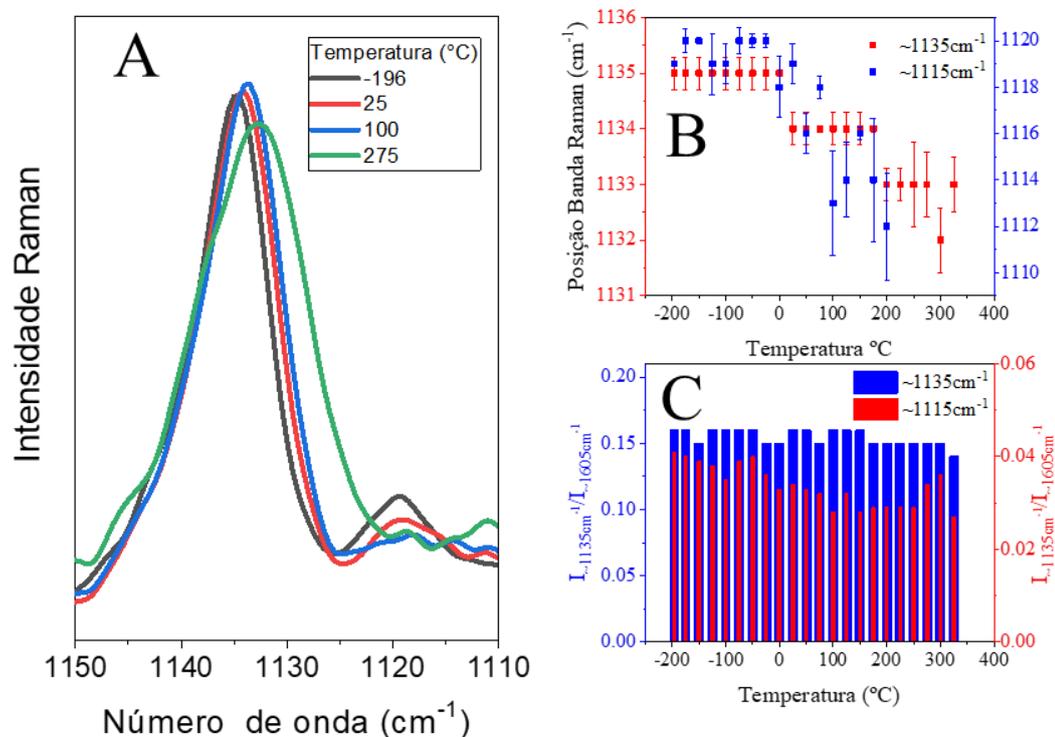


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As bandas  $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$   $\sim 1117\text{ cm}^{-1}$ , Figura 19A, são atribuídas à  $\delta$  do anel fluoreno acrescido do  $\rho\text{C-H}$  e  $\rho\text{C-H}$ , respectivamente. A banda em torno de  $1135\text{ cm}^{-1}$  pode ter seu deslocamento, Figura 19B, essencialmente dividido em três valores: entre  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e  $0\text{ }^\circ\text{C}$  situado em  $1135\text{ cm}^{-1}$ ; entre  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $175\text{ }^\circ\text{C}$  centrado em  $1134\text{ cm}^{-1}$ ; e entre  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $325\text{ }^\circ\text{C}$  com posição em  $1133\text{ cm}^{-1}$ . A razão  $I_{\sim 1135\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  também se mantém sem grandes alterações por toda faixa térmica. A banda em *ca.* de  $1117\text{ cm}^{-1}$ , apresenta um deslocamento de  $1119\text{ cm}^{-1}$  ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) para  $1112\text{ cm}^{-1}$  ( $200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

No trabalho realizado por Tanto e colaboradores (TANTO *et al.*, 2004) a intensidade relativa da banda  $\sim 1117\text{ cm}^{-1}$  foi obtida através da razão  $I_{\sim 1120\text{ cm}^{-1}}/I_{1137}$ . Tanto constatou uma diminuição progressiva da intensidade relativa desta banda, que foi então relacionada a um acoplamento vibracional e não em uma mudança de fase.

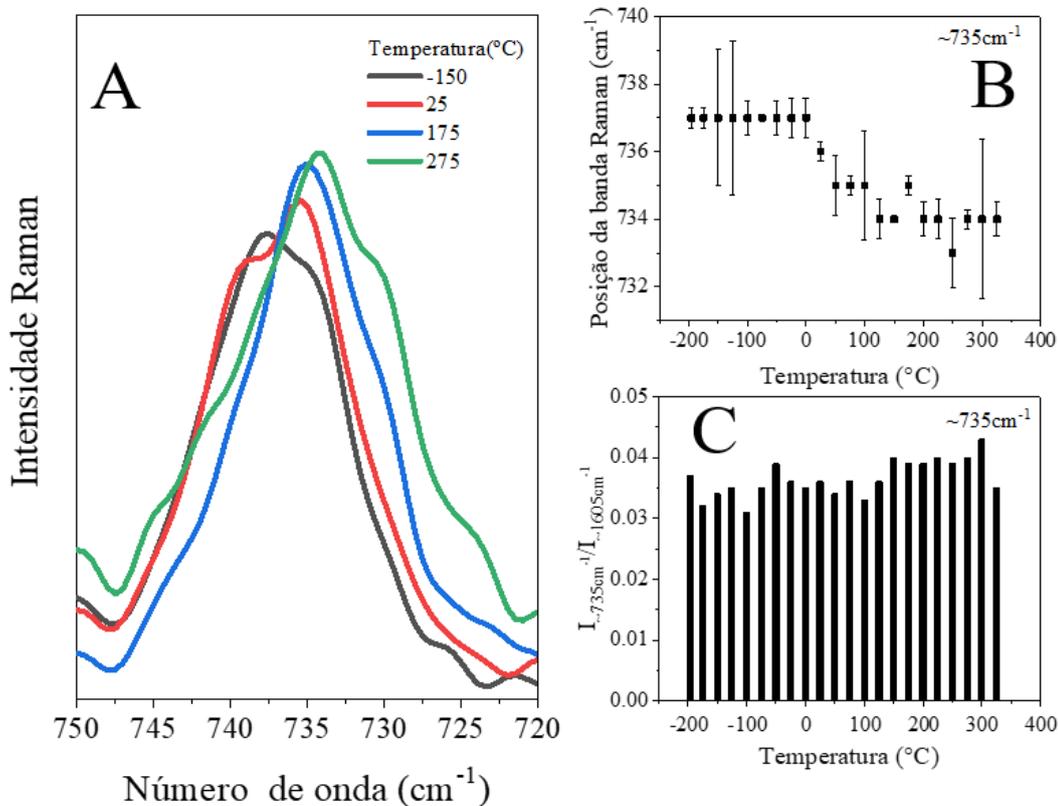
Figura 19: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1150\text{ cm}^{-1}$  -  $1110\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$  e  $1115\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1135\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1115\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 20A destaca a banda Raman em torno de  $735\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao vC-C interanel e modos de respiração no plano do fluoreno, que está relacionada com a cristalinidade do polímero PF8 (ARIU *et al.*, 2003; GUHA, 2008). No intervalo entre  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  observamos uma estabilidade referente à posição desta banda, que está centrada em  $737\text{ cm}^{-1}$ , Figura 20B, indicando elevada organização e maior grau de cristalinidade das cadeias do polímero. Com o aumento da temperatura constatamos o deslocamento desta banda para menor número de onda *ca.* de  $734\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 20: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $750\text{ cm}^{-1}$  -  $720\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 735\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).

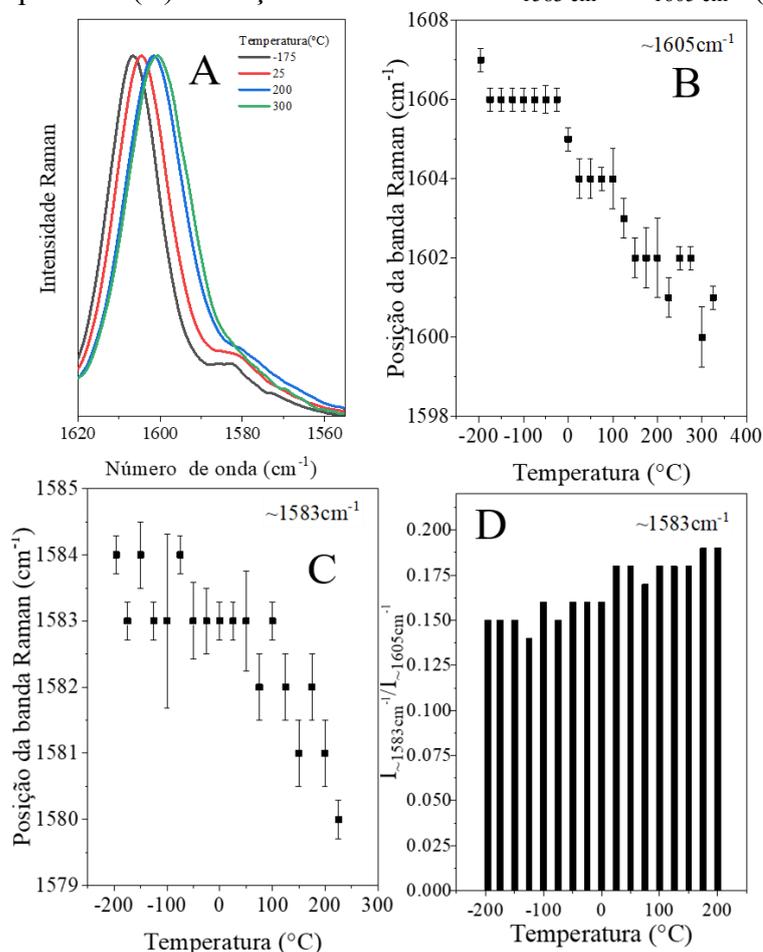


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.4.2 Estudo dos Efeitos da Temperatura nos espectros Raman do Polímero PFN-Br

Os espectros Raman do polímero PFN-Br, na faixa de temperaturas de  $-196\text{ °C}$  a  $325\text{ °C}$ , estão dispostos na Figura 21. Para o PFN-Br, em  $-196\text{ °C}$  a banda referente à respiração do grupo fluoreno se encontra centrada em  $1607\text{ cm}^{-1}$ . Ao aquecer o polímero até  $325\text{ °C}$  esta banda se desloca  $7\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda. Como observado para polímero PF8, o PFN-Br possui um ombro em torno de  $1583\text{ cm}^{-1}$  também relacionado com a respiração do grupo fluoreno (GUHA, 2008). Foi possível analisar este ombro em torno de  $1583\text{ cm}^{-1}$  até  $200\text{ °C}$  cuja sua posição é de  $1581\text{ cm}^{-1}$ , deslocamento muito similar ao observado para o PF8. Contudo, a razão  $I_{\sim 1583\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  no PFN-Br é maior que no PF8. Ao longo do tratamento térmico ocorre um aumento da razão  $I_{\sim 1583\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  de 4% até a temperatura de  $200\text{ °C}$ . Não foi possível analisar esta banda em temperaturas superiores, pois a banda em *ca.*  $1605\text{ cm}^{-1}$  se sobrepõe progressivamente à esta banda.

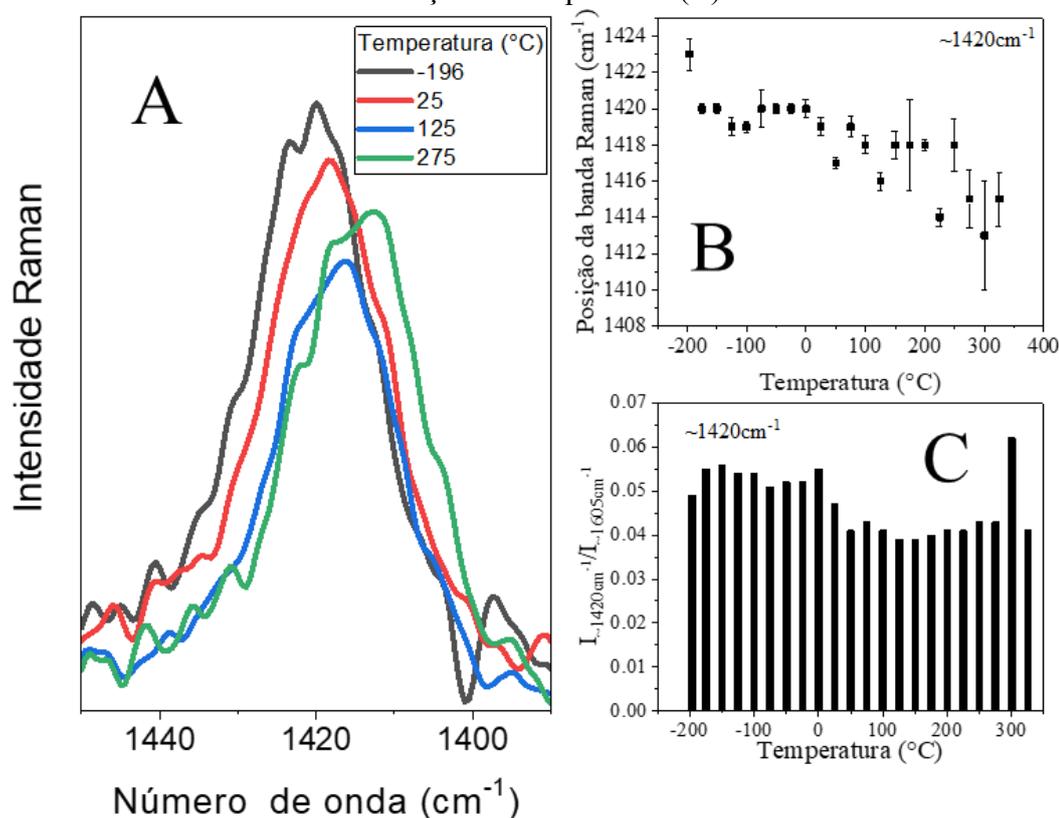
Figura 21: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1620\text{ cm}^{-1}$ -  $1560\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B), posição da banda  $\sim 1583\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (C) e relação de intensidade  $I_{\sim 1583\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (D).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda *ca.* de  $1420\text{ cm}^{-1}$ , Figura 22A, é originada pelo  $\rho\text{C-H}$  acrescido do  $\nu\text{C-C}$  entre os meros e as unidades bifenílica (ARIU *et al.*, 2001; TSOI; LIDZEY, 2008). A razão  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$ , Figura 22C, diminui com o aumento da temperatura no intervalo de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Contudo, em  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  a razão  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  adquire uma elevação de 1,9%. O deslocamento desta banda é muito parecido com o observado para o polímero PF8, que é de  $9\text{ cm}^{-1}$ , Figura 14B, enquanto no PFN-Br é de  $8\text{ cm}^{-1}$ , Figura 22B, ambos para menor número de onda entre os extremos térmicos. Este deslocamento está relacionado com a diminuição do comprimento de conjugação dos polímeros (TANTO *et al.*, 2004), ou seja, com o aumento da temperatura as duplas ligações vão adquirindo características de uma ligação simples.

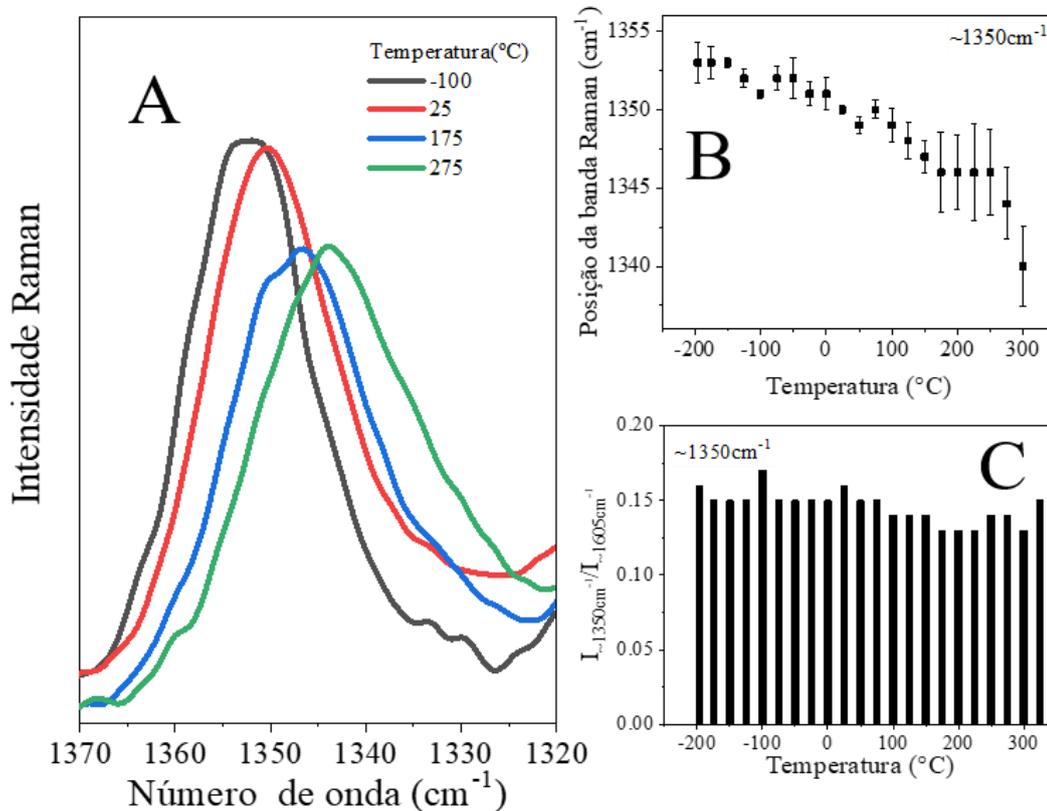
Figura 22: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1450\text{ cm}^{-1}$  -  $1390\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na Figura 23A destacamos a banda em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\nu\text{C-C}$  do fluoreno ( $\text{C}_a$  e  $\text{C}_b$ ), Figura 4 (TANTO *et al.*, 2004). É possível identificar um deslocamento de  $13\text{ cm}^{-1}$  na posição desta banda entre os extremos os extremos térmicos, Figura 23B. Esse comportamento é semelhante ao observado para o PF8 e indica uma diminuição do comprimento da conjugação do polímero. Contudo, não observamos platôs na razão  $I_{\sim 1350\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  como foi constatado para o PF8, Figura 23C. No PFN-Br notamos uma sutil redução desta razão, sugerindo um grau de liberdade vibracional menor para  $\nu\text{C}_a\text{-C}_b$  a partir de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 23: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1370\text{ cm}^{-1}$  -  $1320\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1350\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).

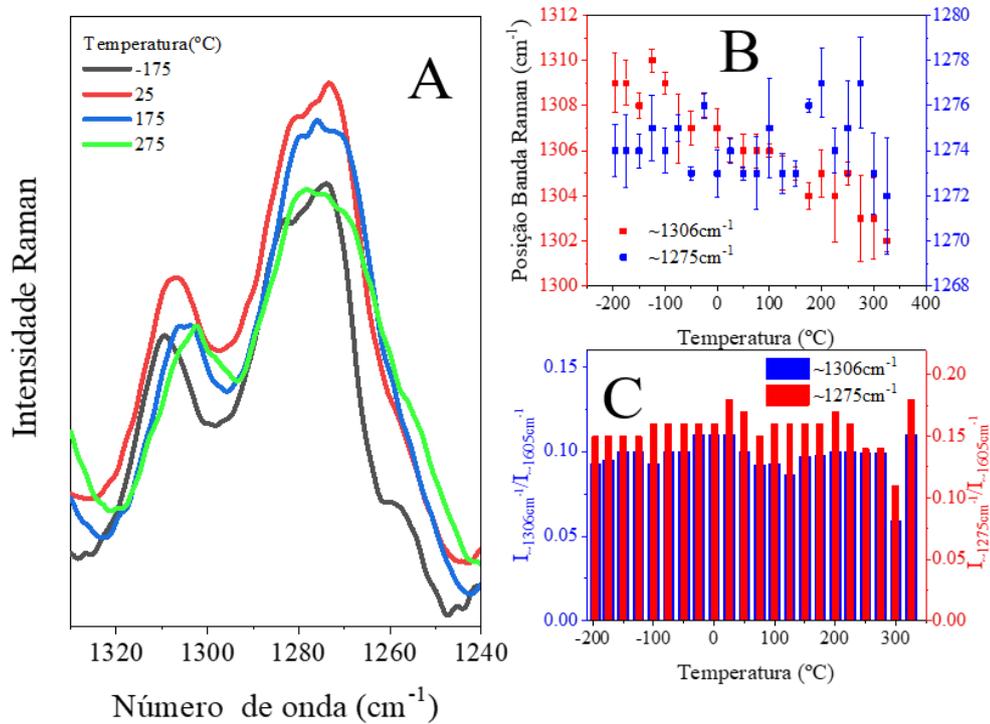


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 24A apresenta as bandas nas imediações de  $1306\text{ cm}^{-1}$  e de  $1275\text{ cm}^{-1}$ . Ambas são atribuídas ao  $\nu\text{C-C}$  da ligação entre os meros do PFN-Br. Como o PFN-Br é um copolímero, estes modos são diferentes do PF8 que é um homopolímero. No caso do PFN-Br, estas bandas têm contribuição de dois meros. As duas bandas sofrem um deslocamento para menor número de onda, Figura 24B, como observado para o PF8. A banda  $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$  desloca-se  $7\text{ cm}^{-1}$  enquanto a banda  $\sim 1275\text{ cm}^{-1}$  desloca-se  $2\text{ cm}^{-1}$ , sendo este último deslocamento menos significativo que o deslocamento observado para o mesmo modo no PF8.

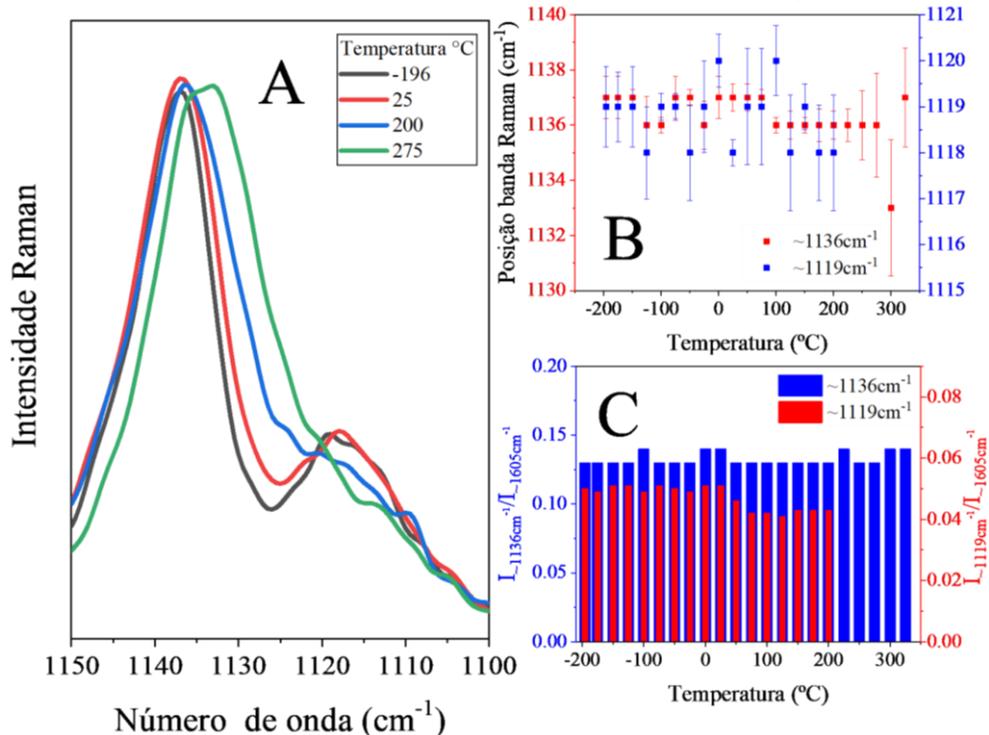
As bandas Raman no entorno de  $1136\text{ cm}^{-1}$  e  $1119\text{ cm}^{-1}$ , Figura 25A, são atribuídas à  $\delta$  do anel fluoreno acrescido do  $\rho\text{C-H}$  e  $\rho\text{C-H}$ , respectivamente. A banda *ca.*  $1136\text{ cm}^{-1}$ , Figura 25B, pode ter seu deslocamento basicamente dividido em dois platôs: de  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  com o valor de  $1137\text{ cm}^{-1}$  e outro em temperaturas acima de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com valor de  $1136\text{ cm}^{-1}$ . Não se observa um padrão para o deslocamento da banda em *ca.*  $1119\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 24: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1320\text{ cm}^{-1}$  -  $1240\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1275\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1306\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1275\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

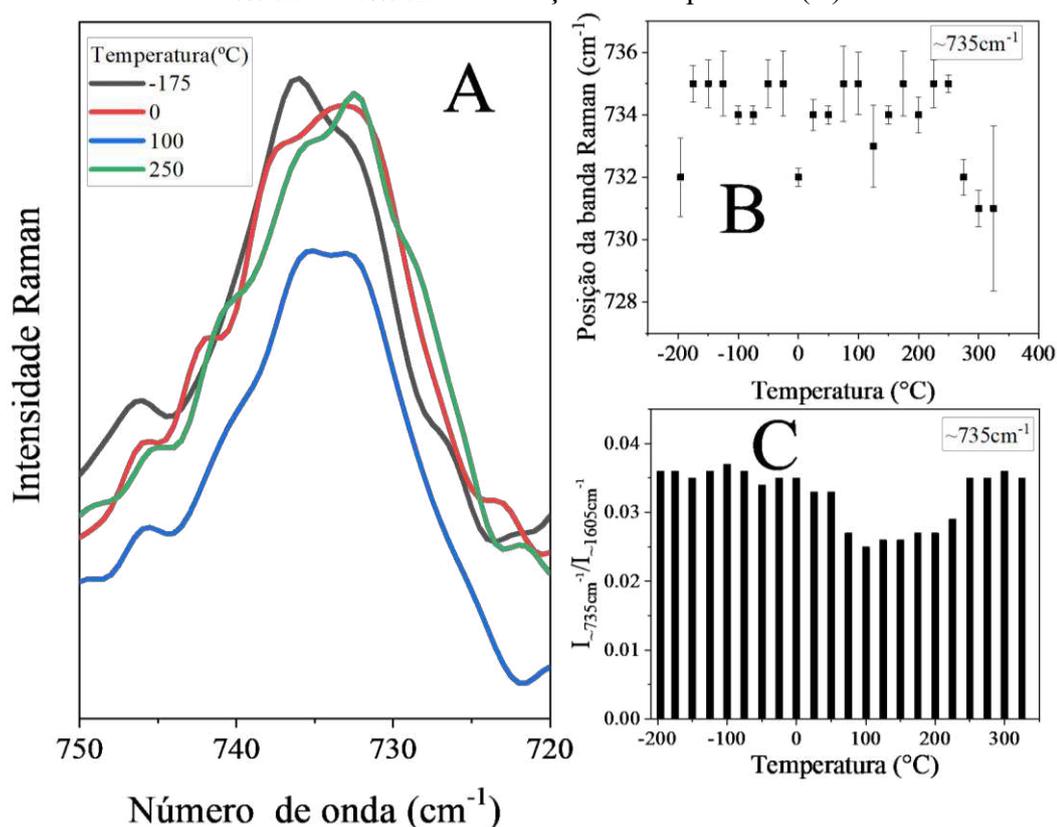
Figura 25: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1150\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1136\text{ cm}^{-1}$  e  $1119\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1136\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1119\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 26A destaca a banda Raman em torno de  $735\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao  $\nu$  C-C inter-anel e modos de respiração no plano do fluoreno e podem estar relacionadas com a cristalinidade do polímero PFN-Br (ARIU *et al.*, 2003; GUHA, 2008). Diferente do observado para o PF8, o PFN-Br apresenta elevado grau de cristalinidade até  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como podemos inferir a partir dos dados contidos na Figura 26B uma vez que a posição desta banda não varia significativamente. Este alto grau de cristalinidade se justifica pelo seu caráter catiônico. É possível que a diminuição da razão  $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ , Figura 26C, esteja relacionada com a transição vítrea ou com fases líquido-cristalina do PFN-Br. Contudo, para confirmação de tal suposição, seria necessária comprovação com outras técnicas e cálculos computacionais.

Figura 26: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $750\text{ cm}^{-1}$  -  $720\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 735\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



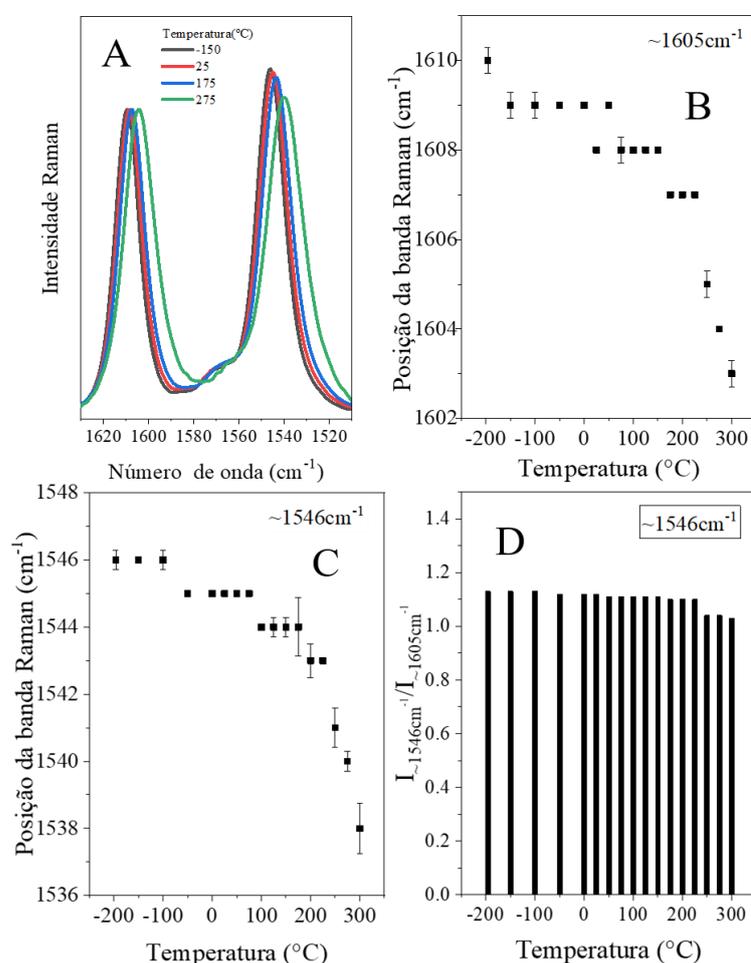
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.4.2 Estudo dos Efeitos da Temperatura nos espectros Raman do Polímero F8BT

Os espectros Raman do F8BT, Figura 27A, possuem uma banda em torno de  $1605\text{ cm}^{-1}$  e um ombro em *ca.* de  $1568\text{ cm}^{-1}$ , que está em menor número de onda quando comparado com a posição desta mesma banda no espectro do PF8. A banda mais intensa do F8BT está situada

em  $\sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  e é atribuída ao estiramento da unidade benzotiadiazol (BT). A intensidade relativa  $I_{\sim 1545 \text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$  diminui com a elevação da temperatura, Figura 27D. A banda em  $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$  desloca-se para menor número de onda, sua posição em  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  é de  $1603 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto em  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  sua posição está em  $1610 \text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $\sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  apresenta um deslocamento muito similar e em  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  a banda está em  $1546 \text{ cm}^{-1}$  enquanto em  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  ela está situada em torno de  $1538 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 27: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ -  $1520 \text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B), posição da banda  $\sim 1546 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (C) e relação de intensidade  $I_{\sim 1546 \text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605 \text{ cm}^{-1}}$  (D).

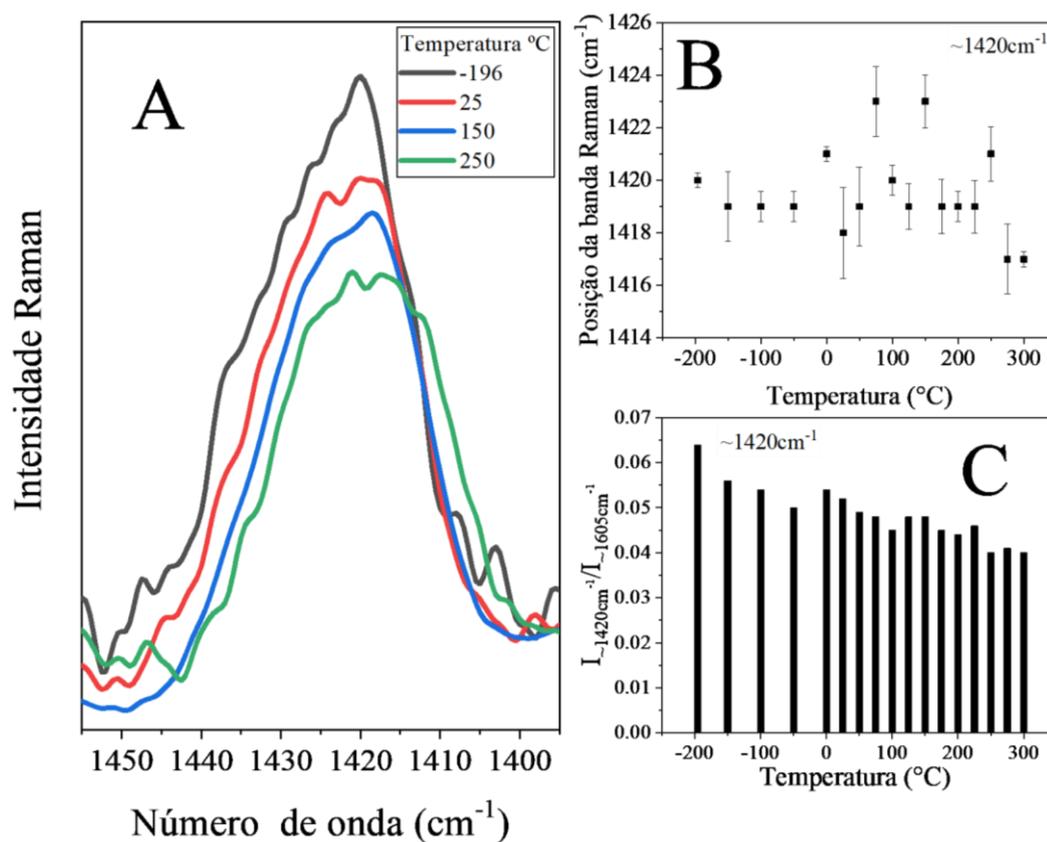


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda *ca.*  $1420 \text{ cm}^{-1}$ , Figura 28A, como nos demais polímeros, é atribuída ao  $\rho\text{C-H} + \nu\text{C-C}$  entre meros. Observa-se um deslocamento de  $3 \text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda entre  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto esse deslocamento é de  $9 \text{ cm}^{-1}$  para o PF8, Figura 14B, e de  $8 \text{ cm}^{-1}$  no PFN-Br, Figura 22B. Este deslocamento está relacionado com a diminuição do comprimento de conjugação dos polímeros (TANTO *et al.*, 2004). Os gráficos representados nas Figura 22B

e 28B apresentam um perfil muito parecido, sugerindo maior planaridade para os copolímeros PFN-Br e F8BT ao longo do tratamento térmico que para o homopolímero PF8. O comportamento desta banda sofre uma contribuição direta do BT, que confere maior estabilidade ao polímero F8BT que o nitrogênio quaternário no PFN-Br. A razão  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$ , Figura 28C, apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura, como também averiguado para os demais polímeros.

Figura 28: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1450\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).

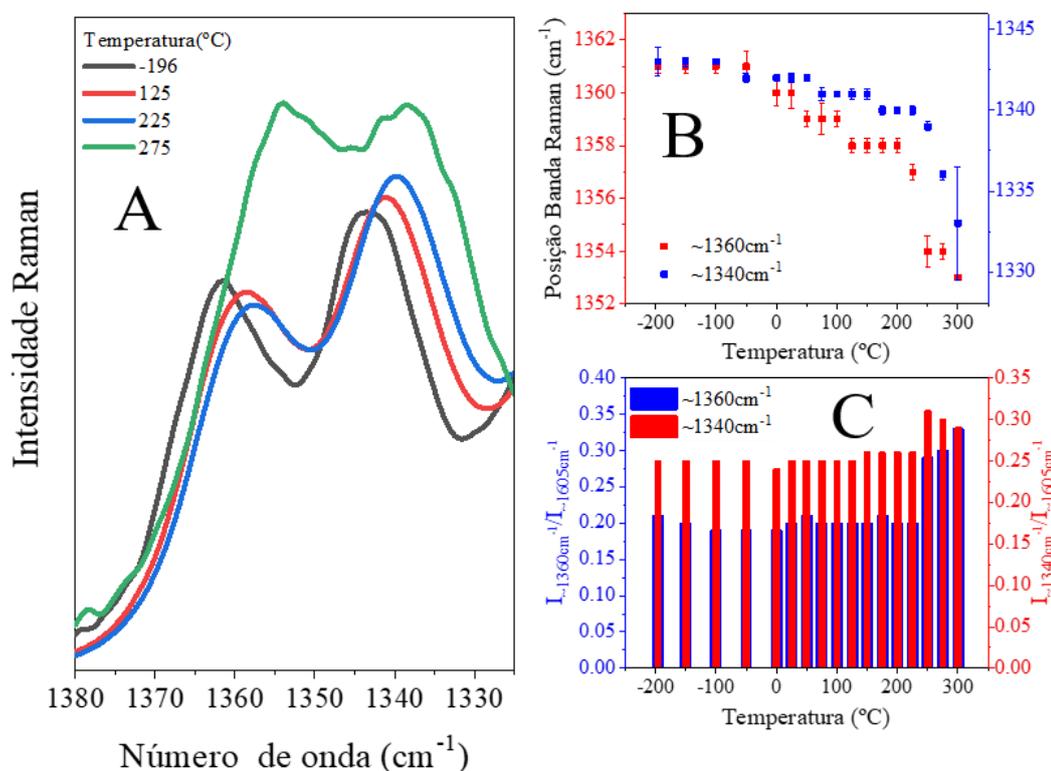


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda Raman em  $1360\text{ cm}^{-1}$ , Figura 29A, é de grande importância para o nosso estudo. Esta banda é originada pelo  $\nu\text{C-C}$  da unidade BT dos carbonos que estão entre a estrutura de benzotiazol e a estrutura do anel benzênico, cuja ‘liberdade vibracional’ é representada pelo comprimento das setas vermelhas na Figura 6. Segundo Donley e colaboradores, (DONLEY *et al.*, 2005), quanto menor o impedimento estérico, maior será a liberdade deste movimento ( $\nu\text{C-C}$  da unidade BT, maior o comprimento da seta vermelha), culminando, assim, em um aumento da intensidade desta banda. Na Figura 29C podemos averiguar que acima de  $150\text{ °C}$  ocorre um

aumento da razão  $I_{\sim 1360\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ , e em 250 °C um segundo aumento ainda mais expressivo pode ser observado. Isso permite inferir que temperaturas superiores a 150 °C acarretam um aumento de ângulo entre os meros F8 e BT, como representado na Figura 6, tornando o F8BT menos planar e ainda diminuindo o comprimento de conjugação da cadeia polimérica. Portanto, afetando negativamente as propriedades condutoras que dependem desta conjugação.

Figura 29: Espectros Raman do F8BT no intervalo de 1380  $\text{cm}^{-1}$  - 1330  $\text{cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1360\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1340\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).

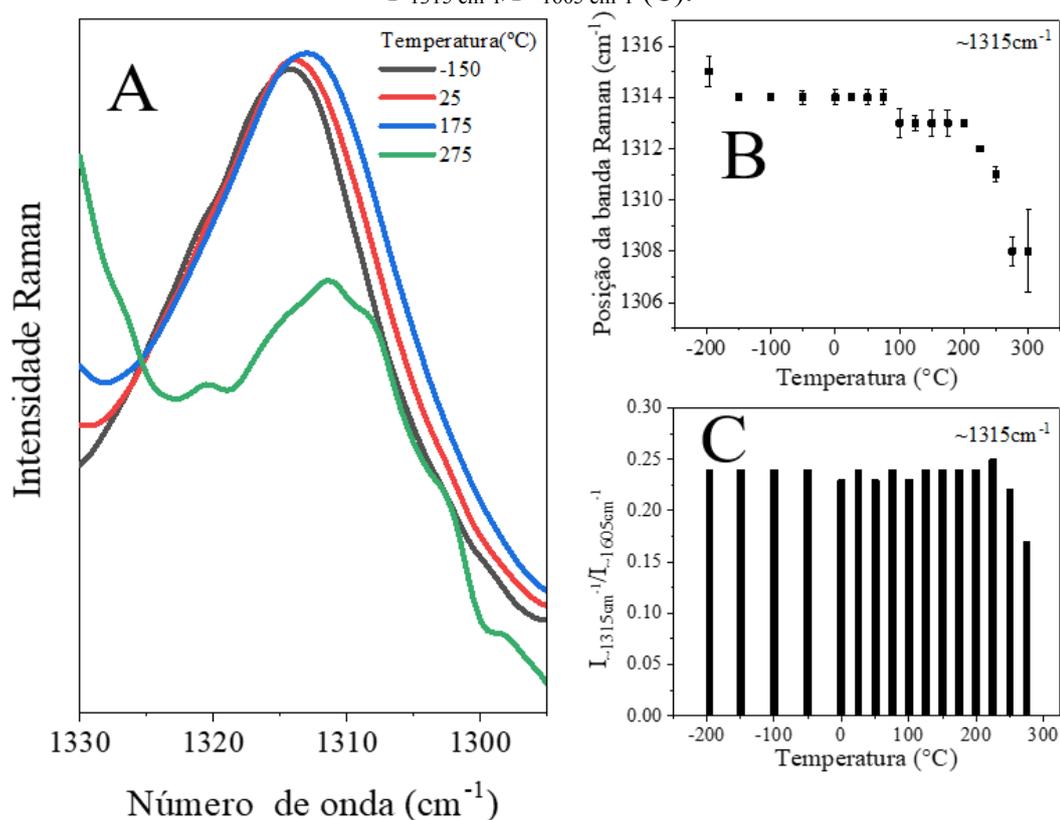


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A transição vítrea do F8BT está situada entre 135 °C e 140 °C (I); entre 185 °C e 230 °C corre uma transição exotérmica relacionada com uma cristalização adicional (II); no intervalo de 195 °C a 280 °C corre uma transição endotérmica que corresponde à fusão da fase líquida cristalina do polímero (III) (DONLEY *et al.*, 2005). É importante observar que as transições I, II e III estão relacionados com os três intervalos observados, identificados pelo aumento da razão  $I_{\sim 1360\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ , Figura 29C, (I) com temperaturas até 125 °C, (II) de 150 °C a 225 °C e (III) de 250 °C até 300 °C. Como estas transições conferem maior movimentação das cadeias poliméricas, a razão  $I_{\sim 1360\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  está intimamente vinculada ao aumento de ângulo do F8 em relação ao BT. O modo vibracional em  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ , também apresentado na Figura 29,

é atribuído ao vC-H da unidade F8 e sua intensidade relativa  $I_{\sim 1340\text{cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{cm}^{-1}}$  apresenta um comportamento similar ao observado para a intensidade relativa  $I_{\sim 1360\text{cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{cm}^{-1}}$ . A Figura 29B ainda apresenta as respectivas posições dos modos em  $\sim 1360\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 1340\text{cm}^{-1}$ . Ambas as bandas deslocam aproximadamente  $10\text{cm}^{-1}$  para menor número de onda.

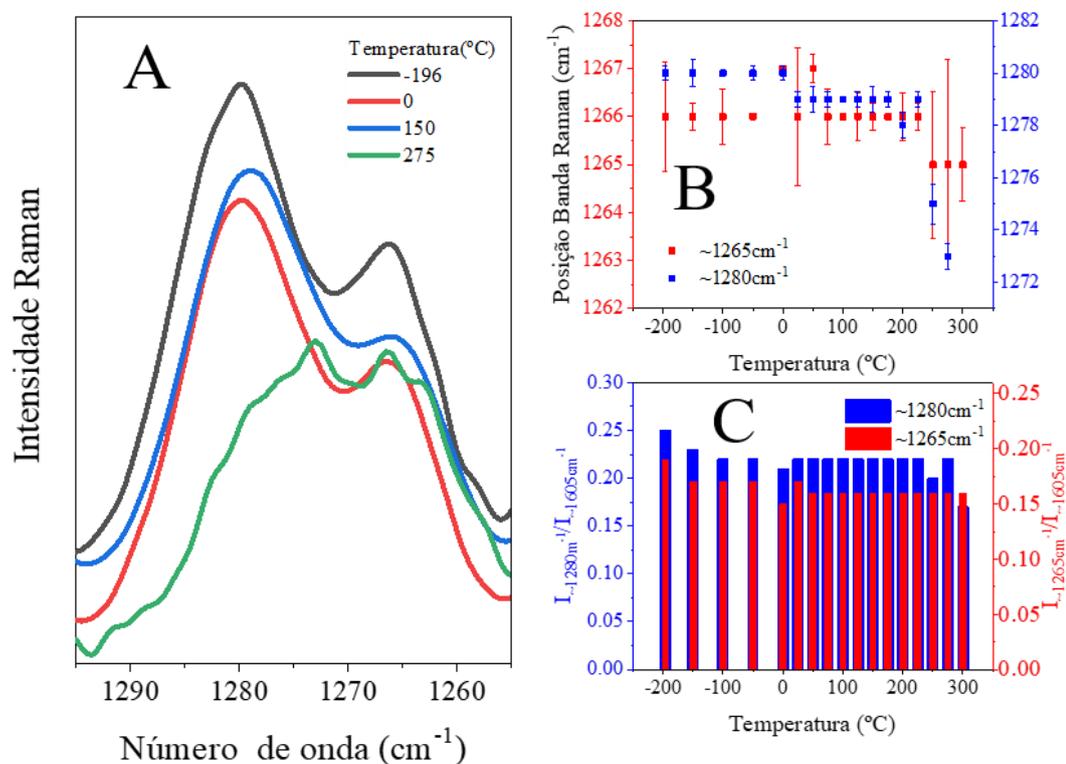
Figura 30: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1330\text{cm}^{-1}$  -  $1300\text{cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1315\text{cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1315\text{cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 30A apresenta a banda em torno de  $1315\text{cm}^{-1}$  que é relacionada ao vC-C entre os meros do polímero F8BT. Esta banda está deslocada aproximadamente  $10\text{cm}^{-1}$  para maior número de onda quando comparada com o mesmo modo nos espectros do PF8 e do PFN-Br, situados respectivamente em  $\sim 1305\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 1306\text{cm}^{-1}$ . Este deslocamento ocorre devido à maior diferença na cadeia conjugada propiciada pelo BT. Ainda, o BT confere maior estabilidade que pode ser percebida no deslocamento desta banda, Figura 30B, entre  $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , observa-se um deslocamento gradual até a banda até chegar em  $1308\text{cm}^{-1}$  em  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A razão  $I_{\sim 1315\text{cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{cm}^{-1}}$  desta banda, Figura 30C, é estável, ocorrendo pequenas flutuações até  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após esta temperatura constatamos um deslocamento, pouco mais acentuado, da intensidade relativa  $I_{\sim 1315\text{cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{cm}^{-1}}$  nas temperaturas  $250\text{ }^{\circ}$  e  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

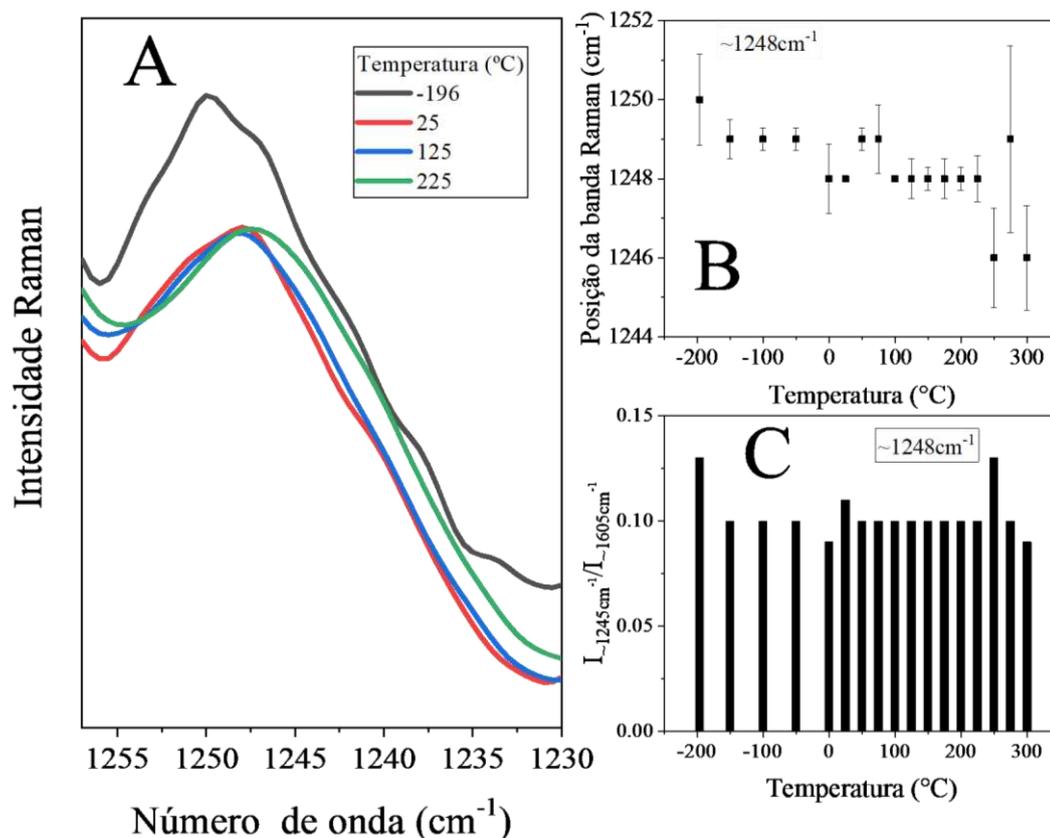
Figura 31: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1290\text{ cm}^{-1}$  -  $1260\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1265\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1265\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda em  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$ , relacionada com o vC-C entre os meros, também não apresenta deslocamentos expressivos para o polímero F8BT, como foi observado para o modo *ca.*  $1315\text{ cm}^{-1}$ , Figura 31A e B. Em  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e em  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  observamos deslocamentos maiores onde as posições das bandas são de  $1275\text{ cm}^{-1}$  e  $1273\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda em torno de  $1265\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao pC-H da unidade BT do polímero F8BT, Figura 31A. Para esta banda não identificamos deslocamentos significativos, como pode ser observado na Figura 31B, e a razão  $I_{\sim 1265\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  também permanece praticamente inalterada, como podemos constatar na Figura 31C.

Figura 32: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1450\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1248\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1245\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).

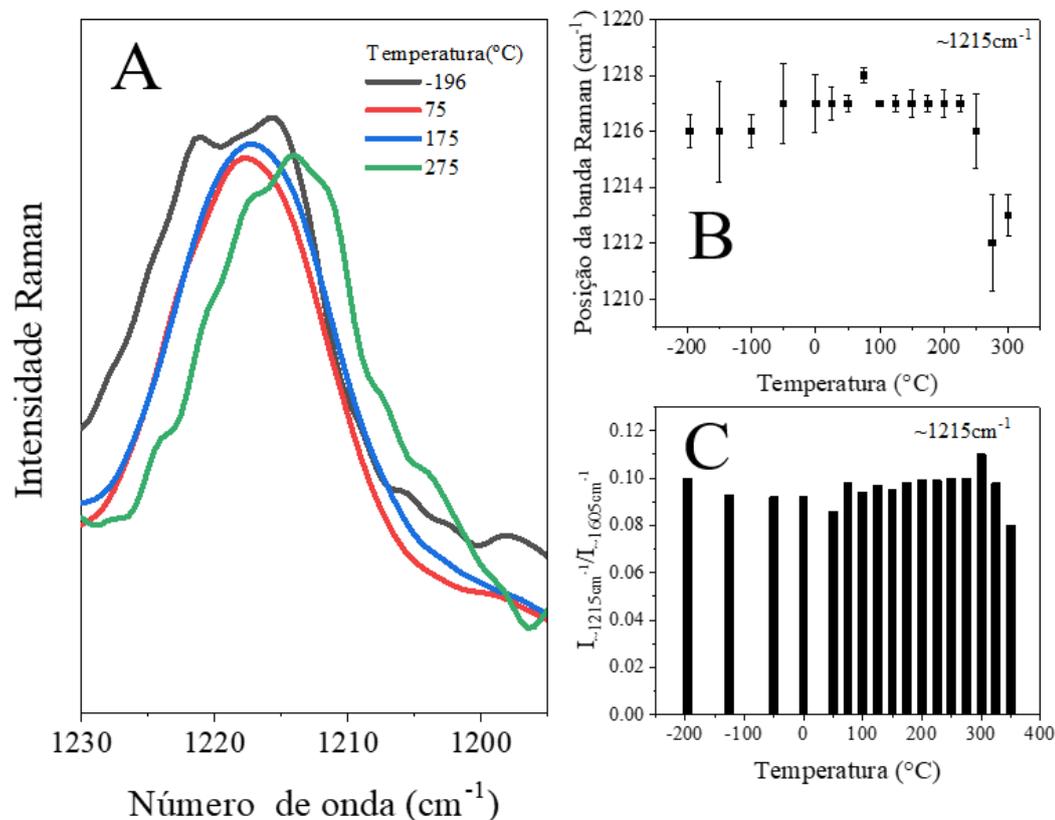


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda *ca.*  $1248\text{ cm}^{-1}$ , Figura 32A, é oriunda do  $\rho\text{C-H} + \nu\text{C-C}$  da cadeia principal do F8BT (GUHA, 2008). A posição desta banda segue praticamente inalterada durante toda faixa térmica estudada (Figura 32B), seguindo um comportamento análogo do PF8. A razão  $I_{\sim 1248\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  do F8BT é maior que a razão  $I_{\sim 1257\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  do PF8, e isso ocorre, pois, a cadeia conjugada do F8BT é diferente da cadeia do PF8. Cada unidade F8 do polímero F8BT é alternada por uma unidade BT, enquanto o polímero PF8 é constituído apenas pela unidade F8.

A região do espectro Raman apresentado na Figura 33A é uma região onde podemos observar a banda relacionada com o substituinte do anel fluoreno (VOLZ; ARIF; GUHA, 2007). Para o polímero F8BT, nesta região, constatamos apenas uma banda diferente do PF8 e PFN-Br, que possuem duas bandas nesta mesma região. A banda em  $\sim 1215\text{ cm}^{-1}$  sofre, inicialmente, um deslocamento para maior número de onda a partir de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Figura 33B, e depois de  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$  para menor número de onda. No F8BT esta banda apresenta intensidade relativa  $I_{\sim 1215\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  de aproximadamente 10%, Figura 33C, cerca 3 vezes mais intensas que o mesmo modo do PF8 e do PFN-BR. Essa diferença de intensidade pode estar relacionada com a estrutura química, com o fato do F8BT ser um copolímero.

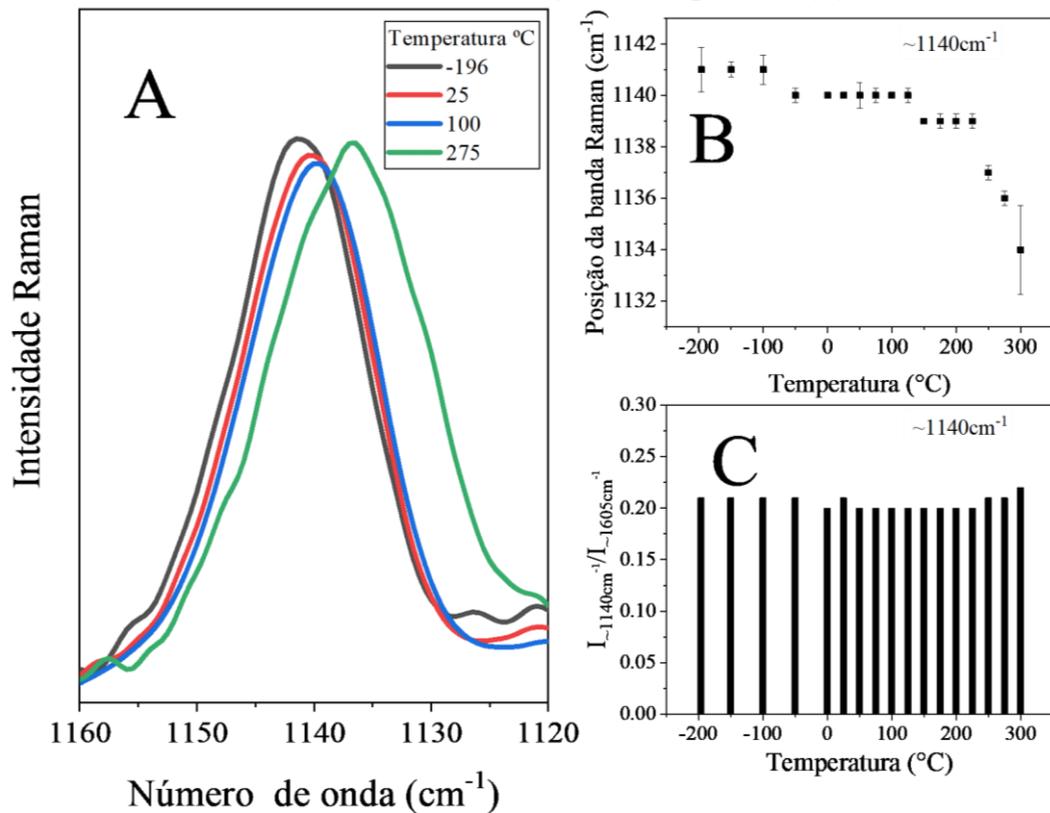
Figura 33: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1230\text{ cm}^{-1}$  -  $1200\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1215\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1215\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda  $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ , Figura 34A é atribuída ao  $\delta$  do anel fluoreno +  $\rho\text{C-H}$ . O comportamento dessa banda em diferentes temperaturas, Figura 34B, pode ser essencialmente dividido em três platôs: entre  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  situado em  $1141\text{ cm}^{-1}$ ; entre  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  centrado em  $1140\text{ cm}^{-1}$ ; entre  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$  com posição em  $1139\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, a banda nas temperaturas  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  possuem, respectivamente, posições em  $1137\text{ cm}^{-1}$ ,  $1136\text{ cm}^{-1}$  e  $1134\text{ cm}^{-1}$ . Este modo vibracional do F8BT tem seu comportamento na faixa térmica estudada muito similar ao constatado para o PF8 e PFN-Br. A  $I_{\sim 1140\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  se mantém estável, como também foi averiguado para os demais polímeros.

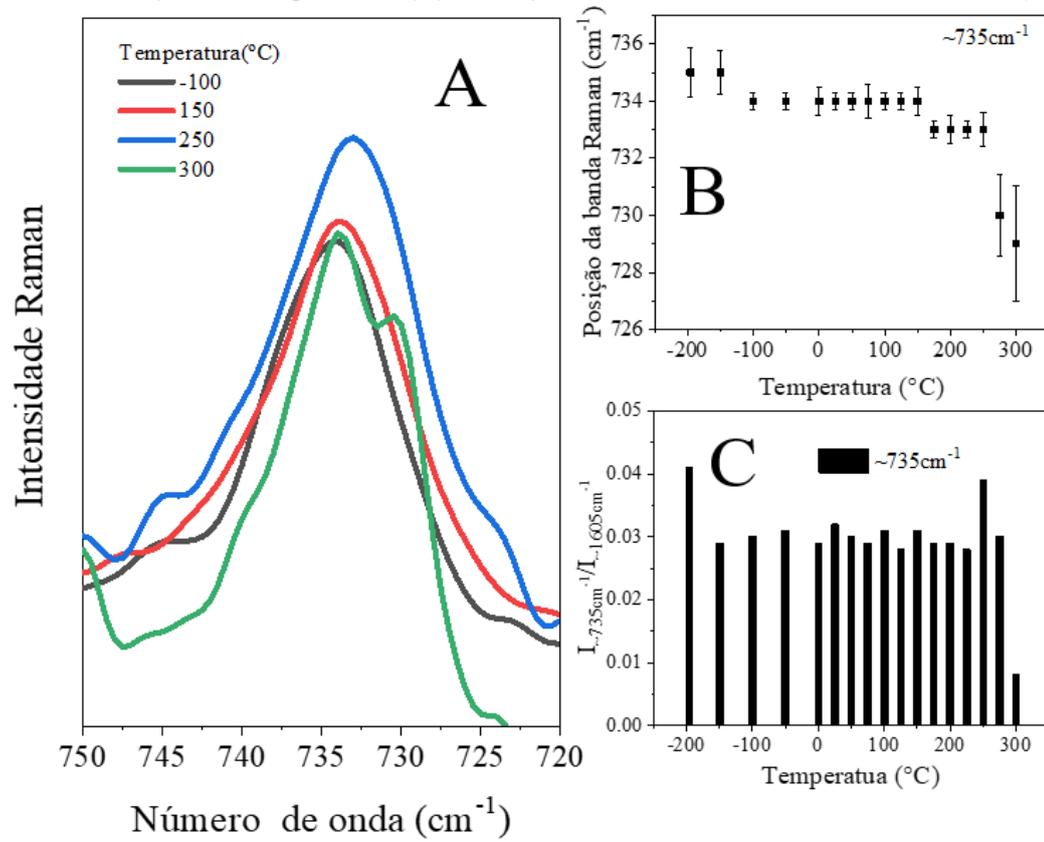
Figura 34: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1160\text{ cm}^{-1}$  -  $1120\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1140\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  em função da temperatura (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A banda em torno de  $735\text{ cm}^{-1}$ , Figura 35A, é atribuída ao  $\nu\text{C-C}$  inter-anel do fluoreno (ARIU *et al.*, 2003). Esta banda ainda está relacionada com a cristalinidade do polímero PF8 (GUHA, 2008). Podemos observar que não há variação expressiva da posição da banda no intervalo de  $-196^{\circ}\text{C}$  até  $250^{\circ}\text{C}$ , enquanto a partir de  $250^{\circ}\text{C}$  observa-se um deslocamento para menores números de onda, Figura 35B. A intensidade relativa deste modo ao longo de toda faixa térmica é praticamente constante entre  $-150^{\circ}\text{C}$  até  $225^{\circ}\text{C}$ , Figura 35C. Estas duas características desta banda podem estar relacionadas com a fusão da fase líquida cristalina,  $195^{\circ}\text{C}$  –  $280^{\circ}\text{C}$ , do polímero F8BT (DONLEY *et al.*, 2005).

Figura 35: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $750\text{ cm}^{-1}$  -  $720\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 735\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## 5. CONCLUSÃO

Foi possível estudar os polifluorenos PF8 e PFN-Br e F8BT em função da temperatura, e os espectros Raman propiciaram informações importantes a respeito da estrutura dos polímeros em temperatura específicas. De forma geral, temperaturas menores que 0 °C resultam em maior planaridade dos três polímeros, o que propicia um bom empilhamento das cadeias poliméricas, conferindo maior caráter semicristalino. Ao fornecer energia térmica ocorre a diminuição do comprimento da conjugação destes polímeros devido as torções ocorridas entre os meros das cadeias poliméricas.

O PF8 é o único homopolímero, seu espectro Raman possui bandas relativas ao anel fluoreno bem definidas. As bandas em  $1415\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C-C}$  entre meros) e  $1345\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho\text{C-H} + \nu\text{C-C}$  anel fluoreno) apresentam um deslocamento para menor número de onda com o aumento da temperatura, o que indica uma diminuição do comprimento de conjugação da cadeia. Observa-se que as bandas em  $1345\text{ cm}^{-1}$ ,  $1305\text{ cm}^{-1}$  e  $1280\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com a mudança do ângulo torcional da cadeia polimérica ( $\phi$ ) pois observa-se um aumento da intensidade relativa da banda em  $1345\text{ cm}^{-1}$  para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e das bandas em  $1280\text{ cm}^{-1}$  e  $1305\text{ cm}^{-1}$  em temperatura próxima às transição de fases.

O espectro Raman do PFN-Br apresenta um perfil semelhante ao do PF8 pois o espectro também é dominado pelas bandas relacionadas ao grupo fluoreno. As bandas atribuídas aos substituintes do anel fluoreno foram identificadas nos espectros FTIR. A variação de intensidades das bandas associadas à mudança de  $\phi$  em função da temperatura é menor no PFN-Br que no PF8, indicando predominância da fase  $\beta$  até 100 °C, sugerindo que os substituintes alquilamônio induzem uma maior rigidez na cadeia polimérica. No espectro Raman do F8BT observamos, além das bandas características ao grupo fluoreno, bandas relacionadas ao grupo benzotiazol. A posição e intensidade da banda em  $1360\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao  $\nu\text{C-C}$  da unidade benzotiazol, em função da temperatura, podem ser relacionados com o a variação no comprimento de conjugação e a torção de ângulo entre os meros F8 e BT do polímero.

Realizando um compilado das principais bandas presentes nos três polímeros, PF8; PFN-Br; F8BT. Podemos observar que, para a banda em *ca.*  $1605\text{ cm}^{-1}$ , mais intensa nos PF8 e PFN-Br e cuja intensidade foi usada para normalizar os espectros Raman, o deslocamento para menor número de onda é percebido para os três polímeros ( $7\text{ cm}^{-1}$  para o F8BT e para o PFN-Br e de  $6\text{ cm}^{-1}$  para o PF8). Apesar dos deslocamentos serem próximos, constatamos um deslocamento progressivo, temperatura a temperatura, para o homopolímero PF8 que não foi averiguado para

os copolímeros PFN-Br e F8BT. Este comportamento do PF8 sugere uma ‘facilidade’ maior para perda da planaridade da cadeia conjugada no homopolímero do que nos copolímeros.

A banda Raman em *ca.*  $1415\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho\text{C-H} + \nu\text{C-C}$  entre meros, possui resultados que estão de acordo como o observado para a banda em *ca.*  $1605\text{ cm}^{-1}$ . No PF8, após o tratamento térmico, identificamos um deslocamento de  $8\text{ cm}^{-1}$ , enquanto no PFN-Br e no F8BT até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  o máximo deste modo vibracional é constante. A razão  $I_{1415\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  é mais intensa em temperaturas inferiores a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para todos os três polímeros. Isso permite inferir que em temperaturas negativas as cadeias conjugadas estão mais (em número de cadeias) e melhor (organização) empilhadas, conferindo aos polímeros características semicristalinas e resultando na fase  $\beta$  para o PF8 e para o PFN-Br, que é equivalente ao baixo ângulo de torção para o polímero F8BT.

O deslocamento observado na banda *ca.*  $1345\text{ cm}^{-1}$  é  $4\text{ cm}^{-1}$  maior para PFN-Br do que para os PF8 e F8BT, que é de  $10\text{ cm}^{-1}$ . Todos os deslocamentos são para menores números de onda, sugerindo uma mudança na planaridade dos polímeros e diminuição do impedimento estérico entre os meros. Culminando, um aumento da razão  $I_{1345\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  do PF8 que é percebido a partir da temperatura de  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ , próximo a transição vítrea do polímero, e  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  que possivelmente está relacionada com outra transição não identificada neste trabalho.

Enquanto o aumento da razão  $I_{1345\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  no polímero F8BT é percebido em  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e está relacionado com a fusão da fase líquida, não foi percebido uma elevação da razão  $I_{1345\text{ cm}^{-1}}/I_{1605\text{ cm}^{-1}}$  no PFN-Br, mas sim uma diminuição desta razão a partir de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  possivelmente devido ao fato do PFN-Br ser um polímero catiônico enquanto os demais são neutros.

A banda em *ca.*  $1305\text{ cm}^{-1}$  desloca  $6\text{ cm}^{-1}$  de forma mais contínua, temperatura a temperatura, para o PF8 e para o PFN-Br. Porém, no F8BT o máximo desta banda permanece consideravelmente constante até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Demonstrando que o mero BT contribui efetivamente para tal comportamento da banda. A próxima banda *ca.*  $1280\text{ cm}^{-1}$  relacionada com  $\nu\text{C-C}$  entre mero, assim como a banda em *ca.*  $1305\text{ cm}^{-1}$ , apresenta um deslocamento de  $10\text{ cm}^{-1}$  para o polímero PF8. Enquanto isso, até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o PFN-Br e F8BT, respectivamente, estas bandas se mantêm sem deslocamentos significativos. Este indício indica uma maior planaridade para os copolímeros em função do fornecimento de energia térmica do que para o PF8, homopolímero.

A deformação angular atribuída à banda em *ca.*  $1135\text{ cm}^{-1}$ , no PF8 desloca  $3\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda, o que não é percebido nos polímeros PFN-Br e F8BT até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por fim, a banda em *ca.*  $735\text{ cm}^{-1}$  relacionada com a cristalização dos polímeros na fase sólida,

também desloca  $3\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda para o homopolímero e se mantém constante para os copolímeros. Em suma, nossos dados apontam que as cadeias conjugadas dos copolímeros, PFN-Br e F8BT permanecem mais plana com maior comprimento de conjugação, em um intervalo térmico (até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) maior que para o homopolímero PF8, que perde sua planaridade próximo de sua temperatura de transição vítrea. Agredia-se que o caráter catiônico do PNF-Br está intimamente ligado à sua estabilidade planar. Ainda, o mero BT, que altera o comprimento cadeia conjugada do F8BT em relação ao PF8 e PFN-Br, propiciada uma estabilidade planar ainda mais efetiva que a observada para o PFN-Br.

**BIBLIOGRAFIA**

- ABDULLA, M *et al.* Morphological study of F8BT:PFB thin film blends. *Organic Electronics* v. 23, p. 87–98 , 2015.
- AKCELRUD, LENI. Electroluminescent polymers. *Progress in Polymer Science* v. 28, n. 6, p. 875–962 , 2003.
- ANDRADE, CRISTINA *ET AL.* (ORGS.). *Compêndio De Nomenclatura Macromolecular*. Rio de Janeiro: E-papers, 2002.
- ARIF, M; VOLZ, C; GUHA, S. Chain morphologies in semicrystalline polyfluorene: Evidence from Raman scattering. *Physical Review Letters* v. 96, n. 2, p. 1–4 , 2006.
- ARIU, M *et al.* Exciton migration in  $\beta$ -phase poly(9,9-dioctylfluorene). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* V. 67, N. 19, P. 1–11 , 2003.
- ARIU, M *et al.* Study of the different structural phases of the polymer poly(9,9'-dioctyl fluorene) using Raman spectroscopy. *Synthetic Metals* v. 116, n. 1–3, p. 217–221 , 2001.
- AURAGUDOM, PICHED *et al.* Defect-free Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene-2,7-vinylene) for Polymer Light-Emitting Diode (PLED) Devices. *Journal of Polymer Research* v. 17, n. 3, p. 347–353, 2010.
- BEZGIN CARBAS, BUKET. FLUORENE BASED ELECTROCHROMIC CONJUGATED POLYMERS: A REVIEW. *POLYMER* V. 254, P. 125040 , 2022.
- BREDAS, JEAN LUC; STREET, G BRYAN. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985.
- CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO VICENTE. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2006.
- CHEN, SHOW-AN; LU, HSIN-HUNG; HUANG, CHIH-WEI. Polyfluorenes for Device Applications. In: SCHERF, Ullrich; NEHER, Dieter (Orgs.). *Polyfluorenes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 49–84, 2008.
- CHEN, XI *et al.* Influence of thermal annealing temperature on electro-optical properties of polyoctylfluorene thin film: Enhancement of luminescence by self-doping effect of low-content  $\alpha$  phase crystallites. *Polymer* v. 53, n. 17, p. 3827–3832 , 2012.
- CHEUN, H *et al.* Near-term aging and thermal behavior of polyfluorene in various aggregation states. *Applied Physics Letters* v. 84, n. 1, p. 22–24 , 2004.
- CHUNWASCHIRASIRI, W *et al.* Chain Conformations and Photoluminescence of Poly(di-n-octylfluorene). *Physical Review Letters* v. 94, n. 10, p. 107402 , 18 mar. 2005.

CONG, SHENGYU *et al.* Tunable Control of the Hydrophilicity and Wettability of Conjugated Polymers by a Post polymerization Modification Approach. *Macromolecular Bioscience* v. 20, n. 11, p. 1–8 , 2020.

DONLEY, CARRIE L *et al.* Effects of Packing Structure on the Optoelectronic and Charge Transport Properties in Poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole). *Journal of the American Chemical Society* v. 127, n. 37, p. 12890–12899 , nov. 2005.

ERKAN, SULTAN. Theoretical and Experimental Spectroscopic Properties and Molecular Docking of F8BT p-Type Semiconducting Polymer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* v. 94, n. 2, p. 445–452 , 2020.

GUHA, SUCHI. Raman Spectroscopic Studies of Polyfluorenes. *The Open Physical Chemistry Journal* v. 2, n. 1, p. 6–12 , 2008.

HEEGER, ALAN J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* v. 105, n. 36, p. 8475–8491 , nov. 2001.

HUANG, LONG *et al.* Study of  $\beta$  phase and Chains Aggregation Degrees in Poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* v. 116, n. 14, p. 7993–7999 , 12 abr. 2012.

KNAAPILA, MATTI; MONKMAN, ANDREW P. Methods for Controlling Structure and Photophysical Properties in Polyfluorene Solutions and Gels. *Advanced Materials* v. 25, n. 8, p. 1090–1108 , 2013.

LI, XIAONA *et al.* From Starting Formation to the Saturation Content of the  $\beta$ -Phase in Poly(9,9-dioctylfluorene) Toluene Solutions. *The Journal of Physical Chemistry C* v. 121, n. 27, p. 14443–14450 , 13 jul. 2017.

LINDE, SIVAN; SHIKLER, RAFI. Comprehensive study of the influence of different environments on degradation processes in F8BT: Correlating optoelectronic properties with Raman measurements. *Journal of Applied Physics* v. 114, n. 16, p. 164506 , nov. 2013.

LIN-VIEN, D *et al.* The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. [S.l: s.n.], 1991. 1–503 p. 1 v.

MACDIARMID, ALAN G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* v. 40, n. 14, p. 2581–2590 , nov. 2001.

MARTIN, ERIC J J *et al.* Resonance Raman spectroscopy and imaging of push–pull conjugated polymer–fullerene blends. *Journal of Materials Chemistry C* v. 3, n. 23, p. 6058–6066 , 2015.

OLIVEIRA, HUEDER P. M. *et al.* Photophysical properties and quantum chemical studies of poly(2,7-9,9'-dihexylfluorene-dyil). *Journal of the Brazilian Chemical Society* v. 20, n. 1, p. 160–166 , 2009.

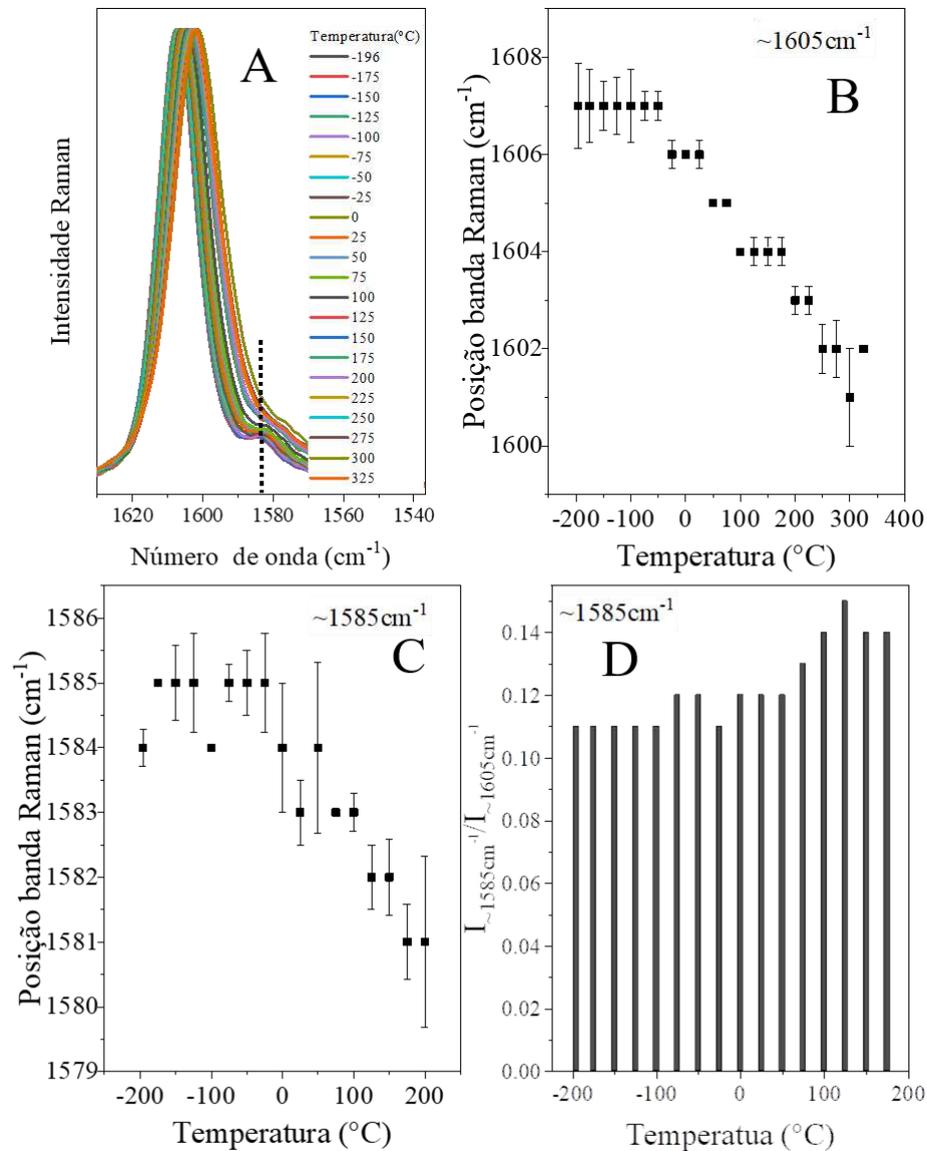
- PAUDEL, K *et al.* Optical properties of di-octyl substituted polyfluorene under hydrostatic pressure. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* v. 246, n. 13th International Conference on High Pressure Semiconductor Physics (HPSP-13), p. 563–569 , 2009.
- SAKAMOTO, SATOSHI *et al.* Raman spectral changes of PEDOT–PSS in polymer light-emitting diodes upon operation. *Chemical Physics Letters* v. 412, n. 4, p. 395–398 , 2005.
- SALA, OSWALDO. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2. ed. [S.l.]: UNESP, Editora, 2008. 280 p.
- SHIRAKAWA, HIDEKI *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* n. 16, p. 578–580 , 1977.
- TANTO, B *et al.* Structural and spectroscopic investigations of bulk poly[bis(2-ethyl)hexylfluorene]. *Macromolecules* v. 37, n. 25, p. 9438–9448 , 2004.
- TSOI, W C C; LIDZEY, D G G. Raman spectroscopy of fluorene oligomers in the alpha-, beta- and gamma-phases. *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER* v. 20, n. 12, p. 125213 , 2008.
- VOLZ, C; ARIF, M; GUHA, S. Conformations in dioctyl substituted polyfluorene: A combined theoretical and experimental Raman scattering study. *Journal of Chemical Physics* v. 126, n. 6 , 2007.0021-9606.
- WANG, LUHAI *et al.* The effect of the backbone structure on the thermoelectric properties of donor-acceptor conjugated polymers. *Polymer Chemistry* v. 8, n. 32, p. 4644–4650 , 2017.
- WILHELM, PHILIPP *et al.* Control of Intrachain Morphology in the Formation of Polyfluorene Aggregates on the Single-Molecule Level. *ChemPhysChem* v. 21, n. 10, p. 961–965 , 2020.
- WINFIELD, JESSICA M *et al.* Probing thin-film morphology of conjugated polymers by Raman spectroscopy. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* v. 107, n. 2 , 2010.0021-8979.
- WINOKUR, M J; SLINKER, J; HUBER, D L. Structure, photophysics, and the order-disorder transition to the  $\beta$  phase in poly(9,9-(di-n, n-octyl)fluorene). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* v. 67, n. 18 , 2003.
- ZHANG, XUEYAN *et al.* High brightness circularly polarized electroluminescence from conjugated polymer F8BT induced by chiral binaphthyl-pyrene. *J. Mater. Chem. C* v. 8, n. 44, p. 15669–15676 , 2020.
- ZHANG, YONG *et al.* Synthesis and optoelectronic characterization of conjugated phosphorescent polyelectrolytes with a neutral Ir complex incorporated into the polymer backbone and their neutral precursors. *Journal of Materials Chemistry* v. 17, n. 10, p. 992–1001 , 2007.

## APÊNDICE I

O apêndice I contém os espectros em todas as temperaturas registradas para o PF8, PFN-Br e F8BT. Apresentamos todos os espectros obtidos em cada temperatura, juntamente com suas intensidades e seus deslocamentos. Os espectros Raman deste apêndice foram obtidos com excitação em 785 nm e normalizados pela banda em cerca de  $1605\text{ cm}^{-1}$ .

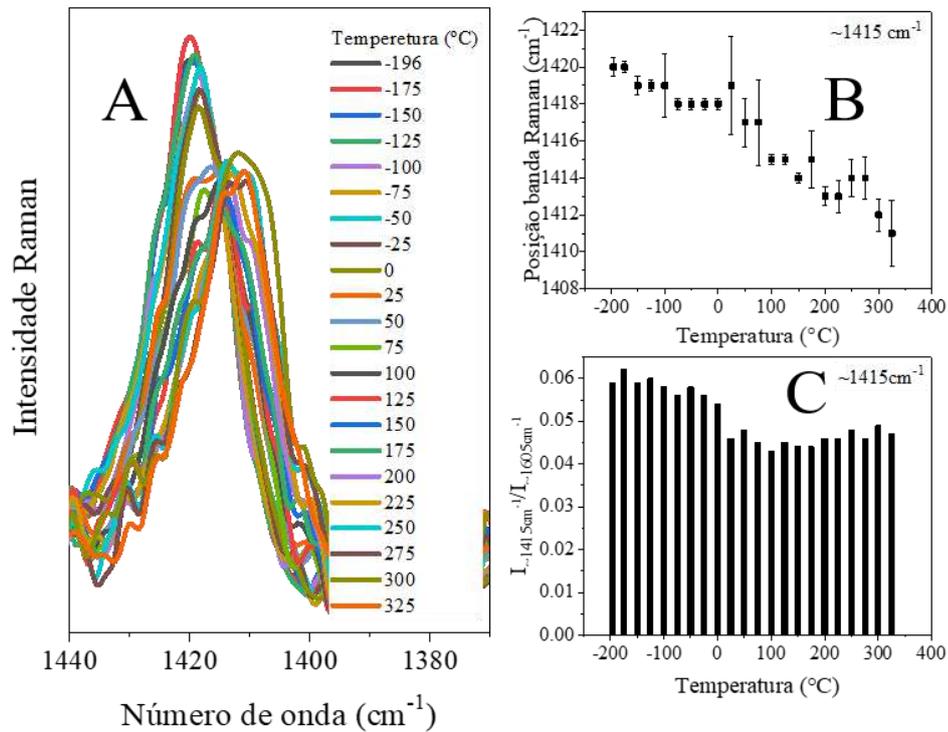
### PF8

Apêndice I - Figura 1: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1630\text{ cm}^{-1}$ -  $1540\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B), posição da banda  $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (C) e relação de intensidade  $I_{\sim 1585\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (D).



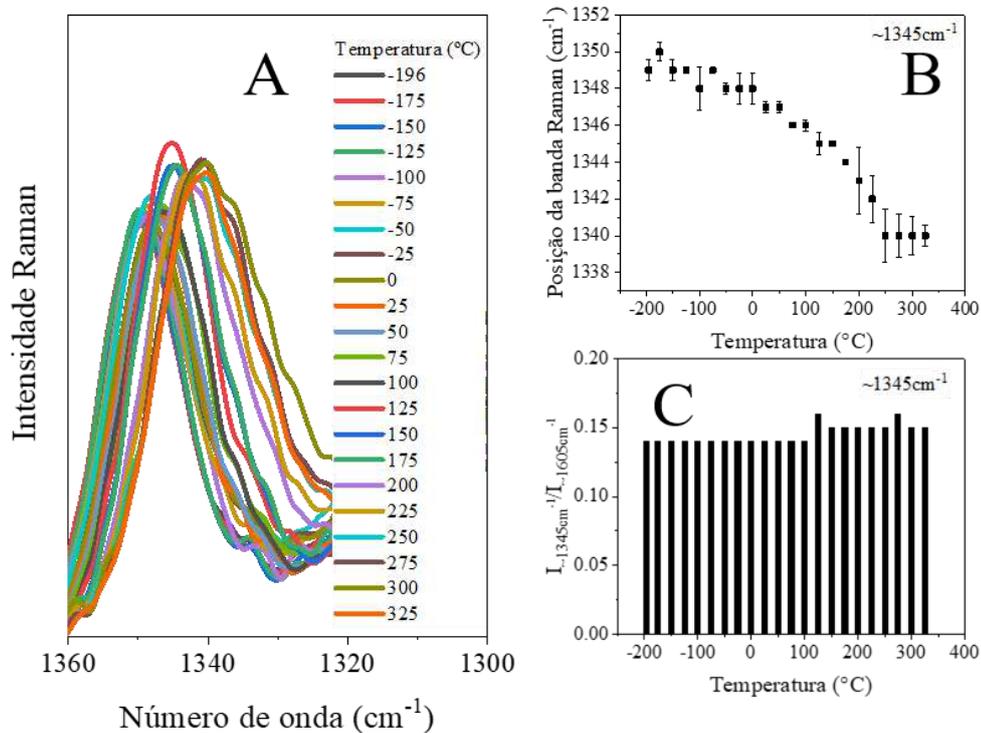
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 2: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1440\text{ cm}^{-1}$  -  $1380\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1415\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1415\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



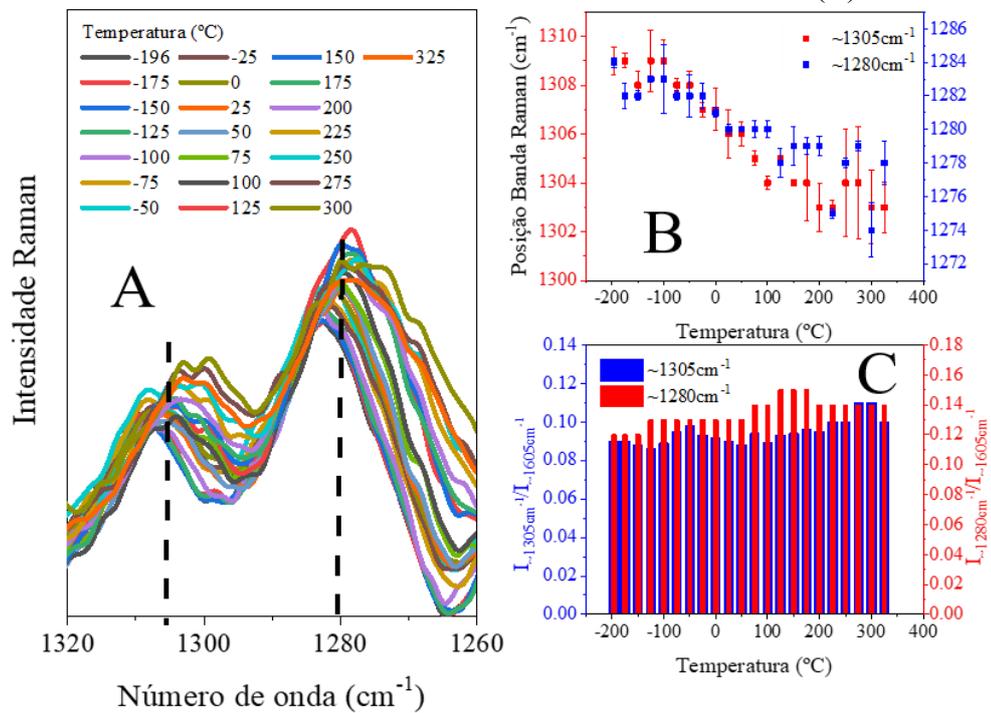
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 3: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1360\text{ cm}^{-1}$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1345\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$ .



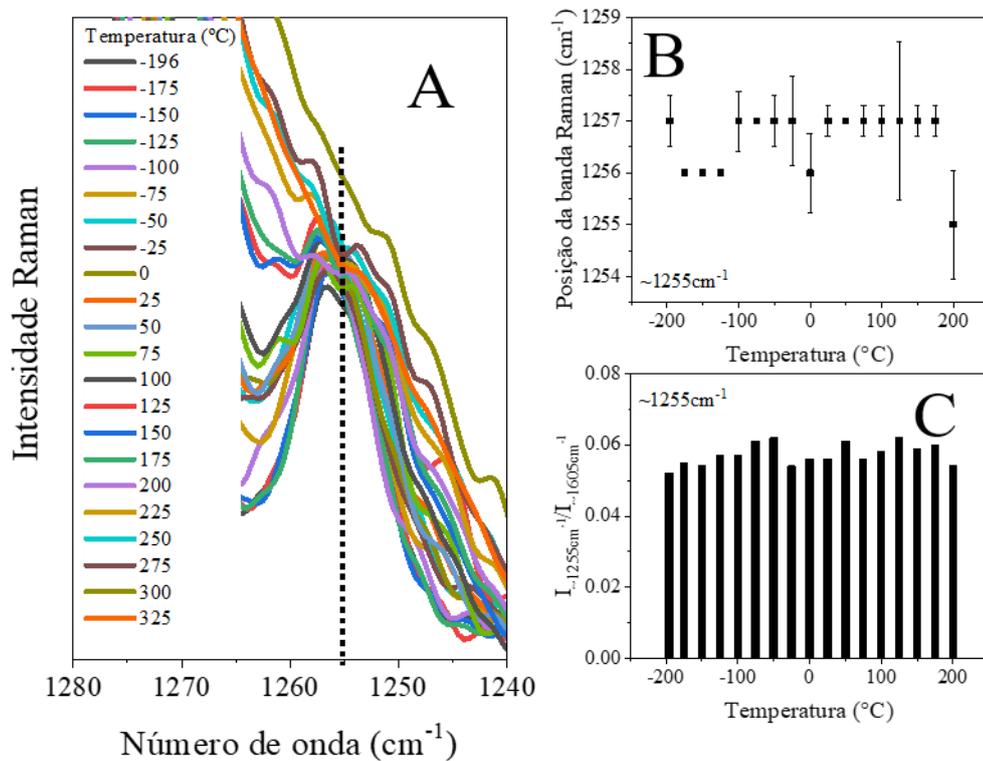
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 4: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1320\text{ cm}^{-1}$  -  $1260\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1305\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1305\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



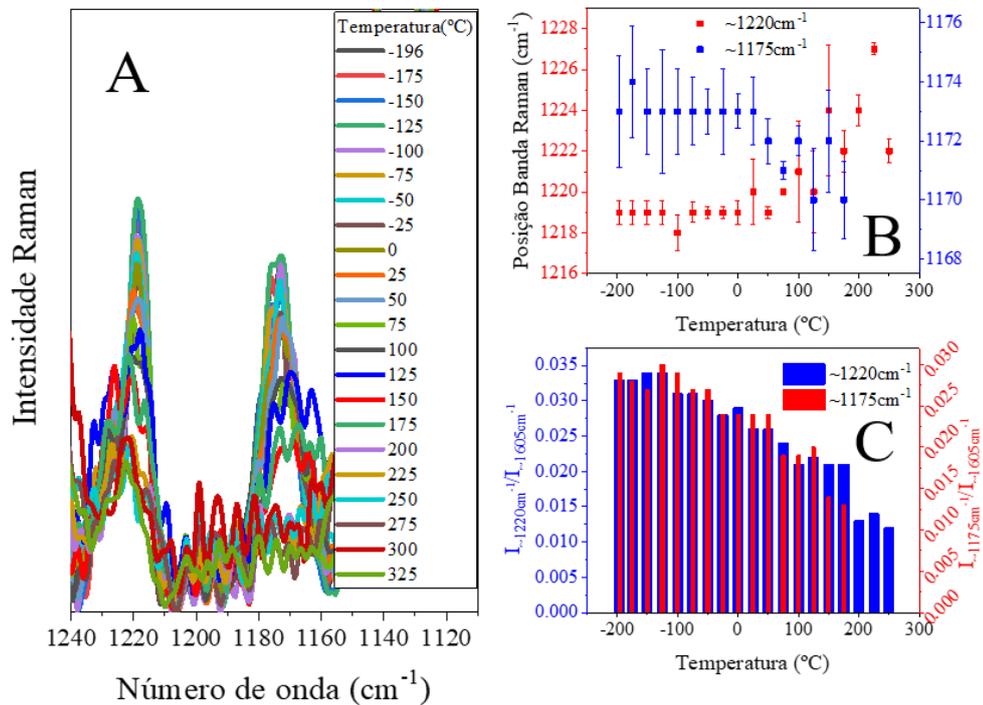
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 5: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1280\text{ cm}^{-1}$  -  $1240\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1255\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1255\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



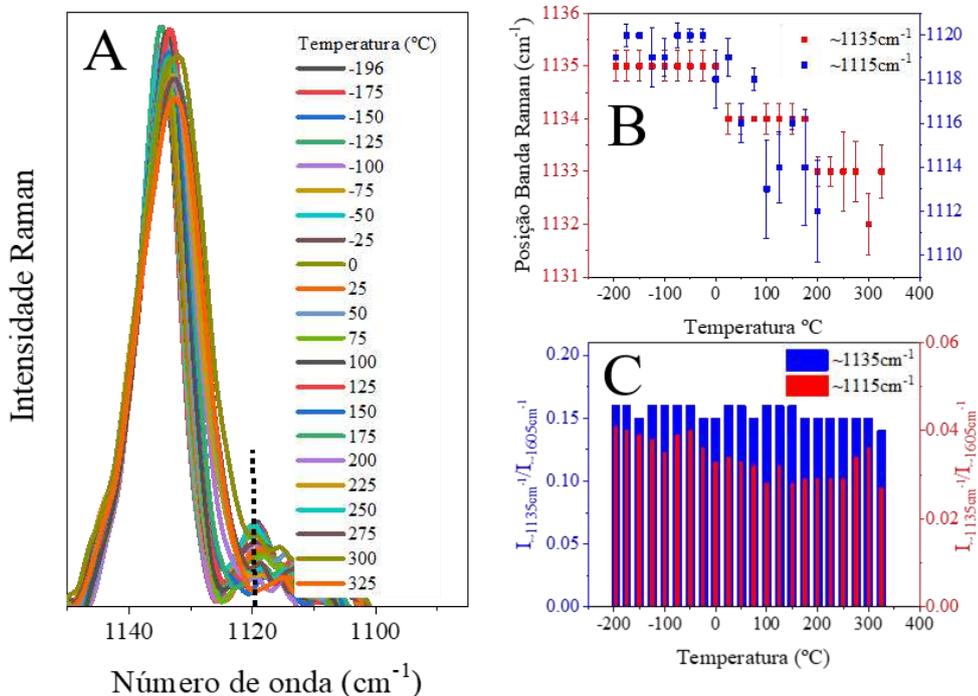
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 6: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1240\text{ cm}^{-1}$  -  $1120\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1175\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1220\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1175\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



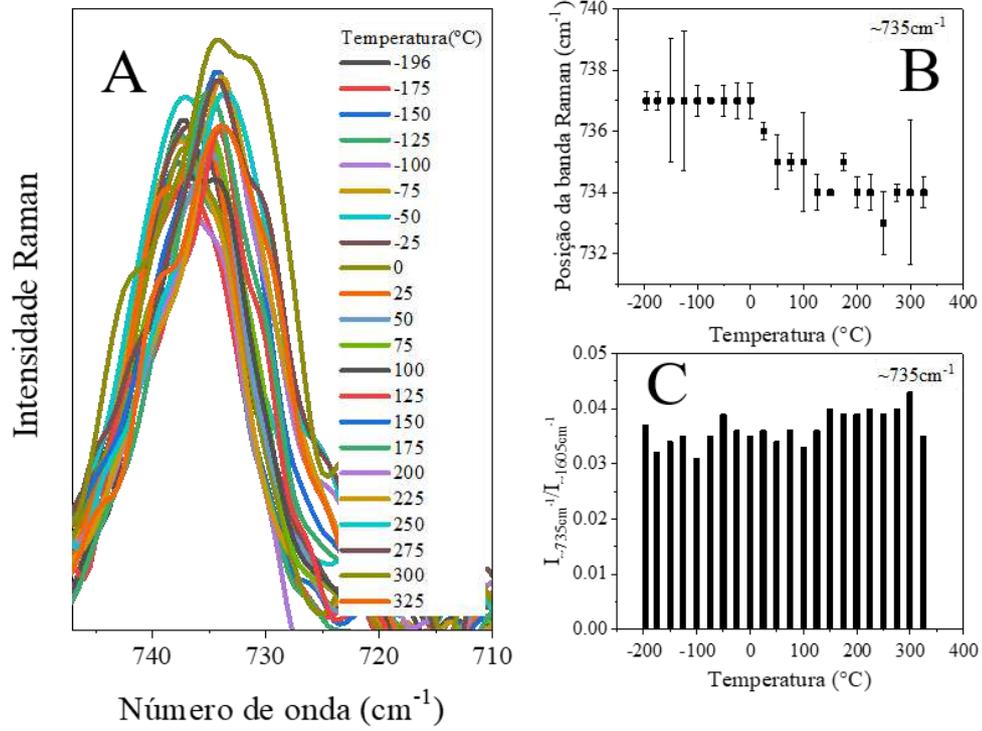
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 7: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $1140\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1135\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1115\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1135\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1115\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

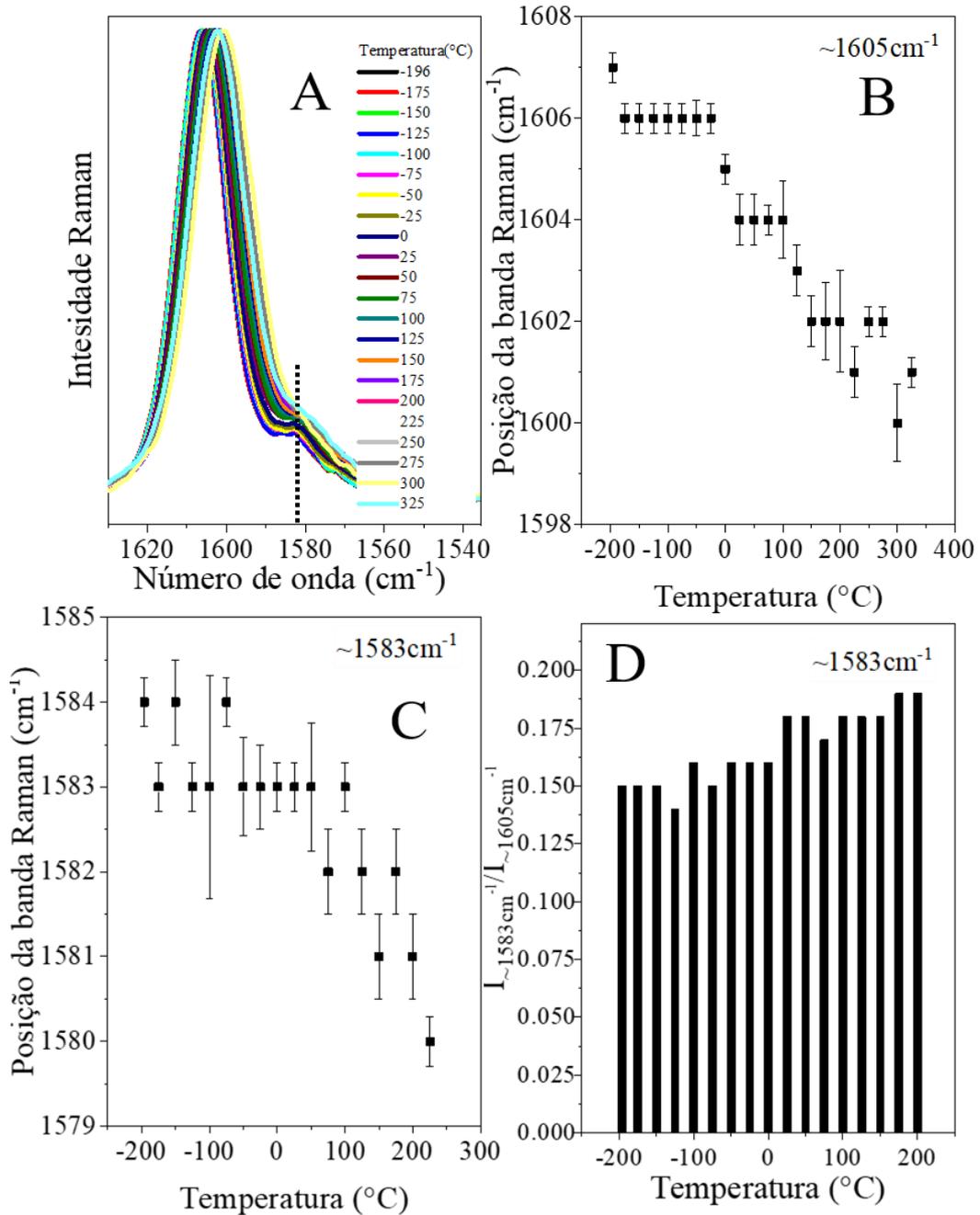
Apêndice I - Figura 8: Espectros Raman do PF8 no intervalo de  $740\text{cm}^{-1}$  -  $710\text{cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 735\text{cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 735\text{cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor. *I*

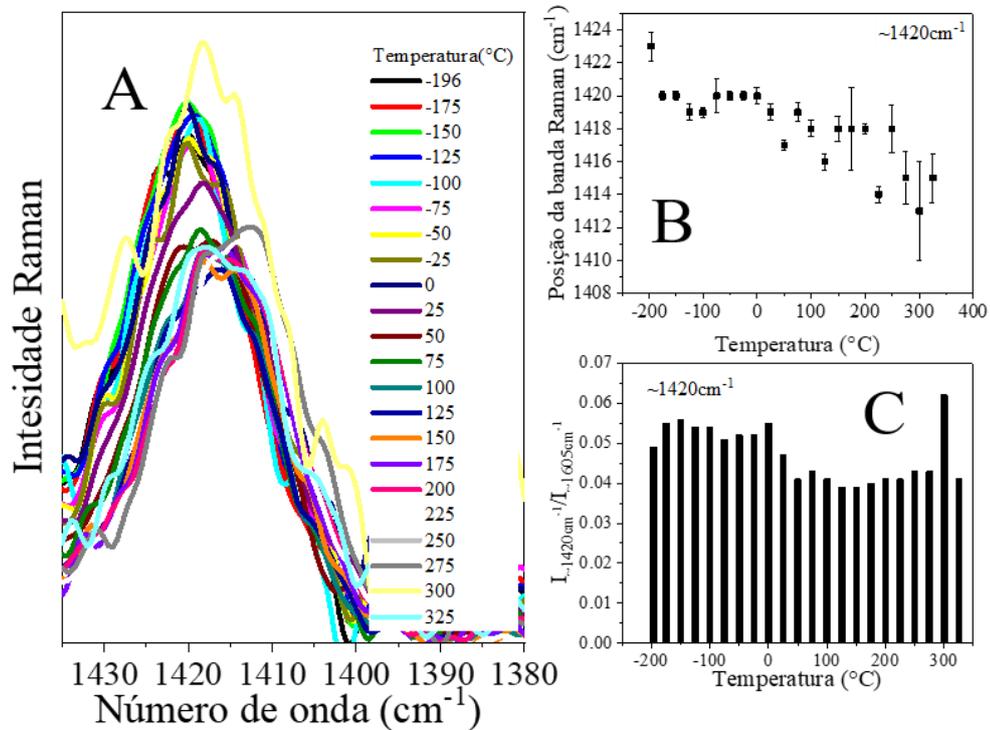
**PFN-Br**

Apêndice I – Figura 9: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1620\text{ cm}^{-1}$ -  $1540\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B), posição da banda  $\sim 1583\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (C) e relação de intensidade  $I_{\sim 1583\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (D).



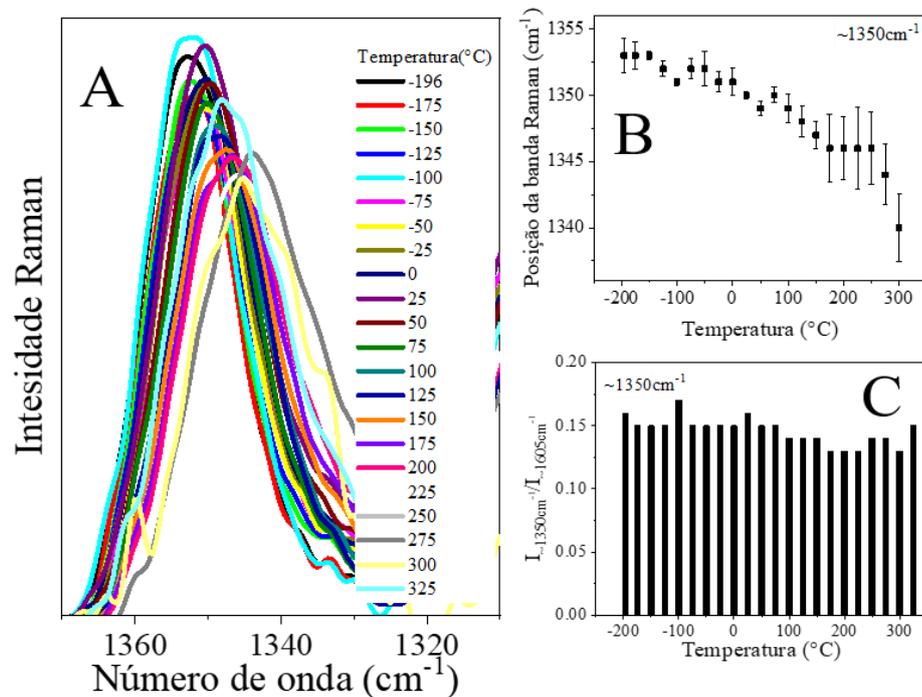
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 10: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1430\text{ cm}^{-1}$  -  $1380\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



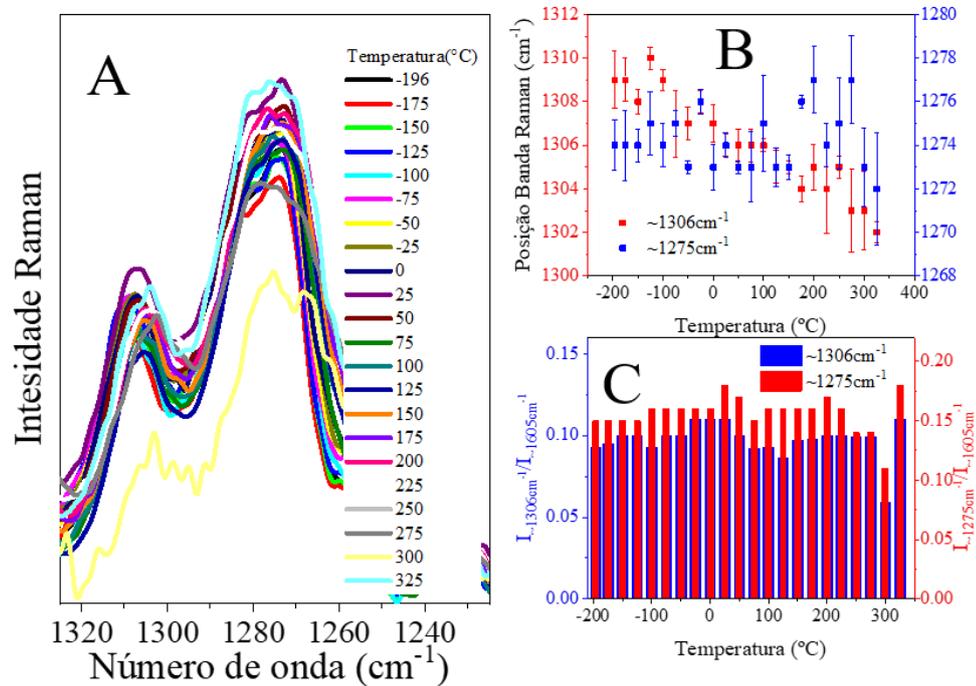
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 11: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1360\text{ cm}^{-1}$  -  $1320\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1350\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



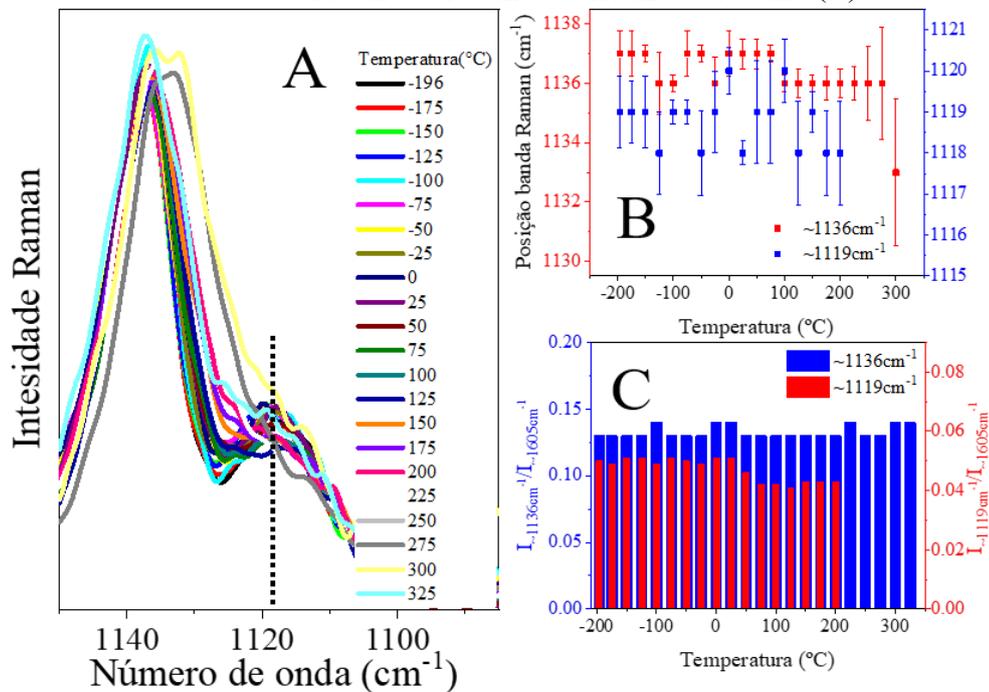
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 12: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1320\text{ cm}^{-1}$  -  $1240\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1306\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1275\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1306\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1275\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



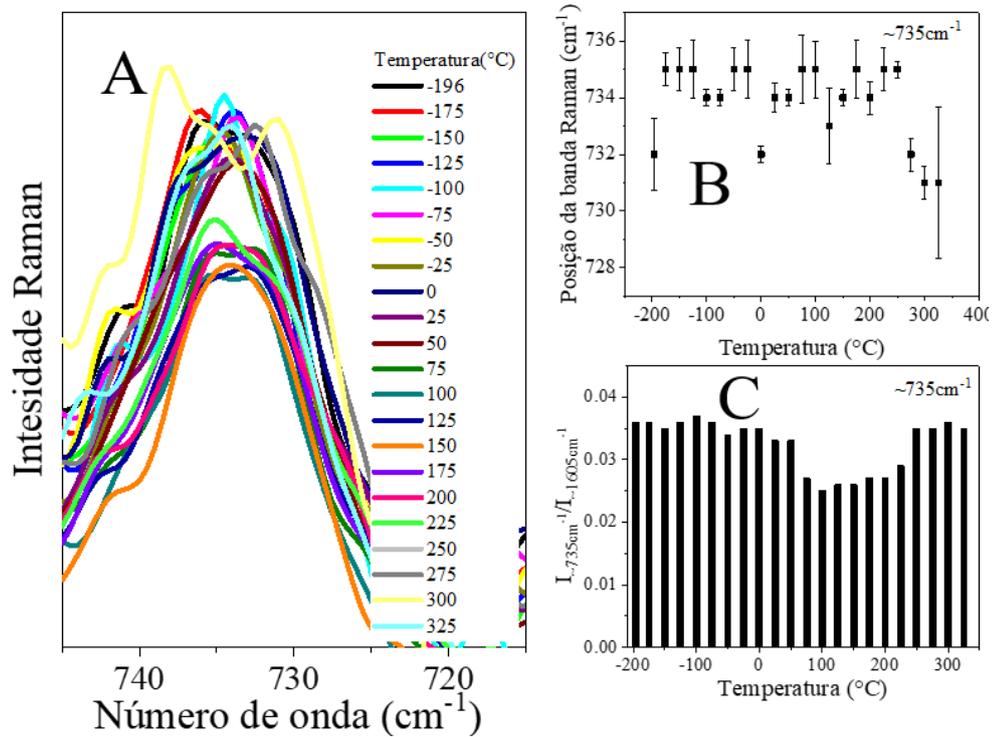
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Apêndice I - Figura 13: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $1140\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1136\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1119\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1136\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1119\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

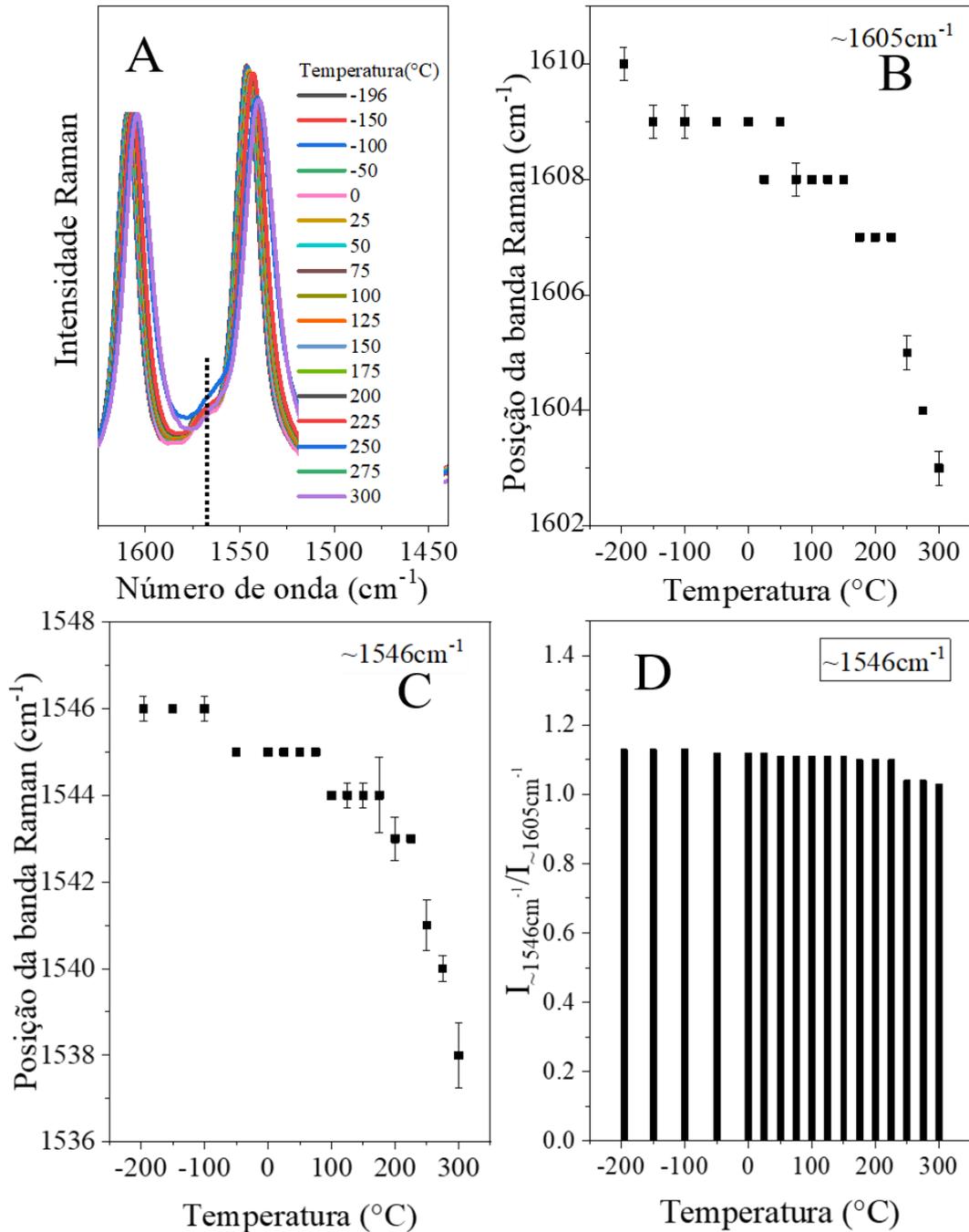
Apêndice I - Figura 142: Espectros Raman do PFN-Br no intervalo de  $740\text{ cm}^{-1}$  -  $720\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 735\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

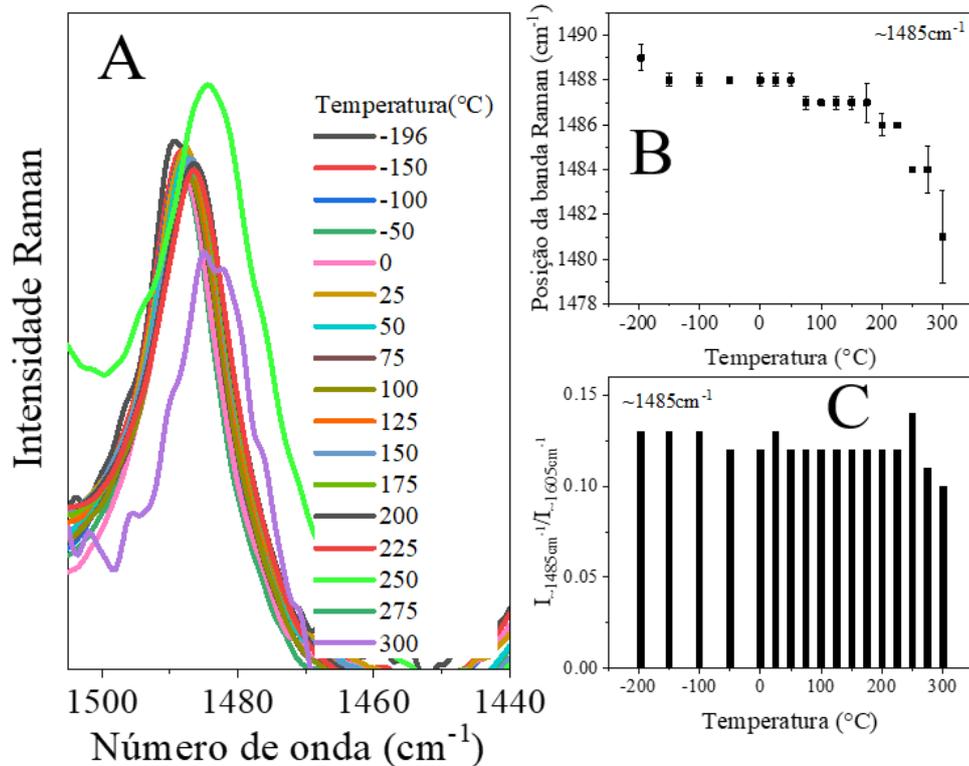
## F8BT

Apêndice I - Figura 153: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $1450\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1605\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B), posição da banda  $\sim 1546\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (C) e relação de intensidade  $I_{\sim 1546\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (D).



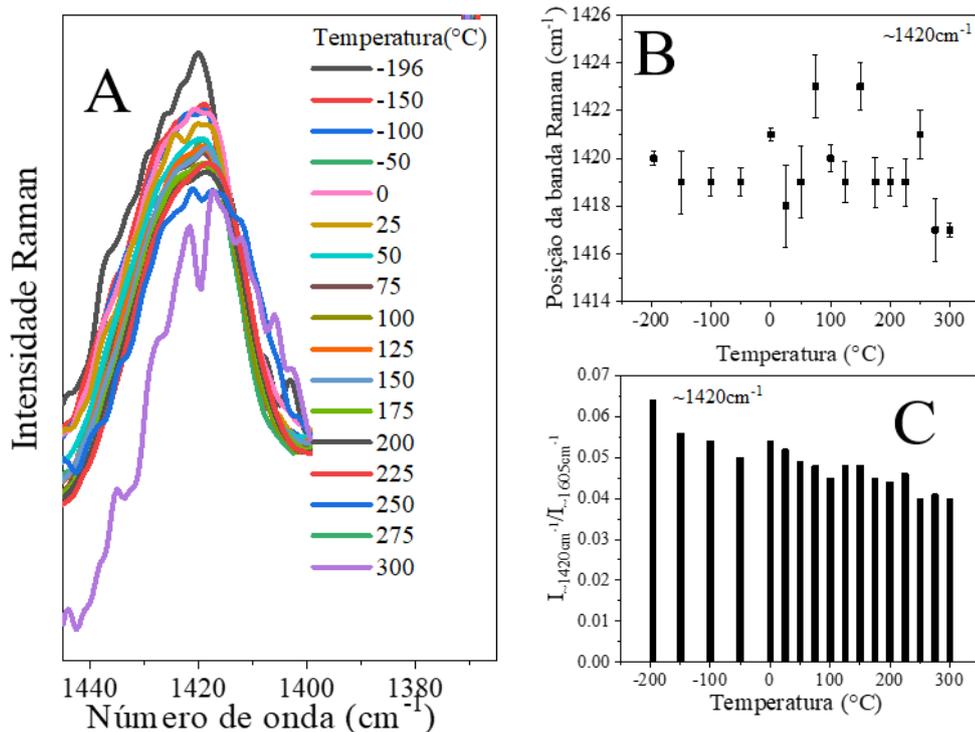
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 16: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $1440\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1485\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1485\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



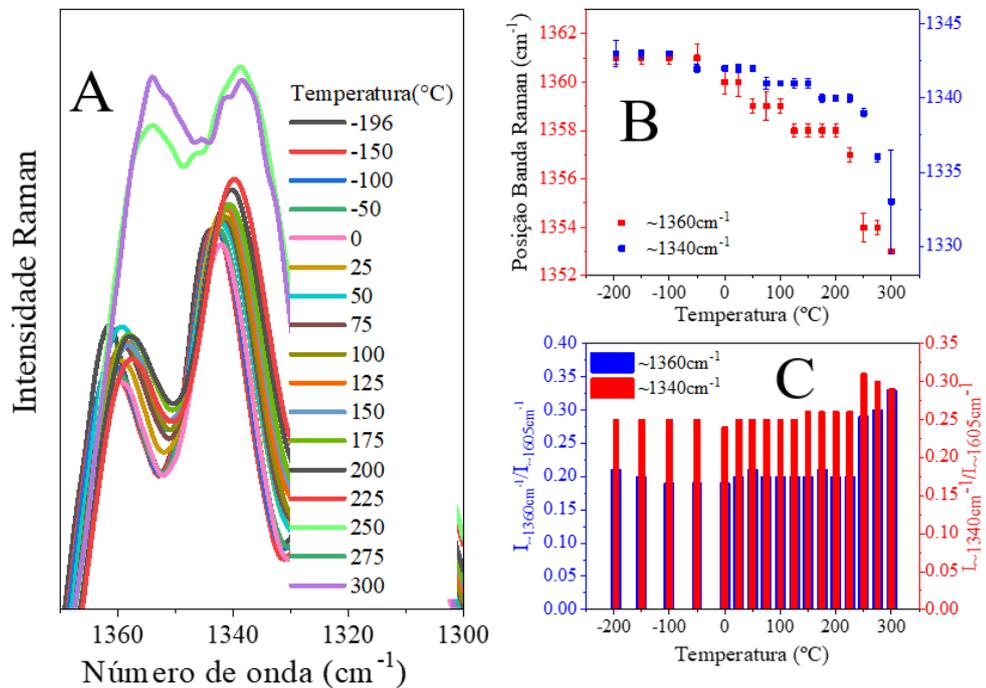
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 17: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1440\text{ cm}^{-1}$  -  $1380\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1420\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



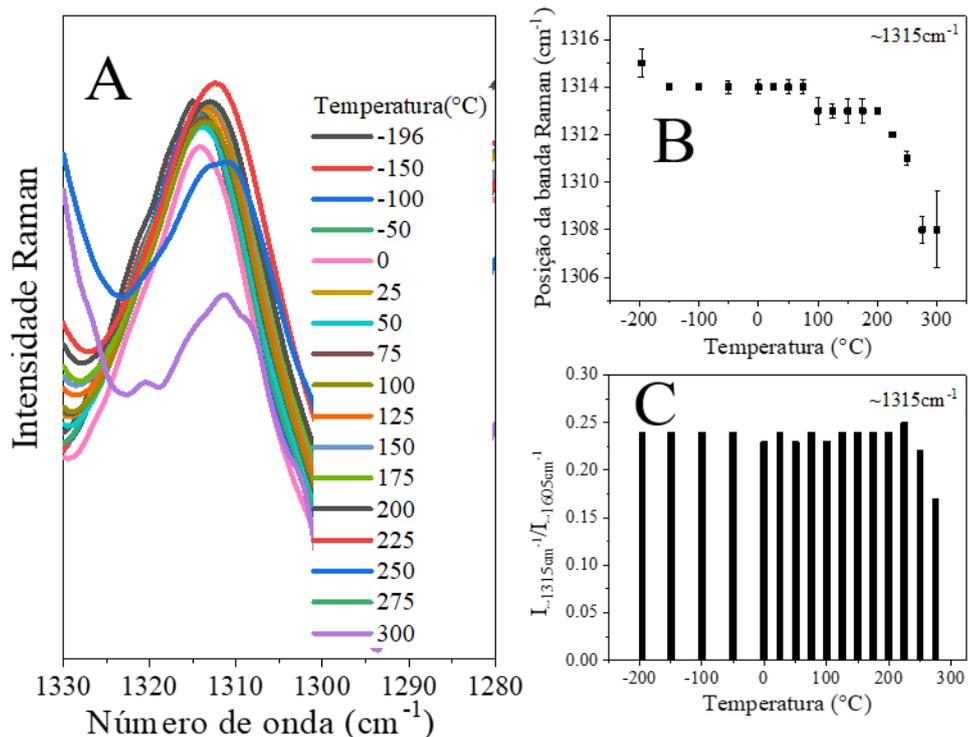
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 18: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1360\text{ cm}^{-1}$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1360\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1340\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



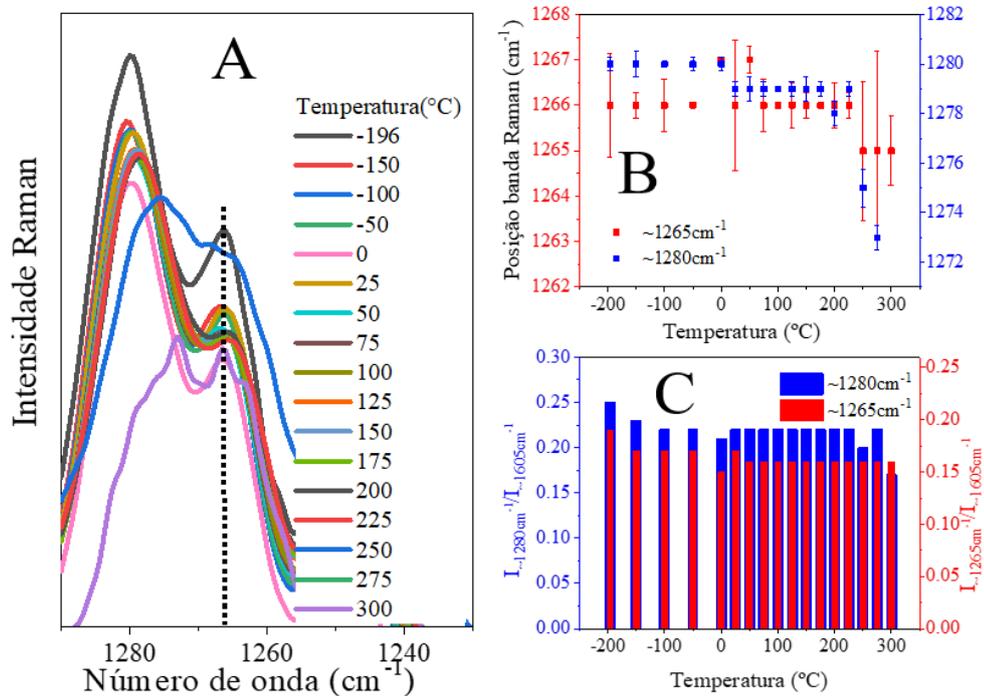
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 19: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1330\text{ cm}^{-1}$  -  $1280\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1315\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1315\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



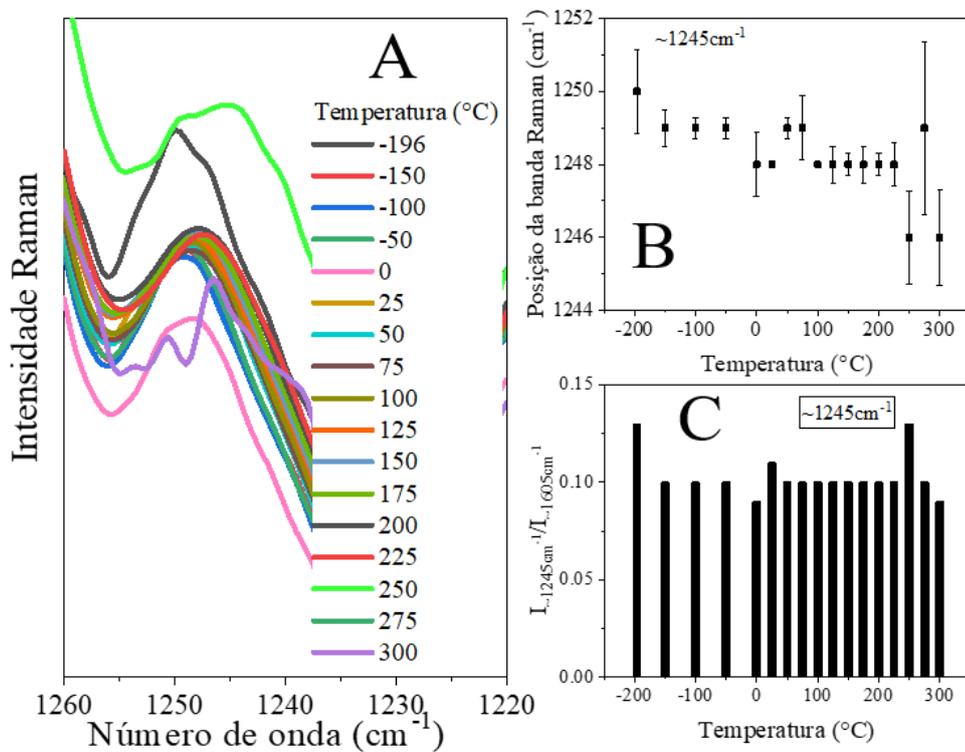
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Apêndice I - Figura 20: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1280\text{ cm}^{-1}$  -  $1240\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1265\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1280\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 1265\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



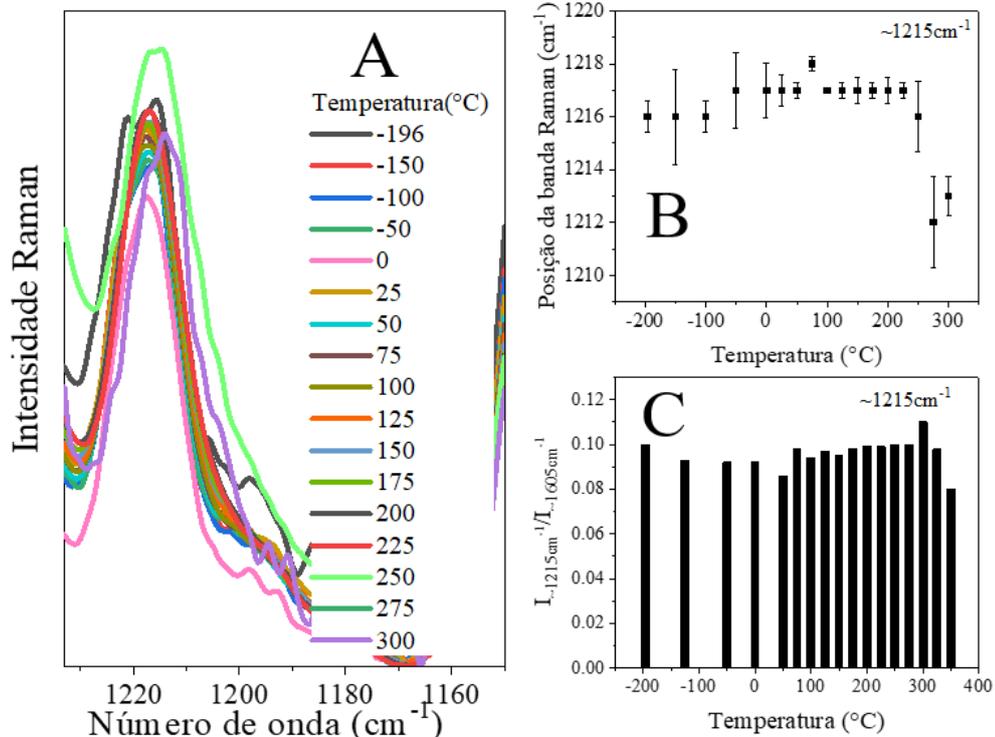
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I – Figura 22: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1260\text{ cm}^{-1}$  -  $1220\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1245\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1245\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



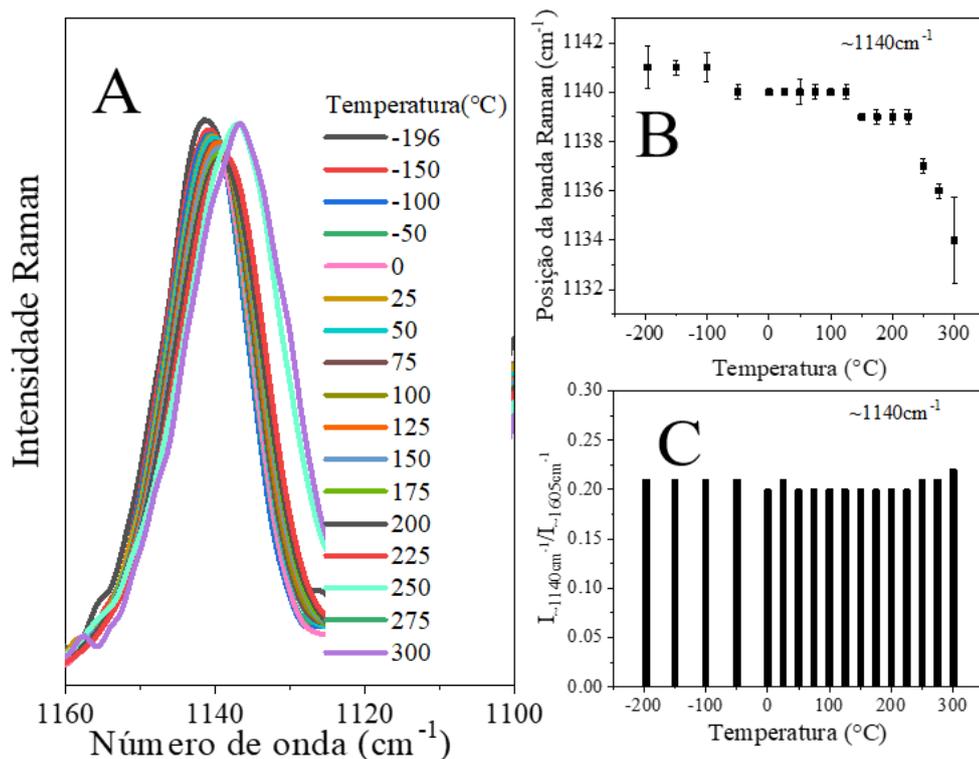
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I – Figura 23: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1220\text{ cm}^{-1}$  -  $1160\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1215\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1215\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



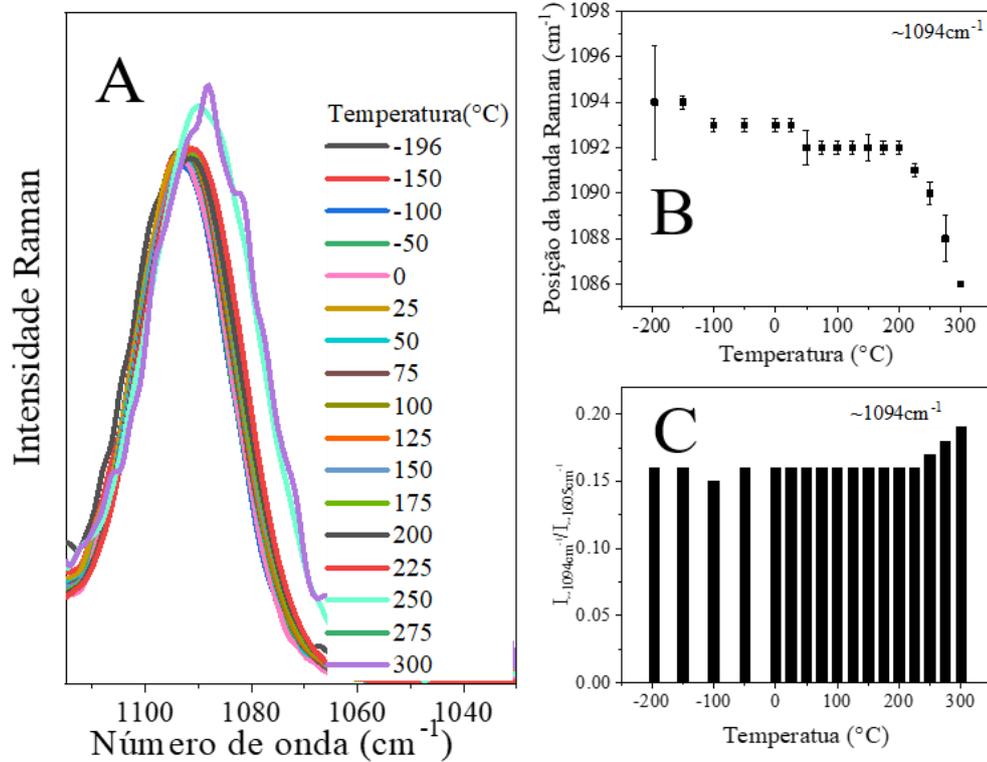
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I - Figura 242: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1160\text{ cm}^{-1}$  -  $1100\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1140\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



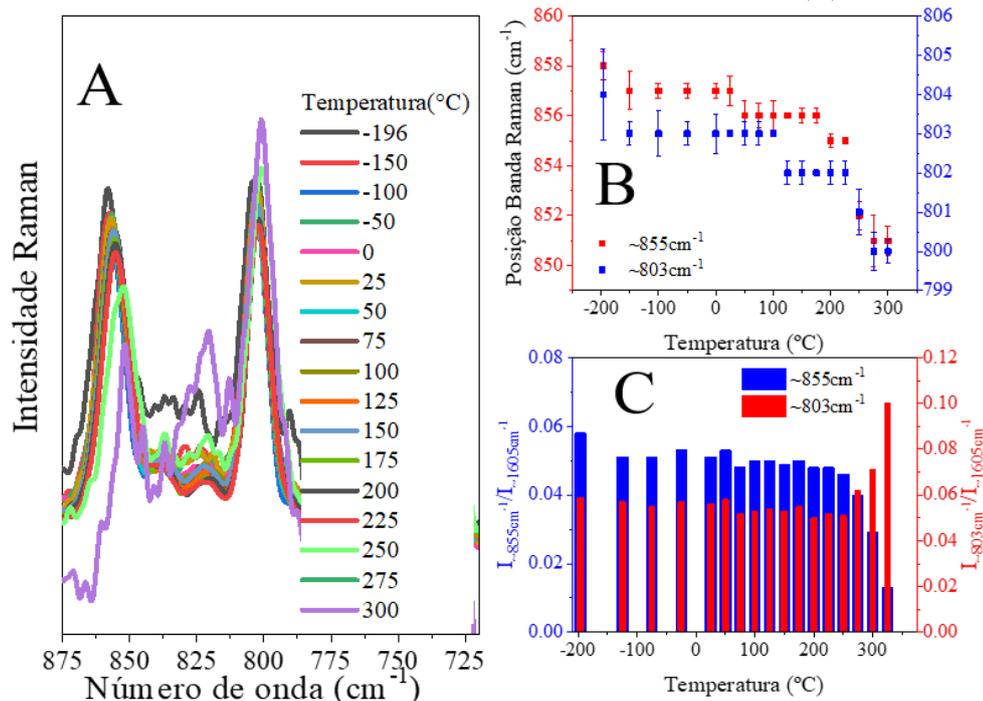
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I – Figura 25: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $1100\text{ cm}^{-1}$  -  $1040\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 1094\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 1094\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



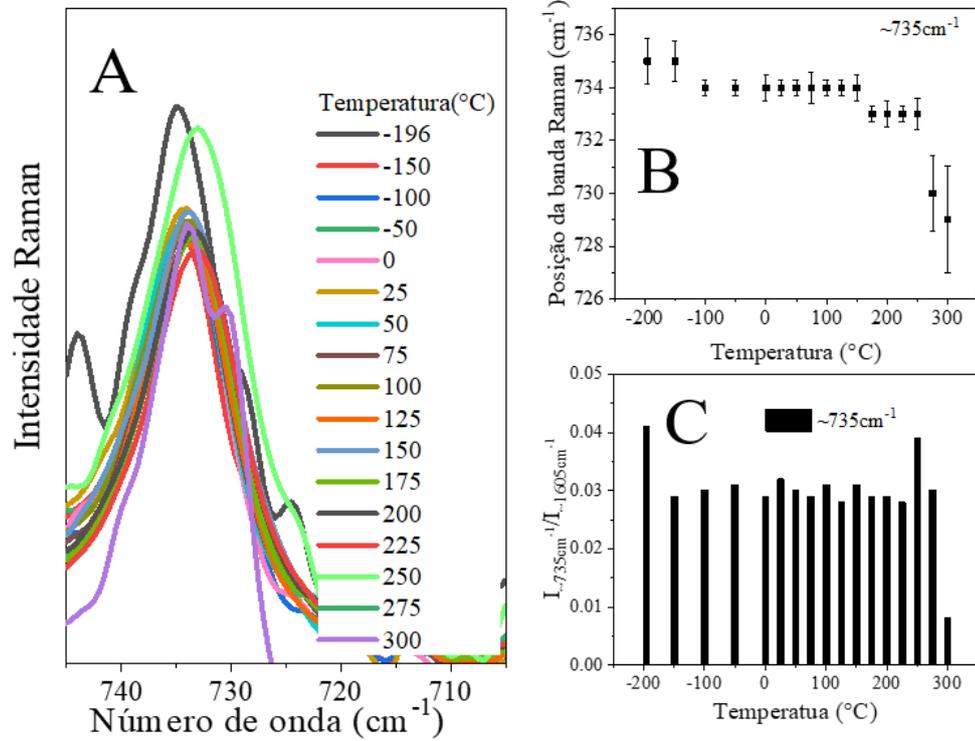
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I – Figura 25: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $875\text{ cm}^{-1}$  -  $725\text{ cm}^{-1}$  (A), posição das bandas  $\sim 855\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 803\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 855\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  e  $I_{\sim 803\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice I – Figura 26: Espectros Raman do F8BT no intervalo de  $740\text{ cm}^{-1}$  -  $710\text{ cm}^{-1}$  (A), posição da banda  $\sim 735\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura (B) e relação de intensidade  $I_{\sim 735\text{ cm}^{-1}}/I_{\sim 1605\text{ cm}^{-1}}$  (C).

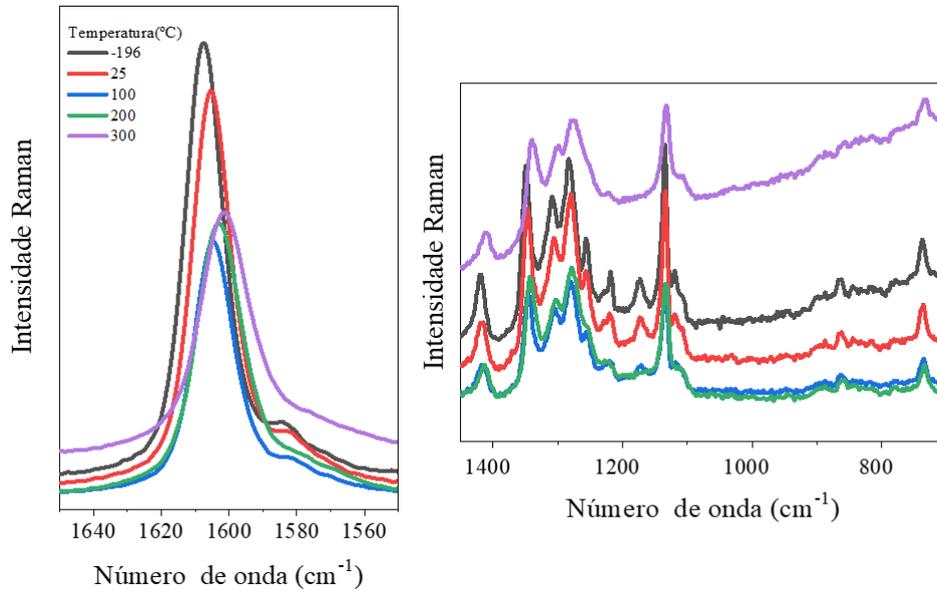


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## APÊNDICE II

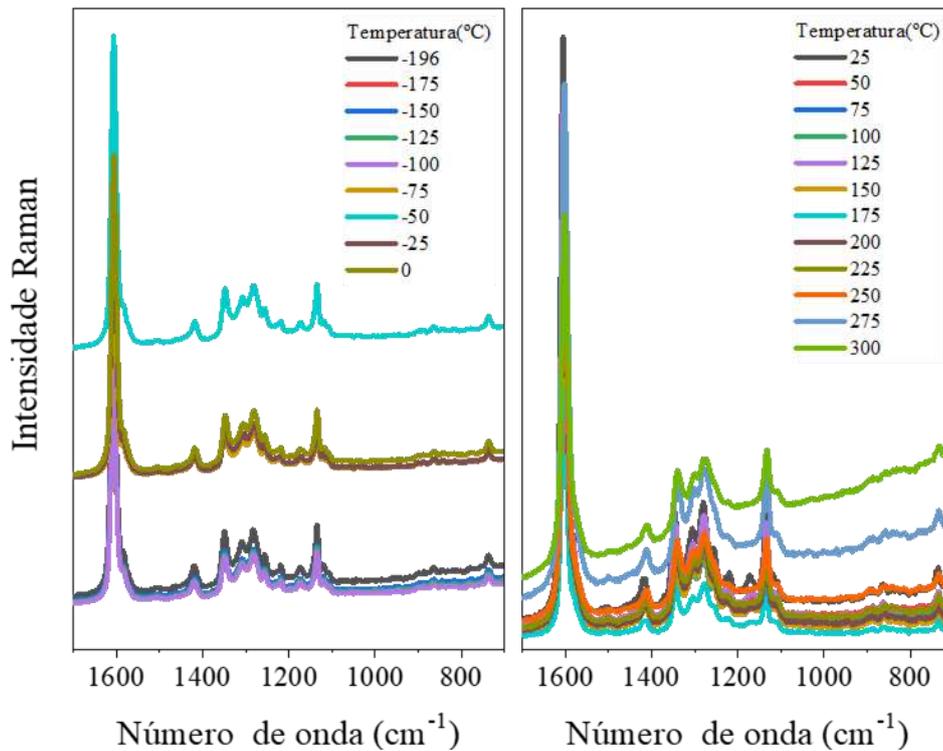
Espectros Raman *in-situ* dos PF8, PFN-Br e F8BT com  $\lambda_0 = 785nm$ .

Apêndice II - Figura 1: Espectro Raman do PF8, temperaturas indicadas na figura.



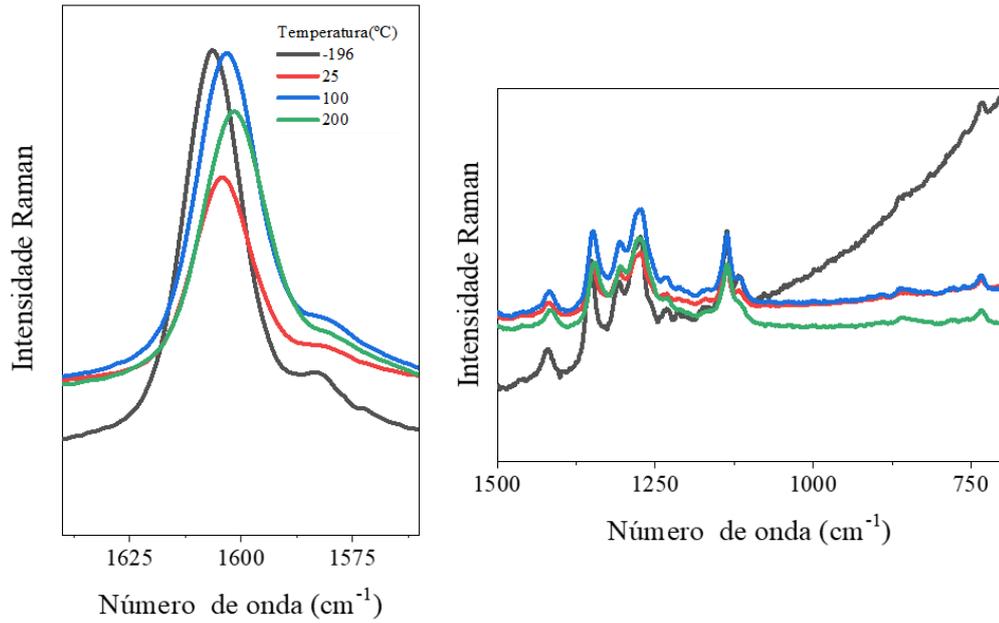
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice II - Figura 2: Espectro Raman do PF8, temperaturas indicadas na figura.



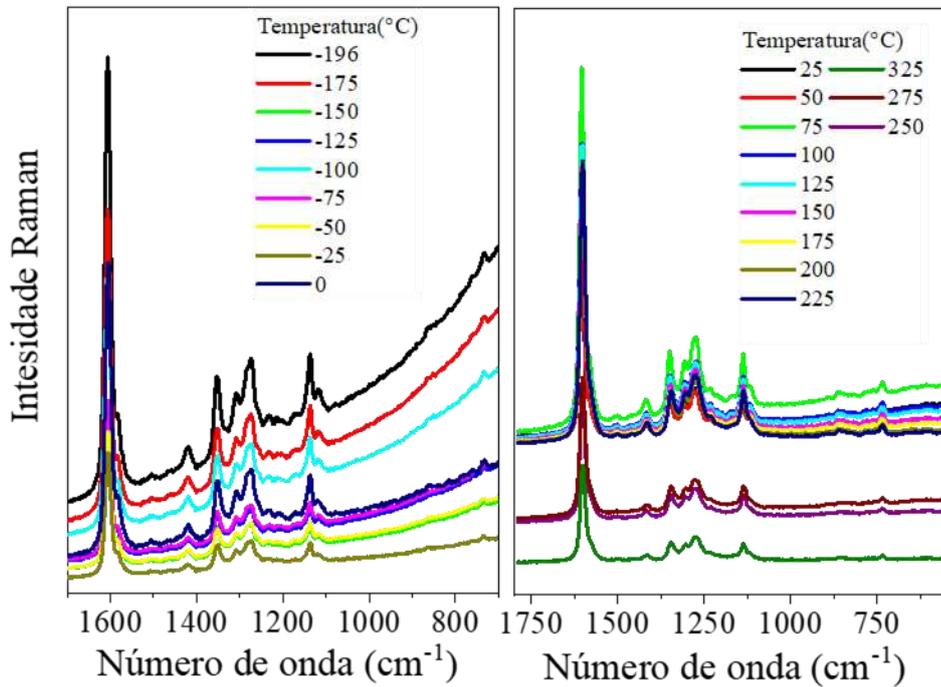
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice II - Figura 3: Espectro Raman do PFN-Br, temperaturas indicadas na figura.



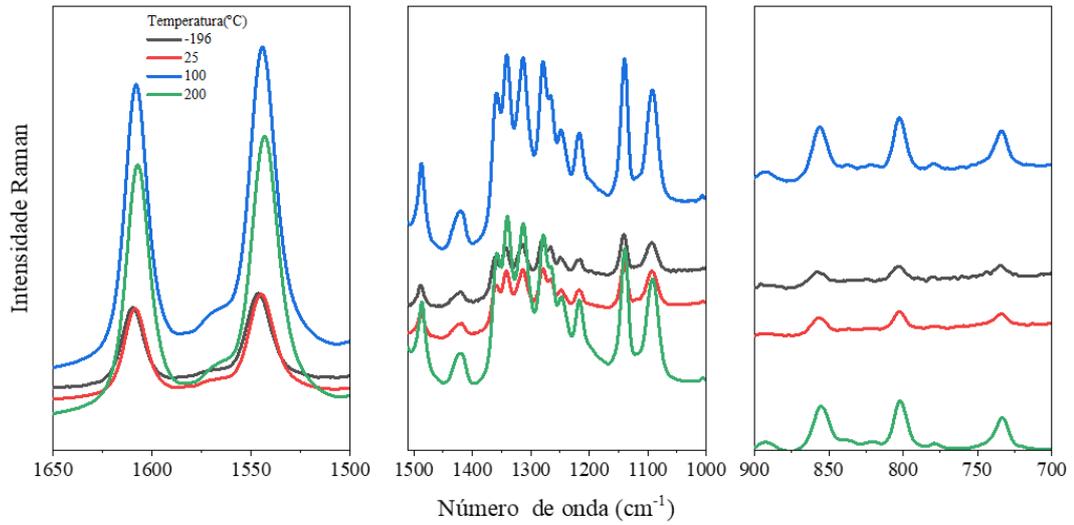
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice II - Figura 4: Espectro Raman do PFn-Br, temperaturas indicadas na figura.



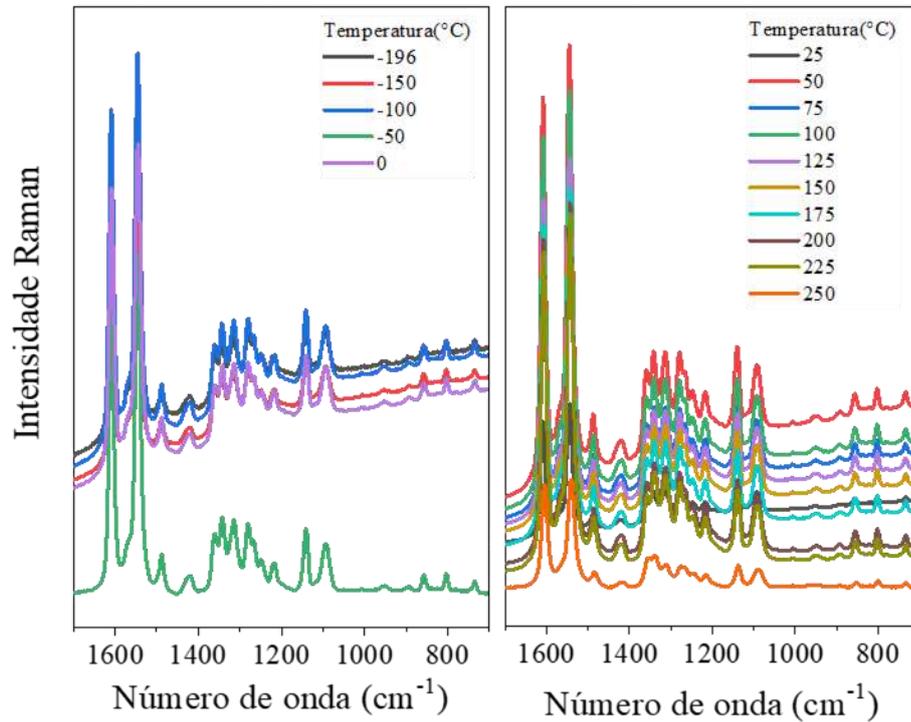
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice II - Figura 5: Espectro Raman do F8BT, temperaturas indicadas na figura.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apêndice II - Figura 6: Espectro Raman do F8BT, temperaturas indicadas na figura.

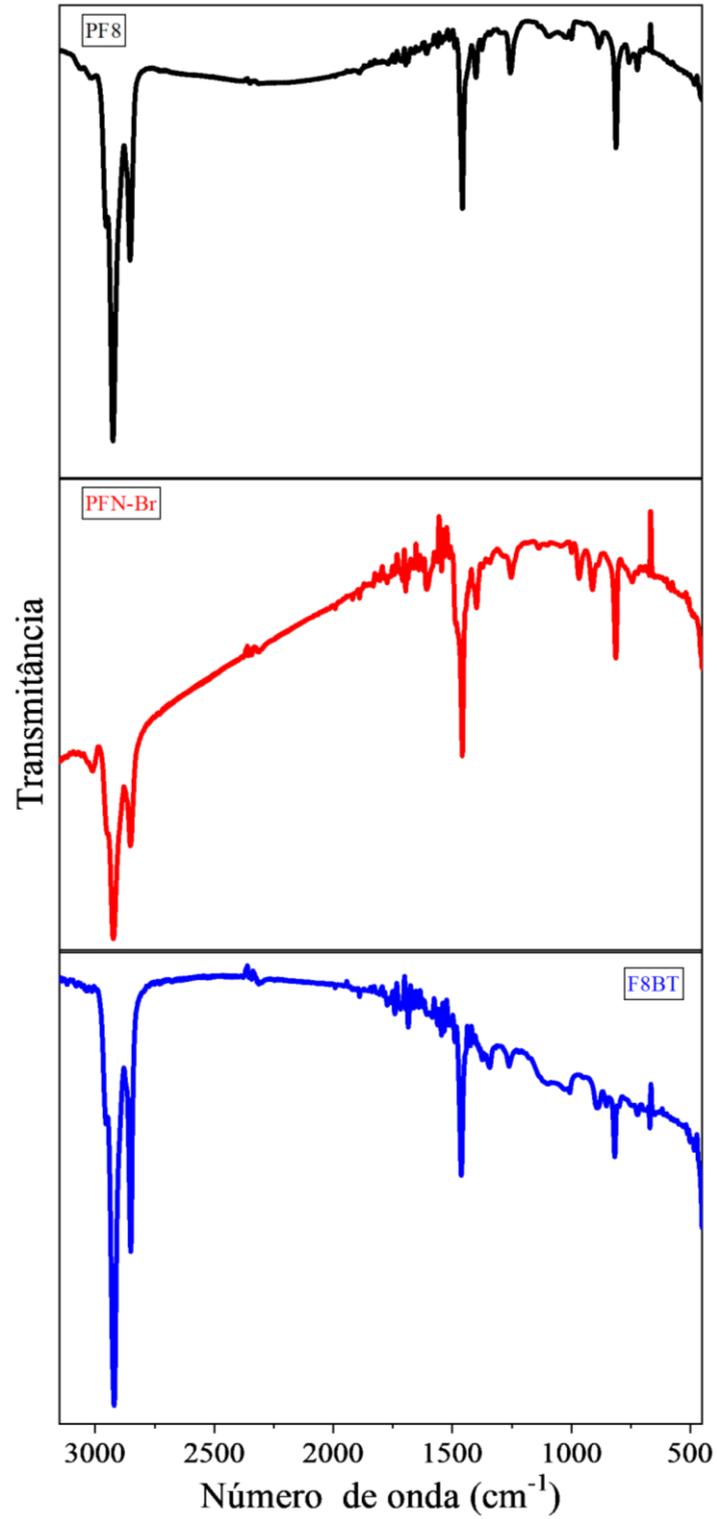


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**APÊNDICE III**

Espectros FTIR (não tratados) dos três polímeros.

Apêndice III - Figura 1: Espectros FTIR (não tratados) do PF8, PFN-BR e PF8-BT.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.