UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

" SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO e DOPAGEM do POLI(SULFETO DE P-FENILENO) "

Luciane Martins de Barros Colchesqui

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos , para a
obtenção do Título de Mestre em Física
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Milton Soares de Campos

USP / IFQCC / 884

0-2-000000

OK

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1991

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCIANE MARTINS DE BARROS COLCHESQUI
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
25/02/91

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Soares de Campos

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli

Índice

Conteúdo	Página
Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de figuras e tabelas	ix
Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2- Condução elétrica em polímeros	10
2.1- Introdução	10
2.2- Essência física da condução elétrica na matéria	11
2.2.1- Condução eletrônica	13
2.2.1- Condução iônica	14
2.3- Modelos para os mecanismos de condução em polímeros	14
2.3.1- Sólitons	15
2.3.2- Percolação	17
2.3.3- Tunelamento e " hopping "	17
Capítulo 3- Estrutura cristalina do PPS	19
3.1- Modelos de estrutura cristalina para o PPS	19
Capítulo 4- Síntese	27
4.1- Introdução	27
4.2- Histórico	27
4.3- Detalhes preparativos do PPS	30
4.4- Procedimento experimental 1	31
4.5- Alterações realizadas no presente trabalho	32
4.6- Procedimento experimental 2	33
Capítulo 5 - Caracterização	36
5.1- Introdução	36
5.2- Infra- vermelho	37
5.2.1- Experimental	38
5.2.2- Resultados	39
5.2.3- Discussão	40
5.3- Varredura Diferencial Calorimétrica (DSC)	42
5.3.1- Experimental	43
5.3.2- Discussão	44
5.4- Difração de raios-x	46
5.4.1- Experimental	47
5.4.2- Resultados	48
5.4.3- Cálculo da cristalinidade para o PPS	49

Capítulo 6- Estudos de dopagem no PPS	54
6.1- Introdução	54
6.2- Sistemas dopante-PPS	55
Capítulo 7- Dopagem do PPS(sintetizado)	60
7.1- Estudos preliminares de dopagem	60
7.1.1- Tricloreto de alumínio	60
7.1.2- O método de quatro pontas	61
7.2- Parte experimental	64
7.2.1- Preparação de amostras	64
7.2.2- Procedimento de dopagem em solução (AlCl_3 /nitrometano)	64
7.2.3- Dopagem do PPS com PPP	65
7.3- Resultados e discussão	67
Conclusões	71
Referências bibliográficas	73

Lista de figuras e tabelas	Página
Capítulo 1:	
Figura 1.1- Modelo de bandas	4
Figura 1.2 - Mapa da energia conformacional para o PPS	6
Figura 1.3- Esquema proposto para a formação de pontes de Tiofeno	7
Tabela 1- Parâmetros estidos pelo modelo de bandas para vários polímeros	5
Tabela 2 - Principais propriedades do PPS	8
Capítulo 2:	
Figura 2.1- Diagrama das estruturas químicas do TCNQ e TTF	11
Figura 2.2- Derivação da equação básica para a condutividade	12
Figura 2.3- Diagrama da estrutura química do $(CH)_x$	15
Figura 2.4- Diagrama da estrutura química do (PT)	15
Figura 2.5- Esquema de sólítos e bipolarons	16
Figura 2.6- Monômero do PPP	17
Figura 2.7- Processo proposto para percolação	18
Capítulo 3:	
Figura 3.1- Estrutura do cristal do PPS, projetada no plano ab	20
Figura 3.2- Cella unitária do PPS	21
Figura 3.3- Conformação de uma cadeia polimérica no cristal (PPS) projeção no plano bc	23
Figura 3.4- Compostos de baixo peso molecular contendo enxofre	23
Figura 3.5- Gráfico da distância interplanar em função da irradiação eletrônica no PPS	26
Tabela 1- Coordenadas fracionais dos átomos na cela unitária (PPS)	22
Tabela 2- Ângulos de inclinação dos anéis fenilas em relação ao plano da ligação C-S-C	23
Tabela 3- Resultados obtidos para as reflexões do tipo $hk0$ para o mesmo material, com métodos diferentes de preparação	25
Capítulo 4:	
Figura 4.1- Mini reator em aço- inox	34
Capítulo 5	
Figura 5.1- Espectro de infra-vermelho para o PPS(sintetizado)	39
Figura 5.2- Espectro de infra-vermelho para o Ryton	40
Figura 5.3- DSC- PPS(sintetizado)	44

Figura 5.4- DSC- Ryton	45
Figura 5.5- DSC para o filme amorfo do PPS(sintetizado)	45
Figura 5.6- Difração de raios-x PPS(sintetizado)	49
Figura 5.7- Difração de raios-x Ryton	50
Figura 5.8- Curva característica difração de raios-x	50
Figura 5.9- Ajuste numérico para a curva de difração de raios-x PPS(sintetizado)	51
Figura 5.10- Ajuste numérico para a curva do Ryton	52
Figura 5.11- Curva de difração de raios-x para o filme amorfo do PPS(sintetizado)	53
Figura 5.12- Ajuste numérico para a curva de difração de raios-x para o filme amorfo PPS(sintet.)	53
Tabela 1 - Análise do espectro de I-V PPS(sint.)	41
Tabela 2- Caracterização da curva de difração de raios-x para o PPS(sintetizado) e Ryton	48
 Capítulo 6	
Figura 6.1- Monômero dos polifenilenos ligados por um heteroátomo	54
Figura 6.2- Monômero do PPS	55
Figura 6.3- Reações induzidas pela dopagem no PPS	56
Figura 6.4- Espectros de I-V do PDTS e PPS dopado	57
 Capítulo 7:	
Figura 7.1- Reações químicas propostas entre o $AlCl_3/Cl_2$ e o Ryton	60
Figura 7.2- Modelo básico das quatro pontas	62
Figura 7.3- Esquema do equipamento da dopagem	64
Figura 7.4- Espectro de I-V, PPP,PPS e PPS/PPP	66
Figura 7.5- Esquema para medir a resistência do composito (PPS/PPP)	68
Figura 7.6- Gráfico da Resistência em função da temperatura do composito PPS/PPP	69
Figura 7.7- Gráfico da condutividade em função do tempo de exposição ao ar, dos filmes amorfos PPS(sintet.) dopados em solução	70
Tabela 1- Valores obtidos para a resistência do composito PPS/PPP	65
Tabela 2- Valores obtidos para a condutividade dos filmes amorfos dopados do PPS(sintet.)	68

Aos meus pais, Luiz Antônio e Abigail

Aos meus amores, Bianca e Lucas.

"A mente do aluno não é um vaso que se deve encher
mas, uma lareira que se deve acender."

Plutarco.

Agradecimentos

Ao professor Milton Soares de Campos pela orientação, paciência, incentivo no decorrer do trabalho e acima de tudo pela compreensão coisas que foram indispensáveis no meu amadurecimento.

Ao professor Robert A. M. de Groote pelo interesse, conselhos, sugestões e encorajamento nas etapas deste trabalho.

Ao professor Antonio Aprígio da S. Curvelo pela gentileza com que sempre me atendeu, pela ajuda e sugestões no decorrer do trabalho.

Ao professor Johannes Rüdiger Lechat pelas opiniões e incentivos que muito contribuíram para o andamento do trabalho.

A professora Angela Delben por ter me apresentado ao professor Milton.

Aos professores Elizabeth, Campana e Regina Santos pelas discussões e opiniões que muito me ajudaram.

Aos colegas Débora, Suzelei, Florângela, Carlos e Maria Helena pelo apoio.

Aos técnicos Fernando Nascimento, Márcia Zambon e também a professora Ana Plepis pela inestimável ajuda.

Aos técnicos Geraldo, Augusto, Valdir, Bel e Roberto todos do IFQSC/USP pela atenção.

A professora Rosário Bretas pela gentileza de permitir a utilização de seus aparelhos.

A Maria Cristina Barbosa pela sua ajuda, paciência e amizade.

Aos professores do grupo de Eletretos em especial ao prof. Roberto Mendonça de Faria pela ajuda.

Aos técnicos do Eletretos em especial ao José Roberto, Níbio e Ademir pela grande ajuda.

A todos os colegas do grupo de Eletretos em especial ao Neri Alves pela ajuda no Vax e Alfredo com o editor.

A Benê pelos desenhos e a Dona Angelina pela amizade.

Ao seu Itamar pelas discussões que muito me ajudaram.

As amigas Lígia , Ana Maria , Léa e Vânia pelo carinho demonstrado.

Aos amigos Roberto Aramaki, José Carlos, Mauro, Saab, André, Gérson, Márcio , Maurício e Haroldo pela amizade demonstrada.

A ajuda financeira do CnPq e Fapesp.

E finalmente, a Justino Luiz Teixeira Neto por acreditar e incentivar meus estudos.

Resumo

Poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS) na forma de pó, foi obtido através da reação química do p-diclorobenzeno com sulfeto de sódio em N-metilpirrolidona em um sistema de aço inox especialmente construído. Após a fusão do PPS sobre uma placa de vidro em temperaturas de cerca de 300°C, as placas foram resfriadas rapidamente, resultando em amostras amorfas. A caracterização estrutural das amostras foi feita utilizando-se técnica de difração de raios-x, medida do espectro de absorção no infra vermelho e Varredura diferencial Calorimétrica (DSC). A condutividade elétrica de pastilhas (PPS/PPP) em função da temperatura foi também investigada e os resultados comparados com os obtidos utilizando-se PPS comercial (Ryton). Também foram obtidos resultados para a condutividade de filmes amorfos não dopados da amostra sintetizada de PPS, assim como dopados em solução (AlCl_3 / nitrometano). O decaimento da condutividade desses filmes amorfos dopados em relação ao tempo de exposição ao ar foi também analisado.

Abstract

Poly-p-phenylene sulfide in the form of powder, was prepared by the reaction of p- dichlorobenzene with sodium sulfide in N-methylpyrrolidone in a specially built stainless steel system. The samples has been obtained by the melting of PPS on glass sheets in temperature of about 300°C and rapidly quenched resulting in amorphous samples. The structural characterization of the samples were investigated using infrared technique, x-ray diffraction and Differential Scanning Calorimetry (melting point), the results were compared with Ryton (trade name of the PPS). The electrical conductivity of the composite (PPS/PPP) was measured as a function of the increase of temperature. Also has been obtained results for the electrical conductivity of undoped amorphous films obtained from the sinthetised sample of PPS, as well as doped in solution (AlCl_3 /nitromethane). The decrease of electrical conductivity of the amorphous doped films as a function of time of exposition to air was also analyzed.

Capítulo 1

Introdução

Polímeros conjugados têm atraído muita atenção nos últimos anos, pois a hibridização sp^2p_z leva a um par de elétrons desemparelhado por átomo de carbono, o que permite que tais polímeros tenham propriedades eletrônicas não usuais em relação aos polímeros convencionais.^(1,2) Estas propriedades incluem transições ópticas de baixa energia, baixo potencial de ionização e altas afinidades eletrônicas. O resultado é uma classe de polímeros, que podem ser oxidados ou reduzidos mais facilmente ou mais reversivelmente, do que polímeros convencionais. Devido a forte interação intracadeia (ligações π) e da fraca interação intercadeia ("overlap" de orbitais p_z), que é uma característica de polímeros conjugados, os elétrons π são deslocalizados ao longo da cadeia, o que implica em sistemas quasi-unidimensionais (anisotropia). Esta anisotropia fornece a esses materiais propriedades especiais, que os tornam diferentes de outros materiais condutores. Existe uma ampla evidência (poliacetileno, politiofeno) de que o alinhamento da cadeia polimérica pode produzir uma anisotropia e uma melhoria nas propriedades físicas desses materiais.

Foi somente no final deste século que surgiu o interesse em se formular um material que apresentasse não somente as propriedades atrativas dos polímeros, tais como resistência corrosiva, flexibilidade mecânica e processabilidade, mas também um nível razoável de condutividade elétrica. Pode-se dizer que o interesse no campo de polímeros condutores surgiu com Walatka^(3,4) que observou um aumento da condutividade elétrica do $(SN)_x$, polithiazil, inversamente proporcional a temperatura. Tal comportamento é indicativo de condução metálica e estimulou novos esforços, para se obter polímeros intrinsecamente condutores. Outros "metais orgânicos" foram produzidos através da química orgânica sintética, que incluiu complexos de transferência de carga como o tetracianoquinodimetano (TCNQ)⁽⁵⁾ (veja estrutura química capítulo 2). A condutividade metálica observada para os cristais do $(SN)_x$ é uma propriedade intrínseca dos cristais, que surge da presença de um par de elétrons desemparelhado, associado com cada unidade enxofre-nitrogênio. O par de elétrons desemparelhado pode se mover sob a ação de um campo aplicado, originando uma corrente elétrica.

Este fato estimulou novos esforços na área de polímeros condutores.

Entretanto, somente nos últimos anos da década de 70 com a demonstração de que o poliacetileno $(CH)_x$, um semiconductor quando sintetizado, e que quando exposto aos vapores de I_2 , Br_2 ou AsF_5 tem sua condutividade aumentada em muitas ordens de grandeza^(6,7) em temperatura ambiente, é que o campo de polímeros condutores teve um grande impulso. A dopagem de polímeros nada mais é do que uma modificação química, porque envolve a incorporação de fortes reagentes oxidantes (aceitadores) ou redutores (doadores) dentro da estrutura do polímero. O dopante perturba o polímero extensivamente não somente por causa de sua estrutura física, que não permite o encaixe substitucional dentro da rede polimérica, mas também por causa da extensiva transferência de carga que ocorre entre a cadeia polimérica e o dopante, causando mudanças em sua geometria. As cadeias condutoras poliméricas, apresentam geometrias diferentes no estado ionizado e no estado neutro. Isto é uma consequência do fato de que as redes poliméricas, são mais facilmente distorcidas do que, por exemplo a rede rígida tridimensional do silício. Com isso acredita-se que a condutividade nos polímeros condutores resulte dessas cargas móveis introduzidas dentro do sistema eletrônico π . Para baixos níveis de dopagem essas cargas se auto localizam e formam configurações não lineares (sólitons, polarons e bipolarons)^(8,9) (veja capítulo 2). Somente a forma, defeitos localizados sobre a cadeia polimérica (isto é, final de cadeia ou "crosslinks") terão um efeito significativo sobre a condutividade. Isto está de acordo com recentes resultados experimentais^(10,11) que demonstraram um aumento na condutividade (valores maiores do que $10^5 S/cm$) quando o número de defeitos sp^3 são reduzidos.

Embora se tenha conseguido uma alta condutividade elétrica e o seu controle em muitas ordens de grandeza os progressos no entendimento dos mecanismos de condução nos polímeros condutores estão ainda em evolução. A conversão de um material isolante em um material que apresenta características condutoras é muitas vezes um problema complexo, mas sua complexidade aumenta quando tenta-se explicar como tal fenômeno ocorre. O modelo tradicional de bandas para semicondutores é o modelo básico, e muitas vezes considerado não aplicável para

polímeros condutores. O caráter molecular (forças de Van der Waals, conformações moleculares, e muitos outros) criam um potencial não periódico para o elétron e que varia no tempo⁽¹²⁾. Na teoria de bandas, as características de condução são primeiramente determinadas pela diferença de energia entre os elétrons no estado fundamental e a energia associada com a banda vazia de condução. Os elétrons são considerados apenas fracamente ligados à cadeia. Os orbitais p adjacentes formam orbitais π ligante e π^* antiligante. O estado ocupado mais energético é chamado banda de valência e a banda vazia de menor energia é chamada banda de condução. A criação de bandas e a separação que ocorre é consequência de uma função periódica do potencial associado com as interações iônicas. A largura das bandas é medida pela resistência das interações moleculares. Materiais covalentes têm bandas largas em comparação àqueles que têm interações moleculares fracas. Duas quantidades importantes, estão ilustradas na figura 1.1, que são a energia de Fermi e a banda proibida.

A energia de Fermi, E_F , refere-se a energia do maior orbital preenchido no estado fundamental. Para metais, este valor corresponde a metade do valor da banda de valência. Elétrons em qualquer temperatura finita têm uma energia térmica para se mover dentro da porção vazia da banda e portanto se mover na banda. Os isolantes e semicondutores têm a banda de menor energia preenchida. O que diferencia então os isolantes dos semicondutores é o valor da energia da banda proibida, E_g , que divide a energia de Fermi e o nível de energia da banda de condução. A banda proibida, reflete a deslocalização dos elétrons ao longo da cadeia polimérica. Uma completa deslocalização eletrônica resultaria em banda zero. O comorimento da cadeia alternado como no $(CH)_x$, gera regiões de localização de elétrons e portanto formação de banda proibida.

Valores para a largura da banda proibida de alguns polímeros são mostrados na tabela 1.

A ativação térmica para vencer a E_g é a energia necessária para promover um elétron para um nível de energia vazio onde a condução ocorre. Aqueles materiais cuja energia da banda proibida é menor que 2eV são classificados como semicondutores e aqueles materiais cujos valores da E_g são altos e os níveis de condução proibidos são classificados como isolantes.

Figura 1.1- Modelo de Bandas

Para amostras levemente dopadas, os transportadores são localizados por uma atração eletrostática do íon dopante. Como mais cargas acumulam-se sobre as cadeias, este efeito eletrostático é espalhado e portanto essas se deslocalizam e podem se mover livremente ao longo da cadeia, formando uma nova banda de condução. Esta mistura do comportamento semicondutor-metal reflete o problema complexo associado com "metais orgânicos".

Os progressos no desenvolvimento e um detalhado entendimento da condução elétrica em polímeros condutores, depende da descoberta de métodos para sintetizar esses materiais em mono-cristais de grandes dimensões.

Mono-cristais de grande dimensões com alta perfeição estrutural, são somente possíveis para uma classe de polímeros lineares, os polidiacetilenos⁽¹³⁾. O método usado para sintetizar os diacetilenos, polimerização de uma matriz do estado sólido,

está sendo o caminho mais promissor para se conseguir monocristais de qualquer polímero condutor. Portanto muitas das discussões sobre a estrutura desses materiais tem sido baseadas em diagramas de difração pobremente resolvidos e analogias com modelos de compostos. Os melhores modelos são sais de radicais cationicos, o naftaleno se constituindo no mais simples precursor de um metal orgânico. A química^(14,15) e a física⁽¹⁶⁾ desse material têm sido amplamente discutidas.

Tabela 1
Parâmetros estimados pelo modelo de bandas*
para vários polímeros

	Potencial Ionização (ev)	Largura da banda valencia (cv)	E _g (ev)
<u>(CH)_x</u>			
trans	4.7	6.5	1.4
cis-transoid	4.8	6.4	1.5
trans-cisoid	4.7	6.5	1.3
<u>ppp</u>
co-planar	5.5	3.9	3.2
22° entre os fenila	5.6	3.5	-
90° entre os fenila	6.9	0.2	-
<u>pmp</u>
co-planar	6.1	0.7	4.5
28° entre os fenila	6.2	0.2	-
<u>pps</u>
	6.3	1.1	-

* Calculados pelo método da Hamiltoniana efetiva "ABinitio"

Portanto, desde que foram descobertas formas condutoras do (CH)_x, muitos polímeros condutores estruturalmente parecidos estão sendo dopados para se obter níveis maiores de condutividade. Muitos desses polímeros, igualmente como o (CH)_x, têm estruturas planares como conformação de mínima energia. Assim como um contínuo sistema de "overlapping" π e orbitais p ao longo da cadeia. Muitos outros polímeros condutores, cuja estrutura de mínima energia é quasi-planar têm apresentado

níveis altos de condutividade. No Poli(sulfeto-p-fenileno) (PPS), foco de estudo desse trabalho, os anéis benzênicos vizinhos estão inclinados em + ou - 45° com relação ao zigzag planar dos átomos de enxofre (veja capítulo 3). Este e outros exemplos, têm mostrado que a planaridade não pode ser um critério na formação de complexos condutores. Por outro lado, o orbital de "overlap" ao longo da cadeia tem sido considerado fundamental para alta condutividade. Em estudos realizados por Tripathy e colaboradores,⁽¹⁷⁾ sobre a modificação estrutural do PPS após a dopagem com AsF_5 , foi observado que o PPS primeiro adota uma estrutura quasi-planar que é importante para a modificação química do polímero.

O mapa do contorno da energia conformacional para o PPS (veja figura 1.2), mostra a possibilidade de formação de pontes de tiofeno⁽¹⁸⁾ (vide figura 1.3).

Figura 1.2- Mapa da energia conformacional para o PPS.

Os pontos representam a energia mínima intracadeia.

De fato, somente após a modificação química do PPS é que altos níveis de condutividade são atingidos ($> 1 \text{ S/cm}$). O conhecimento da estrutura polimérica, quando não dopada e quando modificada pelo processo de dopagem, é a chave determinante para as propriedades eletrônicas dos sistemas

polímero/dopante.

O PPS além de possuir propriedades excelentes como resistência química, térmica, grande estabilidade a irradiação eletrônica, etc pode ser processável (solúvel em solventes aromáticos como o α -cloronaftaleno, difeniléter e N-metil pirrolidona em temperaturas superiores a 220°C). Como apresenta um ponto de fusão bem definido em 285°C, permite ainda a obtenção de amostras por processo de fusão e resfriamento, podendo ser dopado a baixas temperaturas (dados sobre as propriedades do PPS são mostrados na tabela 2).

Figura 1.3- Esquema proposto para a formação das pontes de Tiofeno após a dopagem do PPS.

Os objetivos do trabalho foram concentrados no aprendizado e desenvolvimento experimental da síntese química do PPS, bem como a sua caracterização que foi comparada com o PPS comercializado pela Phillips com o nome de Ryton, a dopagem de amostras amorfas e a medida da condutividade elétrica. Como o conhecimento da estrutura do polímero é de importância crucial no processo de dopagem, devido as modificações introduzidas

pelo dopante na estrutura. isto é, na morfologia faz-se necessário uma explanação sobre a determinação da estrutura molecular do PPS (vide capítulo 3). No capítulo 4, é descrita em detalhes a síntese química que foi realizada através da auto-condensação de um dihalogenado (p-diclorobenzeno) com sulfeto de sódio em solvente polar (N-metil-2-pirrolidona)(NMP) em alta temperatura. Essa síntese foi realizada no DQFM (Departamento de Química e Física Molecular) no laboratório de química orgânica do IFQSC (Instituto de Química e Física de São Carlos).

No capítulo 5 é descrita a caracterização dessa amostra sintetizada, que foi chamada de PPS(sintetizado). A caracterização estrutural foi feita através de técnicas usuais, como absorção no infra vermelho, difração de raios-x, e transições térmicas usando para isso, Differential Scanning Calorimetry, (DSC), e os resultados comparados com o PPS comercial (Ryton). A determinação do peso molecular foi prejudicada pela insolubilidade do PPS na temperatura ambiente, assim como muitas técnicas como membrana de osmometria, viscosidade, espalhamento de luz não puderam ser empregadas. No capítulo 6, estão apresentados alguns conceitos teóricos de como se manifesta o fenômeno da condutividade nos polímeros, partindo de um material qualquer.

No capítulo 7 está descrita a dopagem em solução, de filmes amorfos do PPS (sintetizado) com $AlCl_3$ em nitrometano, sendo a medida da condutividade feita através do método de quatro pontas. Essa parte do trabalho foi feita na UFSCAR (Universidade Federal de São Carlos), Depto. Engenharia de Materiais no laboratório de polímeros. PPS na forma de pó, foi misturado com PPP também na forma de pó. A mistura foi pastilhada, e foi feito um monitoramento da resistência da amostra em função do aumento da temperatura.

Tabela 2

Principais propriedades do PPS

Transições térmicas^a

Temperatura de transição vítrea 85°C

a tabela 2 continua na próxima página.

Temperatura de cristalização 135°C

Temperatura de fusão 285°C

Cor: bege

Estabilidade no ar^b: 500°C

Densidade cristalina^c: 1,41 g/cc

Densidade amorfa^c: 1,27 g/cc

Cristalinidade^d: 65%

Condutividade de filmes amorfos^e: 10^{-17} S/cm

Condutividade de filmes dopados^f (AsF₅): 3 S/cm

a= vide ref. 18

b= determinada pela técnica de DSC

c= vide ref. 20a

d= método de Brady⁽¹⁹⁾ por difração de raios-x.

e= vide ref. 59.

f= vide ref. 25.

Capítulo 2

Condução elétrica em polímeros

2.1- Introdução

O uso de polímeros na engenharia, em componentes eletrônicos e em máquinas, foi até os últimos anos concentrada em sua propriedade de isolantes elétricos. O surgimento de novos materiais está certamente relacionado com a busca de uma melhor qualidade para os materiais e que também tenham boa processabilidade. Mas, este grande desenvolvimento se deve aos estudos das propriedades elétricas. Atualmente, é muito grande o potencial de aplicações dos polímeros. Dentre os quais pode-se destacar o polietileno que além de possuir ótima flexibilidade é utilizado como isolante de cabos coaxiais e na fabricação de moldes. Também tem-se utilizado polímeros como o teflon em microfones de eletreto. A escolha do material isolante não pode ser aleatória, pois deve-se considerar também suas propriedades dielétricas e físicas. Por isso é que um estudo dessas propriedades é muitas vezes um método mais completo e sensível do que conhecer a estrutura de um polímero, pois pode fornecer indicações para um melhor aproveitamento.

Enquanto por um lado tem-se bons polímeros isolantes, nos últimos anos pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de se encontrar materiais de boa qualidade e que tenham uma considerável condutividade elétrica. Mesmo com a grande utilização dos compostos orgânicos na indústria química, a descoberta de que esses materiais pudessem ter alguma condutividade elétrica, só ocorreu na década de 60 com a síntese de sais de tetratiofulvaleno (TTF)^(20b), um composto orgânico doador de elétrons. O desenvolvimento maior foi quando os pesquisadores combinaram o TTF com o TCNQ e obtiveram um cristal orgânico altamente condutor, pois o TCNQ é um complexo aceitador de elétrons (a figura 2.1 mostra a estrutura do TCNQ(a) e do TTF(b)).

Com o surgimento de novos compostos orgânicos que apresentavam condutividade elétrica, foi necessário um estudo mais detalhado de como tal fenômeno ocorre neste tipo de compostos, que tem uma considerável parte amorfa na estrutura.

Figura 2.1-Diagrama das estruturas químicas

a) TCNQ e b) TTF

Portanto, como já foi mencionado a complexidade dos mecanismos de condução em polímeros é muito grande, pois não são análogos ao de metais e semicondutores, onde o modelo de bandas é satisfatório.

As teorias de sólitons e de percolação tentam englobar essas complexidades e o ponto de partida para essas teorias foi com modelos desenvolvidos para o $(CH)_x$ e o politiofeno (PT). O $(CH)_x$ é um polímero condutor simples do ponto de vista estrutural, mas também o seu isomerismo obscureceu alguns dados e novas reformulações fizeram-se necessárias, nos modelos teóricos de condução em polímeros, com outro tipo de simetria. Antes de se discutir modelos teóricos relativos a condução em polímeros, fazem-se necessários alguns conceitos físicos de condução em qualquer material.

2.2- Essência física da condução elétrica da matéria

A corrente elétrica aparece em um material sob o efeito de um potencial aplicado. As partículas do material carregado se ordenam devido as forças elétricas originadas por um campo elétrico. Portanto, qualquer matéria será condutiva, se possuir transportadores de cargas livres que se desloquem sob ação de um campo elétrico. Para derivar a fórmula geral da condução que mostra a relação entre a resistividade (ou condutividade) da matéria e os transportadores de carga, será necessário considerar uma unidade de volume (um cubo com lados igual a uma unidade de comprimento) de uma dada matéria que contém n transportadores de carga. A grandeza atribuída a carga elétrica

dos transportadores é igual a q . O número total de cargas livres na unidade volumétrica é nq . Supomos que o campo elétrico com intensidade E^* , é perpendicular a uma das faces do cubo e está atuando na porção do volume que está sendo considerado (figura 2.2).

Figura 2.2- Derivação da equação básica para a condutividade

Na presença do campo, cada transportador de carga ficará sujeito a uma força dada por:

$$F = Eq \quad (2.1)$$

Com isso as cargas irão receber uma componente da velocidade v_e na direção do campo elétrico E e sentido dado pelo sinal da carga. As velocidades v_e das cargas podem ser entendidas como o valor médio para todas as cargas e o seu módulo multiplicado por nq produzirá a quantidade de carga passando em uma unidade tempo através de uma seção de área do material, isto é, densidade de corrente J :

$$J = nqv_e \quad (2.2)$$

* notação em negrito corresponde a grandezas vetoriais

Por outro lado, pode-se derivar uma fórmula mais geral para a Lei de Ohm ($U = RI$) substituindo os valores do potencial U por Eh e $\rho h/A$ para a resistência R , onde ρ é a resistividade volumétrica, h é o comprimento da seção constante (A) de um material. Portanto tem-se que

$$J = \sigma E \quad (2.3)$$

Igualando as equações (2.2) e (2.3) tem-se

$$\sigma = nqv_e/E \quad (2.4)$$

onde razão v_e/E que determina a velocidade dos transportadores de carga com a intensidade do campo aplicado é chamada mobilidade (μ) de cargas. Portanto:

$$\mu = v_e/E \quad (2.5)$$

As expressões 2.4 e 2.5 são comuns para todas as espécies de condução, porque elas são derivadas sem admitir qualquer natureza dos transportadores de carga. Entretanto, o fenômeno da condução exibe apreciável variação, dependendo da natureza dos transportadores de carga em um dado material. Os tipos básicos de condução são:

2.2.1- Condução eletrônica: onde os transportadores são partículas elementares negativamente carregadas- elétrons.

A condução eletrônica claramente se manifesta em metais também chamada condução metálica. Esta espécie de condução é primariamente típica de condutores e principalmente semicondutores, sendo menos frequente em dielétricos. No caso de isolantes elétricos, especialmente amorfos, a condução iônica é muitas vezes predominante. A condução eletrônica é um fenômeno extremamente importante, pois através do seu estudo é possível especificar mais acuradamente muitos conceitos pertinentes a estrutura da matéria.

2.2.2- Condução iônica: os transportadores são íons, isto é, parte da molécula- átomos ou grupos de átomos tendo uma carga negativa ou positiva.

A condução iônica é observada em condutores eletrolíticos, o termo é aplicado a eletrólitos- solução (em água ou outros líquidos) e fusão de sais, ácidos, alkalis e outros compostos cujas moléculas facilmente produzem uma dissociação eletrolítica, isto é, os íons são divididos em duas partes- positivamente e negativamente carregados (cátion e ânion). A condução iônica é característica especialmente da matéria amorfa, resinas, filmes esmaltados e outras substâncias. Quando os íons se movem em um campo elétrico tem-se uma eletrólise, ou seja, uma transferência da matéria causada pela formação de novas substâncias químicas próximas aos eletrodos(por exemplo, liberação de metal sobre o cátodo em galvanoplastia, processos eletrometalúrgicos, etc). A condução iônica, entretanto, pode ocorrer para materiais cujas moléculas da substância básica não podem ser ionizadas (caso dos polímeros orgânicos). Mesmo assim a condução iônica poderá ser observada se o material contiver contaminantes tais como misturas de sais, alkalis, ácidos, etc.

2.3- Modelos para os mecanismos de condução em polímeros

O campo de polímeros condutores sem dúvida está em expansão. Só nos últimos dez anos, mais de 2000 trabalhos foram publicados somente para o poliacetileno, $(CH)_x$. É sabido que o $(CH)_x$ e o politiofeno (PT)⁽²⁴⁾ ilustram conceitos fundamentais, além de serem os mais estudados. No $(CH)_x$ a degenerescência do estado fundamental leva a importantes excitações e um armazenamento de cargas. Os conceitos desenvolvidos para o $(CH)_x$ podem ser generalizados e incluídos em sistemas nos quais a degenerescência é fracamente levantada, levando a um interessante fenômeno que é o confinamento linear de pares de sólitons dentro de bipolarons duplamente carregados^(8,9). A estrutura química do $(CH)_x$ é mostrada na figura 2.3.

O (PT) é um exemplo típico de polímero conjugado no qual a degenerescência do estado fundamental é fracamente levantada, tal que os pares confinados de sólitons e bipolarons constituem importantes excitações e dominam o armazenamento de cargas. A estrutura química do (PT) é mostrada na figura 2.4.

Além dos já citados, muitos polímeros estão sendo estudados tais como o poli-p-fenileno (PPP)⁽²²⁾, o polipirrol⁽²³⁾, a polianilina⁽²⁴⁾ e o polisulfeto de p-fenileno (PPS)^(25,26) objeto de estudos deste trabalho.

Figura 2.3- Diagrama da estrutura química do $(CH)_x$

- a) cis- $(CH)_x$, b) trans- $(CH)_x$
c) os dois estados fundamentais do trans- $(CH)_x$

2.3.1- Sólitons

Sólitons ocorrem naturalmente na isomerização cis-trans no $(CH)_x$ ⁽²⁷⁾. Sólitons são "ondas-soluções" para problemas não lineares, que podem ser radicais ou íons deslocalizados por ressonância dos segmentos conjugados da cadeia.

Figura 2.4- Diagrama da estrutura química do (PT)

- a) Estrutura química do (PT)
b) config. de valências-ligações não equivalentes

O comprimento de um sóliton pode ser determinado por uma minimização de energia entre o decaimento de energia associada com a deslocalização, principalmente sobre os carbonos e o custo de energia para quebrar as ligações duplas. Também para o encurtamento das ligações simples dentro de uma determinada distância na cadeia. Cálculos teóricos predizem que a energia mínima ocorre para um comprimento de 15 unidades monoméricas na cadeia para o PPP (figura 2.5b).

a) Solitons

b) Bipolarons

Figura 2.5- Esquema de Solitons e Bipolaron.

Existem três tipos de sólitons: neutros, positivos (carbocation) e os negativos (carboanion). Os sólitons neutros não tem nenhuma carga associada, mas resultam de um elétron localizado com spin $1/2$ e caráter paramagnético. A remoção desse elétron, por exemplo dopagem do tipo p, cria um íon carbonium que não é magnético. Quando se tem uma dopagem do tipo n, os pares de spin passam a exibir um comportamento não magnético e se assemelham a um carbocation estabilizado. O resultado associado com as ligações alternadas (poliacetileno) é um defeito ou "kink" como mostra a figura 2.5a.

Em altos níveis de dopagem os sólitons são tão numerosos que se superpõem ("overlap") formando um estado contínuo. Sólitons neutros podem se mover livremente ao longo da cadeia,

podendo se transferir para as cadeias proximas. Mas, qual teoria de condução se aplicaria a polímeros condutores com simetria diferente a do poliacetileno? Recentes conceitos para o poli-p-fenileno (PPP) (olhe monômero figura 2.6) indicam que falta simetria para a formação de sólitons e por isso surgem os polarons. Os polarons são íons radicais deslocalizados formados pela remoção de um elétron (dopagem do tipo n).

Figura 2.6- Monômero do PPP

Para o PPP, cálculos do balanceamento de energia da deslocalização pela perda da aromaticidade indicaram que cada 6 anéis correspondem a um polaron⁽²⁸⁾.

2.3.2- Percolação

Percolação é a difusão de heterogeneidades associadas com a dopagem em uma substância permeável. O processo de dopagem em polímeros, é muitas vezes uma difusão controlada e frequentemente, produz no material regiões com diferentes concentrações de dopante, geralmente mais na superfície do que no interior do material. Isto não é muito bem entendido, mas sabe-se que em um material tem-se áreas com diferentes morfologias que portanto reagem diferentemente na presença do dopante.

Na figura (2.7) é mostrado o processo proposto para a percolação. Nota-se um processo gradual de infiltração por parte do dopante nas cadeias. No estado intermediário algumas partículas em qualquer tempo já estão com condutividade máxima e outras estão entre o mínimo e o máximo na condutividade.

2.3.3- Tunelamento e "Hopping"

Com o progresso na reação de percolação, a separação entre as unidades com condutividade máxima diminui e os

mecanismos de tunelamento e "hopping"⁽²⁹⁾ podem ser ativados. Para ocorrer "hopping" acredita-se que uma fração crítica do volume deva tornar-se condutiva. Alguns aspectos como o arranjo de partículas, grau de dispersão e a morfologia afetam essa fração crítica do volume. Esta transição é chamada limiar de percolação e é dependente da temperatura como mostra a equação

$$\sigma \sim \exp (-AT^{-1/2}) \quad (2.6)$$

onde

σ é a condutividade

A é uma constante e

T é a temperatura

Esta equação (2.6) é típica do comportamento para o alcance de salto variável (VRH) tri-dimensional como observado para partículas dispersas em uma matriz isolante.⁽³⁰⁾

Parcialmente Dopado

Totalmente Dopado

Figura 2.7- Processo proposto para percolação⁽¹²⁾

Capítulo 3

Estrutura cristalina do Poli(sulfeto p-fenileno) (PPS).

3.1- Modelos de estrutura cristalina para o PPS

A estrutura cristalina do (PPS), foi determinada primeiramente por Tabor⁽³¹⁾ e colaboradores no ano de 1971. Após a determinação da estrutura do Poli(óxido p-fenileno) (PPQ)⁽³²⁾ em 1969 Tabor admitiu similaridades entre os dois polímeros no que diz respeito a simetria e grupos de simetria.

Ao preparar um filme com o Ryton, Tabor notou que o mesmo era quebradiço e parcialmente cristalino, devido ao baixo grau de polimerização da amostra. Para resolver essa dificuldade foi feito um pré-tratamento no Ryton em pó para aumentar sua viscosidade. O pó foi colocado em uma estufa a vácuo por 2 horas em uma temperatura de 300°C. Com isso os "cross-linking" foram lentos e a viscosidade sensivelmente aumentada de 135 poises para 430 poises. O filme resultante desse tratamento foi altamente resistente e claro, possibilitando sua orientação em 90° na razão de 4:1. Foram cortadas tiras e colocadas uma sobre a outra e cristalizadas por estiramento em temperaturas superiores a 280°C. Nessas amostras foram realizadas medidas com raio-x. Através da análise das 20 reflexões mais intensas foram tiradas as seguintes conclusões:

a) as reflexões foram indexadas assumindo uma cela unitária ortorrômbica de dimensões:

$$a=8.67 \text{ \AA} \quad b=5.61 \text{ \AA} \quad e \quad c(\text{eixo da fibra})=10.26 \text{ \AA}$$

b) para quatro unidades monoméricas por cela unitária foi encontrada uma densidade cristalográfica de $1.43 \text{ g/\AA}^3$ correlacionando-se satisfatoriamente com as densidades amorfa e semi cristalina que são respectivamente $1.32 \text{ g/\AA}^3$ e $1.35 \text{ g/\AA}^3$.

c) a ausência de reflexões do tipo:

$hk0$ com $(h+k)$ ímpar

$0kl$ com k ímpar

$h0l$ com l ímpar, levou ao grupo espacial $Pbcn$.

d) o arranjo na cela unitária:

Devido a simetria do grupo espacial, os centros de gravidade dos quatro grupos fenílenos estão em posições especiais $0, 0, 0$; $0, 0, 1/2$; $1/2, 1/2, 0$; $1/2, 1/2, 1/2$. Os

átomos de enxofre são colocados em posições especiais : $0, -y, 3/4$; $0, y, 1/4$; $1/2, 1/2+y, 1/4$ e $1/2, 1/2-y, 3/4$.

Com este tipo de arranjo, duas unidades monoméricas estão contidas na fibra com mesmo período, e os átomos de enxofre estão em um eixo de rotação de ordem 2 no plano $1\ 0\ 0$.

A inclinação do grupo fenil em relação ao plano $1\ 0\ 0$ que contém a ligação S-grupo fenil-S, foi calculada partindo de uma escolha aleatória de um grupo fenil. O escolhido estava na posição $0\ 0\ 1/2$ e partindo de uma posição perpendicular ao plano $1\ 0\ 0$ onde as coordenadas z dos átomos de carbono com as coordenadas negativas em x do grupo fenil aumentavam, foram feitas as devidas rotações no eixo da ligação S-grupo fenil-S.

Para uma série de ângulos de rotação, as intensidades calculadas que melhor se ajustaram com as intensidades observadas, foram para um ângulo de rotação de 45° em torno do eixo S-grupo fenil-S. Esses cálculos levaram em conta o fator de estrutura apropriado, o fator de espalhamento atômico, efeitos de temperatura e o fator de polarização de Lorentz^(33,34).

O ângulo de valência C-S-C determinado por Tabor para o PPS foi de 110° a partir de cálculos simples utilizando medidas de ligação conhecidas entre os átomos e supondo um encurtamento menor para a ligação S-grupo fenil em relação a uma única ligação S-C, feito proporcionalmente em relação a ligação O-grupo fenil.

Figura 3.1- Estrutura do cristal do PPS projetada no plano ab .

Na figura 3.2 é mostrada a cela unitária de Tabor com as respectivas cadeias do polímero passando através do plano das posições $x, y, 0$ e $x, y, 1/2$. Na figura 3.3 temos uma projeção no plano bc de uma conformação no cristal, e na tabela 1 as respectivas coordenadas fracionais dos átomos na cela unitária.

Figura 3.2- Cela unitária do PPS proposta por Tabor

Figura 3.3- Projeção de uma conformação do cristal no plano bc

Tabela 1

Coordenadas fracionais dos átomos do PPS na cela unitária

Átomo	x	y	z
S	0	0,322	0,25
C ₁	0	0,143	0,389
C ₂	-0,099	0,196	0,492
C ₃	-0,099	0,053	0,604
H(C ₂)	-0,175	0,379	0,486
H(C ₃)	-0,175	0,095	0,68

e posições repetidas pela simetria do grupo espacial

Em 1986, Joséf Garbarczyk⁽³⁶⁾ contestou o modelo de Tabor em dois pontos :

a) no ângulo de valência C-S-C.

b) na inclinação dos anéis fenila em relação ao plano da ligação S-grupo fenila-S.

A justificativa feita por Garbarczyk para discordar da estrutura cristalina proposta por Tabor, está no método de preparação da amostra feito por Tabor , que segundo Garbarczyk alterou o ângulo de valência C-S-C e como consequência alterou os espaçamentos interplanares das moléculas.

Joséf Garbarczyk, é um estudioso de pequenos compostos de baixo peso molecular contendo enxofre (vide figura 3.4).

O PPS é uma extensão de compostos como o BPTB, Bis(1,4-feniltio)benzeno e portanto segundo Garbarczyk deve ter o mesmo comportamento. O ângulo de valência C-S-C desses compostos varia de 103-107°(vide figura 3.4), e portanto um ângulo no valor de 110° para o PPS seria muito grande. Essa hipótese foi confirmada por Shlick e McGarvey,⁽³⁹⁾ que através de medidas de ressonância magnética nuclear no pó de PPS, observaram que a contribuição para o segundo momento de prótons intracadeia era muito baixa quando o ângulo era 110,° em relação aos valores experimentais obtidos.

Embora esses compostos possuam estruturas assimétricas, os

Ângulos de inclinação têm uma tendência semelhante, ou seja, por um lado estão quase coplanares com o plano da ligação C-S-C e por outro com inclinação que está na faixa de 59-62° (veja tabela 2).

Composto	C.S.-C angulo graus
Poly(1,4-phenylenesulphide) (PPS)	110
Bis(4-phenylthio)benzene (BPTB) ^a	106.6
Bis(4-mercaptophenylene)sulphide (BMPS) ^b	105.4
Diphenylsulphide (DPS) ^c	103.7

Figura 3.4- Compostos contendo enxofre

a-ref.36

b-ref.37

c-ref.38

Essa hipótese também é confirmada em medidas de ultra violeta para o dímero difenilsulfeto⁽⁴⁰⁾ que mostraram duas bandas de absorção em 250 e 280nm. Estes últimos resultados foram decorrentes das interações do elétron do enxofre e dos elétrons π do anel fenila.

Tabela 2

Ângulo de inclinação em relação ao plano da ligação C-S-C

Composto	Ângulo(°)	
	C2-C1-S-C1'	C1-S-C1'-C2'
PPS	45	45
BPTB	14,9	59,2
BMPS	4,2	62,2

Com isto, Garbarczyk sugere para a estrutura não tratada do PPS, uma inclinação dos anéis fenila de 60°. Para completar sua análise, foi feito um cálculo de minimização de energia e

uma menor energia de empacotamento para dois trimeros colocados na cela unitária de Tabor nas posições 0,0,0 e 1/2,1/2,0, foi possível graças a uma alteração em suas coordenadas, a saber:

Em x houve um deslocamento de $-0.37 \text{ \AA}$.

Em y houve um deslocamento de $-0.17 \text{ \AA}$.

Em z houve um deslocamento de $1.6 \text{ \AA}$ e uma rotação de 10° .

Com base nesses resultados o sistema deixa de ser ortogonal. Tendo em vista este impasse, em 1987, Andrew e colaboradores⁽⁴¹⁾ resolveram com técnicas modernas de determinação direta de estrutura cristalina tentar elucidar o problema.

Desde 1982, Andrew e colaboradores vinham estudando a morfologia de monocristais do PPS crescidos da solução e da fusão de filmes finos^(42,43). Os monocristais são crescidos por 3 dias em uma solução de α -cloronaftaleno em 160°C . Os resultados obtidos são monocristais pequenos e não foi possível esclarecer a verdadeira estrutura do PPS. A partir de seus estudos com cristalização isotérmica de filmes finos, Andrew mostrou que monocristais com alta perfeição podiam ser obtidos.

Os filmes finos do PPS foram cristalizados isotérmicamente sob uma atmosfera de N_2 em temperaturas superiores a 280°C , com substrato de mica. Com esta amostra, a morfologia cristalina foi investigada através de microscopia óptica e eletrônica.

Uma análise com microscópio óptico e eletrônico, da menor porção do filme suficiente para microscopia eletrônica, indica que a cristalização está na forma esferulítica e que estas são compostas por finas fibrilas de aproximadamente 15nm de largura. Com base em suas experiências anteriores com um polímero semelhante ao PPS, o PEEK poli éter éter cetona,^(44,45) Andrew e colaboradores sabiam que as finas fibrilas que formam as esferulitas nada mais são do que lamelas sobre um fio em todas as regiões menos nos olhos esferulíticos adjacentes ao feixe central.

Na região dos olhos esferulíticos as lamelas possuem uma orientação "flat-on" (isto é, paralela ao substrato) e dessa forma podem assumir grandes dimensões laterais. Semelhante também ao PEEK, o PPS possui em cada lamela as seguintes orientações cristalográficas: o eixo molecular b é radial sobre o substrato, o eixo molecular c tangencial ao substrato e o

eixo a normal ao substrato.

Através de difração eletrônica nesta região as reflexões são do tipo $(h\ k\ 0)$, e os resultados obtidos são :

Tabela 3

Reflexões do tipo $h\ k\ 0$ para o mesmo material, com diferentes métodos de preparação.

Reflexão	Garbarczyk ^a	Tabor ^b	Andrew ^c
2 0 0	4.28	4.36	4.34
1 1 0	4.68	4.73	4.73
0 2 0	2.79	2.81	2.83
a-ref 35	b-ref 31	c-ref 41	

Como pode ser observado da tabela 3, os resultados de Andrew concordam com os de Tabor para os espaçamentos interplanares e intermoleculares (a e b), entretanto são diferentes dos obtidos por Garbarczyk. Mas para Garbarczyk os resultados obtidos por Tabor, como já foi citado, estão condicionados ao método de preparação da amostra e a consequência mais imediata seria em um novo parâmetro de rede o menor do que $10.26\text{ \AA}$.

Andrew e colaboradores propõem medir diretamente a repetição molecular e nos monocristais. Para isso recorreram as esferulitas onde monocristais com orientação $(0\ k\ 1)$ estão presentes em grande quantidade e que são aproximadamente fibrilas paralelas quando longe dos olhos esferulíticos. Portanto, essas fibrilas definem uma direção monocristalina local semelhante ao PEEK.

A difração produzida pelos planos $0\ k\ 1$ a partir das lamelas "edge-on" irão produzir no plano da rede recíproca com os eixos b^* e c^* paralelos respectivamente as direções transversal e longitudinal destes cristais. Para oito medidas $0\ 0\ 1$ o valor da repetição molecular é de $10.26\text{ \AA}$.

Esse tipo de determinação direta não pode ser feita para todos os polímeros, devido a irradiação eletrônica sobre sua rede cristalina, pois podem ocorrer mudanças irreversíveis nos parâmetros da cela unitária, levando portanto a outro tipo de estrutura cristalina. Em um estudo realizado para o PPS,⁽⁴¹⁾ os efeitos da irradiação eletrônica sobre a sua cristalinidade pode ser observado na figura 3.5, onde os espaçamentos

interplanares permanecem inalterados para uma dosagem de 3100 C/m², 30 vezes maior do que a utilizada para o polietileno. Este fato se deve a natureza aromática do PPS que possui boa estabilidade a irradiação eletrônica. Considerando que as medidas de Andrew foram realizadas com uma dosagem menor que 20 C/m² fica evidente que as medidas estão imunes aos efeitos de irradiação eletrônica.

A obtenção de monocristais quase que perfeitos, com boa estabilidade cristalina permitiu que Andrew e colaboradores evitassem problemas, como por exemplo distorções resultantes dos métodos de preparação da amostra.

Figura 3.5- Gráfico da distância interplanar em função da irradiação eletrônica.⁽⁴¹⁾

Portanto, os resultados obtidos tanto intramolecularmente como intermolecularmente, estão em perfeito acordo com Tabor e o modelo correto deve ser compatível com os valores determinados por Andrew e Tabor, para os parâmetros da cela unitária. A comunidade científica tem admitido em seus trabalhos com o PPS que o mesmo possui cela unitária ortorrômbica primitiva e que pertence ao grupo espacial Pbn-
D_{2h}¹⁴.

Capítulo 4

Síntese

4. 1- Introdução

Durante os últimos 40 anos a indústria de plásticos experimentou um grande crescimento direcionado, que permitiu avanços tecnológicos sem precedentes. Esses avanços culminaram em uma nova classe de materiais sintéticos, muitas vezes chamados como "engineering thermoplastics".

Esses materiais abriram novos horizontes na indústria e com isso aplicações no mercado, que anteriormente era dominado pelos metais, cerâmicas, vidros, etc. Um membro muito importante dessa família de resinas é o polisulfeto p-fenileno.

4.2- Histórico

Friedel e Crafts em 1888⁽⁴⁶⁾, foram os primeiros pesquisadores da reação do benzeno e enxofre na presença de cloreto de alumínio. Materiais assim produzidos, eram caracterizados com técnicas padrões da época e que atualmente estão ultrapassadas.

Entretanto, os produtos admitidos como sendo polisulfeto de fenileno, eram de baixo peso molecular e as reações raramente alcançavam um rendimento satisfatório, pois os valores obtidos de aproximadamente 50%.

O poli(sulfeto p-fenileno) (PPS), foi obtido pela primeira vez em 1897 por Grenvesse⁽⁴⁷⁾ que, continuou o trabalho de Friedel e Crafts, ou seja, pelo aquecimento do benzeno e enxofre em um meio de cloreto de alumínio, obteve um produto insolúvel com ponto de fusão em 295°C e que possuía uma fórmula empírica C_6H_4S .

Trinta anos depois, outra reação com o benzeno e enxofre em 350°C foi divulgada⁽⁴⁸⁾. A resina assim produzida, entretanto era apenas 50% do total. A adição de fenol ao dicloreto de enxofre ou até mesmo enxofre puro produz a mesma resina.

Além do benzeno, o tiofenol também foi outro reagente usado na preparação dessas resinas. A reação do tiofenol com cloreto

de tionila resultou em um material pegajoso e escuro e a auto-condensação do tiofenol a baixa temperatura, concentrou o ácido sulfúrico produzindo um creme, insolúvel e que foi decomposto em 290-295°C.

Mais recentemente, a síntese do PPS pela oxidação do cloreto de tionila do tiofenol catalizado por cloreto de alumínio foi re-examinada⁽⁴⁹⁾. Essa síntese produz um polímero insolúvel com uma composição $C_{5.0}H_{3.2}S_{1.4}$. A auto-condensação do tiofenol em ácido sulfúrico, tem sido re-estudada para fornecer uma composição mais detalhada do produto.

A não especificidade das reações leva a um número muito grande de sub-produtos, muitas vezes com múltiplas ligações de enxofre, tais como no tiantraceno da forma $(C_5H_4S_x)_n$, onde x é maior do que um. Os polímeros dessa forma são altamente ramificados ou "cross-linked" e precipitam da solução, ainda com baixo peso molecular.

Em 1948, Macallum⁽⁵⁰⁾ preparou polímeros do tipo sulfeto de fenileno pela reação do enxofre, carbonato de sódio e diclorobenzeno, onde a reação ocorria em alta temperatura (275-300°C).

Neste tipo de reação foi constatado que existem mais do que um átomo de enxofre por monômero (x varia de 1,2-2,3) e que a reação de polimerização foi altamente exotérmica e de difícil controle.

Em 1954, após várias tentativas de controle da reação Macallum solicitou a colaboração de pesquisadores da Dow Chemical Co (USA). A polimerização de Macallum foi o primeiro passo para o aparecimento de um interesse comercial na fabricação de poli (arileno sulfetos).

Lenz e colaboradores^(51,52,53) da Dow Chemical Co estudaram o mecanismo da polimerização de Macallum e em 1962 publicaram outro processo de síntese para o Poli(sulfeto p-fenileno). O processo de Lenz foi baseado na reação de substituição nucleofílica envolvendo a auto-condensação de materiais, tais

como tiofenóxidos de cobre (halogenado tiofenol) em 200-250°C no estado sólido ou na presença de piridina.

Na reação de Lenz as dificuldades em remover os subprodutos, mais precisamente compostos com cobre e bromo impediram a fabricação e posterior comercialização do PPS pela Dow Chemical Co.

Mais recentemente, Port e Still⁽⁵⁴⁾ sugeriram mudanças na reação de Lenz, onde a substituição da piridina pura pela proporção de 10:1 de quinolina na piridina é a mudança mais importante na reação. Esta mistura já foi comprovada como sendo efetiva em outras preparações de sulfetos a partir de haletos de arila não ativos e tiofenóxidos de cobre.

Essa mistura permite que a reação ocorra a uma temperatura mais baixa reduzindo também a pressão, eliminando a necessidade de um auto-clave. A maior diferença encontrada no produto final foi na distribuição do peso molecular do PPS. A solubilidade em difenil éter de uma grande fração do produto final, indicou que a síntese de Port e Still fornece um polímero de alto peso molecular.

A baixa reprodutibilidade e problemas na composição dos produtos, levou vários pesquisadores a procurarem um caminho alternativo para a síntese do PPS. O trabalho dos pesquisadores da Phillips Petroleum Co levou a um esquema alternativo patenteado em 1967⁽⁵⁵⁾. A melhoria na reprodutibilidade e na composição dos produtos finais, resulta de essencialmente uma pre-reação do enxofre e carbonato de sódio, usado por Macallum substituído pelo sulfeto de sódio.

O processo proposto acima por Edmonds-Hill é a base para a

produção comercial do Ryton, nome com que a Phillips comercializa o PPS, e é neste polímero que estão centrados todos os estudos, que vão desde revestimento em utensílios explorando suas propriedades de resistência química e resistência a altas temperaturas, até condutividade elétrica após dopagem.

O produto final contém aproximadamente 29% de enxofre e é de alto peso molecular superior até mesmo ao de Macallum. Sua solubilidade somente é conseguida com solventes aromáticos de ponto de ebulição elevado, tais como o difenil éter, α -cloronaftaleno e N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Edmonds-Hill, partiram de materiais relativamente baratos o p-diclorobenzeno usado em bolas de naftalina e sulfeto de sódio usado como agente depilatório na indústria de couro. O material linear resultante, contém 150-200 unidades monoméricas indicando um peso molecular na faixa de 15000-20000.

Basicamente são 6 as etapas utilizadas para a produção comercial do PPS:

- a) Preparação do sulfeto de sódio a partir do hidrosulfeto sódio aquoso e cáustico em um solvente polar.
- b) Desidratação do sulfeto de sódio.
- c) Produção do polisulfeto p-fenileno a partir do sulfeto de sódio e p-diclorobenzeno no solvente polar.
- d) Recuperação do polímero.
- e) Remoção do cloreto de sódio com água.
- f) Secagem do polímero e empacotamento.

Nas seções subsequentes a síntese de Edmonds-Hill está descrita em detalhes assim como as modificações introduzidas neste trabalho.

4.3- Detalhes preparativos da obtenção do PPS

O método de obtenção do PPS descrito abaixo é apenas um dos 25 descritos na patente da Phillips Petroleum Co, e é a base deste trabalho.

- a) O sulfeto de sódio utilizado pela Phillips Petroleum Co

e o $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e sua desidratação é feita em um aquecimento com solvente polar N-metil-2-pirrolidona.

b) São utilizadas 60 gramas de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de N-metil-2-pirrolidona, que são colocados em uma ampola de vidro. Inicia-se o aquecimento dessa solução em um fluxo de nitrogênio até 160°C .

c) Adiciona-se a essa solução 36,7g de p-diclorobenzano, sela-se a ampola e inicia-se a polimerização que é feita com um rigoroso controle de temperatura, a saber:

- 44 horas em 231°C .
- 20 horas em 225°C .
- 24 horas em 260°C .

d) A recuperação do polímero é feita e inicia-se as lavagens para a purificação do polímero.

e) A remoção dos subprodutos é feita com acetona e água.

f) Na secagem não é chamada a atenção para nenhum cuidado especial.

Alterações e observações feitas no decorrer deste trabalho estão descritas a seguir.

4.4- Procedimento Experimental 1

a) O sulfeto de sódio utilizado neste trabalho é o $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

b) São utilizados a princípio 1/6 dos reagentes em relação as quantidades da patente. Foi colocado em uma ampola de vidro pyrex 35 mm de diâmetro, aproximadamente 10,05g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (P. A. e procedência Vetec- Química fina LTDA) e 17 ml de solvente, N-metil-2-pirrolidona (NMP) (procedência GAFF- importadora de produtos químicos - São Paulo SP). Inicia-se o aquecimento da ampola em um fluxo de nitrogênio até 160°C . Observações:

* o aquecimento da ampola é feito em um banho de óleo de milho.

** a solução final apresentava duas fases, uma líquida bem escura e outra pó de cor laranja.

*** o controle da temperatura foi feito através de um termômetro colocado no banho de óleo.

c) Foi adicionado a essa solução 6.12g de p-diclorobenzeno (aproximadamente 100% de pureza e procedência Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.), selou-se a ampola e iniciou-se a polimerização com o seguinte tratamento térmico para a reação:

- 45 horas em temperatura média de 225° C.
- 23 horas em temperatura média de 217° C.
- 25 horas em temperatura média de 245° C.

Observações:

* Não foi feito vácuo na ampola antes de selar.

** O aquecimento do banho foi feito através de uma chapa aquecedora com sistema próprio de controle da temperatura.

*** Os tempos maiores na polimerização foram propositalis, visto que as temperaturas desejadas não foram conseguidas.

**** Não houve um dimensionamento conveniente do banho com a chapa aquecedora, o que permitiu uma grande instabilidade na temperatura do banho.

***** o óleo de milho não é o indicado para temperaturas elevadas.

d) Não houve a formação do polímero e se houve não foi possível identificá-lo, pois ocorreu uma explosão da ampola.

Alterações no método de obtenção fizeram-se então necessárias face aos problemas encontrados e para um melhor e principalmente seguro prosseguimento do trabalho proposto.

A principal mudança ocorreu na substituição da ampola por um mini reator de aço-inoxidável com válvula de segurança (fig 4.1) construído e dimensionado para essa reação. Foi escolhido também outro procedimento, onde a diferença básica para a anterior está no tempo e na temperatura de reação.

4.5- Alterações realizadas no presente trabalho.

a) Sulfeto de sódio. Devido a uma hidratação superior a da cristalização o sulfeto de sódio foi triturado e colocado em uma dissecadora com pentóxido de fósforo por um mês.

b) Solvente. O NMP foi destilado a vácuo, pois estava contaminado com impurezas do tipo dimetilamina, butirolactone⁽⁵⁶⁾ e água principalmente.

c) Temperatura. Foi construída uma resistência blindada que se ajustasse perfeitamente ao copo do reator (veja fig 4.1), permitindo assim uma temperatura mais homogênea no reator. A temperatura foi controlada com um Variac e a temperatura da reação foi mantida em 260°C aproximadamente, por um tempo de 17 horas.

d) A nova síntese foi realizada com 1/4 dos reagentes.

Para se chegar a essas mudanças ocorreram duas explosões com ampolas de vidro. A primeira síntese que chegou ao final no reator também não foi satisfatória. Essa síntese foi realizada como um teste para o reator e não foi obedecido o tempo de polimerização correto que chegou apenas a 7 horas e meia. O intuito era saber se o reator funcionava bem, ou seja, se não havia vazamentos e se a válvula para escape de pressão era satisfatória.

Um problema que também ocorreu foi na desidratação do sulfeto de sódio onde foi utilizado um sistema de semi micro destilação, pois ao transferir para o reator o material ficava em contato com o ar e ocorria sua hidratação. Para solucionar esse problema foi construída uma tampa especial para o reator mostrada na fig.4.1 com saída para um condensador, sendo portanto a desidratação do sulfeto feita no próprio reator.

4.6- Procedimento experimental 2

a) Na desidratação do sulfeto de sódio foi utilizado 6 ml a mais de solvente, pois quanto mais solvente orgânico mais água se arrasta da solução. Foi colocado no reator 11,44g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 31ml de NMP.

O solvente começou a destilar quando a temperatura no banho estava em 132°C, dessa forma foi estimada a temperatura no interior do reator como estando aproximadamente em 202°, que corresponde a temperatura de ebulição do solvente. No balão de captação o volume chegou a 11,20 ml sendo 6 ml de NMP e 5,2 ml de água contida na solução.

Após a retirada da tampa especial do reator para a desidratação do sulfeto de sódio, foi montado o seguinte esquema:

Figura 4.1- Mini reator em aço-inox

Quando a temperatura no banho de areia chegou a 190°C foi iniciada a contagem do tempo de polimerização. O variac estava em 90 V. Durante as 17 horas a temperatura média no banho ficou em 195°C e no interior do reator em 265°C aproximadamente. Após o término da polimerização o reator permaneceu esfriando por um dia. O processo de desaceleração da reação ocorreu de uma forma

lenta e gradual.

b) Foi recuperado do reator 20,63g de material bruto de cor preta.

c) A remoção dos sub-produtos foi feita com lavagens de acetona para eliminar o p-diclorobenzeno e com água para eliminar o cloreto de sódio, o NMP e o sulfeto de sódio da solução resultante. Todas as filtrações foram feitas a vácuo.

d) Após a secagem obteve-se 3,00g de pó, o que significa um rendimento da reação de 23%.

Capítulo 5

Caracterização

5.1- Introdução

As propriedades gerais características de um polímero são dependentes de sua massa molecular. Vários métodos de determinação da massa molecular em solução são utilizados, tais como: a osmometria, espalhamento por luz, viscosimetria e difusão. Os métodos termodinâmicos mais comuns para a determinação da massa molecular de substâncias são: a crioscopia e ebuliometria. São baseados no fato que, no caso de soluções a diferença entre o ponto de ebulição e congelamento da solução e solvente é proporcional ao número de moles do soluto. Muitas dessas técnicas estão disponíveis no DQFM (Departamento de Química e Física Molecular), mas não podem ser utilizadas para o PPS, devido a sua insolubilidade em solventes comuns em temperatura ambiente. Portanto, foram utilizadas técnicas diretas de determinação da estrutura do polímero.

A estrutura física de uma substância é estudada através de vibrações eletromagnéticas de vários comprimentos de ondas. Neste sentido, dividem-se em métodos "visuais" e por interferência-difração. Os métodos visuais são baseados no uso de vibrações que têm um comprimento de onda menor do que as dimensões do elemento estrutural sob investigação. Neste tipo de método destacam-se os microscópios óptico e eletrônico. Métodos de interferência-difração permitem estimar o arranjo mútuo de um grande número de partículas, e são baseados no uso de vibrações eletromagnéticas, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem ou maiores do que a dimensão característica do elemento estrutural sob investigação. No primeiro caso, pode ser determinada a forma e dimensões do objeto sobre o qual foi espalhado. No segundo caso, é possível determinar a distância entre os centros espalhantes, isto é, a distância repetitiva, pelo simples fato da interferência ser causada por uma certa estrutura periódica. Os métodos de interferência-difração consistem de: difração de Raio-x de baixo e alto ângulo, difração eletrônica, difração por neutrons e espalhamento por luz.

Um grupo independente de métodos para o estudo de uma substância consistem de métodos integrais, que são baseados em medidas da dependência de qualquer propriedade física da substância com sua estrutura. Tais métodos são: térmicos (medida de capacidade calorífica e temperaturas de transição, análises diferenciais térmicas, etc.), mecânicos (medidas de limitação, deformação e propriedades de relaxação), elétricos (permeabilidade elétrica, perdas dielétricas, condutância elétrica, etc.) e dilatométrica (medidas de densidade e sua mudança no tempo). Também incluem-se os métodos de absorção das vibrações eletromagnéticas, que são conectadas com as interações entre a radiação e as ligações químicas na substância (métodos especiais de espectroscopia do infra-vermelho, particularmente dicroísmo infra-vermelho, e também métodos com o uso de outras frequências).

5.2- Infra vermelho (I-V)

A radiação I-V refere-se a grande parte do espectro eletromagnético entre a região visível e a região de micro ondas. O uso de maior interesse prático na química orgânica, é limitada a região entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . A técnica de I-V é usada na identificação de características estruturais em novos materiais e na confirmação de compostos idênticos em amostras de espectro e composição conhecidos. As absorções I-V são influenciadas por grupos funcionais dentro do qual os átomos dos compostos são arranjados. A identificação de muitos plásticos e resinas tem sido realizadas, usando as informações contidas na varredura das absorções vibracionais na região de I-V. Para compostos específicos, tais como o benzeno ou o acetileno, os modos de vibração e os picos são alterados devido as interações com átomos vizinhos e podem ser estudadas em grandes detalhes. Mudanças sutis devido a simetria ou substituição no anel, são claramente marcadas pelas mudanças nos picos na frequência observada. A situação em polímeros é complicada pelas interações as mais complexas possíveis, envolvidas ao longo da cadeia. Espectros padrões são muitas vezes perigosos para a identificação, baseados somente sobre as expectativas de absorções obtidas de compostos tais como o

benzeno.

As regras para a interpretação de um espectro de I-V não são rígidas, mas alguns aspectos são relevantes para uma boa interpretação como: pureza do composto, espectro de boa resolução e intensidade e uma boa calibração do aparelho. Para facilitar uma maior compreensão dos resultados obtidos, é fundamental conhecer alguns conceitos básicos. As bandas mais importantes e que fornecem mais informações sobre a estrutura dos compostos aromáticos são encontradas na região de baixa frequência, entre 900 e 675 cm^{-1} ⁽⁵⁷⁾. Estas bandas intensas resultam de deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. As bandas de deformação angular no plano, aparecem na região de 1300-1000 cm^{-1} . Observam-se ainda, vibrações do esqueleto envolvendo deformação axial das ligações carbono-carbono dentro do anel nas regiões de 1600-1585 cm^{-1} . As bandas do esqueleto frequentemente aparecem como dubletes, dependendo da natureza das substituintes do anel.

Ocorrem entre 3100 e 3000 cm^{-1} as bandas de deformação axial do C-H aromático. Na região de 2000 a 1650 cm^{-1} aparecem bandas fracas de combinação harmônica, que podem ser úteis na identificação de estruturas, já que o número de bandas e sua intensidade relativa são características dos modos de substituição do anel. Para uma substituição na posição para (p) no benzeno tem-se tres bandas de absorção entre 2000 e 1667 cm^{-1} . As deformações de fase fora do plano dos átomos de hidrogênio adjacentes aos anéis aromáticos são fortemente acopladas entre si. Por esta razão, as posições das absorções correspondentes são características do número de átomos adjacentes no anel. As posições das bandas de deformação angular da ligação C-H fora do plano, no espectro de benzenos substituídos na posição p, estão na região de 950 - 800 cm^{-1} aproximadamente e são bem fortes.

5.2.1- Experimental

A preparação da amostra para a obtenção dos espectros no I-V do PPS (sintetizado) e do comercial (Ryton) foi a seguinte: foram utilizadas 1mg da amostra com 200mg de KBr. Para secar a pastilha foi utilizado o aparelho de secagem a vácuo de

Abderhalden, onde o solvente utilizado foi o tolueno e o tempo de secagem foi de 4 horas.

5.2.2- Resultados

A amostra pastilhada foi varrida com I-V de 4000 até 660 cm^{-1} com aparelho da Perkin Elmer modelo 1320.

Os espectros do PPS(sintetizado) e do Ryton são mostrados na figura 5.1 e figura 5.2 respectivamente.

Figura 5.1- Espectro de infravermelho para o PPS(sint.)

Figura 5.2- Espectro de infravermelho para o Ryton

5.2.3- Discussão

Os espectros estão bem resolvidos e é nítida a semelhança entre os dois compostos. A identificação das bandas de absorção foi feita pela comparação com traços encontrados em outros compostos como o poli-p-fenileno (PPP)⁽⁵⁸⁾, mais precisamente as bandas de absorção da ligação S-fenila.

Na tabela 1 estão classificados os picos mais importantes para o PPS(sintetizado) e a seguir é feita uma comparação com o Ryton, que é o material padrão para a comparação.

Tabela 1
Análise do espectro de I-V para o PPS(sintetizado)

Frequência de vibração (cm^{-1})	Intensidade	Identificação
695	fraca	-
741	fraca	-
817	muito forte	H adj. ao anel
960	fraca	-
1006	forte	ligação S-fenila
1069	fraca	-
1089	forte	-
1103	fraca	-
1175	fraca	-
1227	fraca	-
1382	média	-
1466	muito forte	anel aromático
1566	média	-
1897	fraca	-

O espectro de I-V para o PPS(sintetizado), não foi muito difícil de caracterizar, pois o espectro está muito bem determinado em regiões muito conhecidas na literatura. A frequência de vibração em 817 cm^{-1} produziu uma banda de absorção muito forte, pois é nessa região que são observadas vibrações que resultam de deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. São portanto deformações em fase fora do plano dos átomos de hidrogênio, adjacentes aos anéis aromáticos.

As bandas de absorção na faixa de 1000 até 1300 cm^{-1} aproximadamente são as deformações angulares no plano das ligações C-H do anel e a banda produzida em 1006 cm^{-1} pode ser atribuída, com base nas referências^(12,57,58) a ligação S-fenila. Nas frequências de vibração entre 1466 e 1566 cm^{-1} , as bandas podem ser atribuídas às vibrações do esqueleto, envolvendo

deformação axial das ligações C-C dentro do anel.⁽⁵⁷⁾

Observando o espectro de I-V para o Ryton, nota-se os mesmos picos de absorção, mas em uma análise mais detalhada na faixa de 3300 cm^{-1} temos uma absorção característica da ligação C-H do anel aromático que é de pouca importância visto que as bandas fundamentais para a caracterização do composto sintetizado estão presentes e estão em ótimo acordo com o Ryton.

5.3- Varredura Diferencial Calorimétrica (DSC)

Transições térmicas, tais como aquelas que ocorrem durante a fusão ou aquelas associadas com reações, são de grande importância prática na determinação de possíveis aplicações potenciais de um material. Duas técnicas são comumente usadas para detectar tais eventos térmicos: Análise Diferencial Térmica (DTA) e Varredura Diferencial Calorimétrica (DSC). A resposta de um instrumento de DSC é equivalente a razão da mudança de energia (cal/seg) tal que a área sob o pico é a medida do calor da transição (cal). Gráficos feitos por DTA não têm tal calibração, tornando a técnica de DSC mais versátil.

A operação de cada instrumento é baseada em uma comparação da temperatura da amostra com uma de referência, muitas vezes uma panelinha vazia. As panelinhas são de alumínio e colocadas sobre uma resistência aquecida. Isotermas ou modos de temperatura programados, podem ser obtidos dependendo do parâmetro a ser medido. Para temperaturas de transição, um aumento fixo na temperatura com o tempo é observado. Na temperatura de transição, a amostra absorve calor (endotérmico) ou libera calor (exotérmico) e a temperatura de equilíbrio das duas panelinhas é perturbada. A energia necessária para estabelecer o equilíbrio é gravada através de um registrador e o pico é observado.

Para DSC, a razão do fluxo de calor para a amostra é proporcional ao calor específico instantâneo.

$$dH/dt = m C_p dT/dt \quad (1)$$

onde : $dH/dt = \text{fluxo de calor (cal/seg)}$

m = massa da amostra (g)

C_p = calor específico (cal/g °K)

dT/dt = razão programada (°K/seg)

Para a caracterização de materiais, a transição vítrea (T_g) e o ponto de fusão (T_m) de um polímero são muitas vezes necessários. A temperatura de transição vítrea (T_g) é definida como aquela temperatura em que se inicia o movimento molecular, ou seja, onde as moléculas saem da posição de equilíbrio. A mudança não é uma transição de fase como a fusão, mas é atribuída ao movimento das cadeias. Muitos aspectos estruturais de um polímero afetam o valor da T_g , tais como as interações de Van der Waals, flexibilidade e simetria da cadeia. Tal transição somente ocorre em material amorfo e é também associada com mudanças rápidas em propriedades tais como expansão térmica e capacidade calorífica. Muitas vezes é usada a classificação para a T_g , como transição de temperatura de segunda ordem.

A fusão de um polímero é muitas vezes um processo perigoso para a observação somente visual, pois os polímeros são materiais altamente viscosos. O processo de fusão é endotérmico e é característico de polímeros cristalinos. Em alguns casos pode ocorrer uma mudança adicional de um material altamente desordenado para uma forma cristalina. Este tipo de transição é exotérmica e o material possui um estado de baixa entropia. A caracterização de uma amostra como cristalina, amorfa ou semi-cristalina é portanto possível baseando-se nas transições observadas.

5.3.1- Experimental

As medidas de DSC com amostras na forma de pó para o PPS(sintetizado) e para o Ryton foram feitas usando um analisador térmico V2 2A Dupont 9900. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente e chegando até 300°C, cerca de 15°C acima do ponto de fusão esperado para o Ryton ($T_m=285^\circ\text{C}$). Um fluxo de nitrogênio foi mantido durante a medida, para remover qualquer substância volátil que poderia estar presente.

Também foram feitas medidas em filmes amorfos do PPS (sintetizado) (veja método de obtenção de filmes amorfos no capítulo 7).

5.3.2- Discussão

Os resultados obtidos para o PPS(sintetizado) e para o Ryton com amostras na forma de pó são mostrados nas figuras 5.3 e 5.4 respectivamente. Como pode-se notar o ponto de fusão do PPS(sintetizado) concorda satisfatoriamente com o ponto de fusão do Ryton, que na literatura varia de 285-292°C ⁽¹²⁾. Na figura 5.3 para o PPS(sintetizado) observa-se uma pequena banda próximo a - 77°C que pode ser atribuída a acetona usada na purificação do composto, a impurezas dos reagentes da síntese (vide capítulo 4). Pela figura 5.5 que mostra o DSC para uma amostra do PPS(sintetizado) na forma de filme amorfo, nota-se uma completa caracterização das transições de fase do polímero. Observa-se primeiro a inflexão característica da T_g , logo a seguir o filme polimérico sofre uma cristalização exotérmica e a seguir ocorre a fusão, indicada por um pico endotérmico. As temperaturas das transições de fase vítrea, cristalização e fusão para o PPS (sintetizado) estão em bom acordo com a referência literária 19.

Figura 5.3- DSC para o PPS(sintetizado)

Figura 5.4- DSC para o Ryton

Figura 5.5- DSC para o filme amorfo do PPS(sintet.)

Através da transição de cristalização, foi observado que o PPS(sintetizado) assim como o Ryton são materiais que possuem razoável cristalinidade. Valores para a cristalinidade são mostrados na próxima seção.

5.4- Difração de Raios-X

As técnicas de difração seja de raios-x, neutrons ou elétrons foram as que mais se desenvolveram na ciência moderna, porque são de grande importância na análise micro estrutural. Estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros de rede, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Neste trabalho a ênfase é para a técnica de difração de raios-x.

Em 1912 von Laue, utilizando a teoria eletromagnética da luz, previu teoricamente que os raios-x podiam ser difratados pelos cristais. Logo em seguida, os Bragg (pai e filho) determinaram experimentalmente o retículo cristalino do NaCl, KCl, KBr e KI por difração de raios-x. Até aquela época era desconhecida a estrutura cristalina de metais, já extensivamente utilizados, como o ferro e cobre. A difração de raios-x possibilitou o estudo de detalhes do retículo cristalino, o qual tem dimensões de Angstrons, colocando a disposição de pesquisadores uma técnica poderosíssima. A determinação da estrutura, implica no conhecimento das coordenadas de cada átomo ou íon, que constituem as unidades assimétricas e se possível, os seus parâmetros de vibração térmica.

A geometria da difração é dada matematicamente pelas equações de von Laue ou pela equação de Bragg. Bragg interpreta a difração de raios-x como sendo uma reflexão pelos planos cristalográficos paralelos de índice de Miller h k l sendo necessário, para que se observe um feixe "refletido", que todos os feixes individualmente refletidos por cada plano estejam em fase. Disso decorre a equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (5.3)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$

λ = comprimento de onda

d = distancia interplanar

θ = ângulo entre um plano cristalino e o feixe incidente

A distancia d_{hkl} entre dois planos paralelos vizinhos é determinada com ajuda das seguintes relações:

sistema cúbico
$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (5.4)$$

sistema ortorrômbico
$$d_{hkl} = (h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2)^{-1/2} \quad (5.5)$$

sistema tetragonal
$$d_{hkl} = a / [h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2]^{1/2} \quad (5.6)$$

Os métodos de difração de raios-x utilizados para o estudo de polioristais e os métodos utilizados para os monocristais, diferem basicamente quanto a fixação do ângulo de incidência e quanto a radiação incidente. No primeiro caso, denominado também método do pó, a radiação incidente é monocromática e o ângulo θ variável. No segundo caso (método de Laue), a radiação incidente é branca do espectro contínuo, contendo portanto os diversos comprimentos de onda e sendo fixo o ângulo de incidência. O método do pó é extensivamente utilizado no estudo de materiais, e foi empregado neste trabalho. O método de difração de raios-x, permite calcular o grau de cristalinidade de um polímero. Relaciona-se as intensidades das regiões cristalinas, como sendo diretamente proporcional a massa da fração cristalina, o mesmo ocorrendo com a parte amorfa.

5.4.1- Experimental

O método utilizado para a obtenção das curvas de difração para o PPS(sintetizado) e para o Ryton, como já foi mencionado foi o método do pó. Aproximadamente 3mg das amostras foram utilizadas. Foi utilizado o aparelho de difratometria Rigaku-

Rotaflex modelo R1-2008.

5.4.2- Resultados

A amostra do PPS(sintetizado) e a do Ryton foram varridas de 3-100° para a coordenada 2 θ e a intensidade máxima de 12,5 KCPS (1000 contagens por segundo), sendo os resultados mostrados nas figuras 5.6 e 5.7 respectivamente.

Com o auxílio da equação (5.5) foram calculados os índices hkl e comparados com dados da literatura⁽³¹⁾, veja tabela 2.

Tabela 2

Caracterização da curva da difração de Raios-x

Ryton			
2θ (°)	Intens. (CPS)	d (Å°)	hkl
18,800	2998 (f)	4,716	110
20,500	8327 (mf)	4,329	111
25,420	1511 (md)	3,501	112
27,220	1696 (md)	3,274	211
32,080	930 (fr)	2,788	020
36,100	934 (fr)	2,486	311
39,720	867 (mfr)	2,267	023
PPS(sintetizado)			
18,780	3101 (f)	4,721	110
20,620	10063 (mf)	4,304	111
25,280	1536 (md)	3,520	112
27,640	1806 (md)	3,225	211
31,820	1110 (fr)	2,810	020
36,160	1131 (fr)	2,480	311
39,660	980 (mfr)	2,271	023

onde fr=fraco, mfr= muito fraco, md=médio, f=forte e mf=muito forte.

5.4.3- Cálculo da cristalinidade para o PPS

Foi obtido o valor da cristalinidade para o PPS(sintetizado) e para o Ryton. Na figura 5.8 observa-se uma curva característica de difração de raios-x de um polímero cristalino. A cristalinidade como já foi citado é obtida pela razão entre a integral das curvas 2 e 3 e a integral da curva total.

Figura 5.6- Difração de raios-x para o PPS(sintet.)

Figura 5.7- Difração de raios-x para o Ryton

Figura 5.8- Curva característica de difração de raios-x

A deconvolução dos picos superpostos pode ser feita ajustando o perfil da curva de difração através de tres funções de Lorentz modificada:

$$I = A / [1 + B(X-C)^2]^2$$

onde:

I= intensidade do raio-x difratado em cada ponto do perfil

A= fator de escala

B= fator proporcional a largura a meia altura

C= posição do pico de Bragg

X= posição de cada ponto do perfil

O ajuste dos dados experimentais às funções, foram feitos através de um programa em linguagem Fortran, utilizando métodos de mínimos quadrados, no computador VAX 11/780 da Digital ou um PC-AT386. Para o PPS(sintetizado) e para o Ryton foram obtidos os valores para a cristalinidade 49% e 58% respectivamente, as figuras 5.9 e 5.10 mostram os ajustes numéricos para o PPS(sintetizado) e para o Ryton respectivamente.

Considerando uma pureza inferior ao do Ryton e fatores que afetam as intensidades relativas dos máximos de difração no método do pó, o valor para a cristalinidade do PPS(sintetizado) é satisfatório.

Figura 5.9- Ajuste numérico para a curva de difração do PPS(sintet.)

Figura 5.10- Ajuste numérico para a curva de difração do Ryton

Tendo em vista a utilização de filmes amorfos do PPS(sintet.) na dopagem (capítulo 7) em solução, sua cristalinidade também foi calculada e sobre esta amostra foram realizadas medidas de condutividade sem dopagem. Os valores obtidos para a condutividade foram muito baixos da ordem de 10^{-17} S/cm. Na figura 5.11 é mostrada a curva de difração de raios-x para os filmes de PPS(sintet.) usados na dopagem. O método de obtenção desses filmes está descrito no cap.7. Na figura 5.12 é mostrada a curva de ajuste numérico da curva de difração de raios-x para o filme amorfo do PPS(sintetizado). Os cálculos indicaram uma cristalinidade de 7% no filme.

Figura 5.11- Curva de difração de raios-x para o filme PPS(sintet.)

Figura 5.12- Ajuste numérico para a curva de difração de raios-x para o filme amorfo PPS(sintetizado).

Capítulo 6

Estudos de dopagem no PPS

6.1- Introdução

Os sistemas conjugados de polímeros condutores até no início dos anos 80, tinham aplicações limitadas por não serem processáveis. O $(\text{SN})_x$, por exemplo só é disponível em pequenos cristais. O $(\text{CH})_x$ e o polipirrol são obtidos na forma de filmes que não são suscetíveis para o futuro processamento. O PPP é um pó de limitado processamento pela sinterização antes da dopagem. Nenhum destes compostos no estado original ou no estado dopado são capazes de combinar as propriedades elétricas com as interessantes características no processamento desenvolvidas por muitos polímeros sintéticos.

A investigação de outros sistemas mais tratáveis teve um grande desenvolvimento, principalmente os polifenilenos ligados por um heteroátomo representado esquematicamente na figura 6.1.

Figura 6.1- Monômero dos polifenilenos ligados por um heteroátomo

Estes sistemas são esperados como sendo mais flexíveis do que os poli-p-fenilenos e a forma desempenha um melhor processamento. Entre os membros desta família está o PPS (vide monômero figura 6.2). O PPS é também capaz de ser dopado e atingir altos níveis de condutividade, usando para isso fortes oxidantes. A razão e a extensão da dopagem são particularmente sensíveis ao grau de cristalinidade do polímero de partida ou melhor precursor. Em um estudo realizado pelos pesquisadores Tsukamoto e Matsumura⁽⁵⁹⁾ sobre a morfologia de partida do PPS no início do processo de dopagem usando o AlCl_3 , FeCl_3 e TaF_5 foi observado que filmes com diferentes valores para a cristalinidade atingem valores máximos para a condutividade em tempos diferentes. Para filmes amorfos (5% de cristalinidade) e

os biaxialmente orientados (10% de cristalinidade) logo que são imersos na solução dopante mudam de cor, enquanto que nos filmes com cristalinidade superior a 50% que são compostos por esferulitas não foi observado mudança de cor em 2 horas de dopagem, e a interferência de cor vinda dos cristalitos é ainda observada. Isto indica que há uma infiltração do dopante nas regiões amorfas e que a relativa ordem dos cristalitos é perturbada pelo dopante, confirmando os valores altos para a condutividade nos filmes amorfos.

Figura 6.2-Monômero do PPS

6.2- Sistemas dopante- PPS

O PPS dopado com AsF_5 tem uma condutividade de 1 S/cm em temperatura ambiente, mas sua condutividade pode ser de 25 S/cm se a dopagem é feita em solução de AsF_5 ⁽⁶⁰⁾. Durante a dopagem é admitido que há uma contínua formação de ligações cruzadas que mudam as orientações relativas das cadeias, aumentando a planaridade do sistema⁽⁶¹⁾. Como qualquer sistema dopado com AsF_5 produz um polímero muito sensível, muitos outros dopantes comuns que são mais estáveis em condições ambiente estão sendo usados. Entretanto não são oxidantes o suficiente para produzir no PPS, um aumento significativo da condutividade. Um desses dopantes é o SO_2 que é estável e possui uma alta afinidade eletrônica. Para a dopagem com AsF_5 a reação esperada é:

com os elétrons sendo removidos das cadeias do polímero.⁽⁶²⁾

Através da análise elementar foi observado que o material

dopado e compensado (água ou amônia) perde os 2 átomos de hidrogênio adjacentes ao S por anel. Neste caso existem três possibilidades sugeridas (A, B e C figura 6.3). A primeira possibilidade (A) corresponde a formação de um complexo condutivo de transferência de carga com o aniom AsF_6^- , a presença desta espécie iônica é observada claramente nos espectros de infravermelho do polímero dopado. (63,64,65)

Figura 6.3- Reações induzidas pela dopagem com AsF_5 no PPS.

A: baixas temperaturas e baixos níveis de dopagem

B: Altos níveis de dopante

C: predomina ligações cruzadas intercadeias

As duas possibilidades restantes, representam pontes intracadeia para formar anéis de tiofeno (B) e ligações intercadeia (" cross-linking") (C). Essas duas reações podem ocorrer pela perda do hidrogênio. Os novos materiais (ligados ou " cross- linked") são apresentados como complexos de transferência de carga, porque há uma evidência de que estes materiais alterados são altamente condutores. A formação de (A) é levemente favorecida em relação a (B) e (C) quando o processo de dopagem é feito a baixas temperaturas (-78° para -10°C). o fator dominante na formação de (B) ou (C) é a concentração do dopante. Concentrações maiores do que 0,5 mol de AsF_6^- por unidade monomérica, favorecem a produção de (B) e (C).

A formação de (B) é aparentemente favorecida em relação a

(C), a evidência vem dos estudos com o sulfeto de polidibenzotiofeno dopado. Este composto incorpora enxofre alternado dentro do anel tiofeno.⁽¹⁸⁾ O fato mais interessante surge da observação dos espectros de I-V do PPS e do sulfeto de polidibenzotiofeno que são muito parecidos (vide figura 6.4). O crescimento nas bandas de absorção para as vibrações fora do plano para os hidrogenios isolados nos dois materiais, sugere que o produto final nos dois casos, seja um polímero no qual todos os enxofres estão confinados nos anéis de tiofenos.

Figura 6.4- Espectros de Infravermelho do POTS e do PPS dopado⁽¹⁸⁾

Em baixos níveis de dopagem, cálculos teóricos indicam a formação de radicais catiônicos (polarons) que são defeitos ao longo da cadeia polimérica (situação A). Com o aumento da dopagem, os polarons vão enfraquecendo e formam os bipolarons que são estados dicatiônicos com maior energia de ligação.⁽¹⁸⁾ Os estados polarons e bipolarons geram o que se entende por nível ligante e anti-ligante entre a banda de valência e a banda de condução, como resultado da deformação estrutural causada pela

carga. Um estudo mais profundo foi desenvolvido baseado em investigações espectroscópicas de dopagem do tipo p para o PPS⁽⁶⁶⁾. Os estados polaron e bipolaron são semelhantes no PPS e se estendem sobre um número de unidades monoméricas, provavelmente com significativa densidade de carga nos átomos de enxofre. Cálculos para a estrutura de bandas no PPS pela técnica Valência Efetiva da Hamiltoniana (VEH)⁽⁶⁷⁾ mostrou que a banda $-\pi$ de maior energia preenchida tem contribuições do enxofre $3p_z$ e orbitais de carbonos adjacentes $2p_z$, no caráter anti-ligante.

A dependência da condutividade do PPS dopado com AsF_5 em função da temperatura, também está sendo investigado. As amostras dopadas mostraram uma ativação térmica linear com $T^{-1/2}$. Tal comportamento como já foi mencionado no capítulo 2 é consistente com tunelamento de cargas entre regiões condutoras, ou com "hopping" unidimensional⁽⁶⁸⁾. Embora se observe um enorme sucesso para o AsF_5 na dopagem do PPS, muitos outros dopantes estão sendo pesquisados para se ter uma maior processabilidade do material pós dopagem. Entre estes novos dopantes estão o SO_3 ⁽⁶⁹⁾, sais de nitrosil ($NOPF_6$, $NOSbF_6$ ⁽⁷⁰⁾) e o TCNQ.⁽⁷¹⁾

O SO_3 é um dopante estável e os seus mecanismos de dopagem no PPS seguiram os passos do AsF_5 , mas muitas reações são plausíveis por causa dos numerosos ânions estáveis (enxofre-oxigênio).

Os resultados obtidos para as medidas elétricas do PPS dopado com SO_3 , são equivalentes aos resultados obtidos para o PPS dopado com uma mistura gasosa de AsF_5 e AsF_3 .⁽⁷²⁾

A dopagem do $(CH)_x$ com sais de nitrosil dissolvidos em uma mistura de nitrometano e cloreto de metileno foi desenvolvida por Gau e colaboradores⁽⁷³⁾. Os sais de nitrosil são dopantes atrativos porque são fortes agentes oxidantes e seu cation NO^+

é reduzido durante a dopagem para o gás NO, que rapidamente escapa da reação. Os sais NOPF_6 e NOHSO_4 podem dopar espontaneamente o PPS em solução e atingir uma condutividade de 0,1 S/cm. A dopagem ocorre rapidamente e o polímero obtido, é mais estável do que o polímero obtido na dopagem com AsF_5 . O nível de condutividade, é determinado pela extensa incorporação do dopante, que é também neste caso, uma função da cristalinidade do polímero. O PPS amorfo tem maior condutividade, enquanto que o cristalino permanece isolante. A natureza da interação química entre o PPS e estes sais dopantes, ainda não está suficientemente esclarecida.

Resultados interessantes foram obtidos por Katsumi e colaboradores⁽⁷⁴⁾ para a dopagem do PPS com TCNQ. O TCNQ, como já foi mencionado no capítulo 2, é um complexo aceitador de elétrons e foi escolhido para dopar o PPS porque apresenta ponto de fusão próximo ao do PPS. Na realidade são feitos filmes de TCNQ com PPS, e nesta pré-dopagem a concentração de 10% / peso de TCNQ indicou uma maior condutividade para o filme. Esses filmes também foram expostos ao vapor de I_2 e obteve-se um grande incremento na condutividade. O interesse principal nesta dupla dopagem, é sem dúvida melhorar a estabilidade do composto dopado.

Neste trabalho a dopagem de filmes amorfos do PPS(sintet.) foi feita com Tricloreto de Alumínio usando como solvente o nitrometano. Foi observado, após um tempo estabelecido de dopagem, o decaimento da corrente em função do tempo. O método de medida da condutividade foi o tradicional método de quatro pontas. Foi estudado também o comportamento da resistividade de pastilhas (PPS/PPP) em função do aumento da temperatura, cujos detalhes serão apresentados no próximo capítulo.

Capítulo 7

Dopagem do PPS (sintetizado)

7.1- Estudos preliminares de dopagem

7.1.1-Tricloreto de Alumínio (AlCl_3)

O AlCl_3 é um forte oxidante de Lewis e é usado frequentemente nas reações eletrofílicas Friedel-Craft (vide esquema na figura 7.1). Nestas condições o AlCl_3 requer um co-reagente (Cl_2 e HCl) para poder dopar o anel halogenado e causa também uma decomposição no polímero (figura 7.1b e 7.1c). Estes esquemas são os propostos para a reação de dopagem do Ryton, AlCl_3 e Cl_2 .

Figura 7.1- Reações propostas de dopagem entre o AlCl_3 , Cl_2 e o Ryton.

7.1.2- O método de quatro-pontas

Muitas vezes o estudo das propriedades de materiais usados para a fabricação de transistores e outros dispositivos semicondutores, são essenciais para a determinação das características desses dispositivos. A medida da resistividade e do tempo de vida de transportadores minoritários, são geralmente feitas em cristais de semicondutores entre eles o germânio e o silício. A resistividade, em particular, deve ser medida precisamente porque seu valor é crítico em muitos dispositivos.

Muitos métodos convencionais para a medida de resistividade, são insatisfatórios para muitos semicondutores porque os contatos metal semicondutor são usualmente retificadores por natureza. Também pode haver uma injeção de transportadores minoritários por um dos contatos. Um excesso de concentração de transportadores minoritários, afetaria o potencial de outros contatos e modularia a resistência do material.⁽⁷⁴⁾

O método de quatro pontas visa superar essas dificuldades e oferecer muitas vantagens. Este método permite medir a resistividade em amostras com diferentes formatos, assim como resistividades de pequenos volumes. O modelo básico para uma amostra plana de espessura w está mostrado na figura 7.2. Quatro pontas são colocadas em contato com a superfície do material a ser medido, a corrente circula entre as pontas externas, ou seja, entre 1 e 4, e o potencial flutuante é medido entre os eletrodos 2 e 3. Para prevenir uma injeção de transportadores minoritários de carga e permitir um bom contato, a superfície das pontas deve ser lapidada.

Para a utilização do método de quatro pontas é necessário admitir que:

a) a resistividade do material é uniforme na área medida.

b) se existir injeção de transportadores minoritários dentro do semicondutor pelo eletrodo transportador de corrente, a maioria destes transportadores recombina perto dos eletrodos, sendo seus efeitos sobre a condutividade negligenciados.

Figura 7.2- Modelo básico do método de 4 pontas
para uma amostra plana condutora.

c) a superfície sobre a qual as pontas apoiam é plana e sem furos.

d) as quatro pontas usadas para medir a resistividade devem ser retas.

e) o diâmetro do contato entre as pontas metálicas e o semicondutor deve ser menor do que a distância entre as pontas.

O método de quatro pontas tem sido usado para amostras com baixa resistividade, com muito sucesso. Uma densidade conhecida de corrente j é estabelecida na região central, por uma bateria conectada aos dois eletrodos restantes. Se o campo elétrico E é determinado pela medida da diferença de potencial entre os eletrodos interiores separados pela distância x a resistividade é dada por :

$$\rho = j/E = I/A (V/x)^{-1} \quad (7.1)$$

Qualquer efeito da resistência de contato é então evitado, desde que a resistência do contato seja muito menor do que a resistência de entrada da fonte de tensão.

Usando a equação 7.1, o potencial nos eletrodos 2 e 3 devido a corrente nos eletrodos 1 e 4 sobre um bloco semi infinito é dado por:⁽⁷⁴⁾

$$V = I\rho/2\pi \cdot (1/x_1 - 1/x_2 + x_3 - 1/x_1 + x_2 + 1/x_3) \quad (7.2)$$

onde x_1 , x_2 e x_3 estão indicados na figura 7.2.

Se as distâncias entre cada um dos eletrodos for x a equação 7.2 se reduz a:

$$V = I\rho / 2\pi x \quad (7.3)$$

Este resultado é independente da área do eletrodo de contato desde que esta seja muito menor do que o espaçamento dos eletrodos interiores. Quando os eletrodos são aplicados a uma amostra com contornos finitos, a resistividade medida é muito maior do que a real. Isto é usualmente expresso em termos de um divisor de correção (DC):

$$\rho_r = \rho_a / DC \quad (7.4)$$

onde ρ_r é a resistividade real e ρ_a é a resistividade aparente.

Em 1955 Uhlin⁽⁷⁵⁾ derivou expressões para DC para várias geometrias de eletrodos pelo método das imagens. Para uma chapa condutora de espessura w , onde $w \ll x$ a expressão para DC se reduz para :

$$DC = 2 x/w \ln 2 \quad (7.5)$$

A expressão para o método de quatro pontas será então:

$$V = I\rho \ln 2 / \pi x \quad (7.6)$$

Um tratamento mais geral para medidas com método de quatro pontas que inclui arranjos alternativos dos eletrodos e levam em conta a anisotropia do material, foi desenvolvido por van der Pauw.⁽⁷⁶⁾

7.2- Parte Experimental

7.2.1- Preparação das amostras

Os filmes foram preparados por processo de fusão. Os oligômeros do PPS(sintetizado) foram retirados através de extração Soxhlet em Tetraidrofurano (THF) por 26h. O objetivo com tal procedimento é aumentar a rigidez do filme. O pó foi então fundido sobre uma placa de vidro comum cuidadosamente limpa com solução sulfocrômica e foi passado um espaçador de 30μ de espessura sobre o material fundido. A placa foi então mergulhada em um banho de gelo (5°C) aproximadamente. O filme amorfo resultante tinha cor bege. A cristalinidade dos filmes foi calculada através do método descrito na seção 5.4.3 sendo obtido para os três filmes utilizados na dopagem um valor médio de 7%.

7.2.2- Procedimento de dopagem com AlCl_3 /nitrometano

Para esta dopagem foi utilizado o esquema da figura 7.3.

Figura 7.3- Equipamento utilizado na dopagem em solução do filme amorfo do PPS(sintetizado).

* o filme amorfo do PPS(sintetizado) foi dopado na solução de AlCl_3 /nitrometano na proporção de 1M/litro, sendo utilizado 8 gramas de AlCl_3 para 60ml de nitrometano.

** o filme amorfo do PPS(sintetizado) foi metalizado com ouro e o contato com as quatro pontas foi melhorado colocando aquadag entre o ouro e a ponta.

*** espera-se um tempo necessário para a secagem da cola, geralmente 4h ou mais.

**** é feito vácuo no sistema da câmara e funil, letras C e F na figura 7.3 , respectivamente, por aproximadamente 30 min.

***** fecha-se o vácuo e injeta-se o nitrogênio super-seco (N_2), pois a dopagem necessita de uma atmosfera inerte.

***** coloca-se a solução dopante no funil e abre-se a torneira(1) cuidadosamente até que se tenha a total imersão do filme.

Após 30min ocorre uma mudança de cor no filme e com 1h o filme está totalmente escuro.

7.2.3- Dopagem do PPS com PPP

Neste trabalho foram feitas pastilhas de PPS com PPP, na mesma proporção de 0,225g de cada. Espectros de I-V da pastilha de PPS/PPP são mostrados na figura 7.4.

O objetivo desta dopagem foi verificar a variação da resistência da pastilha com o aumento da temperatura. Foi utilizado o esquema da figura 7.5.

Como era esperado a resistência da pastilha é muito alta em temperatura ambiente e também perto dos 40°C . Os valores obtidos são mostrados na tabela 1.

Tabela 1

Resistência(10^{12}ohm)

Temperatura($^\circ\text{C}$)

15

44

a tabela continua na próxima página

20	59
24	71
24	81
23	83
15	95
11	98
4,7	105
2,0	110
0,6	122
0,22	135
0,06	147

Figura 7.4- Espectros de I-V: PPP, PPS e PPS/PPP

Através da tabela 1 foi construído o gráfico figura 7.6

7.3- Resultados e discussão

A análise do gráfico 7.6 pode ser feita em termos da condutividade, pois sabe-se que a resistência está relacionada com a resistividade da amostra. Pelo gráfico 7.6 a condutividade da pastilha começa a decair próxima a temperatura de transição vítrea do PPS (85°C) e é razoável supor que o decaimento da resistência e o consequente aumento da condutividade esteja relacionado com esse movimento dos átomos. O composto PPS/PPP pode ser também caracterizado estruturalmente a partir do espectro de absorção no I-V. Através dos espectros os picos de absorção presentes no composto mostram uma ótima compatibilidade com os dois polímeros obtidos separadamente. O pico de absorção correspondente a ligação S-fenila em 1006 cm^{-1} ausente no PPP está presente no espectro do composto, nessa região de frequência existe uma absorção de menor intensidade no PPP atribuída a ligação C-fenila. Os picos das absorções correspondentes ao anel aromático estão presentes nos três compostos na região de 1470 cm^{-1} .

Quanto a dopagem em solução dos filmes amorfos do PPS(sintetizado) e o decaimento da condutividade no tempo de exposição no ar, gráfico 7.7, os valores da corrente e voltagem no filme, foram obtidos com o filme sem a solução e devidamente lavado com nitrometano para retirar todo o AlCl_3 da superfície do filme. Para se analisar o decaimento da condutividade do filme com o tempo, foram coletados valores com um tempo de 2h e 30min para a dopagem, só depois deste tempo de dopagem é que foram realizadas as medidas de corrente em função do tempo. Os valores obtidos são mostrados na tabela 2. Esses valores são médias de três filmes seguindo o mesmo procedimento de dopagem descrito anteriormente. A voltagem aplicada nos eletrodos externos foi de 25V, e a espessura média dos filmes foi de 50μ .

Figura 7.5- Equipamento utilizado para medir a resistência do composito PPS/PPP em função do aumento de temperatura

Tabela 2

Valores obtidos para a condutividade de filmes amorfos de PPS(sintetizado) em função do tempo de exposição no ar(min)

Condutividade(S/cm)	Tempo exposição no ar (min)
$9,6 \cdot 10^{-2}$	imediato
$4,2 \cdot 10^{-2}$	15
$3,1 \cdot 10^{-3}$	45
$1,9 \cdot 10^{-3}$	60
$6,4 \cdot 10^{-4}$	75
$3,9 \cdot 10^{-4}$	90
$1,3 \cdot 10^{-4}$	105
$3,6 \cdot 10^{-5}$	120

Figura 7.6- Gráfico da resistência(ohm) do composto PPS/PPP em função do aumento da temperatura.

Através da tabela 2 foi construído o gráfico (figura 7.7) σ (condutividade) em função do tempo exposição no ar. Os valores obtidos imediatamente para a condutividade após a dopagem de 2h e 30 min são da ordem de 10^{-2} (S/cm). Com o tempo o filme dopado volta a sua cor original quando exposto ao ar. Ao contrário do I_2 o $AlCl_3$ não é um dopante estável, mas consegue aumentar a condutividade do filme amorfo na ordem de 10^{16} . A resistividade do filme amorfo também foi medida em temperatura ambiente e obteve-se uma condutividade na ordem de 10^{-17} (S/cm), como já foi mencionado (cap. 6). A mudança de cor nos filmes é quase que imediata em contato com o ar. Pelo gráfico 7.7 o decaimento da condutividade no tempo não é muito acentuado, e o monitoramento só foi interrompido quando o potencial na amostra ficou muito baixo, da ordem de 10^{-4} V.

Figura 7.7- Gráfico do decaimento da condutividade do filme amorfo do PPS(sintetizado) em função do tempo de exposição no ar.

Conclusões

Os objetivos propostos foram satisfatoriamente atingidos. Este trabalho se constituiu em um estudo interdisciplinar entre a física, química e engenharia de materiais. As conclusões relativas a cada etapa do trabalho são apresentados a seguir.

Síntese:— Sem dúvida, o método de síntese para o PPS proposto por Edmonds- Hill⁽⁵⁵⁾ é versátil, porque possibilita a obtenção de vários polímeros da mesma família do PPS. O PPS sintetizado por esse método, é suscetível de conter impurezas e vestígios de reagentes deixados no processo de purificação. As reações ocorridas no processo de polimerização em solução, são complexas e as condições em que ocorrem estão ainda em estudo. A análise de gases removidos no processo de polimerização, pode se constituir em um método de identificação de tais reações e pode-se assim evitar problemas, como o de explosão ocorrido neste trabalho.

Pelo tipo de polimerização a que foi submetido, o polímero resultante possui baixa massa molecular, porque a polimerização em solução leva à transferência de moléculas do solvente (polar e aprótico) para a cadeia do polímero. Isto faz com que apareçam radicais de baixa atividade, que são incapazes de formar uma nova cadeia. Portanto, o método proposto de síntese para o PPS, pode ser reproduzível sem maiores problemas, mesmo em um simples laboratório.

Caracterização:— A análise espectral com I-V confirmou que o polímero sintetizado é composto de unidades sulfeto-fenileno. Os detalhes das transições como a fusão foram satisfatoriamente observados com DSC para o PPS(sintet) e para o Ryton ambos com amostra na forma de pó. Para amostra na forma de filme amorfo (com aprox. 7% de cristalinidade) do

PPS(sintetizado) foram observadas três transições térmicas, que são: temperatura transição vítrea ($T_g=87^{\circ}\text{C}$), a temperatura de cristalização ($T_c=126,62^{\circ}\text{C}$) e a temperatura de fusão ($T_m=280,03^{\circ}\text{C}$). Observa-se que, a área correspondente ao pico de fusão para o filme amorfo é menor em relação a área do pico de fusão da amostra na forma de pó. Isto pode ser explicado em termos da cristalinidade das amostras.

A identificação das distâncias interplanares e dos respectivos índices de Miller obtidos através da difração de Raios-x são muito próximos dos dados publicados na literatura tanto para o PPS(sintet.), como para o Ryton, assim como os cálculos para a cristalinidade do PPS(sintet.) em relação a cristalinidade obtida para o Ryton .

Dopagem:— A solução AlCl_3 /nitrometano dopou o filme amorfo do PPS(sintet.) em pouco tempo, pois é quase imediata a mudança de cor no filme. No tempo de dopagem de 2h e meia o valor obtido para a condutividade foi de $9,6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ aumentando assim a condutividade no filme em quinze ordens de grandeza. Quando as amostras foram retiradas da solução e expostas ao ar, a condutividade caiu rapidamente, atingindo o valor correspondente ao polímero não dopado. Esse comportamento já foi observado anteriormente em outros materiais, tais como o poliacetileno, e tem sido explicado como devido a difusão do dopante no volume da amostra.

Compositos de PPS/PPP em forma de pastilhas, foram estudadas em função da condutividade. O valor encontrado para a condutividade a temperatura ambiente foi de $3,14 \cdot 10^{-15} \text{ S/cm}$ e este valor é duas ordens de grandeza maior do que o valor obtido para o filme amorfo que foi de 10^{-17} S/cm . A medida da resistividade em função da temperatura, mostrou um decaimento acentuado a partir de 85°C , que concorda com a temperatura de transição vítrea do PPS.

Referências bibliográficas

- 1- Chien, J. C. W., Polyacetilene- Chemistry, Physical and Material Science, Ed. Academic Press , New York, 1984.
- 2- Frommer, J. E., Chance, R. R., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering- John Wiley & Sons- N. York (1986).
- 3- Walatka, V. V., Labes, M. M., and Perlstein, J. H., Physical Rev. Letters, 31, 1139, (1973).
- 4- Labes, M. M., Love, P. , Nichols, L. F. , Chem. Rev., 79, 1, (1979).
- 5- Addison, A. W., et al, Molecular Metals, 15, (1979.)
- 6- Shirakawa, H., et al, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578, (1977).
- 7- Chiang, C. K., et al, J. Am. Chem. Soc., 100, 1013, (1978).
- 8- Kivelson, S., Heeger, A. J., Phys. Rev. Lett., 55, 308, (1982).
- 9- Brédas, J. L., Chance, R. R., Silbey, R., Phys. Rev. B, 30, 102, (1984).
- 10- Naarman, H., Synth. Metals, 17, 223, (1987).
- 11- Basescu, N. , et al, Nature, 327, 403, (1987).
- 12- Sholtes, V. L., PhD. Dissertation in Chem. Engineering, Pennsylvania- U.S.A. 1983.
- 13- Baughman, R. H., Chance, R. R., Ann. New York Acad. Sci., 313, 705, (1978).
- 14- Wegner, G., Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1, 151, (1986).
- 15- Enkelmann, V., Goekelmann, K., and Wieners, G., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 120, 195, (1985).

- 16- Dormann, E., Phys. B, **39**, 220, (1983).
- 17- Tripathy, S. K., Douglas, K., and Drug, M. A., Macromolecules, **16**, 399, (1983).
- 18- Shacklette, L. W., Elsenbaumer, R. L., and Baughman, R. H., J. Chem. Phys., **75**, 1919, (1981).
- 19- Brady, D. G., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 2541, (1976).
- 20-a) Tasker, H. S., and Jones, H. O., Proc. Chem. Soc., **25**, 24, (1909).
b) "Handbook of Conducting Polymers", vol.1, Ed. Tey A. Skoltem Marcel Dekker Inc. ,New York, (1986).
- 21- Lin, J. W., and Dudek, L. P., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **18**, 2869,(1980).
- 22- Ivory, D. M., et al, J. Chem. Phys., **71**, 1506, (1979).
- 23- Kanazawa, K. K., et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 854, (1979).
- 24- Ohsaka, T., et al, J. Electroanal. Chem., **161**, 399, (1984).
- 25- Chance, R. R., et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 348, (1980).
- 26- Rabolt, J. F., Clarke , T. C., Kanazawa, K. K., and Reynolds, J. R., J. Chem. Soc, Chem. Commun., 347, (1980).
- 27- Etemad, S., Heeger, A. J. ,and MacDiarmid, A. G., Synth. Metals, **1** , 101,(1979/80).
- 28- Chem.& Eng. News, **29**, April 19, (1982).
- 29- Santos, S. J. , Hirsh, J., Philos. Mag. B, **53**, 25, (1986).
- 30- Meier, H., Organic Semiconductors, W. Germany, (1974).
- 31- Tabor, B. J., Magré, E. P., Boon, J., European Polym. J.,**7**, 1127, (1971).

- 32- Boon, J., Magré, E. P., Makromolecular Chem., **126**, 130, (1969).
- 33- Boon, J., Magré, E. P., Makromolecular Chem., **136**, 267, (1970).
- 34- Moore, F. H., Acta Crystallogr., **16**, 1169, (1963).
- 35- Garbarczyk, J., Polymer Commun., **27**, 333, (1986).
- 36- Andreeti, G. D., Garbarczyk, J., Królikowska, M. Crystal Strut. Commun., **10**, 789, (1981).
- 37- Garbarczyk, J., Polymer Commun., **27**, 335, (1986).
- 38- Rozsondai, B., Moore, J. H., Gregory, D. C., Hagittai, I., Acta Chim. Sci. Hung., **94**, 321, (1977).
- 39- Schlick, S., Mc Garvey, B. R., Polymer, **25**, 369, (1984).
- 40- Passerini, R. C., Organic Sulphur Compounds, (Ed. N. Kharash) Pergamon Press, New York, p.62, ch. 7, (1961).
- 41- Lovinger, A. J., Padden, F. J., Davis, D. D., Polymer Commun. **29**, 229, (1988).
- 42- Padden, F. J., Lovinger, A. J., Bull. Am. Phys. Soc., **27**, 259, (1982).
- 43- Padden, F. J., Lovinger, A. J., Bull. Am. Phys. Soc., **27**, 259, (1982).
- 44- Lovinger, A. J., Davis, D. D., Polymer Commun., **26**, 322, (1985).
- 45- Lovinger, A. J., Davis, D. D., Macromolecules, **19**, 1861, (1986).
- 46- Friedel, C. F., and Crafts, J. M., Ann. Chem. Phys. **14**, 433, (1888).
- 47- Grenvesse, P., Bull. Soc. Chem. Fr., **17**, 599, (1897).
- 48- Glass, H. B., Reid, E. E., J. Am. Chem. Soc., **51**, 3428, (1928).
- 49- Judek, W., Rogal, E., and Zuk, A., Polymer, **22**, 845, (1981).

- 50- Macallum, A. D., J. Org. Chem., **13**, 154, (1948).
- 51- Lenz, R. W., and Carrington, W. K., J. Polym. Sci., **41**, 333, (1959).
- 52- Lenz, R. W., and Handlovits, C. E., J. Polym. Sci., **43**, 167, (1960).
- 53- Lenz, R. W., Handlovits, C. E., and Smith, H. A., WADD-61-, 139, June, (1961).
- 54- Port, A. B., and Still, R. H., J. Appl. Polym. Sci., **24**, 1145, (1979).
- 55- Edmonds, J. T., Jr, and Hill, H. W., Jr., U. S. Patent 3, 354, 129 to Phillips Petroleum Co, (Nov. 21, 1962).
- 56- Bréant, M., Bull. de La Société Chimique de France, número 2, 725 (1971).
- 57- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., Identificação de Compostos Orgânicos- Rio de Janeiro, Ed. Guanabara , 1987.
- 58- Shacklette, L. W., Elsenbaumer, R. L., and Baughmann, R. H., J. Chem. Phys., **75**, 1919, (1981).
- 59- Tsukamoto, J., and Matsumura, K., Jap. J. Appl. Phys. **23**, L 584-6, (1984).
- 60- Frommer, J. E., Elsenbaumer, R. L., Eckhardt, H., Chance, R. R., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **21**, 39-44, (1983).
- 61- Bartlett, N., et al, " Molecular Metals"; Hatfield, W. E., Ed.; Plenum Press: New York, (1979), 293-9.
- 62- Abeles, B., Applied Solid State Sci., **6**, 1-117, (1976).
- 63- Mott, N. F., " Metal- Insulator Transitions ", Taylor and Francis: London, 30-42, (1974).
- 64- Frommer, J. E., et al, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **21**, 39-44, (1983).

- 65- Chance, R. R., et al, Org. Coat. Plast., Chem., 43, 172, (1980).
- 66- Rabolt, J. F., et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 348, (1980).
- 67- Seeger, K., Gill, W. D., Clarke, T. C., Street, G. B., Solid State Commun., 28, 873, (1978).
- 68- Baughmann, R. H., Brédas, J.L., Chance, R. R., Elsenbaumer, R. L., and Shacklette, L. W., Chem. Rev., 82, 209, (1982).
- 69- Gibbons, D. J., and Spear, W. E., J. Chem. Phys. Solids, 27, 1917, (1966).
- 70- Sukant, A., Macromolecules, 5, (1985).
- 71- Rubner, M., Cukor, P., Jopson, H., and Deits, W., J. of Electron. Materials, 2, (1982).
- 72- Gau, S., Milliken, J., MacDiarmid, A. G., and Heeger, A. J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 662, (1979).
- 73- Yoshino, K., et al, Jap. J. of Appl. Phys., 20, L289-L290, (1983).
- 74- Valdes, L. B., Proc. Inst. Radio Engrs, 42, 420, (1959).
- 75- Uhlin, A., Bell Systems Tech. J., 105, (1955).
- 76- Van der Pauw, L. J., Philips Res. Repts., 16, 187, (1961).