PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE BLENDA DE POLI(SULFETO DE P-FENILENO)-PPS COM UM CRISTAL LÍQUIDO POLIMÉRICO (LCP)

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos,
da Universidade de São Paulo, para obtenção do título
de doutor em Ciências (Física Aplicada)

One

8-2-001123

Orientador : Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas

São Carlos
1997

REC-117 JAN 1 1960

Moraes, Marta Bueno de

Propriedades elétricas e fisico-químicas de blendas de poli(sulfeto de p-fenileno) - PPS com um cristal líquido polimérico (LCP) / Marta Bueno de Moraes.--São Carlos, 1997.

217p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São Carlos, 1997.

Orientador: Profa. Dra. Rosario Elida Suman Bretas

1. Blendas poliméricas. 2. Cristal líquido polimérico.
3. Polímero condutor.

I. Título.

**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222

Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARTA BUENO DE MORAES** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22/01/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dra. Rosário Elida Suma Bretas (UFSCar)

Prof. Dra. Elisabete Frollini (IQSC/USP)

Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli (UNICAMP)

Prof. Dr. Luiz Otávio de Sousa Bulhões (UFSCar)

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (IFSC-USP)

“O belo é o esplendor da Verdade” (Platão)

“O belo é o que agrada” (Spencer)

Há com certeza muitas estrelas que já se apagaram, que já morreram, e que nossos olhos, entretanto, ainda vêem fulgurar no firmamento; como, pois, havemos de confiar no testemunho da nossa visão se podemos ver, mas positivamente ver, o que já não existe?

Ninguém sabe o que é a verdade...

Nem só a verdade, se existe pode ser bela. Há mentiras belíssimas...

A mentira é sempre mais bela do que a verdade.

Olavo Bilac (Obra Reunida)

**DEDICO ESTE TRABALHO
À MINHA MÃE IRIS E
AO MEU PAI LIMEIRA**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Profa Dra Rosario Elida Suman Bretas pela orientação e incentivo durante a nossa convivência. Sua coragem, sua dedicação ao trabalho e, principalmente forma alegre com que o realiza, merecem todo o meu respeito e admiração.

Ao Professor Hugens Petermann, da Dortmund University, Alemanha, pelas análises de Infravermelho.

Aos Professores Giacometti (Lençóis) e Faria, pelo apoio nas medidas elétricas e preparação de amostras.

Ao Professor Guilherme L. Ferreira pelos ensinamentos.

Aos Professores José Augusto M. Agnelli, Abigail L.Simal, Rinaldo Gregório, Maria Zanin, Sati Manrich, Elias Hage Jr., Edgar D. Zanotto, todos do Departamento de Engenharia de Materiais, da UFSCar, pelo apoio constante neste trabalho.

Aos técnicos e funcionários Gravena (in memorian), Carlinhos, Nilson, Chabá (polímeros), Aninha, Ivani, Márcia, Malu, Elza, Custódia, Maria, Manoel (metais), Valter (cerâmica), Militão (microscopia), dos laboratórios do DEMa; Gentil, Ademir e Sr Antônio, do Departamento de Química da UFSCar; aos técnicos Níbio, Berto, Ademir, Augusto, Gê, do IFSC, USP, Erlon, Mário, Vanderlei, Nancy, Lucimara e Alzenir da UNESP, Ilha Solteira, que com seu apoio e simpatia tornaram este trabalho mais fácil.

Aos queridos companheiros de "laboratório" do DEMa-UFSCar: Cássia, Sílvia, Márcia, Renata, Benjamin, Marcelo, Baltus, Nádia, Bushra, Isabel, Makoto, Hermes, Carlão, Alex, Ana Rita, Kátia, Du, Regina, pela convivência tão agradável.

Aos Professores e companheiros do Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira, Sakamoto, Edinilton, Darcy, Dante, Haroldo, José Malmonge, Francisco Malmonge, Hermes, Milton, Haga, Keizo, Cláudio, Joca, Mariângela, Silvia e Jean, pelo apoio inestimável e amizade constante.

Aos órgãos financiadores de pesquisa: FUNDUNESP, CAPES, CNPq, FAPESP.

Aos meus irmãos, meus sogros e meus queridos pais, pelo apoio constante.

Aos meus queridos amigos Darcy, José Malmonge, Cássia, Cristina, Denise, Vanderli, Helenice, Carlinhos, Marquinho, Tato e ao Sr. Antonio pelo apoio espiritual.

Ao meu querido Edimilson, marido e amigo, pelos tantos anos de paciência, companheirismo e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
INTRODUÇÃO.....	xvii
CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1- Condução em Polímeros.....	1
1.1.1- Mecanismos de Condução.....	1
1.1.2- Dependência da Condutividade com a Temperatura.....	11
1.1.3- Dependência da Condutividade com a Frequência.....	13
1.1.4- Condução Eletrônica Intra e Intermolecular	15
1.1.5- Dependência da condutividade com as variáveis morfológicas.....	19
1.1.6- Efeitos da orientação sobre a condutividade.....	22
1.2- Poli(sulfeto de p-fenileno)- PPS -Modelos de Condutividade Elétrica.....	24
1.2.1- Condutividade elétrica e propriedades de PPS dopado com aceitadores orgânicos.....	29
1.3- Cristais Líquidos Poliméricos - LCPs.....	32
1.3.1-Estrutura e Propriedades.....	32
1.3.2- Caracterização estrutural dos LCPs.....	37
1.3.3- Estudo de morfologia de LCPs estirados por MOLP.....	39
1.3.4- Comportamento dinâmico mecânico de fibras de LCP (comparação com polímeros convencionais).....	43
1.3.5 Critério para formação de um cristal líquido polimérico.....	43
1.3.6- Formação de Domínios Cristalinos e Modelos.....	44
1.3.7 - Ordem de copolímeros aleatórios (LCs) no estado sólido..	46
1.3.8- Misturas de cadeias cilíndricas e flexíveis.....	50

1.3.9-Cadeias Semiflexíveis.....	50
1.3.10-Interações Moleculares - Interações dependentes da orientação e da flexibilidade das cadeias.....	51
1.4- Poli(sulfeto de p-fenileno) - PPS- Estrutura Morfológica.....	52
1.4.1-Estrutura Esferulítica.....	52
1.4.2-Nucleação heterogênea de cristalização de altos polímeros a partir do fundido.....	54
1.5-Blendas de PPS com LCP - Orientação do PPS pelo LCP.....	59
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
2.1 - Materiais Utilizados.....	61
2.2- Preparação de amostras.....	63
2.2.1- Preparação do PPS dopado e não dopado- Avaliação do melhor processo, dopante e concentração do dopante.....	63
2.2.2-Preparação das blendas dopadas e não dopadas.....	67
2.3- Caracterização das amostras.....	70
2.3.1- Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	70
2.3.2-Análise térmica - dinâmico-mecânica (DMTA).....	71
2.3.3-Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	72
2.3.4 - Difração de Raios-X (WAXS).....	73
2.3.4.1 - Cristalinidade em polímeros puros e blendas de PPS e LCP.....	74
2.3.4.2 - Orientação em polímeros puros e blendas de PPS e LCP.....	77
2.3.5 - Microscopia ótica de luz polarizada (MOLP).....	85
2.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
2.3.7 - Medidas Elétricas.....	86
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
3.1- Caracterização morfológica.....	91
3.1.1-Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	91
3.1.2 - Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).....	106

3.1.3- Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP).....	112
3.1.4 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	135
3.1.5-Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	151
3.1.6-Difração de Raios-X.....	171
 3.2 - Caracterização elétrica.....	 189
3.2.1 -Dependência da condutividade do PPS e das blendas. com o tipo de processamento, a concentração de TCNQ e LCP.....	 189
3.2.2 -Medidas de condutividade com a temperatura.....	192
3.2.3 - Medidas de condutividade com a frequência.....	198
 4 -CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	 201
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	212
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	213
PUBLICAÇÕES.....	218

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Mecanismo de condução ôhmica: arranjo de barreiras antes e após a aplicação de um campo elétrico [8].....	3
Figura 1.2: Representação esquemática simplificada da estrutura de banda de um polímero [8].....	5
Figura 1.3: Mecanismo de condução ôhmica: salto entre estados localizados.(A, B, C são níveis devidos às impurezas) [8].....	8
Figura 1.4: Mecanismo de condução ôhmica: sobreposição de potenciais de impurezas (armadilhas), devido à alta concentração [8].....	10
Figura 1.5: Dependência com a temperatura da condutividade de um semicondutor. A região I é a região de condutividade intrínseca. A região II é região de condutividade por impurezas ($E_i < E_g$), [13].....	12
Figura 1.6: Exemplo de uma molécula de poliacetileno (PA), contendo conjugação de ligações π [10].....	16
Figura 1.7: Exemplo de uma molécula plana [10].....	17
Figura 1.8: Esquema de empacotamento de complexos de transferência de carga na fase cristalina [10].....	17
Figura 1.9: Incorporação de espécies doadoras em cadeia polimérica [10].....	18
Figura 1.10: (a) Curva de condução termicamente estimulada do politetrafluoroetileno; (b) espectro de perda dinâmico-mecânica do politetrafluoroetileno [8].....	21
Figura 1.11: Formação de ligações dibenzotiofeno em PPS dopado com AsF_5 [26]..	27
Figura 1.12: Modelo de condutividade para o PPS dopado com TaF_5 [35].....	29
Figura 1.13: Variações no comprimento das ligações a, b, c e d como um resultado da transferência de carga, no TCNQ [39].....	31
Figura 1.14: Estrutura mesofásica esméctica [40].....	35
Figura 1.15: Estrutura mesofásica colestérica [40].....	35
Figura 1.16: Estrutura mesofásica nemática [40].....	35
Figura 1.17: LCP de cadeia lateral [41].....	36

Figura 1.18: LCP de cadeia principal [41].....	37
Figura 1.19: (a) Estrutura nemática MCLCP; (b) estrutura nemática SCLCP [45]....	39
Figura 1.20: Padrões de raios-X de alto ângulo (WAXS) e micrografias óticas de luz polarizada (MOLP) de filmes de HPC, preparados a partir de soluções aquosas líquido-cristalinas sob tensões fracas (W), médias (M) e fortes (S) [46].....	40
Figura 1.21: Micrografia ótica de luz polarizada de um filme de HPC altamente cisalhado: modelo de interpretação de anisotropia ótica na estrutura de faixas [46].....	41
Figura 1.22: Modelo de aparecimento de dois eixos óticos nas cadeias rígidas dos LCPs [46].....	42
Figura 1.23: Representação esquemática da ordem bidimensional no estado sólido do modelo NPL [49].....	48
Figura 1.24: Representação esquemática da ordem bidimensional no estado sólido para o modelo PCL [49].....	48
Figura 1.25 (a): Representação esquemática das estruturas de um polímero cristalino de estrutura esferulítica inicialmente não orientada [56]...	52
Figura 1.25 (b): Representação esquemática das estruturas de um polímero cristalino de estrutura esferulítica, inicialmente, orientada [56].....	53
Figura 1.26: Morfologia dos esferulitos de filmes processados a partir do fundido [57].....	54
Figura 1.27: Transcristalitos nucleados sobre fibras adjacentes [60].....	56
Figura 1.28: Anulação dos efeitos de nucleação de transcristalitos perpendiculares à direção de fibra espaçadas muito próximas [60].....	57
Figura 1.29: Agentes nucleantes muito ativos [61].....	57
Figura 1.30: Agentes nucleantes moderadamente ativos [61].....	58
Figura 1.31: Agentes nucleantes inativos [61].....	58
Figura 2.1: Detalhes da câmara de reação, na dopagem por imersão do filme em solução: 1 - Câmara de Reação; 2 - Tubo capilar de entrada de N ₂ ; 3 - Tubo capilar para retirada da solução; 4 - reservatório de solvente; 5 - reservatório de solução; 6 - Fios de tungstênio para medidas de resistividade; 7 - torneira para retirar solvente; 8 - entrada p/a bomba de vácuo; 9 - entrada de solução dopante;	

10 - saída de solução; 11 - entrada de N_2 ; 12 - saída de N_2	64
Figura 2.2: Arranjo geométrico da amostra com relação à fonte de raios-X. e registrador para difratometria [57].....	74
Figura 2.3: Curva de espalhamento de Raios-X de uma amostra parcialmente cristalina, de poliestireno isotático.....	75
Figura 2.4: Curva de espalhamento de Raios-X de uma amostra amorfa, de poliestireno isotático.....	76
Figura 2.5: Definição de ângulos para função orientação uniaxial [67].....	78
Figura 2.6: Sistema de coordenadas de Stein, para especificar modos de orientação nos polímeros ortorrômbicos [64].....	79
Figura 2.7: Modelo generalizado de Wilchinsky para modos de orientação específica em polímeros cristalinos [64].....	80
Figura 2.8: Ilustração de orientação axial, ao redor de z.....	82
Figura 2.9: Célula unitária do PPS [72].....	84
Figura 2.10: Ilustração esquemática do circuito utilizado para medidas de corrente, das amostras analisadas [14].....	88
Figura 2.11: Sistema de TSC [manual de instruções do aparelho].....	89
Figura 3.1: Termograma típico para o filme de PPS puro fundido (EIPF).....	92
Figura 3.2: Termograma de uma amostra de TCNQ puro.....	96
Figura 3.3: Termograma típico para uma amostra de LCP puro extrudado.....	97
Figura 3.4: Termograma típico para uma amostra de LCP puro extrudado e injetado.....	98
Figura 3.5: Termogramas típicos de DSC para blendas PPS/LCP (EI) não dopadas de várias composições: (1) 100/0; (2) 80/20; (3) 60/40; (4) 40/60; (5) 20/80; (6) 0/100.....	99
Figura 3.6: Temperaturas de transição do PPS e LCP nas blendas EI e EIPF puras: (+) T_c do PPS (EI); (O) T_c do PPS (EIPF); 2 (∇) T_g do PPS (EI) e (EIPF); (Δ) T_m do PPS (EI) e (EIPF); ($\square$) T_m do LCP (EI); ($\blacktriangledown$) T_m do LCP (EIPF).....	101
Figura 3.7: Temperaturas de transição do PPS e LCP nas blendas: ($\square$) não dopadas (EIPF) e (Δ) dopadas com TCNQ/toluol (EIFS).....	103

Figura 3.8: Temperaturas de transição para o PPS e LCP nas blendas PPS/LCP: (□) (EIPF) não dopadas; (Δ) (EIFS) dopada TCNQ/acetonitrila; (+) T_m do TCNQ.....	104
Figura 3.9: Temperatura de transição do PPS e LCP nas blendas: (Δ) não dopada EIPF e (□) dopada SF.....	105
Figura 3.10a: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, sem tratamento térmico: tangente de perda em flexão, $\tan \delta$	107
Figura 3.10b: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, sem tratamento térmico: módulo de armazenamento, E'	107
Figura 3.11a: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, com tratamento térmico: tangente de perda, $\tan \delta$	108
Figura 3.11b: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, com tratamento térmico: módulo de armazenamento, E'	108
Figura 3.12: Temperatura de Transição Vítrea do PPS e do LCP para os Polímeros Puros e Blendas EI: (▲) T_g PPS; (Δ) T_g PPS c/ tratamento térmico; (■) T_g LCP; (□) T_g LCP c/ tratamento térmico.....	110
Figura 3.13: Amostra: HX4000 (EIPF); aumento: 1000X.....	113
Figura 3.14: Amostra: PPS/LCP 80/20 (EIPF); aumento: 250X.....	114
Figura 3.15: Amostra: PPS/LCP 80/20 (EIPF); aumento: 1000X.....	114
Figura 3.16: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.....	116
Figura 3.17: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.....	116
Figura 3.18: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.....	117
Figura 3.19: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.....	117
Figura 3.20: Amostra: PPS/LCP 97/3 (EIPF); aumento: 250X.....	118
Figura 3.21: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF); 7 minutos após o estiramento, 330 °C; aumento: 50X.....	119
Figura 3.22: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIF); 9 minutos após o estiramento,	

em 330°C; aumento: 50X.....	119
Figura 3.23: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 3 minutos em 250°C; aumento: 50X.....	120
Figura 3.24: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 4 minutos em 250°C; aumento: 50X.....	121
Figura 3.25: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 5 minutos em 250°C; aumento: 50X.....	121
Figura 3.26: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 14 minutos em 250°C; aumento: 50X.....	122
Figura 3.27: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 20 minutos em 250°C; aumento: 50X.....	122
Figura 3.28: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) logo após o resfriamento, à 30°C; aumento: 200X.....	123
Figura 3.29: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) logo após o resfriamento, à 30°C; aumento: 200X.....	123
Figura 3.30: LCP (SE) , não estirado, após evaporação em NMP, abaixo de 170°C (amostra quebradiça); aumento: 400X.....	125
Figura 3.31: LCP (SE), não estirado, após evaporação em NMP, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.....	125
Figura 3.32: LCP (SE), não estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.....	126
Figura 3.33: LCP (SE), estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.....	127
Figura 3.34: LCP (SE), estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 200X.....	128
Figura 3.35: LCP (SE) , estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.....	128
Figura 3.36: LCP (SF) , pressionado à 330°C; aumento: 200X.....	129
Figura 3.37: LCP (SF) , pressionado à 330°C; aumento: 400X.....	130
Figura 3.38: LCP (SF) , pressionado à 330°C; aumento: 200X.....	130

Figura 3.39: LCP (SF) , pressionado à 330°C; aumento: 200X.....	131
Figura 3.40: LCP (SF) , pressionado à 330°C; aumento: 400X.	131
Figura 3.41: PPS/1.5%TCNQ (SE) , estirado, após evaporação em DPE, à 200°C (amostra flexível); aumento: 200X.....	132
Figura 3.42: PPS/20%TCNQ (EIFD) , pressionados à 300°C; aumento: 32X.....	133
Figura 3.43: PPS/25%TCNQ (EIFD), pressionados à 300°C; aumento: 32X.....	133
Figura 3.44: Blenda PPS/LCP 80/20 dopada com 1.5%TCNQ (amostra SE), e estirada; aumento: 400X.....	134
Figura 3.45a: MEV: PPS imerso em solução TCNQ (EIFS)/Toluol; aumento 200X.....	135
Figura 3.45b: MEV: PPS imerso em solução TCNQ (EIFS)/Toluol; aumento 5000X.....	136
Figura 3.46a: MEV: PPS imerso em solução TCNQ(EIFS)/ ortodiclorobenzeno; aumento 200X.....	136
Figura 3.46b: MEV: PPS imerso em solução TCNQ/ ortodiclorobenzeno (EIFS); aumento 5000X.....	137
Figura 3.47: MEV: PPS imerso em solução TCNQ/acetonitrila (EIFS); aumento 200X.....	137
Figura 3.48a: MEV: PPS/TCNQ 10%; aumento:500X.....	139
Figura 3.48b: MEV: PPS/TCNQ 10%; aumento: 500 X e 5000X.....	140
Figura 3.48c: MEV: PPS/TCNQ 10%; aumento: 5000X.....	140
Figura 3.49a: MEV: PPS/TCNQ 20%; aumento: 500X.....	141
Figura 3.49b: MEV: PPS/TCNQ 20%; aumento: 1000X.....	142
Figura 3.49c: MEV: PPS/TCNQ 20%; aumento: 5000X.....	142
Figura 3.50a: MEV: PPS/TCNQ 1.5% (SE); aumento: 500X.....	143
Figura 3.50b: MEV: PPS/TCNQ 1.5% (SE); aumento: 5000X.....	144
Figura 3.50c: Análise de Raios-X da amostra analisada por MEV (figura 3.51 b)- fase clara.....	144

Figura 3.50d: Análise de Raios-X da amostra analisada por MEV (figura 3.51 b)- fase escura.....	145
Figura 3.51a: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão (EIFD); aumento: 200X.....	146
Figura 3.51b: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão (EIFD); aumento: 200X.....	147
Figura 3.51c: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão; aumento: 5000X.....	147
Figura 3.51d: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão; aumento: 5000X.....	148
Figura 3.51e: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão; aumento: 5000X.....	149
Figura 3.52a: MEV: PPS/HX4000 80/20 (18%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes sob pressão (EIFD); aumento: 5000X.....	150
Figura 3.52b: MEV: PPS/HX4000 80/20 (18%TCNQ); aumento: 5000 X.....	150
Figura 3.53: PPS/LCP 80/20 (1.5%TCNQ) - SF; aumento: 5000X.....	151
Figura 3.54: IR do PPS pó.....	152
Figura 3.55: Pó de PPS fundido sob pressão (EIPF).....	153
Figura 3.56: Reações de cura sofridas pelo PPS.....	154
Figura 3.57: PPS/NMP (SE) 8 horas.....	155
Figura 3.58: PPS/NMP (SE) 1 hora.....	156
Figura 3.59: PPS/DPE (SE) 8 horas.....	156
Figura 3.60: LCP (EIFP).....	157
Figura 3.61: Espectro IR de transmissão do TCNQ [Índice Merck].....	158
Figura 3.62: Espectro IR de transmissão do NMP [Índice Merck].....	159
Figura 3.63: Espectro IR de transmissão do DPE [Índice Merck].....	159
Figura 3.64: LCP/TCNQ [1.5% TCNQ].....	160
Figura 3.65: PPS/TCNQ (5%) (EIFD).....	161

Figura 3.66: PPS/TCNQ (20%) (EIFD).....	161
Figura 3.67: PPS/TCNQ (EIFV).....	162
Figura 3.68: PPS/TCNQ (SE) DPE (1.5% TCNQ).....	163
Figura 3.69: PPS/TCNQ (SF) DPE (1.5% TCNQ).....	163
Figura 3.70: PPS/TCNQ (EIFS) toluol/TCNQ.....	164
Figura 3.71: PPS/LCP 80/20 (EIPF).....	165
Figura 3.72: PPS/LCP 60/40 (EIPF).....	165
Figura 3.73: PPS/LCP 40/60 (EIPF).....	165
Figura 3.74: PPS/LCP 20/80 (EIPF).....	166
Figura 3.75: PPS/LCP 97/3 (SE) NMP.....	167
Figura 3.76: PPS/LCP 80/20 (SE) NMP.....	167
Figura 3.77: PPS/LCP 97/3 (1% TCNQ).....	168
Figura 3.78: PPS/LCP 97/3 (1.5% TCNQ).....	168
Figura 3.79: PPS/LCP 80/20 (0.5% TCNQ).....	169
Figura 3.80: PPS/LCP 80/20 (1% TCNQ).....	169
Figura 3.81: PPS/LCP 80/20 (1.5% TCNQ).....	170
Figura 3.82: PPS/LCP 75/25 (0.5% TCNQ).....	170
Figura 3.83: Apresentação do difratograma de Raios-X , característico do PPS, LCP e blendas 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80, todos feitos por extrusão e injeção (EI).....	175
Figura 3.84: PPS (EI) tratamento térmico 200°C/144h.....	175
Figura 3.85: PPS (EI) sem tratamento térmico.....	176
Figura 3.86: LCP (EI).....	176
Figura 3.87: PPS/LCP 80/20 (EI).....	177
Figura 3.88: PPS/LCP 60/40 (EI).....	177

Figura 3.89: PPS/LCP 40/60 (EI).....	178
Figura 3.90: PPS/LCP 20/80 (EI).....	178
Figura 3.91: Ângulos de espalhamentos dos picos principais do PPS e LCP em amostras não dopadas EI:(+) Picos correspondentes ao PPS; (x) Picos correspondentes ao LCP.....	179
Figura 3.92: Ângulos de espalhamentos dos picos principais do PPS e LCP nos polímeros puros e nas blendas não dopadas SE:(+) Picos correspondentes ao PPS; (x) Picos correspondentes ao LCP.....	180
Figura 3.93: Picos principais do PPS, LCP e TCNQ, em função de concentração de LCP em amostras dopadas (SE): (□) PPS; (■) TCNQ; (▲) LCP.....	181
Figura 3.94: Índice de cristalinidade em amostras EI: (□) PPS (nas amostras sem tratamento térmico); (▲) LCP (nas amostras sem tratamento térmico); (■) PS (nas amostras tratadas 200°C).....	183
Figura 3.95: Índice de cristalinidade para amostras SE dopadas e não dopadas: Δ PPS puro; ▲ PPS dopado; □ LCP puro; ■ LCP dopado.....	183
Figura 3.96 : Função orientação do PPS e LCP em função de concentração de LCP nas amostras não dopadas para 3 tipos de processamento: (▲) PPS EI; (●) PPS SF; (+) PPS SE; (Δ) LCP EI; (○) LCP SF; (X) LCP SE.....	186
Figura 3.97: Função orientação do PPS e LCP em função de concentração de LCP nas amostras dopadas e não dopadas para 3 tipos de processamento: (●) PPS SF; (▲) PPS EI; (+) PPS SE; (■) PPS dopado estirado sem solvente; (□) PPS dopado SE; (○) LCP SF; Δ LCP EI; (X) LCP SE; (▼) LCP dopado SE.....	187
Figura 3.98: Modelo de cadeias dobradas dentro da esferulitas [75].....	188
Figura 3.99: Modelo de orientação das cadeias de PPS pelo LCP, na blenda 20/80.....	189
Figura 3.100: Dependência da condutividade de amostras de PPS (EIPF) com a concentração de TCNQ.....	190
Figura 3.101: Dependência da condutividade de amostras de PPS (SE) e (SF) com a concentração de TCNQ; (▲) amostra de PPS (SF); (□) amostra de PPS (SE).....	191
Figura 3.102: Dependência da condutividade com a concentração de LCP na blenda para os processos SE e SF: (□) Não dopado (SF);	

(■) Dopado com 1.5% TCNQ (SF); (Δ) Não dopado (SE);	
(▲) Dopado com 1.5% TCNQ (SE).....	192

Figura 3.103: Dependência da condutividade com a temperatura para amostras SE, não dopados com TCNQ: (Δ) LCP;	
(□) PPS/LCP 75/25; (▽) 80/20; (=) PPS.....	193

Figura 3.104: Dependência da condutividade com a temperatura para amostras SE, dopadas com 1.5% de TCNQ em peso:(▲) LCP;	
(■)PPS/LCP 75/25; (▼) 80/20; (.) PPS.....	193

Figura 3.105: Dependência da condutividade com a frequência para amostras SE, <u>não</u> dopadas com TCNQ: (Δ) LCP;	
(□) PPS/LCP 75/25; (▽) PPS/LCP 80/20;	
(○) PPS/LCP 97/3; (-) PPS.....	198

Figura 3.106: Dependência da condutividade com a frequência para amostras SE, dopadas com 1.5% deTCNQ em peso: (▲) LCP;	
(■) PPS/LCP 75/25; (▼) PPS/LCP 80/20;	
(●) PPS/LCP 97/3; (.) PPS.....	199

Figura 3.107: Dependência da condutividade com a frequência para amostras SE, dopadas com 1.5% deTCNQ: (▲) LCP;	
(■) PPS/LCP 75/25; (▼) PPS/LCP 80/20; (●) PPS/LCP 97/3;	
(.) PPS e <u>não</u> dopadas: (Δ) LCP; (□) PPS/LCP 75/25;	
(▽) PPS/LCP 80/20; (○) PPS/LCP 97/3; (-) PPS.....	200

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1: Propriedades do PPS.....	61
Tabela II.2: Propriedades do LCP.....	61
Tabela II.3: Propriedades do TCNQ.....	62
Tabela II.4: Propriedades do n-metil-2-pirrolidona (NMP).....	62
Tabela II.5: Propriedades do éter difenílico (DPE).....	62
Tabela II.6: Condições utilizadas para cada tipo de amostra para a análise em DMTA	72
Tabela II.7: Dimensão as amostras analisadas em Raios-X.....	74
Tabela III.1: Valores das temperaturas de transição e o calor de fusão cristalina do PPS puro (antes da dopagem) e dopado com TCNQ, para vários tipos de preparação de amostra.....	94
Tabela III.2: Temperatura e entalpia defusão para o TCNQ.....	96
Tabela III.3: Temperaturas de fusão e entalpia de fusão para o LCP puro e dopado.....	97
Tabela III.4: Temperaturas de transição para blendas PPS/LCP não dopadas.....	100
Tabela III 5: Temperaturas de transição para blendas PPS/LCP dopadas com TCNQ.....	102
Tabela III 6: Transições Vítreas dos polímeros puros e blendas antes da dopagem...	109
Tabela III.7: Transições Vítreas dos polímeros puros e blendas antes e após a dopagem.....	111
Tabela III.8: Principais absorções IR do PPS em Pó.....	152
Tabela III.9: Bandas alteradas em amostras de PPS fundido.....	154
Tabela III.10: Bandas alteradas em amostras de PPS preparado em solução (SE).....	155

Tabela III.11: Principais Bandas do LCP.....	157
Tabela III.12: Bandas que não aparecem no LCP puro.....	160
Tabela III.13: Principais picos para o LCP.....	173
Tabela III.14: Principais picos de difração do PPS; índices correspondentes aos planos e suas respectivas intensidades.....	173
Tabela III.15: Principais picos do TCNQ, índices dos planos e respectivas intensidades.....	174
Tabela III.16: Temperaturas de transição encontradas nas medidas de dependência da condutividade com temperatura, para amostras dopadas e não dopadas.....	194
Tabela III.17: Energia de ativação para a condução, para os polímeros e blendas, dopados e não dopados com TCNQ.....	195

LISTA DE ABREVIATURAS

TCNQ -	tetracianoquinodimetano;
TTF -	tetratiafulvaleno;
PPS -	poli (sulfeto de p-fenileno);
LCP -	cristal líquido polimérico;
MCLCP -	cristal líquido polimérico de cadeia principal;
SCLCP -	cristal líquido polimérico de cadeia lateral;
MOLP -	microscopia ótica de luz polarizada;
NPL -	cristais de camadas não periódicas;
PCL -	rede paracristalina;
EI -	amostras feitas do pó, extrudados injetados;
EIPF -	amostras feitas do pó, extrudados injetados, fundidos sob pressão;
EIFD -	amostras feitas do pó, extrudados injetados, fundidos sob pressão junto com o dopante TCNQ;
EIFV -	amostras feitas do pó, extrudados injetados fundidas, dopadas por evaporação do dopante;
EIFS -	amostras extrudadas injetadas, fundidas sob pressão. dopadas por imersão em solução do dopante;
SE -	amostras feitas de pó dissolvido evaporado;
PHQ -	fenil hidroquinona;
HQ -	hidroquinona;
NMP -	N-metil pirrolidona;
DPE -	eter difenílico;

DSC -	calorimetria diferencial de varredura:
DMTA -	análise térmica dinâmico-mecânica:
MEV -	microscopia eletrônica de varredura:
WAXS -	difração de Raios-X de alto ângulo.

RESUMO

O poli (sulfeto de p-fenileno) - (PPS) é um termoplástico de engenharia de elevada resistência térmica e química, com uma crescente importância industrial, já que pode ser utilizado na fabricação de filamentos, filmes e moldados por injeção. Este polímero tem mostrado grande habilidade de ser dopado para a produção de um material eletricamente condutivo ($\sigma=10$ S/cm, na dopagem com AsF_5), porém sua estrutura morfológica é bastante destruída quando dopado com estes fortes agentes oxidantes.

Neste trabalho, o PPS foi dopado com agentes dopantes mais fracos, como o tetracianoquinodimetano (TCNQ), para que não ocorresse a destruição da morfologia e assim, a sua influência pudesse ser melhor estudada.

Diversas morfologias de PPS com TCNQ foram produzidas variando as condições de processamento. Foi analisado o efeito da adição de um segundo polímero, um cristal líquido termotrópico (TLCP), nas características microscópicas e na orientação do PPS e, conseqüentemente, no efeito destes parâmetros sobre a condutividade final das misturas destes dois polímeros.

Foi verificado um efeito negativo do TLCP sobre a condutividade do PPS, já que o primeiro teve sua condutividade diminuída com a dopagem. Além disso, o LCP só induziu orientação no PPS a concentrações acima de 80% de TLCP na blenda.

Verificou-se para o PPS que não é a orientação, mas sim a cristalinidade, o fator importante na sua condutividade final. O mecanismo de condução apresentado pelo PPS e blendas tanto puro quanto dopados com TCNQ, é o de salto de portadores entre níveis de impurezas ("hopping").

ABSTRACT

Poly (p-phenylene sulphide) (PPS) is an engineering thermoplastic, with high thermal and chemical resistance, and, with a growing industrial importance, due to its easy processability in the form of films, filaments and injection molded articles. It also can be chemically doped and, therefore be a conductive polymer ($\sigma = 10 \text{ S/cm}$, by doping with AsF_5); however, when doping with strong oxidative agents, its morphology is destroyed.

In this work, PPS was doped with a weaker doping agent, tetracyanoquinodimethane (TCNQ) in order to preserve its initial morphology and to study its influence on the final conductivity values.

Different PPS/TCNQ morphologies were produced by varying the processing conditions. It was also studied the influence the blending of PPS/TCNQ with a liquid crystalline polymer (LCP) has on the microstructure and orientation of the PPS and on its conductivity.

It was observed that this addition has a negative effect on the PPS conductivity. Orientation of the PPS by the LCP was only achieved at 80% wt LCP.

It was concluded that, for the PPS, the major influence on its electrical conductivity is given by its amount of crystallinity, not by its orientation. The conduction mechanism of the PPS and its blends with the LCP doped with TCNQ is a hopping mechanism.

INTRODUÇÃO

O poli (sulfeto de p-fenileno), o PPS, é um plástico de engenharia de alto desempenho e processável a partir do estado fundido, após dopagem com vários materiais. O PPS virgem é um isolante com potencial de ionização relativamente alto comparado com o poliacetileno [1]. Este fato, acoplado com sua alta temperatura de fusão, e ponto de solubilização, restringe os dopantes capazes de reagir com o PPS no estado sólido. Dopantes agressivos, como AsF_5 , formam um material com uma condutividade de 10 S/cm, mas induzem uma variedade de mudanças químicas na cadeia principal do polímero, entre elas a ligação intracadeia [2], o que causa um enrijecimento das cadeias e portanto tornam o polímero quebradiço, com propriedades mecânicas indesejáveis.

Por outro lado sabe-se [3], que a condutividade depende da morfologia inicial do polímero, quando se utilizam dopantes moderados. O uso de dopantes moderados torna-se necessário quando se deseja estudar a morfologia do polímero condutor formado.

Paralelamente, o uso de cristais líquidos poliméricos termotrópicos (TLCPs) em blendas com outros termoplásticos é atrativo por muitas razões. Os TLCPs são capazes de substituir materiais como cerâmicas, metais, compósitos e outros plásticos de engenharia por causa da sua elevada estabilidade térmica a altas temperaturas e sua resistência a solventes orgânicos, à umidade e combustão, além de excelentes propriedades mecânicas [4]. A rigidez de suas cadeias é responsável pela sua fácil orientabilidade. Entretanto, suas propriedades mecânicas são excelentes na direção do fluxo, ou na direção da orientação de suas moléculas, enquanto são ruins na direção perpendicular àquela da orientação de suas moléculas. Porém o seu custo é muito alto. As blendas deste material com outros termoplásticos amorfos ou, parcialmente cristalinos, são interessantes, pois melhoram as propriedades na direção transversal (do LCP) e, ainda, tem o processamento facilitado por causa de redução da viscosidade. Se este termoplástico for um polímero potencialmente condutor, esta blenda será ainda mais atrativa.

Entretanto, o comportamento dielétrico de um material compósito não é governado somente pelo comportamento dielétrico dos materiais internos que compõem o compósito, mas é fortemente influenciado pelo comportamento de suas inclusões e interfaces dentro da matriz polimérica do compósito [5].

O objetivo deste trabalho foi o de desenvolver um compósito condutor de PPS, com um TLCP. A escolha do TLCP foi baseada no fato de este material poder orientar ou induzir orientação nas moléculas do PPS [6,7], influenciando na sua morfologia e então na sua condutividade final e, no fato de sua estrutura química apresentar grupos funcionais potencialmente polarizáveis e/ou capazes de troca de íons ou elétrons com o dopante, podendo assim contribuir também para o aumento da condutividade. O dopante usado foi o tetracianoquinodimetano (TCNQ), cujo poder oxidativo é grande, mas não o suficiente para danificar a morfologia do PPS, de forma que pudéssemos analisar a estrutura resultante da mistura dos polímeros, assim como seu efeito na condutividade final.

No capítulo 1 são apresentados os fundamentos básicos sobre polímeros condutores, em particular o PPS, assim como alguns modelos de condutividade já propostos. É apresentada, também neste capítulo, uma revisão bibliográfica sobre os cristais líquidos poliméricos (LCPs).

No capítulo 2 é apresentada a descrição dos processos de preparação de blendas dos polímeros PPS e LCP, dopados ou não. Em seguida são apresentados os métodos usados para caracterização das blendas. No capítulo 3 são discutidos os resultados das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termico-dinâmico-mecânica (DMTA), microscopia ótica de luz polarizada (MOLP), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IR), difratometria de raios-X, em conjunto com as medidas de condutividade elétrica, em função da temperatura e frequência. No capítulo 4 são apresentadas as conclusões do trabalho a partir dos resultados obtidos.

Capítulo I

1-Revisão Bibliográfica

1.1 - Condução em Polímeros

1.1.1 - Mecanismos de Condução

A condução de carga através de um material dielétrico pode ser influenciada por uma variedade de processos que podem ocorrer nos eletrodos ou no volume do material [8].

Mecanismos limitados pelo volume

A densidade de corrente total é dada por [9]:

$$J = \sigma E + e D_0 \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (1)$$

onde J = densidade de corrente (Ampere/m²);

σ = condutividade do material (ohm.m)⁻¹;

E = campo elétrico aplicado (V/m);

D_0 = coeficiente de difusão dos portadores (m²/s);

e = carga do portador (C);

p = concentração de portadores (portadores/m³);

D = deslocamento elétrico (C/m²);

x = posição (m);

t = tempo (s).

ou

$$J = J_{\text{cond.}} + J_{\text{dif.}} + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2)$$

onde J é a densidade de corrente total, enquanto que os dois primeiros termos do lado direito da equação (2) são chamados de densidade de corrente de partículas devido a um gradiente de concentração e são dependentes da posição x ; o último termo da equação (2) é a corrente de deslocamento, dependente do tempo t .

A corrente medida externamente é $I = J A$, onde A é a área do eletrodo.

Entre os mecanismos de condução limitados pelo volume, existem os efeitos lineares, isto é, aqueles cuja resposta de corrente a uma voltagem aplicada é linear e os não lineares.

Dentre os efeitos lineares, chamados de comportamento ôhmico, limitados pelo volume, o comportamento mais elementar ocorre no estado estacionário, onde $\left(\frac{\partial D}{\partial t} = 0\right)$, com o material neutro ($\rho = 0$) e com densidade de portadores constante $\left(\frac{\partial p}{\partial x} = 0\right)$;

Neste caso, a densidade de corrente observada, em resposta linear, a um campo elétrico aplicado é dada por:

$$J = \sigma E = pe\mu E \quad (3)$$

onde p = concentração de portadores livres (escolhida positiva);

e = a carga eletrônica;

μ = mobilidade do portador.

Esta última é caracterizada pela facilidade com a qual o portador de carga pode se mover sob a influência do campo elétrico aplicado. Os mecanismos que levam a condutividade ôhmica requerem uma concentração de portadores livres e mobilidades constantes, ou seja, o campo elétrico para uma dada voltagem deve ser constante ao longo da amostra e a mobilidade não pode depender do campo elétrico. A equação (3) implica que a concentração de portadores livres (escolhida positiva p) e uma concentração qualquer de portadores em armadilhas p_t , sejam exatamente balanceados pela concentração de carga negativa, n_{total} .

A concentração p ($p = n_{total} - p_t$) é uma constante, isto considerando que o material é homogêneo e, então, n_{total} e p_t são fixos. Isto é normal para metais e é

conseguido intencionalmente para semicondutores mas é uma situação incomum em bons isolantes. Tanto as barreiras de energia nas camadas adjacentes aos eletrodos, quanto a heterogeneidade no volume, poderão causar desvios nesta relação ôhmica simples, porém, isto só ocorre para campos elétricos acima de 10^4V/cm , na maioria dos polímeros. Medidas de condutividade sozinhas não fornecem informações para separar efeitos do eletrodo e do volume.

A condução elétrica em polímeros para campos elétricos pouco intensos é regida pela equação básica (3) acima e pode ocorrer através do movimento de elétrons ou buracos e de íons (cátion ou ânions).

Condução iônica

Nos polímeros puros, isto é, não dopados ou não tratados com agentes oxidantes ou redutores, a condutividade elétrica usualmente encontrada é iônica, a qual é dependente do movimento dos íons provenientes de impurezas iônicas incluindo resíduos de catálises, oxidação e grupos terminais dissociáveis [9]. Um polímero pode conter concentrações significantes de impurezas ionizáveis, cuja natureza, concentração e constantes de dissociação podem ser completamente desconhecidas. No caso de condutividade iônica, o material pode ser representado por uma série de poços de potencial de altura ΔH_m e separação a , conforme mostra a figura 1.1 [8].

Figura 1.1: Mecanismo de condução ôhmica: arranjo de barreiras antes e após a aplicação de um campo elétrico [8].

Os portadores saltam entre as barreiras e ganham energia extra sob a ação de um campo elétrico aplicado. A mobilidade dos portadores nestes casos tem a forma:

$$\mu = \frac{2 \nu a}{E} \left[\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{KT}\right) \sinh\left(\frac{e E a}{2 KT}\right) \right] \quad (4)$$

onde ΔH_m = altura da barreira dos poços de potencial;

a = separação entre os poços;

K = constante de Boltzmann;

T = temperatura;

ν = fator de frequência;

E = campo elétrico.

Para campos abaixo de 10^4 V/cm, pode-se expandir a função $\sinh$ para obter uma mobilidade independente do campo, e assim a condutividade passa a ser:

$$\sigma = \frac{\nu p e^2 a^2}{KT} \left[\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{KT}\right) \right] \quad (5)$$

onde ΔH_m = altura da barreira dos poços de potencial;

a = separação entre os poços;

K = constante de Boltzman;

T = temperatura;

ν = fator de frequência;

p = concentração de portadores iônicos;

e = carga elétrica dos portadores.

Para campos mais altos, a mobilidade aparente torna-se não linear e a condução não é mais ôhmica, mas para tais campos altos haveria uma distorção do poço de potencial, de tal forma que o topo da barreira é deslocado significativamente do ponto médio e os cálculos são invalidados.

Condutividade Eletrônica

Nos materiais poliméricos puros é muito difícil observar qualquer condutividade eletrônica, uma vez que a densidade de portadores livres é muito pequena. Entretanto, têm sido preparados polímeros de alta condutividade, após dopagem com agentes formadores de estruturas moleculares orgânicas condutivas. Existem dois modelos para a condução eletrônica em polímeros: a teoria de bandas e a teoria de condução por saltos [10].

A habilidade de qualquer material em conduzir eletricidade é determinada por sua estrutura de banda como mostra a figura 1.2. Esta por sua vez é uma reflexão dos níveis eletrônicos de energia da estrutura ligante. Para metais, este efeito é, basicamente, determinado pelos elétrons desemparelhados no nível mais externo. Uma característica básica da banda de condução é a deslocalização dos elétrons, isto é, eles são livres para se mover através do material. Para o grafite, o efeito é devido a deslocalização dos elétrons envolvidos numa superestrutura de orbital- π .

Polímeros contendo sistemas π ligantes deveriam manifestar propriedades condutivas ou semicondutivas, desde que os elétrons envolvidos na ligação π possam estar deslocalizados sobre a molécula, pelo menos, teoricamente.

Figura 1.2: Representação esquemática simplificada da estrutura de banda de um polímero [8].

O polímero mais simples com ligações π capaz de sofrer conjugação é o poliacetileno. Para que a condução ocorra, a cadeia principal do polímero deve estar inteiramente conjugada e deve haver um mecanismo de saltos, para facilitar a condução de uma molécula para outra. A presença de alternância de ligações simples e duplas por si só não garante que a conjugação será alcançada. Por exemplo, observou-se em filmes de poliacetileno, produzidos por polimerização do monômero gasoso, sobre as paredes internas de um recipiente de vidro, uma aparência metálica. Como o filme era feito de uma mistura de fibrilas orientadas aleatoriamente, cada uma com poucos angstroms de espessura, atribuiu-se à orientação das fibrilas o efeito sobre as propriedades elétricas. A orientação produz condutividades iguais aquelas dos complexos de transferências de carga (TCNQ-TTF) [11].

Teoria de bandas

A largura de uma banda de energia reflete a intensidade das interações entre um conjunto particular de orbitais atômicos, a interação dependendo do grau de superposição dos orbitais. A teoria de bandas pode ser usada quando o polímero é mais ordenado, com poucos defeitos de empacotamento no volume, favorecendo a maior proximidade interatômica e, portanto, uma maior superposição de orbitais. Os valores das mobilidades dos portadores na banda de condução são maiores que $10^{-4} \text{ m}^2/\text{V.s}$ e são inversamente proporcionais à temperatura. Quando a temperatura do sólido aumenta, as vibrações de rede aumentam e, portanto, o espalhamento dos portadores pelos fônons da rede é maior, diminuindo a sua mobilidade.

No caso da condutividade eletrônica, a concentração de portadores livres, é dada pela densidade de estado, a qual pode ser estimada da teoria de bandas, e pela temperatura. A mobilidade macroscópica é controlada pelo espalhamento dos portadores pelas vibrações da rede.

Pressupondo que o impulso recebido do campo externo é destruído sob o impacto, temos:

$$\varepsilon E \tau \cong m v_{\text{arraste}} \quad (6)$$

onde m = massa efetiva;

v_{arraste} = velocidade média do arraste na direção do campo.

A mobilidade nestes casos é dada por:

$$\mu = \frac{v_{arraste}}{E} = \frac{e}{m v_t S N} \quad (7)$$

onde v_t = velocidade térmica;

S = secção de espalhamento de choque;

m = massa efetiva;

N = concentração de espalhadores (de portadores).

A mobilidade microscópica é governada inteiramente pela interação elétron rede através das quantidades m e S . A seção de espalhamento de choque pode mudar com a energia cinética do portador, o qual leva em consideração alguns efeitos de elétron quente a altos campos, considera-se neste estudo, o caso onde $v_{arraste} \ll v_{térmico}$ e, assim, S é efetivamente constante. A mobilidade μ_0 governa o arraste eletrônico entre os eventos de armadilhamento (no processo ôhmico).

Entretanto, em um material impuro ou em um material imperfeito, numa escala atômica, há um grande número de armadilhas, ou níveis de armadilhas, em diversos números e níveis. Estas armadilhas, principalmente as mais rasas, também controlam a mobilidade dos portadores. Consequentemente, não é possível estimar valores exatos da densidade de portadores e de sua mobilidade, que passa agora a ser modulada pelas armadilhas.

Teoria de condução por saltos

Quando o polímero é mais desordenado, com muitos defeitos de empacotamento, ocorrem grandes separações interatômicas. A superposição de orbitais atômicos, nestes casos, é muito pequena e a largura da banda é estreita. A mobilidade dos portadores nestes materiais cai para valores menores que $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e não é muito apropriado o uso da teoria de bandas.

A desordem na rede afeta tanto a distribuição energética, como a distribuição espacial dos estados eletrônicos. Para uma distribuição aleatória de átomos, a densidade de estados de energia eletrônica tem uma espécie de cauda dentro da região de energia

proibida e os elétrons dentro desta cauda são localizados. Há não somente uma banda de energia proibida, como também, uma banda de mobilidade proibida. Nesta região as mobilidades são muito baixas. Somente quando os portadores são excitados para estados de energia mais altos, nos quais as mobilidades são maiores, uma apreciável condução ocorre.

A condução via portadores localizados implica em saltos discretos através de uma barreira de energia de um sítio para outro, mais próximo. Um portador pode pular ou tunelar a barreira dependendo da forma da barreira ou da sua energia térmica. Neste tipo de condução, portanto, a mobilidade do portador aumenta com a temperatura.

O salto entre estados localizados tem sido usado extensivamente para explicar a condutividade em semicondutores amorfos. O mecanismo básico é mostrado na figura 1.3

Figura 1.3: Mecanismo de condução ôhmica: salto entre estados localizados (A, B, C são níveis devidos às impurezas) [8].

Um material desordenado contém um conjunto de níveis, que estão distribuídos em energia e posição, podendo ser estes: níveis de impurezas, níveis associados com a desordem física (falta de átomos, deslocações, etc), ou níveis localizados dentro da banda de energia proibida. Se este grupo de estados engloba o nível de Fermi, haverá uma população adequada de elétrons nestes estados, mas ao mesmo tempo, uma concentração adequada de estados vazios. Assim, o transporte pode ocorrer por excitação térmica de um elétron de um estado cheio para um estado vazio. O processo inverso (desexcitação) deve ocorrer com igual frequência. O processo elementar, desse modo, exibe uma probabilidade do tipo Boltzmann. No entanto, o que distingue este

mecanismo do salto através de uma barreira mostrado na figura 1.1 é que a função de onda dos sítios localizados se superpõem e o tunelamento ocorre. A probabilidade, Γ , de um portador executando um salto assume, então, a forma:

$$\Gamma = v \exp \left[-\frac{W}{KT} - 2\Xi a \right] \quad (8)$$

onde a = separação dos sítios;

Ξ = um parâmetro de superposição;

W = separação em energia.

Cada portador localizado num sítio particular vê um número de sítios adjacentes, cada qual com seu valor de W e a . Por esta razão, o processo é conhecido como um salto de alcance variável. O cálculo para a determinação do salto mais provável [8] leva a uma não dependência de Arrhenius da condutividade com a temperatura. Em três dimensões, a condutividade, σ é dada por:

$$\sigma = \sigma_3 \exp \left\{ -C_3 \left[\frac{N(E)KT}{\Xi^3} \right]^{-1/4} \right\} \quad (9)$$

onde σ_3 e C_3 = constantes;

$N(E)$ = densidade de estados localizados.

Este resultado é obtido para o uso da probabilidade de salto ótima. Uma alternativa é ignorar todas as probabilidades menores que um valor crítico, Γ_c .

O cálculo então reduz-se a um problema de percolação, com a condutividade controlada pela ligação mais resistiva. O resultado é, essencialmente, o mesmo que o da equação (7). Muitas considerações feitas nestes cálculos podem não ser válidas, em casos particulares, e a lei $T^{-1/4}$ falha quando a temperatura é aumentada além de um certo limite, uma vez que todo o processo de salto só é válido para temperaturas menores que a ambiente.

Num outro modelo considera-se o salto clássico dentro de uma banda de energia proibida. Se a densidade de armadilhas é grande o suficiente, então os poços de potencial

serão superpostos, como mostra a figura 1.4, e a barreira de energia (ΔH) entre as armadilhas sucessivas é menor que a energia de ionização destas.

Figura 1.4: Mecanismo de condução ôhmica: sobreposição de potenciais de impurezas (armadilhas), devido a alta concentração [8].

Desta forma, podem ocorrer saltos e o portador nunca é liberado para a banda de condução. A superposição sempre ocorrerá para potenciais de longo alcance, de forma que é normalmente discutido no contexto do poço Coulômbico. A altura da barreira é dada por:

$$\Delta H = W_i - \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 a} \quad (10)$$

onde W_i = energia de ionização da impureza;

a = separação dos centros.

No limite de altas concentrações, estes sistemas podem passar a ser um arranjo ou banda de tunelamento se $\Delta H \rightarrow 0$. Tem-se expressões mais complicadas se ocorre a troca da quantidade simples a por uma distribuição de probabilidade, mas o princípio continua o mesmo.

Resumindo estes efeitos ôhmicos, pode-se dizer que a dependência de Arrhenius da condutividade pode ser devida à variação da concentração de portadores com a temperatura, ou devido a variação da mobilidade com a temperatura, ou devido a ambos. A energia de ativação dependente da concentração implica em saltos entre estados localizados, enquanto que o comportamento não Arrhenius pode estar associado com o salto de alcance variável. É reconhecido também, que estas divisões não são bem definidas, de modo que uma atribuição de mecanismo, baseada em dados de condutividade, deve ser apoiada, se possível, por evidências de outras técnicas.

1.1.2 - Dependência da Condutividade com a temperatura

Na maioria dos materiais semicondutores, o aumento de temperatura acarreta um aumento dos portadores na banda de condução. Quanto mais estreita for a banda proibida, maior será este aumento da corrente (de condução) [12]. O correspondente aumento da condutividade com a temperatura é descrito quantitativamente pela equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_0 e^{-\frac{E}{KT}} = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta U_0}{2KT}} \quad (11)$$

onde σ = condutividade (S/cm);

ρ = resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$);

E = energia de ativação para a condução (eV), no caso de semicondutores intrínsecos é igual a metade da largura da banda de energia proibida, ΔU_0 , e para semicondutores extrínsecos (dopados com impurezas), a metade da distância entre os níveis de impurezas;

a = ‘aresta’ da banda de condução (ou valência);

σ_0 = fator pré-exponencial; quase não varia com a temperatura e é dependente da concentração de impurezas e da mobilidade dos portadores de corrente;

K = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta (Kelvin).

Se σ_0 é constante, isto é, os portadores são energeticamente uniformes dentro de um certo intervalo de temperatura, a dependência $\log \sigma \times 1/T$ é uma linha reta, sendo o coeficiente angular desta reta igual a energia de ativação para a condução. Sob condições de completa ionização das impurezas, esta torna-se zero, ou independente da temperatura (condução pseudometálica), mesmo neste caso existe uma leve dependência com a temperatura, devido a dependência da mobilidade dos portadores com a temperatura.

Às vezes, o mecanismo de condução por bandas como descrito anteriormente, é difícil (por exemplo, quando bandas de condução muito estreitas são formadas devido a fracas interações eletrônicas no volume do material). Neste caso, ocorre um mecanismo diferente, o qual já foi descrito anteriormente, como mecanismo de saltos. De acordo com este mecanismo, a condução resulta de saltos dos portadores de um nível de

impureza a outro. A dependência da condutividade com a temperatura (chamada de dependência de Arrhenius com a temperatura), esperada para polímeros dopados com impurezas, é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{KT}\right) \quad (12)$$

onde σ = condutividade;

σ_0 = condutividade inicial;

ΔH_0 = energia de ativação;

K = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

A figura 1.5 mostra a dependência de Arrhenius, com a temperatura, onde região I é a região de condutividade intrínseca; a região II é região de condutividade por impurezas ($E' < E''$).

Figura 1.5: Dependência com a temperatura da condutividade de um semiconductor. A região I é a região de condutividade intrínseca. A região II é região de condutividade por impurezas ($E' < E''$), [13].

Há, geralmente, diferentes energias de ativação operando abaixo e acima da temperatura de transição vítrea ou do ponto de fusão. Isto resulta em duas ou mais linhas intersectantes de diferentes inclinações num gráfico de $\log \sigma \times 1/T$.

Na avaliação da condutividade em polímeros, é difícil distinguir se a condução é iônica ou eletrônica. Um método adequado [76,77], é fazer medidas em função de pressões elevadas, pois a pressão dificulta a difusão, diminuindo assim, a condutividade iônica. Por outro lado, aumenta-se a condução eletrônica devido à diminuição das distâncias intermoleculares, aumentando o tunelamento e os mecanismos de saltos.

A condução dos portadores em polímeros é limitada por armadilhas. A origem física e química das armadilhas em polímeros pode estar em agrupamentos químicos particulares, como também nos contornos de fases, tais como a interface cristalina-amorfa, interface polímero-eletrodo e interface polímero-partícula de reforço. Deslocações e sítios de defeitos também podem contribuir. Os eletrodos por si só constituem fontes de portadores iônicos em polímeros e isto é esperado quando se usa altos campos elétricos e bons polímeros isolantes. Estes efeitos podem, normalmente, ser detectados por estudos de dependência da corrente em função da voltagem e a espessura da amostra.

Para vários polímeros, a resistividade volumétrica, ρ_v , aumenta com o aumento da cristalinidade. Estes resultados confirmam a importância das impurezas iônicas como espécies condutivas, uma vez que os íons só podem passar pela parte amorfa. A resistividade é tão sensível à cristalização que é usada por alguns autores para estudar a cristalização.

1.1.3 - Dependência da condutividade com a frequência (ω)

A medida de dependência da condutividade com a frequência, através da medida da impedância ac , pode ser usada na investigação da dinâmica de cargas ligadas ou móveis, no volume ou nas regiões interfaciais de qualquer tipo de materiais sólidos ou líquidos; sejam eles, iônicos, semicondutores, eletrônicos ou mesmo isolantes (dielétricos) [14].

O procedimento padrão usado neste tipo de análise é o da medida da impedância diretamente no domínio da frequência, pela aplicação da voltagem a uma frequência

qualquer, e a medição do deslocamento de fase e amplitude. Obtém-se, em geral, as partes real e imaginária da corrente resultante na frequência determinada.

Qualquer propriedade intrínseca que influencie a condutividade de um sistema material-eletrodo pode ser estudada usando-se espectroscopia de impedância ac. Os parâmetros derivados de um espectro geralmente dividem-se em duas categorias: (a) os pertinentes apenas ao material tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentrações de espécies carregadas em equilíbrio e taxas de geração-recombinação; (b) aqueles pertinentes a interface eletrodo material, tais como taxas de absorção-reação, capacitância na região da interface e coeficiente de difusão de espécies neutras no eletrodo [14]. No entanto, a cada circuito deve estar associado um modelo que represente fisicamente o sistema em estudo, isto requer a utilização de outras técnicas para as informações obtidas por espectroscopia de impedância.

Materiais semicondutores e isolantes mostram uma condutividade elétrica dependente da frequência, de uma forma $\sigma \propto \omega^n$ onde espera-se que $0 < n < 1$, dependendo da temperatura, para sólidos amorfos [15].

Esta é explicada em termos de transporte por saltos de portadores, os quais podem ser elétrons ou íons e podem saltar entre estados que são neutros, quando ocupados, isto é, tipo doador, ou neutros, quando vazios, isto é, tipo armadilha. Nenhuma dependência com $n > 1$ é esperada. A dependência com ω^2 é uma consequência da relaxação dielétrica na matriz hospedeira, no qual o salto acontece ou uma condução por saltos de portadores firmemente ligados aos sítios fixos na matriz. A dependência com a frequência é uma consequência da condução por saltos e não da desordem da estrutura.

O sistema, onde ocorrem os saltos, consiste de uma distribuição em energia e no espaço de centros localizados, os quais são parcialmente ocupados por portadores-elétrons (ou vacâncias). Os portadores fazem transições entre pares de centros, principalmente para os vizinhos mais próximos, mas pares mais distantes também podem participar. Considerando possíveis pares i, j , de sítios localizados no sistema, pode-se associar a cada par uma probabilidade de transição:

$$p_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta W_{ij}}{KT} - 2\alpha R_{ij}\right) \quad (13)$$

onde $\Delta W_{ij} = W_j - W_i$ = diferença de energia entre os dois sítios;

R_{ij} = sua separação espacial;

α = a distância de decaimento recíproco (coeficiente de absorção) da função de onda associado com o sítio i.

Como ambos ΔW_{ij} e R_{ij} flutuam em limites amplos, as probabilidades de transições P_{ij} formam uma distribuição muito larga, com muitas ordens de grandeza de diferença entre o sítio mais provável e o menos provável.

Um portador no sítio i levará um tempo médio Δt_{ij} para saltar para o sítio j, com a condição que este esteja desocupado, que é igual a:

$$1/\Delta t_{ij} = \omega_d P_{ij} \quad (14)$$

onde ω_d = frequência adequada de 'tentativa de salto'.

A ocupação de um sítio ao invés de ser expressa como função contínua do tempo, sujeita a flutuações, devido a campos externamente impostos, é dada por uma resposta na frequência, em termos da transformada de Fourier de uma sequência de eventos discretos com o tempo, de acordo com certas leis definidas. Usando um método aproximado, de soma de um grande número de resposta na frequência, foi mostrado que é possível gerar uma faixa de relações de lei da potência com expoentes n variando de 0, correspondente a condutividade dc, até 1.

A dependência com ω^2 (e saturação para altas frequências) é admitida em duas situações: como uma relaxação da rede do tipo de Debye, com um simples tipo de relaxação ou em resposta a uma rápida sequência de um número finito de saltos. Este último é conhecido como o salto equivalente à rotação do dipolo e não pode contribuir para a condução dc.

A dependência com a frequência não está restrita a sólidos desordenados, mas é simplesmente uma característica da condução por saltos [15].

1.1.4 - Condução Eletrônica Intra e Intermolecular

Nos polímeros, os átomos são ligados quimicamente formando macromoléculas e estas são mantidas unidas por forças fracas de Van der Waals. A transferência de carga

nestes materiais envolve não somente a transferência de portadores de corrente entre as cadeias moleculares (transferência intermolecular), mas também o movimento de portadores de carga ao longo da cadeia (transferência intramolecular) [10,18].

Nos sistemas de cadeias poliméricas muito longas, o problema de condução intermolecular pode ser menos importante, pois poucas transferências intermoleculares são necessárias. Três fatores podem ser relevantes para a condutividade intramolecular, sendo importante o conhecimento destes, para que se possa aperfeiçoar a condutividade intramolecular em alguns polímeros:

a) - Conjugação

Pode-se pressupor que, nas moléculas que contêm conjugação (alternância de ligações simples e duplas), existe uma alta densidade de portadores e estes portadores estão altamente deslocalizados (deslocalização dos elétrons π) conforme o exemplo na Figura 1.6.

Figura 1.6: Exemplo de uma molécula de poliacetileno (PA), contendo conjugação de ligações π [10].

No entanto, a alternância de ligações simples e duplas leva a uma diferença no comprimento destas ligações. Além disto, a rotação de átomos da cadeia ao redor das ligações quebram a planaridade da molécula. Ambos os fatores diminuem a deslocalização dos portadores.

Uma alternativa para aumentar a deslocalização dos elétrons π seria, por exemplo, ‘travar’ o movimento dos grupos laterais nas moléculas, aumentando a planaridade da molécula e, assim, a deslocalização do portador. Uma molécula com esta característica é mostrada na figura 1.7. Este tipo de configuração levaria, no entanto, a

um enrijecimento das cadeias, proporcionando um decréscimo das propriedades mecânicas do polímero.

Figura 1.7: Exemplo de uma molécula plana [10].

b) - Incorporação de complexos de transferência de cargas na cadeia polimérica

Há uma classe especial de compostos orgânicos que mostra uma alta condutividade eletrônica que são os complexos de transferência de carga e os sistemas radicais iônicos. Esses podem ser incorporados nas cadeias poliméricas, retendo ainda suas propriedades condutivas.

Esses complexos são formados pela transferência parcial de um elétron de uma molécula doadora D, com baixo potencial de ionização para uma molécula aceitadora A, de alta afinidade eletrônica:

Estes complexos empacotam-se na sua fase cristalina através da formação de pilhas rígidas tipo 'sanduíches' e a condutividade é altamente anisotrópica, sendo maior ao longo da direção da pilha, como mostra a Figura 1.8. Um exemplo destes compostos é o sistema tetratiafulvaleno (TTF) - tetracianoquinodimetano (TCNQ) [11].

Figura 1.8: Esquema de empacotamento de complexos de transferência de carga na fase cristalina [10].

Se incorporarmos espécies doadoras, de geometria molecular apropriada, em cadeias poliméricas pode-se otimizar a condutividade destes compostos usando espécies aceitadoras apropriadas, aumentando-se a densidade e o transporte do portador na molécula, como mostra a figura 1.9.

Figura 1.9: Incorporação de espécies doadoras em cadeia polimérica [10].

c) - Dopagem com agentes oxidantes ou redutores

Neste caso, a molécula do polímero pode ser atacada quimicamente por agentes oxidantes ou redutores os quais podem:

- i) introduzir cargas na cadeia;
- ii) aumentar a característica de dupla ligação entre átomos ligados, inicialmente, por ligação simples;
- iii) diminuir ângulos de ligações entre átomos;
- iv) aumentar a planaridade da cadeia;
- v) diminuir a rotação de grupos ao redor das ligações.

Todos estes fatores podem levar ao aumento da deslocalização do portador e ocorrer então, a condutividade. No entanto, em alguns casos, onde a condutividade intramolecular é baixa, o movimento intermolecular do portador pode vir a ser o fator relevante na condutividade macroscópica observada.

Pearson e colaboradores [16] desenvolveram um método para calcular o efeito da massa molar e orientação sobre a condutividade de polímeros. A condutividade no estado isotrópico mostrou ser dependente da densidade do portador, do livre caminho médio, do tempo de vida da carga sobre o polímero, τ_c , e do tempo para um portador se deslocar entre duas posições, τ_i .

O método usado para estimar estas constantes foi uma combinação de medidas **ac** e **dc**. A dopagem de um polímero conjugado aumenta a condutividade (σ) pela adição de elétrons ou, mais tipicamente, pela remoção do elétron da cadeia. Este processo cria

os portadores necessários para a condução e, posteriormente, deslocaliza a carga ao longo da cadeia. No entanto, a condutividade macroscópica é determinada não somente pelo transporte de carga ao longo da molécula do polímero (transporte intracadeia), mas também pelo salto do portador de carga de cadeia a cadeia do polímero (transporte intramolecular ou intercadeia). Se o transporte intercadeia ocorre mais lentamente que o movimento ao longo da cadeia polimérica, é esperado que a condutividade macroscópica dependa do tamanho do polímero e, portanto, da massa molar. Semelhantes considerações sugerem que, se o transporte intercadeia ocorre mais rapidamente que o intracadeia, a condutividade independe da massa molar.

1.1.5 - Dependência da condutividade com as variáveis morfológicas

Qualquer que seja o polímero potencialmente condutor, o nível de condutividade varia sensivelmente com o dopante utilizado. Em geral, os dopantes são agentes químicos fortemente oxidantes ou redutores, e sua eficiência em elevar a condutividade de um determinado polímero depende da relação existente entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica das espécies envolvidas. Além disso, para uma determinada associação polímero-dopante, a variação do volume livre do polímero e do tamanho molecular do dopante, bem como a natureza dos produtos da reação podem alterar, significativamente, a difusão do dopante entre as cadeias e, também, a vulnerabilidade dos pontos reativos da estrutura molecular, afetando a condutividade elétrica final.

Dado que certos dopantes como AsF_5 , SO_3 e o AlCl_3 destróem a morfologia inicial, um estudo para compreensão da influência da morfologia sobre a condutividade e da natureza dos defeitos responsáveis pelo transporte de cargas deve, preferencialmente, utilizar dopantes mais fracos e utilizar técnicas de medição de condutividade *ac*. Se o que se busca, entretanto, é elevar o nível de condutividade, a morfologia pode perder a importância como fator que determina a condutividade do material, pois os dopantes que mais elevam a condutividade são justamente aqueles que a destróem.

Um dos fatores mais importantes e menos estudados, com influência na condutividade elétrica em polímeros, é a morfologia. A condutividade é controlada tanto pela maneira como os portadores de carga são criados como pela sua mobilidade dentro do volume do material.

A condutividade iônica ocorre na fase amorfa do polímero. Sínteses de polímeros mais amorfos devem ser feitas no sentido de maximizar a condutividade iônica [17]. O tratamento térmico aumenta a densidade do material, através do aumento do empacotamento; o que causa o aumento da condução eletrônica devido ao aumento do grau de 'ordem' do material. Por outro lado, diminui a condutividade iônica, pois o movimento dos íons fica mais difícil num material mais denso.

O efeito do tamanho do esferulito sobre a condutividade de vários polímeros cristalinos foi estudado [18]. A condutividade diminuiu até o diâmetro do esferulito se aproximar da espessura do filme. A condutividade, então, aumentou com o posterior aumento de diâmetro do esferulito, finalmente se aproximando de uma assintótica. O comportamento foi explicado com base na condução, ocorrendo através da fase amorfa, mas preferencialmente através dos contornos dos esferulitos.

Como a cristalinidade, geralmente, aumenta com o tamanho do esferulito para muitos polímeros, foi sugerido que o acréscimo na cristalinidade torna sua condução mais difícil. Após o tamanho do esferulito aproximar-se da espessura do filme, a condução seria apenas superficial. Neste estudo [18] contudo, nenhuma medida foi feita das regiões da superfície do filme onde o crescimento transcristalino ou colunar poderia ter afetado significativamente a morfologia.

A técnica de condução termicamente estimulada forneceria mais informações a respeito dos sítios de armadilhamento e sobre os processos de condução, em geral. A maioria dos estudos tem sido feita em sistemas amorfos e os dados obtidos têm sido usados na interpretação de transições sub-vítrea e no entendimento da natureza da transição vítrea por si só. Pouca informação existe sobre sistemas cristalinos e nenhum estudo tem envolvido o controle de morfologia. O politetrafluoroetileno foi estudado, onde, vários picos de descarga foram observados entre a transição vítrea e o ponto de fusão. A figura 1.10 mostra, numa comparação com dados dinâmico-mecânicos, a dependência com a temperatura entre os picos de mecanismo de perda e os picos de condução.

Figura 1.10: (a) Curva de condução termicamente estimulada do politetrafluoroetileno; (b) espectro de perda dinâmico mecânica do politetrafluoroetileno [8].

Alguns dos picos de mecanismos de perda foram relacionados a fase cristalina; uma variação da estrutura cristalina ocorreu logo abaixo da temperatura ambiente. Parece que, nas regiões interlamelares, as superfícies das dobras de cadeia ou defeitos na estrutura cristalina serviram como sítios de armadilhamento. Desse modo, estudos de polímeros cuidadosamente cristalizados de morfologia conhecida, usando condutividade termicamente estimulada, seriam importantes para o entendimento da condução e armadilhamento em polímeros semicristalinos.

Em sua quase totalidade, os polímeros condutores são suscetíveis de sofrerem ataque oxidativo ou degradarem termicamente antes de atingirem uma temperatura elevada, o suficiente, para processamento. É por isso que quase todos os experimentos com estes polímeros os utilizam na própria forma em que foram sintetizados, ou seja, como pó (prensado ou não), ou como filmes obtidos diretamente da síntese recobrimo um substrato. Devido a esta limitação, existe muito pouca informação em relação a influência da morfologia induzida por diferentes condições de processamento na condutividade elétrica destes materiais.

Por controle da morfologia em polímeros, deve-se entender não só a produção de diferentes graus de cristalinidade, mas também a criação de diferentes texturas e níveis de orientação. A modificação destes parâmetros sub-microscópicos por diferentes condições de processamento poderia resultar, ao nível molecular, em variações sensíveis do volume livre presente no material. Mas ainda, poderia significar a criação de regiões

com diferentes polaridades e polarizabilidades, variação na quantidade total de interfaces e, para um mesmo grupamento químico, a proximidade de diferentes vizinhanças.

Bretas e colaboradores [19] observaram que quanto menor a cristalinidade inicial em amostras de poli(sulfeto de p-fenileno), o PPS, maior era a condutividade atingida após dopagem por solução. Concluiu-se então, que a morfologia e cristalinidade iniciais influenciavam na condutividade final. Os dopantes (Iodo, por exemplo) intercalaram-se entre as lamelas (observado pela diminuição da distância interplanar). Alguns dopantes mais fortes (AlCl_3) destruíram as morfologias cristalinas, instalando-se nas regiões interesferulíticas e interlamelares. A dopagem aumentou o índice de cristalinidade, aumentando a temperatura de transição vítrea (T_g) e induzindo nucleação e recristalização. Isto mostra que mesmo numa estrutura cheia de defeitos, estes não tiveram grande influência. Um fator mais importante é a penetração mais fácil ou maior absorção e sorção dos dopantes (devido ao grande número de regiões amorfas). O subsequente ordenamento e, até mesmo ligações cruzadas intra e intermoleculares nestas regiões, permitem a retenção dos dopantes durante maior tempo, aumentando assim, o salto eletrônico inter e intramolecular.

Hwi e Min [20] descreveram um estudo do melhoramento da condutividade elétrica de filmes de PPS uniaxialmente e biaxialmente estirados. Os efeitos das condições de processamento uniaxial e biaxial sobre a anisotropia da condutividade elétrica foram discutidos em termos do desenvolvimento da orientação uniaxial e biaxial nos filmes de PPS estirados. Foi constatado que a condutividade elétrica aumentou com o aumento da orientação da fase amorfa. Também foi observado que a condutividade elétrica assim como a anisotropia elétrica também diminuía ou ficava inalterada, com o aumento de cristalinidade. A anisotropia dos filmes uniaxialmente estirados de PPS não foi significativa em comparação com outros polímeros condutivos uniaxialmente orientados, tais como o poliacetileno, polipirrol e polifenileno vinileno. A pequena anisotropia encontrada foi atribuída ao baixo nível de orientação na fase amorfa e ao aumento da cristalinidade, o que também reduziu o nível de dopagem.

1.1.6 - Efeitos da orientação sobre a condutividade

A processabilidade e anisotropia intrínseca nas propriedades elétricas e ópticas são de importância fundamental e tecnológica na área de polímeros condutores [21]. A

investigação de ambos os aspectos tem se mostrado imprescindível para o avanço nos últimos anos. A focalização dos polímeros condutores ao nível molecular (das cadeias) tem contribuído para este avanço.

Por um lado, a anisotropia intrínseca constitui um aspecto único que deriva da fraca interação intercadeia e da deslocalização π ao longo do corpo da cadeia (do polímero). Por outro lado, a processabilidade é importante por permitir: (i) o estudo das propriedades intrínsecas dos polímeros e seus derivados dopados; (ii) a verificação da tratabilidade dos polímeros.

A ordem poderia ser atingida no estágio inicial de formação das cadeias resultando em agregação ordenada e orientação dos agregados aleatoriamente orientados, já formados. O processo de desentrelaçamento acompanhado por uma fraca interação inter-cadeia adiciona anisotropia aos materiais macroscopicamente ordenados.

A ordem nos polímeros condutores pode ser atingida por várias maneiras:

- **Externamente:** estiramento de filmes, ou seja, orientação macroscópica. Se a reação de polimerização foi de tal forma que cadeias paralelas e estendidas foram formadas, o resultado é naturalmente uma orientação macro e microscópica. Podem ser orientados, também, na forma de solução; neste caso a extensão de cadeias em soluções diluídas pode levar a orientação macro e microscópica.
- **Intrinsecamente:** (i) por polimerização em meio ordenado, por exemplo, usando um cristal líquido polimérico (LCP) como solvente de polimerização e (ii) por síntese direta de um LCP conjugado.

O grau de extensão determina a extensão da deslocalização dos elétrons π e a direção da extensão dos agregados de cadeia influencia a anisotropia intrínseca das propriedades do polímero.

Ulanski e colaboradores [22] estudaram amostras de Polietileno (PE), crescidas de solução de forma a serem anisotrópicas (refinamento zonal) e dopadas com reticulados condutivos - TTF-TCNQ, um complexo de transferência de carga. Estas não apresentaram grande anisotropia na condutividade. A condução, neste caso, foi atribuída a percolação das impurezas e que, desse modo, foi suposta em concentração acima do limiar de percolação, onde tão pouco importa a orientação da matriz polimérica. A manufatura das amostras também provocou a orientação do reticulado condutor e, assim, a anisotropia do reticulado (independente da matriz).

Laakso e colaboradores [23] estudaram blendas de polietileno dopado com um reticulado de poli-tri-octiltiofeno, POT, também pensando na maior orientação do material condutivo dentro da matriz polimérica, criando assim, anisotropia ótica e elétrica. O modelo de percolação foi novamente proposto; sugeriu-se que com maior orientação, possivelmente, diminua o limiar de percolação diminuindo a quantidade necessária de dopante na blenda.

Aldissi [24] observou, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do poliacetileno estirado, que uma razão de estiramento de 2X apresentou uma anisotropia na condutividade de 30X. Este resultado foi devido ao estiramento macroscópico (orientação supramolecular) ter sido transferido para as fibrilas e, possivelmente, das microfibrilas (vê-se fibrilas no tamanho de 1 a 2 μm).

MacDiarmid [25] observou que o estiramento de filmes poliméricos de poliacetileno alinha as fibras e aumenta a condutividade na direção do alinhamento.

1.2 - Poli (sulfeto de p-fenileno) - PPS - Modelos de Condutividade Elétrica

Em termos de processabilidade, o PPS é uma exceção, já que é um polímero processável no estado fundido ou em solução, apresentando possibilidades de ampla variação de massa molar, textura, cristalinidade e orientação por estiramento [26].

A condutividade em filmes orientados de PPS dopado com AlCl_3 não apresentou aumento com o nível de estiramento, pelo menos para os níveis de resistência mecânica a que puderam ser submetidas as amostras [27]. Talvez seja possível obter maiores níveis de orientação utilizando um polímero de maior massa molar. Esta ausência de aumento na condutividade com a orientação dos filmes pode indicar, como já fora observado por Tsukamoto e Matsumura [28], que o mecanismo de condução por salto unidimensional (ao longo das cadeias) provavelmente não ocorre no PPS, ou pelo menos não é o dominante.

Em filmes de PPS dopados com SO_3 , a condutividade atingida foi independente da cristalinidade inicial do polímero [2]. Por outro lado, quanto mais baixa a cristalinidade inicial do PPS, mais fácil é a dopagem com AlCl_3 , FeCl_3 e TaF_5 . Embora a estrutura esferulítica seja destruída com a dopagem, a interferência de cor devido as regiões de cristalitos é ainda observada. Isto indica que os dopantes infiltram-se nas

regiões amorfas e que o ordenamento relativo entre os cristalitos nos esferulitos é perturbado pela dopagem, deduzindo deste resultado que o PPS amorfo é mais facilmente dopado. A condutividade do PPS é afetada pela cristalinidade do polímero inicial ou não, depende do quanto o dopante pode destruir a estrutura cristalina no PPS.

A dependência da condutividade com a temperatura usando PPS amorfo dopado com TaF₅ foi medida [30]. Observou-se que a condutividade caiu com a diminuição da temperatura e obedeceu a relação

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{a}{T^{1/2}}\right) \quad (16)$$

onde a = constante;

T = a temperatura absoluta.

Este comportamento foi explicado pelo mecanismo de condução no qual os portadores saltam entre estados localizados no material unidimensional, ou por um mecanismo no qual os portadores tunelam entre regiões condutivas numa matriz isolante. A anisotropia da condutividade para o PPS dopado com TaF₅, uniaxialmente estirado (4,25 X), foi medida a fim de examinar a possibilidade de um salto unidimensional. Esta no entanto foi baixa, da ordem de ~ 2 , e então o salto unidimensional não pode ser considerado provável. Assim, a dependência da condutividade com a temperatura pode indicar que as regiões condutivas são parcialmente criadas pela dopagem não homogênea e que os portadores tunelam entre estas regiões condutivas numa matriz isolante [28].

Lunardi [29] em seu trabalho com amostras de PPS dopadas com AlCl₃, observou que a condutividade alcançada foi maior para amostras com menores graus de cristalinidade, sugerindo que o dopante reage preferencialmente com o polímero das regiões amorfas. A maior vulnerabilidade da fase amorfa em relação a fase cristalina foi explicada em termos de volume livre, ou seja, o dopante, no caso o AlCl₃, solvatado pelas moléculas de CH₂Cl₂, não poderia se difundir entre as cadeias poliméricas na fase cristalina e a dopagem se daria, preferencialmente, na fase amorfa. O fato de não ter sido observado elevação da condutividade para as amostras estiradas indicou que a orientação talvez não seja um fator tão importante para o mecanismo de condutividade do PPS no estado dopado.

Ginder, Epstein e MacDiarmid [30] estudaram o papel do ângulo diedral dos anéis fenilênicos na cadeia principal sobre a estrutura eletrônica e mecanismo de armazenamento na polianilina e PPS. A sensibilidade do ângulo médio de torção do anel aos efeitos de repulsão estérica e deslocalização do elétron é manifestada nos efeitos de derivação e temperatura sobre os espectros óticos destes materiais. Foi mostrado que a carga é auto armadilhada dentro de estados de defeitos, em parte via mudanças no ângulo do anel, levando a um novo polaron (anel-torsional), o qual induz somente um nível de defeito dentro do gap de energia e possui uma massa cinética muito grande (50-500 m_e).

A presença do átomo de enxofre entre anéis aromáticos adjacentes confere a estrutura do PPS não só a flexibilidade de cadeia que o torna processável, mas também um aumento na superposição dos orbitais ao longo da cadeia polimérica, devido aos orbitais 3d do átomo de enxofre [31].

Filmes de PPS foram dopados com compostos que se comportam como fortes elétrons aceitadores como AsF_5 , os quais são dopantes agressivos e induzem uma variedade de mudanças químicas na cadeia do polímero após a dopagem [32]. O espectro de infravermelho indicou uma mudança química predominante, via ligações intracadeia (ciclização) de anéis fenílenos adjacentes. Concluiu-se que para um polímero ser eletricamente condutivo é necessário que haja um 'reticulado' de sobreposição de orbitais intra e intermolecular. Isto é necessário para a criação de uma 'banda de condução larga' e uma significativa mobilidade dos elétrons (ou vacâncias).

Uma vez que, a maioria dos sistemas orgânicos tem as bandas todas vazias, é necessário um mecanismo para a criação de elétrons móveis. Este é sempre acompanhado pelo processo de dopagem (adição de um agente oxidante ou redutor), o qual dá origem a bandas parcialmente preenchidas.

Polímeros com facilidade de oxidação ou redução são desejáveis. Tanto a condutividade, quanto a estabilidade do complexo polimérico, dependem da relação entre o potencial de ionização ou afinidade eletrônica do polímero e a energia necessária para as reações de transferência de carga do dopante. Esta condutividade será instável se o cátion polimérico (ou ânion) ou ânion derivado do dopante (ou cátion), são facilmente oxidados (ou reduzidos) por espécies do ambiente (O_2 , H_2O , etc).

O átomo de enxofre é muito importante no PPS. Bredas [26] observou que o átomo de enxofre atua na conexão de sistemas conjugados de anéis fenílenos adjacentes.

Tem sido observado, também, por meio de espectroscopia de raios-X de fotoelétrons (XPS) que a ligação C-S no PPS não dopado tem um caráter de dupla ligação, favorecido pela deslocalização dos elétrons nos anéis fenilênicos adjacentes, como já observado anteriormente em sulfetos aromáticos.

Além de introduzir flexibilidade a cadeia do polímero, a ligação de enxofre fornece uma contínua sobreposição dos orbitais ao longo da cadeia, apesar de os anéis aromáticos estarem perpendiculares um ao outro. Esta conformação da cadeia, no entanto, não necessariamente precisa ser mantida como resultado da dopagem. A condução elétrica do PPS não pode ser explicada somente por este argumento. Compostos que se comportam como fortes elétrons aceitadores parecem causar modificações químicas irreversíveis no polímero. Por exemplo, podem induzir a formação de ligações dibenzotiofeno pela junção de anéis aromáticos adjacentes, como mostrado na figura 1.11.

Figura 1.11: Formação de ligações dibenzotiofeno em PPS dopado com AsF_5 [26].

Quando se analisa esta estrutura coplanar formada ela consiste de anéis benzeno para-ligados (poli (p-fenileno), o PPP) no qual os anéis estão limitados a esta estrutura coplanar pela 'pontes' de enxofre. Esta estrutura coplanar, contida também no PPP é conhecida por ter uma alta condutividade ($\sigma=500 \text{ S/cm}$) quando dopado com AsF_5 .

Qual é o papel do enxofre? Este parece apenas fornecer as conformações necessárias para que ocorra o processo de interligações. Experimentos com uma série de polímeros relacionados com o PPS, mostraram que o átomo de enxofre é muito importante na condução eletrônica ao longo da cadeia polimérica. A facilidade do transporte de elétrons entre as cadeias do polímero, via arranjos de empacotamento favorável parece ser importante. A condutividade de PPS não 'intracruzado' é desconhecida.

Já foi observado para o poliacetileno (PA) [33], que quanto maior a cristalinidade das amostras maiores são os níveis de condutividade atingidos. O PPS também pode ser altamente cristalino e, diferente do PA, pode ser facilmente orientado por estiramento. As características conformacionais explicam a dificuldade relativa para dopar PPS altamente cristalino. O arranjo ortogonal dos anéis fenílicos sucessivos não favorecem qualquer ambiente para a intercalação do dopante (entre as cadeias). No entanto, nas regiões amorfas e semicristalinas, a flexibilidade dos anéis facilita a intercalação dos dopantes nos interstícios. Isto por outro lado, leva a uma conformação da cadeia onde os anéis adotam um arranjo quase planar. Este arranjo de cadeias poliméricas com as espécies dopantes nos interstícios levam à possibilidade de condução via um mecanismo intercadeia, onde os elétrons, dos anéis adjacentes podem interagir via moléculas dos dopantes. Isto pode levar a uma fraca anisotropia observada para PPS (2:1) contra (7:1) encontrado para o PA. O enxofre favorece, além da deslocalização intracadeia (favorecendo a interligação entre os anéis de uma mesma cadeia), a mobilidade ou flexibilidade para que as cadeias consigam 'acomodar' (intercalar) os dopantes e, assim, possa ocorrer a 'deslocalização intercadeia'.

Tsukamoto e colaboradores [34], a fim de observar a variação no caráter da ligação C-S e a estrutura eletrônica dos átomos de enxofre, após a dopagem, mediram a condutividade do PPS dopado com TaF₅ e analisaram o espectro de XPS para estas amostras. Como resultado da dopagem foi removido um elétron do átomo de enxofre. O elétron isolado resultante (3d) do átomo de enxofre está no estado excitado e o orbital atômico estende-se para a vizinhança de um carbono adjacente (carbono α), resultando num aumento da sobreposição entre os orbitais do anel aromático e o orbital atômico do enxofre e, portanto, a condutividade do PPS.

A alta condutividade das amostras de PPS dopado com TaF₅, a qual foi muito maior do que no PPS dopado com TCNQ, foi atribuída ao aparecimento de uma nova linha espectral do enxofre (devido a um cátion de enxofre) no PPS, que apareceu nos espectros raios-X de fotoelétrons (XPS), das amostras de PPS dopados com TaF₅. Como esta não apareceu no PPS dopado com TCNQ, foi concluído que a existência de um cátion de enxofre é essencial para produzir condutividade no PPS. O modelo de condutividade proposto é mostrado na figura 1.12 [35]; onde cálculos do orbital do cátion na fase cristalina do PPS dopado, revelaram que a geometria planar da estrutura benzeno-S-benzeno é uma conformação estável e que o PPS tem uma estrutura de banda

metálica. Inferiu-se destes resultados que a dopagem provocou uma distorção (geometria planar) na cadeia de PPS, o qual aumentou a deslocalização do elétron π nos anéis benzênicos, através do cátion de enxofre.

Figura 1.12: Modelo de condutividade para o PPS dopado com TaF_5 [35]

A dopagem do PPS por AsF_5 resultou num polímero tipo p, consistente com a oxidação parcial do PPS pelo AsF_5 . Houve evidência de ligações cruzadas das cadeias do polímero durante a reação com o AsF_5 [32].

1.2.1 - Condutividade elétrica e propriedades de PPS dopado com aceptadores orgânicos.

Cavalcante [36] através de medidas de mobilidade de portadores excitados por laser, concluiu que o transporte no PPS dopado com tetracianoquinodimetano (TCNQ) se dá por saltos de buracos, entre níveis localizados na banda proibida.

O PPS tem sido dopado com alguns aceptadores eletrônicos, como tetracianoetileno (TCNE), tetracianoquinodimetano (TCNQ), p-clorân timer, trinitrofluorenona (TNF), dicianodictorobenzoquinona (DDQ), atingindo valores de condutividade da ordem de 10^{-9} S/cm [37]. Em todos os casos de dopagem, foi determinado que o mecanismo de transporte de carga se dá por saltos de portadores [38].

Embora este valor seja muito baixo em comparação com aqueles resultantes da dopagem com AsF_5 , os filmes continuam flexíveis e fortes após a dopagem com estes dois dopantes. As propriedades elétricas não mostram nenhuma característica de degradação, mesmo após serem expostas ao ar [37]. Este fato leva a supor que o PPS

dopado com aceitadores orgânicos seja mais adequado para medidas elétricas mais detalhadas, a fim de se conseguir um maior conhecimento da estrutura eletrônica deste importante termoplástico de engenharia.

Tokito e colaboradores [37] observaram e compararam a dopagem de PPS com vários aceitadores orgânicos e concluíram que somente os dopantes com grande afinidade eletrônica E_A contribuem para aumentar a condutividade do PPS.

Foi observado, também, que o PPS muda de cor conforme a dopagem vai aumentando, ou a concentração de dopante vai aumentando. A cor dos filmes depende do tipo de dopante. Esta mudança de cor foi atribuída a formação de complexos de transferência de carga, os quais foram confirmados por medidas de absorção ótica. Foi observado que deslocamentos nos picos de absorção para energias mais baixas (maiores comprimento de onda), acontecem para amostras com maiores valores de condutividade.

A energia de absorção para complexos moleculares de transferência de carga é dada por:

$$h\nu_{CT} = I_p - E_A - W \quad (17)$$

onde I_p = potencial de ionização de uma molécula doadora;

E_A = afinidade eletrônica de uma molécula aceitadora;

W = energia de dissociação do estado excitado para transferência de carga.

Entretanto, para o sistema PPS/TCNE, não foi encontrado um pico de absorção devido a um complexo de transferência de carga, e a variação observada no espectro de transmissão ótica, entre 380 e 400 nm, foi muito semelhante ao espectro do PPS dopado com AsF_5 . Como neste último, foi sugerido que uma modificação química das cadeias de PPS ocorreu no sistema PPS/TCNE, o espectro de absorção foi atribuído a uma composição de absorção devida ao complexo de transferência de carga, mais uma absorção devida as ligações cruzadas intra e intermoleculares das cadeias de PPS. Ambas contribuem para o crescimento de estruturas π conjugadas, o qual parece contribuir para o aumento da condutividade do PPS.

Analizando as energias de ativação para a condutividade, Tokito[37] concluiu que o mecanismo de condução nos sistemas PPS/dopante é independente do tipo e da concentração do dopante. Os portadores de carga movem-se por saltos entre estados

localizados no polímero, o qual incluem grandes porções de regiões amorfas. Parece que os dopantes apenas 'abaixam' a energia de ativação para o salto do portador. Como o PPS não tem conjugação na sua cadeia principal, os elétrons π nos anéis fenílenos são deslocalizados através de várias unidades repetitivas do PPS. Portanto, o transporte deve ocorrer via saltos entre as regiões de segmentos deslocalizados. A etapa determinante da velocidade no transporte dos portadores deve ser o salto intercadeias.

Recentemente, foi demonstrado para o Poliparafenileno e Polipirrol, que a condução eletrônica pode ser explicada por saltos intercadeias via defeitos carregados tais como os polarons. O transporte intercadeia no sistema PPS/dopante poderia ser explicado em termos de um conceito semelhante, embora o conceito de bipolaron, não possa ser diretamente aplicado neste caso.

O TCNQ é um forte aceitador de elétrons e forma fortes complexos de transferência de carga, alguns deles com estado fundamental iônico. A figura 1.13 abaixo mostra que as ligações a, b, c e d podem variar de comprimento como um resultado da transferência de carga. A interação de transferência de carga, em alguns casos, pode levar a uma sobreposição molecular com grande impedimento estérico e, assim, aumentar a distância interplanar [39].

Figura 1.13: Variações no comprimento das ligações a, b, c e d como um resultado da transferência de carga, no TCNQ [39].

1.3. - Cristais Líquidos Poliméricos - LCPs

1.3.1- Estrutura e Propriedades

Num sólido cristalino, as moléculas ou unidades das moléculas estão dispostas periodicamente numa estrutura de rede rígida com ordem tridimensional, originando um máximo no espalhamento de Bragg, dos raios-X. Em oposição a isto, a ordem orientacional e posicional das moléculas nos cristais líquidos é somente uni ou bidimensional e de menor alcance. Devido a falta de uma estrutura de rede rígida nos cristais líquidos, estes fluem sob uma tensão aplicada, semelhante a um fluido [40].

Líquidos isotrópicos possuem as mesmas propriedades físicas em todas as direções. Devido ao ordenamento molecular presente nos cristais líquidos, as propriedades são frequentemente dependentes da direção numa escala microscópica, como por exemplo, a viscosidade. Enquanto o fluido isotrópico exibe birrefringência somente em condições de fluxo, os cristais líquidos são birrefringentes, sob ambas condições: de fluxo e estacionária. Assim, os cristais líquidos diferem dos líquidos isotrópicos devido ao ordenamento local presente nestes materiais [40].

A ordem líquida cristalina em polímeros foi observada há 40 anos atrás e, em polímeros sintéticos, só foi observada mais recentemente. Os LCPs foram desenvolvidos há 20 anos com a descoberta das aramidas, poliamidas de p-fenilenodiamina e ácido tereftálico e dos poliésteres termotrópicos (por exemplo, os copolímeros de ácido p-hidroxibenzóico (HBA), p,p'-bifenol e ácido tereftálico).

Moléculas rígidas em forma de cilindros ou plaquetas organizam-se em domínios líquidos cristalinos de tal forma que, o alinhamento molecular ocorre numa direção preferencial ao longo de seu eixo (para cilindros). Isto resulta em soluções ou fundidos birrefringentes, visíveis com um microscópio com luz polarizada sob polarizadores cruzados, com áreas claras e brilhantes, frequentemente, coloridas e com texturas características.

Os materiais cristais líquidos poliméricos estão entre os cristais sólidos e os líquidos isotrópicos. Este estado não satisfaz todos os critérios de um sólido verdadeiro ou de um líquido verdadeiro, mas têm características semelhantes a ambos, sólidos e líquidos. Por exemplo, as propriedades óticas anisotrópicas de fluidos poliméricos líquido cristalinos são semelhantes aquelas dos sólidos cristalinos, mas suas moléculas

são livres para se movimentar como nos líquidos [41]. Tais polímeros podem exibir ordem líquida em solução ou na fusão (liotrópico ou termotrópico). As características estruturais específicas dos polímeros LCs envolvem comumente uma sucessão de estruturas de anéis para-orientados para dar uma cadeia rígida com uma alta razão axial $\times$ (comprimento da molécula /largura).

A característica estrutural comum de compostos LC de baixa massa molar é a assimetria de forma molecular, manifestada ou por barras (“rods”), caracterizadas por uma ordem uniaxial com uma razão axial, usualmente, maior que 3, ou por finas plaquetas, com ordem biaxial.

A principal diferença entre os LCPs e os cristais líquidos convencionais usados em visores de dispositivos eletrônicos é a massa molar. Isto proporciona características únicas, como a existência de um ponto de transição vítrea, o qual permite o congelamento de uma fase líquida cristalina sobre uma ampla faixa de temperaturas.

O estado líquido polimérico é uma condição, na qual a ordem orientacional molecular de longo alcance, persiste na ausência de vários tipos de ordem translacional de curto alcance.

O coeficiente de expansão térmica dos LCPs é mais baixo que de polímeros isotrópicos convencionais. Sua baixa viscosidade e alta tensão de escoamento no estado fundido, também são devidas a existência de unidades mesogênicas na cadeia principal, praticamente rígidas e lineares. Estes polímeros mostram anisotropia espontânea e tendem a permanecer orientados em domínios, mesmo em condições latentes por longos períodos [41].

Polímeros podem exibir ordem líquida ou em solução, sendo chamados liotrópicos, ou no volume, neste caso, são chamados termotrópicos. No caso dos liotrópicos, a formação de mesofase é função tanto da concentração, quanto da temperatura. A baixas concentrações, a solução polimérica é isotrópica. Quando a concentração é aumentada a viscosidade aumenta e alcança um máximo a uma concentração crítica, c^* , ponto no qual, a solução torna-se birrefringente. Isto marca o início da cristalinidade líquida.

No caso de polímeros, uma região de duas fases (contendo ambos cristais líquidos e fases isotrópicas) é vista normalmente, devido a polidispersividade, impurezas ou defeitos de cadeia. Quando a concentração do polímero aumenta, a concentração de

material na fase anisotrópica aumenta, até que exista somente a mesofase. Em concentrações mais altas, o 'volume' do polímero precipitará [40].

Para um polímero termotrópico, a mesofase se forma assim que o volume é aquecido e sofre uma transição de 1ª ordem de um sólido para um líquido cristalino. Desse modo, a formação da mesofase depende somente da temperatura e pode ser detectada por métodos térmicos, tais como DSC. Quando a temperatura de um termotrópico é aumentada ainda mais, podem ocorrer transições para diferentes mesofases. Em temperaturas ainda mais altas, o material tornar-se-á isotrópico ou degradará dependendo de sua estrutura química.

Um grande número de diferentes unidades químicas estruturais levam a formação de mesofases, sendo que estas geralmente têm duas características comuns. Tais estruturas são moléculas inteiras ou subunidades moleculares, sendo muito rígidas e apresentam alta razão de aspecto ($l/d \gg 0$). Paul e Flory [42], mostraram que estas duas condições geométricas fornecem, ambas, uma base adequada para a formação de um fluido anisotrópico, termodinamicamente estável.

LCPs tipicamente dividem-se em 4 grupos, baseados na configuração e conformação molecular. Estes grupos incluem moléculas cilíndricas rígidas ("rigid rod-like"), moléculas com conformação helicoidal rígida, moléculas tipo bloco com ambas unidades mesogênicas e espaçadores flexíveis na cadeia principal, ou com unidades mesogênicas nos grupos laterais, mas com o esqueleto da cadeia flexível. A diferença entre os LCs de baixa massa molar (g/mol) e os LCPs é que os primeiros são, basicamente, grupos mesogênicos, enquanto nos LCPs as unidades mesogênicas¹ podem ser somente parte da molécula (em adição as diferenças na massa molar (g/mol)). Cada um destes 4 grupos, tendem a formar uma estrutura mesofase específica, das quais 3 categorias têm sido definidas: nemática, colestérica e esmética. Esta distinção é adicionada aquela entre liotrópico e termotrópico [40]. As figuras 1.14, 1.15 e 1.16, mostram as 3 estruturas mesofásicas.

¹ (Unidades mesogênicas são estruturas tipicamente rígidas com elétrons deslocalizados).

Figura 1.14: Estrutura mesofásica esméctica [40].

Figura 1.15: Estrutura mesofásica colestérica [40].

Figura 1.16: Estrutura mesofásica nemática [40].

Na mesofase nemática, as moléculas são altamente orientadas ao redor de uma certa direção n , chamada diretor, mas falta uma correlação posicional dos seus centros de gravidade, resultando numa ordem unidimensional. As moléculas numa mesofase nemática possuem um alto grau de mobilidade e, portanto, são altamente afetadas por campos e tensões externas. Consequentemente, mesofases nemáticas são caracterizadas por suas baixas viscosidades.

Quanto ao tipo de estrutura química, os polímeros líquidos cristalinos são de dois tipos:

- a) LCP de cadeia principal (“main chain LCPs”), onde as unidades mesogênicas fazem parte da cadeia principal;
- b) LCP de cadeia lateral (“side chain LCPs”), onde as unidades mesogênicas estão ligadas como cadeias laterais a uma cadeia principal flexível.

Ambas formam estados termotrópicos ou liotrópicos. Os constituintes químicos das unidades mesogênicas do LCP são, comumente, duas ou mais unidades cíclicas linearmente substituídas, as quais são ligadas por um grupo central de ligação curto e rígido, formando copolímeros de cadeia aleatória.

As figuras 1.17 e 1.18, ilustram as estruturas a e b .

Figura 1.17: LCP de cadeia lateral [41].

Figura 1.18: LCP de cadeia principal [41].

Neste exemplo, o espaçador é tipicamente uma cadeia alquila ou um segmento éter alifático, embora qualquer unidade flexível seja satisfatória.

O caráter de múltipla ligação em ambos os grupos de ligação centrais e espaçadores, é importante para manter a linearidade e rigidez do polímero.

Embora não haja formalmente a dupla ligação no grupo éster ou no amida, os grupos aril ou fenil ricos em elétrons, deslocam levemente seus elétrons ligados para o grupo carbonila, proporcionando as ligações do éster ou amida, algum caráter de dupla ligação. Portanto, estes exibem uma estrutura mais rígida do que poderia ser esperado. Além disso, o grupo amida é coplanar com os anéis adjacentes, o qual contribui para este efeito.

Semelhante aos polímeros convencionais, LCPs apresentam transições de fase. Cristais poliméricos podem formar ou estruturas nemáticas ou esméticas sob aquecimento, mas eles podem tornar-se uma fase completamente nemática, uma vez que a temperatura é posteriormente aumentada. Se a temperatura é extremamente alta, um fundido isotrópico é formado. No entanto, pelo fato de o LCP decompor-se a alta temperatura, a transição isotrópica pode não acontecer, antes de uma decomposição.

1.3.2 - Caracterização estrutural dos LCPs

Microscopia, difração de raios-X, espectroscopia de ressonância nuclear magnética (NMR) têm sido as técnicas usadas para determinação da estrutura de LCPs. Frequentemente, uma análise com Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP), com estágio a quente, é necessária para examinar um filme fino polimérico a várias

temperaturas. A amostra aparece isotrópica se as moléculas se alinham perpendicularmente a superfície (homeotrópica), enquanto é, opticamente birrefringente, se o alinhamento molecular é paralelo a superfície. Os fluidos nemáticos podem apresentar textura de fios entrelaçados (“schlieren”) e textura parecida com cetim (“satinlike”); colestéricos exibem texturas de fios de óleo (“oily streaks”) e estrias; esmétricas têm uma aparência focal cônica ou formato, tipo abanador (“fan-shaped”) [42].

Ambos os LCPs, de baixo e de alta massa molar, têm texturas coloridas semelhantes vistas no microscópio de luz polarizada. Estas cores são produzidas pela interferência da luz polarizada transmitida, com a estrutura molecular regular. Numa escala micrométrica, as estruturas dos LCPs são, portanto, as mesmas encontradas para pequenas moléculas de LCP, sendo que todos os tipos de fases encontradas para os LCs (de pequenas moléculas), também são encontradas nos LCPs (de moléculas grandes) [43,44].

Usando técnicas de difração de raios-X, pode-se observar dois tipos de halos de difusão para uma fase nemática. Um deles é um fraco anel interno e, o outro, é um forte anel externo, sendo que o primeiro depende do comprimento de uma unidade repetitiva, ao longo do eixo das cadeias, para MCLCPs, ou do grupo lateral para SCLCPs, enquanto que o segundo é a medida do empacotamento lateral e a distância entre as moléculas vizinhas. Numa escala molecular, LCPs apresentam algumas novas características. Por exemplo, MCLCPs, frequentemente, apresentam uma estrutura nemática, na qual longas cadeias poliméricas estão empacotadas num arranjo paralelo como na figura 1.19 [45].

As cadeias individuais estão arranjadas numa rede bidimensional, perpendicular ao eixo das moléculas (por exemplo, uma rede hexagonal com dimensões de célula unitária tal que a distância intercadeia é aproximadamente $4.5\text{\AA}$). No entanto, há pequena ou nenhuma interação axial entre as moléculas poliméricas vizinhas (isto é, como se fosse um feixe de canetas ou lápis, mas não alinhados nas extremidades).

Assim, as moléculas poliméricas nemáticas são altamente paralelas, mas apresentam cristalinidade praticamente bidimensional. As arquiteturas dos SCLCPs não são ainda claramente entendidas.

Figura 1.19: (a) Estrutura nemática MCLCP; (b) estrutura nemática SCLCP [45].

1.3.3 - Estudo de morfologia de LCPs estirados por MOLP

Polímeros líquido-cristalinos, em geral, têm cadeias rígidas ou semiflexíveis e exibem propriedades físicas distintas, não esperadas em polímeros comuns flexíveis. Há também, muito interesse no aspecto estrutural dos polímeros sólidos preparados do estado líquido cristalino. Estes, frequentemente, mostram espécies de estrutura supermolecular e morfologia não vista ainda, na maioria dos polímeros sintéticos no estado sólido.

Nishio e colaboradores [46] mostraram que, a partir da aplicação de uma tensão de cisalhamento em polímeros líquido cristalinos (liotrópicos) durante o crescimento de filmes, a partir da solução ("casting"), é possível orientar as cadeias deste polímero até se formarem fibrilas. Estes filmes orientados apresentam uma anisotropia ótica distinta e morfologia interessante, dependendo da extensão da tensão de cisalhamento aplicada.

Sob um microscópio com luz polarizada, as amostras orientadas mostraram uma estrutura que foi chamada 'estrutura de faixas' ("banded"), isto é, apresentam uma imagem com bandas brilhantes e escuras alternadas.

A figura 1.20 mostra os padrões de raios-X e microscopia ótica com luz polarizada, de amostras de LCP liotrópico sob tensões fracas (W), médias (M) e fortes (S). O nível de orientação do cristalito do LCP tornou-se mais alto com o acréscimo da tensão (padrão de raios-X). A direção do cisalhamento está indicada por SD e pela flecha. A amostra S mostrou uma estrutura de faixas com um claro arranjo periódico ao longo da direção da tensão (SD). Para as amostras cisalhadas com média e fraca tensão observa-se uma estrutura de faixas distorcida e incompleta. A anisotropia ótica na estrutura de faixas pode ser interpretada em termos de um modelo, no qual os eixos óticos (Oas) estão inclinados alternadamente de faixa a faixa, de um ângulo entre 15 a 24° com relação a direção de cisalhamento (no caso das amostras fortemente cisalhadas, correspondente a $300\text{ s}^{-1} \sim 10$ vezes em períodos de 70 s).

Figura 1.20: Padrões de raios-X de alto ângulo (WAXS) e micrografias óticas de luz polarizada (MOLP) de filmes de HPC, preparados a partir de soluções aquosas líquido-cristalinas sob tensões fracas (W), médias (M) e fortes (S) [46].

Figura 1.21: Micrografia ótica de luz polarizada de um filme de HPC altamente cisalhado: modelo de interpretação de anisotropia ótica na estrutura de faixas [46].

Um exemplo destas observações detalhadas são mostradas, para um filme fortemente cisalhado na figura 1.21. Na posição ortogonal, onde a direção de cisalhamento do filme é paralela ao eixo de transmissão do polarizador p , o eixo ótico nas faixas adjacentes são ambas orientadas inclinadas de um ângulo α com relação ao eixo p . O campo de visão é então relativamente escuro como um todo, e os contornos entre as regiões muito levemente claras sobressaem-se como finas estrias escuras. O espaçamento entre as estrias é de $1.2 \mu\text{m}$ em média. A rotação da mesma amostra, de 20° origina uma alternância de faixas claras e escuras equidistantes. Nesta posição, um dos dois eixos óticos adjacentes está paralelo a p , enquanto o outro fica inclinado de 40° com relação a p . Colocando a amostra numa posição de 45° com relação a p , ambos os eixos ficam em direções quase diagonais com relação ao eixo p . Então neste caso, uma apreciável quantidade de luz é transmitida como um todo no campo de visão, com intensidade bastante para obscurecer os contornos entre as faixas.

O aparecimento de dois eixos óticos (no caso de cisalhamento uniaxial) nas cadeias rígidas dos polímeros líquido cristalinos, foi explicada em termos de um modelo, o qual está ilustrado na figura 1.22.

Figura 1.22: Modelo de aparecimento de dois eixos óticos nas cadeias rígidas dos LCPs [46].

Uma forte contração é imposta sobre o filme, no estágio de relaxação de tensão que se segue após a suspensão da aplicação de tensão. Esta provoca um distúrbio no arranjo altamente orientado das ‘barras rígidas’, como são chamadas as moléculas de LCPs. É então muito difícil para uma molécula rígida, ir de uma forma simples, de um estado altamente orientado para um arranjo aleatório. A rigidez é inerente a cadeia molecular do LCP. Há dois possíveis tipos de rearranjo das entidades da moléculas durante a relaxação de sua tensão, e estas são mostradas na figura 1.22.

O tipo I, onde as moléculas se dobram em forma de zig zag ao longo da direção de cisalhamento (SD), no plano do filme; o tipo II onde uma parte de cada entidade projeta-se para fora do plano do filme. O tipo I aparece em amostras onde a contração é mais fraca. Nishio [46] também estudou o mesmo comportamento para LCPs termotrópicos e observou que as fibrilas dobram para formar uma estrutura de faixas, caracterizada pela preponderância de estrutura de zig-zag, isto é, tipo I em vez do tipo II.

1.3.4 - Comportamento dinâmico mecânico de fibras de LCP (comparação com polímeros convencionais).

Fibras de LCP têm maiores módulos E' e a sua variação do estado vítreo para o estado borrachoso é muito menor que os dos polímeros convencionais (de 10^{-1} para 10^{-2} a 10^{-5}).

A variação de $\tan \delta$ na transição α é menor nas fibras de LCP do que em polímeros convencionais. Normalmente a maior variação em $\tan \delta$ para a maioria dos polímeros isotrópicos ocorre na transição α , mas isto não é necessariamente verdade para LCPs. Como uma consequência, a variação de energia para LCPs, em ambas T_g e T_m durante um experimento de DSC é muito menor do que para polímeros convencionais.

1.3.5 - Critério para formação de um cristal líquido polimérico

Os LCPs têm as seguintes características comuns:

- 1) - forma molecular com grande razão comprimento(ou diâmetro)/largura (espessura), isto é, a razão aspecto l/w é alta;
- 2) - a polarizabilidade ao longo do eixo da cadeia rígida é substancialmente maior do que na direção transversa;
- 3) - bom paralelismo molecular das unidades rígidas prevalecem na estrutura

Para satisfazer estes requisitos, um LCP provavelmente possuirá uma estrutura molecular rígida semelhante a uma combinação de sucessivos grupos p-arílenos. Cada grupo arileno é uma molécula quase plana (grande razão comprimento/espessura) e tem uma nuvem eletrônica altamente polarizada ao longo da cadeia principal. Isto resulta num anel aril simétrico e rígido ao longo do eixo principal, e as moléculas por toda a parte se encaixarão dentro de uma rede cristalina.

No entanto, nem todo polímero com grupos p-arileno é necessariamente um LCP, o arranjo eletrônico e estereoquímico dentro do polímero também são fatores importantes.

O critério do paralelismo implica que as unidades dos espaçadores devem ter um comprimento adequado.

LCPs geralmente têm uma viscosidade mais baixa do que a dos polímeros isotrópicos devido a natureza parcialmente orientada das mesofases.

LCPs termotrópicos geralmente têm uma maior elasticidade no estado fundido, mas exibem um pequeno inchamento (“die swell”). Seu tempo de relaxação é muito mais longo do que os dos polímeros convencionais. Fundidos termotrópicos podem ser orientados mais efetivamente por tensão elongacional do que por tensão de cisalhamento.

Devido a facilidade de orientação de domínios de cristais líquidos (LC) num campo de fluxo elongacional, propriedades mecânicas desenvolvem-se muito rapidamente com o acréscimo da razão de estiramento.

A natureza cilíndrica rígida, também, previne as cadeias de LC de conformações que causam desorientação acima de T_g e resulta na retenção de excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas.

1.3.6 - Formação de Domínios Cristalinos e Modelos

Moléculas rígidas em forma de cilindros ou plaquetas organizam-se em domínios líquidos cristalinos de tal forma que o alinhamento molecular ocorre numa direção preferencial ao longo de seu eixo (para cilindros). Isto resulta em soluções ou fundidos birrefringentes, visíveis com um microscópio com luz polarizada sob polarizadores cruzados, com áreas claras e brilhantes e frequentemente coloridas e com texturas características.

Roviello e Sirigu [47] descobriram que longas extensões de unidades rígidas não são necessárias para produzir a cristalinidade líquida em fundidos poliméricos. De fato, em alguns casos, onde unidades rígidas alternam com espaçadores flexíveis, dois anéis aromáticos adjacentes paraorientados bastam. Em outras classes de LCPs, cadeias laterais rígidas, penduradas a um corpo de cadeia flexível formam domínios líquido cristalinos. Estes polímeros parecem-se com LCs de baixo massa molar (g/mol) mas diferem, por exemplo, pelos tempos de relaxação maiores por serem poliméricos.

A formação de cristais líquidos é somente uma consequência da assimetria molecular. Não é devido as atrações intermoleculares mas é dominado pelas repulsões intermoleculares, isto é, pelo fato de que duas moléculas não poderem ocupar o mesmo

espaço. Há, portanto um limite no número de cadeias cilíndricas que podem ser acomodadas num arranjo aleatório em solução ou no fundido.

Quando esta concentração limite é excedida, uma fase cristalina ou fase líquida cristalina separa-se, dependendo de um número de fatores. A cristalização pode acontecer em duas etapas: 1) ordenamento cooperativo das cadeias numa dada região dentro de um alinhamento paralelo sem mudanças nas interações intermoleculares; 2) e acréscimo nas interações intermoleculares possivelmente devido ao empacotamento mais eficiente das cadeias no estado paralelo. A primeira etapa é semelhante para cada evento. A segunda é a separação numa fase líquida cristalina ou numa fase cristalina. A interação solvente-polímero versus polímero-polímero é importante em solução e a regularidade da cadeia tem um papel importante em ambos os casos, especialmente no fundido.

A taxa da cristalização também deve ser levada em consideração. Com o extensivo alinhamento da cadeia e boa regularidade da cadeia, a cristalização deveria proceder tão rapidamente que as duas etapas são inseparáveis, como é evidenciado na rápida cristalização da fibra de poliéster sujeita ao fluxo elongacional durante a fiação a alta velocidade.

Na fase LC separada, as moléculas se alinham para acomodar uma maior concentração. Quando a concentração aumenta, posteriormente, uma fase ordenada adicional é formada às custas da fase randômica ou isotrópica.

Duas características moleculares responsáveis pela cristalinidade líquida são:

- i) assimetria da forma molecular;
- ii) anisotropia das forças intermoleculares. A segunda é importante para polímeros que contêm grupos como p-fenileno, cuja polarizabilidade é altamente anisotrópica. Também é responsável pelo comportamento termotrópico.

Uma teoria de rede proposta por Flory [48], na sua formulação mais básica, trata de 'barras duras', isto é, partículas que têm o formato de barra cilíndrica e são desprovidas de interações com as moléculas vizinhas, com a exceção de repulsões de magnitude infinita as quais surgem quando tais duas partículas se sobrepõem no espaço. As principais previsões da teoria são:

- i) acima de uma concentração crítica, a qual depende da razão axial x , o sistema adota um estado de ordem parcial relativo a um eixo preferencial. A transformação é descontínua: abaixo da concentração crítica as direções das partículas são

completamente não correlacionadas, enquanto que acima daquela concentração o grau de ordem é grande, embora imperfeito.

ii) o ordenamento crítico descrito anteriormente é acompanhado por uma transição de fase, a qual observa-se por exemplo em microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) pelo escurecimento da amostra. As fases coexistentes consistem de uma isotrópica e outra altamente anisotrópica, nemática. A diferença entre suas concentrações é relativamente pequena; elas são distinguidas mais pelo grau de ordem de uma delas.

iii) para barras rígidas de razão axial x , a separação de fases é prevista ocorrer a uma fração volumétrica V_c^* dada por:

$$V_c^* \approx (8/x) \left[1 - (2/x) \right] \approx 8/x \quad (18)$$

para altos valores de x . O erro é de 2% para $x > 10$ [48].

Uma das consequências desta teoria é que, num sistema polidisperso, as espécies mais longas (maior x) preferencialmente populam a fase anisotrópica. Estas previsões são confirmadas qualitativamente por experimentos, mas não quantitativamente. Discrepâncias entre teoria e experimentos provavelmente são devidas a lenta taxa de transporte das espécies entre as fases ordenadas e desordenadas coexistentes.

1.3.7 - Ordem de copolímeros aleatórios (LCs) no estado sólido [49]

A maioria dos LCPs são, como já dissemos anteriormente, copolímeros aleatórios e, portanto seria bastante improvável, como nos polímeros convencionais, que estes formassem arranjos ou domínios cristalinos. Porém, o que vemos na prática é que estes LCPs formam na maioria das vezes, os seus domínios cristalinos.

Existem dois modelos que se destinam a explicar o aparecimento destes domínios.

Modelo NPL

Apesar das sequências aleatórias, nos copolímeros aleatórios, os dados de difração de amostras orientadas revelam a presença de ordem tridimensional, mesmo em amostras não tratadas termicamente. O tratamento térmico destas amostras abaixo da

temperatura de transição sólido-nemático leva a picos de difração mais intensos, indicando o crescimento de domínios ordenados, aparentemente sem afetar a aperiodicidade (não periodicidade) ao longo da cadeia. A explicação para a origem da ordem tridimensional num conjunto orientado de cadeias de sequências aleatórias foi primeiro proposta por Windle e colaboradores [50] que propôs a possibilidade de segregação da mesma sequência aleatória nas cadeias vizinhas para formar entidades ordenadas, chamadas de cristais de camadas não periódicas (NPL), para explicar os dados de difração. A combinação das sequências foi produzida pela translação axial entre as cadeias adjacentes. O modelo NPL propõe a formação de domínios ordenados por combinação de sequências aleatórias entre cadeias adjacentes (figura 1.23).

Modelo PCL

Este modelo é diferente do NPL naquilo que ele considera como um conjunto de cadeias com sequências aleatórias como uma rede paracristalina (PCL) unidimensional ao longo do eixo da cadeia, com ordem conformacional e posicional limitada mas sem uma combinação explícita das sequências. Este modelo leva em conta (apenas) a presença de correlações conformacionais entre monômeros adjacentes, sem explicitar a sequência da combinação, para formar domínios ordenados (figura 1.24).

As figuras 1.23 e 1.24 representam esquematicamente a ordem bidimensional no estado sólido, como foi descrito pelos modelos NPL e PCL. A e B representam os monômeros constituintes no copolímero aleatório (A/B).

A diferença fundamental entre os dois modelos é maneira como as cadeias aleatórias são juntadas para formar cristais. O modelo NPL requer a segregação de sequências idênticas enquanto que o modelo PCL permite sequências adjacentes não idênticas.

Para o modelo PCL, podemos definir cristalinidade como a fração volumétrica sobre a qual correlações posicionais e orientacionais existem. Uma larga faixa de cristalinidade poderia ser atingida desta maneira, mas é igualmente aparente que apenas por rearranjos posicionais e orientacionais entre sequências aleatórias adjacentes, valores mais altos de cristalinidade não podem ser atingidos. Simulações explícitas, incluindo graus de liberdade rotacionais e translacionais, necessitaram ser feitas a fim de se determinar os limites da ordem no modelo PCL.

Figura 1.23: Representação esquemática da ordem bidimensional no estado sólido do modelo NPL [49].

Figura 1.24: Representação esquemática da ordem bidimensional no estado sólido para o modelo PCL [49].

Tem sido mostrado que as probabilidades para organização espontânea de cadeias aleatórias para formar domínios de sequências combinadas de unidades semelhantes em tamanho aqueles observados experimentalmente, são extremamente pequenas. Consequentemente, a ordem estrutural em LCPs aleatórios tem sido atribuída principalmente as sequências adjacentes não idênticas, como descritas pelo modelo PCL. Este modelo não exclui a existência de pequenos domínios espalhados, de sequências

combinadas NPL, as quais podem ser consideradas como um núcleo ordenado, nos primeiros estágios de cristalização.

Pode ser lembrado que o conceito de combinação de sequências no modelo NPL, foi originalmente proposto para explicar a presença de ordem observada nos dados de difração. No entanto, já foi observado, que os dados de difração podem ser explicados sem necessidade de uma combinação de sequências. Comparações entre perfis de espalhamento meridional, calculados para os modelos NPL e PCL com os dados experimentais mostram uma melhor concordância com o modelo PCL. Em adição a isto, o modelo NPL também falha ao não proporcionar uma explicação satisfatória para a presença de ordem significativa em LCPs aleatórios multicomponentes, onde as probabilidades para as sequências combinadas seriam reduzidas em comparação com sistemas de dois componentes.

O comportamento de cristalização dos LCPs aleatórios tem sido discutido com relação aos modelos PCL e NPL. No entanto, os dados calorimétricos mostram evidências para o movimento extensivo longitudinal das cadeias, necessário para o processo de 'procura' para sequências combinadas a fim de crescer cristais NPL. Por outro lado, a lenta conversão da fase hexagonal resfriada rapidamente em uma fase ortorrômbica ordenada é consistente com o modelo PCL, o qual propõe variações conformacionais locais, sem grandes deslocamentos axiais, assim como no mecanismo de crescimento dos domínios ordenados.

As semelhanças entre os parâmetros das células unitárias e conformações das cadeias das estruturas dos homopolímeros, e seus copolímeros conjuntamente com a leve variação no diagrama de fases T_m versus composição do copolímero indica que a cocrystalização entre os monômeros é facilmente alcançada apesar da distribuição aleatória das sequências. Os dados de raios-X e espectroscópicos obtidos são consistentes com a cocrystalização, permitindo a colocação e interação entre os monômeros constituintes ambos axialmente e lateralmente, como descrito no modelo PCL, mais do que somente lateralmente, como no NPL.

Em resumo, a estrutura de estado sólido dos copolímeros aleatórios LCPs podem ser considerados governados primariamente por correlações conformacionais entre unidades aromáticas. Nesta consideração o modelo PCL fornece uma melhor e mais compreensiva descrição da ordem que o NPL. No entanto, tal descrição da ordem

necessitaria modificações quando aplicado a outros sistemas líquidos cristalinos contendo ambas unidades aromáticas e alifáticas ou substituintes altamente polares [49].

1.3.8 - Misturas de cadeias cilíndricas e flexíveis

A teoria de rede de Flory prevê também, que as fases anisotrópicas toleram concentração muito pequena de moléculas flexíveis com conformação de novelos enrolados, enquanto que a fase isotrópica tolera uma concentração moderada de moléculas cilíndricas [41]. Esta consequência óbvia do método de tratamento de rede, foi confirmada experimentalmente por Aharoni, para o sistema tetracloroetano-poliisocianato-poliestireno [51].

Ao rejeitar o polímero com conformação de novelos enrolados, a fase líquida cristalina, mostra a principal característica de materiais cristalinos em geral, isto é, rejeição de um material estranho, assim justificando o termo cristal líquido.

1.3.9 - Cadeias Semiflexíveis

A maioria dos polímeros com estrutura de cadeias cilíndricas não são verdadeiramente cilíndricos. Para polímeros líquido-cristalinos de massas molares muito altas, usualmente são observadas conformações de cadeias aleatórias com conformação de cadeias aleatórias ("random-coils"). Assim, não é necessária uma característica de forma cilíndrica completamente rígida para a formação de fase líquida cristalina. No entanto, quando a flexibilidade aumenta, soluções de maiores concentrações são necessárias para se atingir o volume crítico, V_p , para a separação de fase .

As condições mais favoráveis para a formação de fase líquida cristalina está no fundido. Uma razão axial de 6.42 ou por volta de 3 anéis aromáticos com ligações conectantes são suficientes para produzir ordem LC. Desde que cadeias mais longas podem ser construídas por alternância de unidades rígidas e flexíveis, a cristalinidade líquida, em tais sistemas fundidos, deve ser esperada e já tem sido observada [47,52]. Estes sistemas fundem a uma temperatura relativamente baixa e exibem ambas transição de fusão e transição nemática isotrópica. Estas contrastam com os poliésteres, os quais não fundem, ou com os poliésteres aromáticos termotrópicos, os quais fundem mas

usualmente decompõem-se quando aquecidos antes de alcançar a temperatura de transição nemática-isotrópica.

1.3.10 - Interações Moleculares - Interações dependentes da orientação e da flexibilidade das cadeias

Interações polímero-polímero são importantes na determinação da estabilidade das fases LC se estas forças são dependentes da orientação. Grupos nas cadeias poliméricas, com polarizabilidades maiores ao longo dos seus eixos de ligação, podem portanto, contribuir para a estabilidade do estado LC. Exemplos de tais grupos são o p-fenileno, $-N=N-$, $-C\equiv N$. As interações são calculadas em termos de contatos entre segmentos e são secundárias e aditivas ao efeito da assimetria molecular, quando medidas pela extensão da cadeia ou rigidez da cadeia, em promover a formação da fase LC.

O efeito líquido da interação é abaixar a razão axial (razão de aspecto) crítica necessária para a separação de fase LC. Estas interações podem ser as forças dominantes nos compostos de baixa massa molar e podem tomar um lugar importante em moléculas longas semiflexíveis, particularmente no fundido.

O tratamento de rede de Monte Carlo demonstra que a semiflexibilidade sozinha não leva a separação da fase LC [53]. É necessário haver interações intermoleculares dependentes da orientação local, para obter uma transição nemática. Uma teoria estatística leva em consideração, interações das cadeias, dependente da orientação, para polímeros semiflexíveis de cadeias longas, no fundido [54]. Em cadeias semiflexíveis as quais exibem configurações rígidas ou tipo 'novelo', a formação de uma fase anisotrópica é acompanhada por uma pronunciada rigidez induzida na qual a fase ordenada contém cadeias substancialmente mais rígidas que aquelas que populam a fase isotrópica coexistente.

Com a ajuda de uma simples relação entre a dureza ou rigidez da cadeia e a geometria para cadeias semiflexíveis, foi encontrado um critério para decidir se a ordem nemática estável num homopolímero fundido é possível [41].

1.4 - Poli (sulfeto de p-fenileno) - PPS - Estrutura Morfológica

1.4.1 - Estrutura esferulítica

Um esferulito é uma formação simétrica esférica, formada pelo crescimento radial de lamelas cristalinas, separadas por camadas amorfas de espessura aproximadamente constante, que têm aparência de camadas alternadas justapostas, se considerada uma escala 500 a 1000Å. Esta é a estrutura mais provável de ser formada em alguns polímeros, quando são resfriados a partir do fundido. O PPS adquire estrutura esferulítica quando processado nas condições acima [55].

As figuras 1.25 (a) e (b), mostram a representação esquemática das estruturas de um polímero cristalino de estrutura inicialmente esferulítica: (a) não orientado e (b) orientado [56].

No polímero não orientado, mostrado na figura 1.25 a, o ponto A indica a fase amorfa; o ponto B indica o interior do cristal; C e D são as superfícies lateral do cristal e das dobras, respectivamente. Durante o processo de estiramento, os esferulitos são destruídos e as lamelas cristalinas se separam. Os subcristais se reorganizam em microfibrilas, os quais estão mostrados na figura 1.25 b. Nesta figura é mostrado o polímero orientado; o ponto A é a fase amorfa interlamelar não orientada; o ponto E indica a fase amorfa interfibrilar provavelmente orientada.

Figura 1.25 a: Representação esquemática das estruturas de um polímero cristalino de estrutura esferulítica inicialmente não orientada [56].

Figura 1.25 b: Representação esquemática das estruturas de um polímero cristalino de estrutura esferulítica, inicialmente, orientada [56].

Cristais crescidos de solução de PPS em α -cloronaftaleno a 167 C têm uma morfologia alongada típica fibrilar [55]. O PPS, quando estirado a 75-95°C cristaliza com o eixo C (eixo da cadeia) orientado ao longo da direção de extrusão. Entretanto, o estiramento a 110°C não foi efetivo. A cristalinidade aumenta com a taxa de estiramento. Para se obter uma orientação efetiva da cadeia por estiramento, é necessário que exista no polímero, um certo número de entrelaçamentos. Portanto uma baixa eficiência de estiramento a 110°C foi atribuído ao menor ou menos efetivo 'entrelaçamento' ou pontos reticulados [55].

Huo [57] mostrou que filmes processados (a partir do fundido) originais têm uma morfologia única. As esferulitas são muito pequenas em tamanho e possuem uma simetria cilíndrica com suas lamelas orientadas sobre a aresta, como mostra a figura 1.26. Nestes filmes processados, o eixo a da rede é preferencialmente alinhado perpendicular ao plano do filme, enquanto os eixos b e c estão no plano do filme. O eixo b tem direção radial na direção de crescimento das esferulitas.

Figura 1.26: Morfologia dos esferulitos de filmes processados a partir do fundido [57].

Nos filmes de PPS isotermicamente cristalizados a partir do filme original processado, fundido, não foi observada nenhuma orientação preferencial.

Análise térmica destes dois filmes mostraram que o PPS tem um mesmo grau de cristalinidade nos dois filmes, mas a natureza da fase amorfa nos dois materiais é diferente. Nos filmes originais não foi observado um aumento da capacidade térmica na temperatura de transição vítrea (por DSC) indicando que toda a fase amorfa pertence a categoria de fase amorfa rígida. Nos filmes de PPS cristalizados a partir do filme original fundido, uma distinta transição vítrea foi detectada, embora somente uma porção da fase amorfa tenha se tornado móvel na temperatura de transição vítrea. As diferenças na orientação e mobilidade da fase amorfa nos dois filmes são explicadas pelos diferentes processamentos térmico usados nos 2 processos.

O PPS pode cristalizar numa larga faixa de temperatura com taxas de cristalização diferentes. A máxima cristalização, sem estiramento (latente), do PPS, ocorre em 170°C [58].

1.4.2 - Nucleação heterogênea de cristalização de altos polímeros a partir do fundido

O PPS reforçado com fibra de vidro cristaliza a taxas mais rápidas que o PPS não reforçado. Isto está relacionado com a nucleação heterogênea que toma lugar no polímero reforçado em oposição a nucleação homogênea que pode ocorrer no PPS não reforçado [55].

Nucleação heterogênea (causada por superfícies de corpos estranhos), de esferulitas é o mecanismo comumente encontrado de iniciação de cristalização de polímeros do fundido. A nucleação homogênea em polímeros é experimentalmente atingida somente quando o superresfriamento é grande (por exemplo, 60°C para o polietileno).

Song e colaboradores [59] estudaram experimentalmente, a cinética de cristalização e a influência dos agentes nucleantes sobre a solidificação do PPS. O efeito da massa molar foi considerado usando-se amostras de PPS com diferentes níveis de viscosidade. Foram estudados o efeito de agentes nucleantes, de diâmetro médio entre 2 a 25 μm . Todos os agentes aumentaram a taxa de cristalização. A nucleação devido a estes agentes, foi muito sensível ao tipo do agente. A taxa de nucleação aumentou com a diminuição do tamanho da partícula e com a quantidade.

PPS linear foi estudado sob o ponto de vista de morfologia cristalina obtida de soluções e orientação molecular em esferulitos crescidos a partir do fundido, esta última envolvendo também experimentos com o polímero contendo fibras de carbono [60]. A textura do PPS crescido a partir de solução, compreende lamelas com cadeias dobradas, formato acicular indicativo de crescimento uniaxial (sendo **b** a direção de crescimento) e arestas irregulares no cristal.

O desenvolvimento em feixes destes cristais, leva a uma orientação radial (do eixo **b**) nos esferulitos, confirmado diretamente nas amostras cristalizadas a partir do fundido, as quais possuem texturas transcrystalinas induzidas por nucleação por fibras de carbono. Transcrystalitos são regiões constituídas por lamelas dispostas, perpendicularmente a superfície devido a nucleação muito próxima dos esferulitos.

O efeito nucleante da fibra e da distância de separação destas fibras sobre a textura cristalina resultante da matriz polimérica podem ser combinadas: variando-se a magnitude relativas dos dois efeitos. Desta forma é possível reverter toda a orientação cristalina na amostra. Estas considerações são pertinentes no desenvolvimento de textura cristalina em compósitos com matriz termoplástica cristalizável, como é o caso do presente trabalho.

Grandes camadas transcrystalinas formam-se sobre a fibra de carbono. Em alguns casos, transcrystalitos nucleados sobre fibras adjacentes, chocam-se de forma que toda a matriz interfibra consiste de transcrystalitos (figura 1.27).

Transcristalinidade é um fenômeno conhecido causado pela nucleação preferencial sobre a superfície de um substrato comparado com a nucleação no volume (“bulk”). A nucleação ocorre em sítios da superfície estreitamente espaçados, e assim subseqüentes crescimentos (dos sítios nucleantes) paralelos aos substratos, só podem continuar até que esferulitos emanantes de núcleos adjacentes se choquem. No entanto, o crescimento normal ao substrato pode avançar desimpedidamente até que a frente de crescimento choque com esferulitos nucleados no volume ou com um transcristalito formado numa região vizinha. Sob tais circunstâncias regiões extendidas resultarão com esferulitos radiais todas paralelas e orientadas normalmente a superfície nucleante em duas dimensões no caso de filmes finos ou em planos paralelos no caso de amostras mais grossas.

Figura 1.27: Transcristalitos nucleados sobre fibras adjacentes [60].

A detecção e a avaliação de tal orientação pode ser feita com microscopia ótica de luz polarizada, sendo desnecessária a técnica de difração de raios-X.

O espaçamento entre as fibras é importante pois se são espaçadas muito próximas ocorre a anulação dos efeitos de nucleação de transcristalitos perpendiculares a direção da fibra, da forma como é mostrada na figura 1.28.

A morfologia colunar conhecida como transcristalinidade surge a partir do amontoado de esferulitas sobre um substrato de alta habilidade de nucleação [61]. Os esferulitos são forçados a crescer na direção perpendicular a superfície do substrato.

Figura 1.28: Anulação dos efeitos de nucleação de transcristalitos perpendiculares a direção de fibra espaçadas muito próximas [60].

Os agentes nucleantes podem ser classificados em três grupos de acordo com sua habilidade de nuclear: i) muito ativos (figura 1.29); ii) moderadamente ativos (figura 1.30); iii) inativos (figura 1.31).

Figura 1.29: Agentes nucleantes muito ativos [61].

Figura 1.30: Agentes nucleantes moderadamente ativos [61].

Figura 1.31: Agentes nucleantes inativos [61].

Com o acréscimo da temperatura de cristalização, a morfologia da superfície muda de transcristalino para esferulítica.

A cristalinidade é uma condição necessária para o agente ser fortemente ativo, mas , não é condição suficiente. A semelhança química não é condição necessária para a

forte atividade do nucleante. Também não é necessário para um agente nucleante ter parâmetros de célula unitária semelhantes com os do polímero. Também a energia de superfície de um agente nucleante não dita sua atividade. A transcrystalinidade é observada apenas em determinada faixa de temperatura de cristalização. A temperaturas mais altas, a transcrystalinidade não é detectada por causa da redução da densidade de sítios de nucleação sobre o substrato.

A temperaturas mais baixas, embora uma alta densidade de sítios exista, inicialmente, sobre o substrato, um grande número de esferulitas também foi nucleado no volume do polímero em questão.

Fibras de carbono induzem a nucleação da cristalização do PPS na superfície da fibra e as condições de cristalização exercem efeitos sobre a habilidade de nucleação destas fibras [55]. Amostras cristalizadas isotermicamente a partir do fundido, com a mesma história térmica anterior a cristalização, sendo a única variável, a temperatura de cristalização, foram estudadas. A fibra pareceu nuclear heterogeneamente a cristalização do PPS. Apenas uma fileira de esferulitas nuclearam na superfície da fibra quando a cristalização foi feita a 245°C. No entanto, a densidade de nucleação sobre a fibra não é suficientemente alta para produzir regiões transcrystalinas. Nesta temperatura, a nucleação não ocorre, preferencialmente, sobre a fibra.

No processo de nucleação há uma competição entre sítios nucleantes sobre a superfície da fibra e sítios nucleantes no volume da matriz polimérica. Quando a competição é altamente favorável as fibras, a transcrystalinidade se desenvolve. Este não foi o caso a 245°C. Um abaixamento na temperatura de cristalização afeta este balanço, e a 200°C a transcrystalinidade começa a desenvolver. Similarmente, sob condições de cristalização não isotérmicas, a taxa de resfriamento afeta a morfologia obtida. A transcrystalinidade desenvolve-se a taxas de resfriamento mais lentas [55].

1.5 - Blendas de PPS com LCP - Orientação do PPS pelo LCP

A nucleação heterogênea diminui a cristalinidade do PPS, mas por outro lado, o PPS sofre acréscimo de cristalinidade por ação da nucleação de LCP [62].

Em blendas de PPS e Vectra (LCP), os T_g , T_c e T_m do PPS permaneceram inalterados com o acréscimo do LCP, sugerindo que o PPS e o LCP são quase

incompatíveis em todas as composições examinadas. A área sob os picos de cristalização e transição de fusão das blendas PPS/LCP diminuíram com o acréscimo de LCP. Isto foi atribuído ao pequeno efeito térmico do LCP, mostrados em curvas de DSC de fases ricas em LCP [62]. O LCP (Vectra) é um agente nucleante em ambas cristalização isotérmica e não isotérmica do PPS. Resultados experimentais de DSC e MOLP indicaram que a nucleação e crescimento do cristal é afetada pela quantidade de LCP e pela temperatura de cristalização. Quando a quantidade de LCP aumenta, o meio tempo de cristalização, tamanho do esferulito, e extensão do superresfriamento diminui. O número de núcleos no PPS aumentou com o aumento da quantidade de LCP e aumentou exponencialmente quando a temperatura de cristalização diminui.

Capítulo II

2 - Materiais e Métodos

2.1 - Materiais Utilizados

a) PPS

O poli(sulfeto de p-fenileno) foi adquirido da Phillips Petroleum Co. (USA) na forma de pó (cor bege). O nome comercial do PPS é Ryton V-1.

Tabela II.1: Propriedades do PPS.

Densidade (g/cm ³)	1.263
Massa molar, M_w (g/mol)	15000 a 20000
Temperatura de transição vítrea (°C)	84 a 92
Temperatura de cristalização a frio (°C)	110 a 120
Temperatura de fusão (°C)	285 a 295
Condutividade Elétrica (S/cm)	10^{-18} a 10^{-17}
Estrutura Química

b) Cristal Líquido Polimérico (LCP)

O LCP utilizado é um cristal líquido polimérico termotrópico em fase experimental da Dupont, denominado HX4000, e corresponde a um poliéster aleatório produzido a partir dos monômeros ácido tereftálico (TA), hidroquinona (HQ) e fenil hidroquinona (PHQ) (quantidades não fornecidas).

Tabela II.2: Propriedades do LCP.

Densidade (Hidrostática) (g/cm ³)	1.289
Massa molar M_n (g/mol); M_w (g/mol)	17000; 35000 a 40000
Temperatura de transição vítrea (°C)	141(DSC), 153(DMTA)
Temperatura de fusão (°C)	320 a 340
Estrutura Química

c) TCNQ

O tetracianoquinodimetano é um composto orgânico, conhecido como 'cristal molecular' e é obtido na forma de pó esverdeado, da Aldrich.

Tabela II.3: Propriedades do TCNQ.

Massa molar (g/mol)	207,19
Temperatura de sublimação (°C)	210
Temperatura de fusão (°C)	287 a 289
Estrutura Química

Os solventes usados foram o n-metil-2-pirrolidona, da Reagen e o éter difenílico, da Merck.

Tabela II.4: Propriedades do N-metil-2-pirrolidona (NMP).

Massa molar (g/mol)	99,13
Ponto ebulição (°C)	202 a 205
Densidade (g/cm ³)	1,032-1,033
Índice refração	1,469-1,4710
Estrutura química C ₅ H ₉ NO

Tabela II.5: Propriedades do éter difenílico (DPE).

Ponto ebulição (°C)	230
Transformação fase (reação exotérmica) (°C)	24 - 27
Massa molar (g/mol)	170,21
Densidade (g/cm ³)	1,06
Estrutura química C ₁₂ H ₁₀ O

2.2 - Preparação de amostras

A primeira etapa de preparação de amostras resumiu-se na escolha do dopante e processo de preparação de amostras de PPS, as quais deveriam possuir uma boa condutividade, mantendo a sua estrutura morfológica o menos destruída possível, para que pudesse ser melhor caracterizada. A condutividade era medida e se os valores de condutividade obtidos não fossem os desejados (os já conhecidos), estes processos iam sendo substituídos.

A segunda etapa consistiu na mesma sequência de procedimentos, mas desta vez foi a preparação das blendas de PPS com o LCP, já que a idéia principal era a preparação destas blendas na tentativa de avaliar a blenda final, em termos de suas características estruturais resultantes e sua influência na condutividade final obtida. Entretanto, para cada procedimento que se descartava, era feita antes uma caracterização morfológica com as técnicas de DSC, DMTA, MEV e MOLP, cujos detalhes serão descritos na próxima seção, para que pudéssemos, por exemplo, ter idéia se eles eram miscíveis, e daí saber como e onde (em qual região preferencial do polímero) os componentes interagiam. Este procedimento foi adotado primeiro para sabermos como eram as estruturas e morfologias destas materiais, mesmo que não tivessem apresentado boa condutividade, e segundo, por este mesmo motivo, conhecer e tentar prever quais etapas do processo deveriam ser alteradas a fim de que atingíssemos o objetivo.

Como foram muitas as tentativas de processamentos, faremos uma exposição de cada uma delas, atribuindo-lhes siglas, e os processos utilizados e as amostras resultantes deles levarão o mesmo nome. Na etapa de descrição e de resultados das técnicas de caracterização, apenas nos referiremos as amostras por suas siglas.

2.2.1- Preparação do PPS dopado e não dopado - Avaliação do melhor processo, dopante e concentração do dopante.

a) Filmes dopados por imersão em solução (EIFS)

Inicialmente foram feitas dopagens pelo método mais utilizado na dopagem do PPS [1,2,3,28], a qual se resumia em colocar os filmes de PPS em pó (fundidos a 300°C sob pressão de 1 a 2 toneladas durante um 1 minuto), imersos em soluções dopantes como: solução de cloreto de alumínio (AlCl_3) em diclorometano, iodo (I_2) dissolvido em

tetracloreto de carbono, pentafluoreto de tântalo (TaF_5) dissolvido em nitrometano ou em diclorometano. Todos eram feitos dentro de uma câmara de vidro, após limpeza da atmosfera por vácuo de 10^{-2} torr, sob atmosfera de nitrogênio. O detalhe da câmara de reação feito especialmente para este processo está mostrado na figura 2.1.

As condutividades destas amostras eram da ordem de 10^{-7} a 10^{-6} S/cm porém mantinham-se por minutos apenas, além do mais os solventes e dopantes, destruíam, visivelmente a olho nu, a morfologia da amostra. Estes, por serem muito reativos, eram absorvidos rapidamente, mas se desabsorviam com a mesma velocidade quando expostos ao ar. Devido a isto, as condutividades destas amostras quando medidos após alguns minutos, sob a atmosfera ambiente, praticamente não aumentaram com relação ao PPS puro, ficando sempre dentro da ordem de 10^{-16} S/cm, para todos os reagentes acima. Portanto, os processos usando dopantes extremamente reativos foram descartados.

Figura 2.1: Detalhes da câmara de reação, na dopagem por imersão do filme em solução: 1 - câmara de Reação; 2 - tubo capilar de entrada de N_2 ; 3 - tubo capilar para retirada da solução; 4 - reservatório de solvente; 5 - reservatório de solução; 6 - fios de tungstênio para medidas de resistividade; 7 - torneira para retirar solvente; 8 - entrada p/a bomba de vácuo; 9 - entrada de solução dopante; 10 - saída de solução; 11 - entrada de N_2 ; 12 - saída de N_2 .

Ainda assim foi mantido o método de imersão do filme polimérico em solução usando, porém o TCNQ como dopante. A dopagem foi feita por imersão dos filmes de PPS em soluções de TCNQ dissolvido em solventes como acetonitrila, ortodichlorobenzene, benzeno e toluol.

Apesar da aparente absorção de algumas destas soluções pelo polímero (visível pela mudança de cor da amostra), os resultados de condutividade obtidos não foram satisfatórios, apesar do dopante ter permanecido por tempo indeterminado na amostra. A sua condutividade ainda permanecia na faixa de 10^{-16} a 10^{-15} S/cm. Resolveu-se, então, abandonar o método e manter-se o dopante.

A opção pelo dopante TCNQ teve como, motivo principal, além da sua absorção permanente na amostra, sua temperatura de fusão a qual era muito próxima dos polímeros o que poderia facilitar a mistura. Além do fato de trabalhos anteriores mostrarem a forte ação de dopagem por parte deste eletrólito e a condutividade atingida pelo PPS quando dopado com TCNQ chegava até 10^{-8} S/cm [28,34,35,36]. O interesse maior no TCNQ é que aparentemente ele não destruía a morfologia do polímero a ponto de não conseguirmos observar o efeito desta sobre a condutividade.

b) Filmes de pó fundido, dopados por exposição vapor de dopante sublimado (EIFV)

Este procedimento foi utilizado aproveitando-se o fato de que o TCNQ sublima a temperatura entre 120°C (em vácuo) a 200°C, na atmosfera ambiente. O filme de PPS era exposto aos vapores de TCNQ dentro da câmara da figura 2.1. A condutividade obtida com este tipo de dopagem não foi além de 10^{-14} S/cm. Além do valor ainda não desejável de condutividade, não era possível controlar a quantidade de dopante colocada, na amostra além do que este procedimento exigia uma grande quantidade de TCNQ e também grandes perdas do produto, este procedimento era muito mais tóxico devido aos vapores tóxicos do gás.

Restava ainda a opção de dopagem pela mistura de ambos polímero e TCNQ, por fusão dos dois entre 280 a 290 °C.

c) Filmes do pó fundido juntamente com o dopante (EIFD)

A mistura do polímero com o TCNQ seria mais homogênea se feitas por extrusão dos dois componentes. Entretanto não era possível realizar a mistura por este

processo porque o reagente TCNQ poderia danificar a máquina extrusora e também a injetora, já que poderia reagir com o material destes equipamentos.

Assim, tornou-se necessário a procura de métodos alternativos, ou seja, um processo que permitisse a mistura perfeita dos componentes sem que fossem necessário grandes quantidades de PPS e TCNQ. Resolveu-se então usar um método de fusão sob pressão: os dois pós eram misturados previamente e colocados entre dois filmes de poliimida (Kapton), o qual servia como porta amostra e este 'sanduíche' era prensado a temperatura de fusão dos polímeros, aproximadamente com 1 a 2 toneladas, por 1 minuto (da ordem de 1 Pascal). A condutividade destas amostras ficou entre 10^{-14} e 10^{-12} S/cm. Este valor já seria satisfatório não fosse o fato das quantidades necessárias de TCNQ na amostra serem muito grandes (muito se perdia por evaporação) a ponto da amostra ficar muito rígida e quebradiça, além da dispersão dos valores de condutividade, para uma amostra de mesma composição, ser muito grande. Atribuímos este fato a pequena homogeneidade do processo. Foram feitas amostras das seguintes composições: 5, 10, 15 e 20 % de TCNQ em massa.

d) Filmes obtidos por combinação de prévia solução e evaporação do solvente, sob estiramento (SE).

Finalmente, amostras de PPS dopado com TCNQ foram feitas a partir da prévia solução dos dois componentes e preparadas, na forma de filmes, por combinação de solução e evaporação do solvente, sob estiramento (SE).

O PPS é solúvel em NMP, a uma concentração de 16 g/L, a 200°C, após um tempo de 4 horas, sob agitação e em DPE a uma temperatura de 230°C a uma concentração de 20 g/L sob agitação, durante 6 horas. Era necessário, portanto, a dissolução do TCNQ nos mesmos solventes e nas mesmas condições para que as amostras pudessem ser confeccionadas da forma mais homogênea possível. O TCNQ foi solúvel em ambos os solventes: em NMP, a uma temperatura de 200°C e em DPE, a uma temperatura de 230°C em todas as concentrações com um tempo médio de dissolução em ambos os solventes de aproximadamente 10 minutos. As amostras foram feitas com ambos os solventes e os filmes assim obtidos tinham valores de condutividade da ordem de 10^{-8} S/cm, sendo que estes valores foram reproduzidos após 30 dias na amostra, a qual foi amntida em pressão e temperatura ambiente.

O processo para preparação de PPS dopado com TCNQ estava assim determinado.

A segunda etapa consistiu na preparação das blendas de PPS (puros e dopados) com o cristal líquido polimérico, o LCP.

2.2.2 - Preparação das blendas dopadas e não dopadas

Como o objetivo principal do trabalho era avaliar o efeito do LCP sobre a orientação das cadeias do PPS, o melhor processo de preparação das amostras era esperado ser por extrusão e posterior injeção, já que estes processos além de proporcionar maior homogeneidade, são teoricamente os mais efetivos na orientação de cadeias de polímeros com menores viscosidades, pois fornecem um maior cisalhamento e uma maior orientação das cadeias do LCP e assim uma maior tendência para influenciar na orientação das cadeias do PPS.

As amostras a serem preparadas eram blendas de PPS/LCP em proporções 80/20, 60/40, 40/60, 20/80. As diversas proporções tinham a intenção de verificar uma proporção 'ótima', ou seja, uma porcentagem onde o efeito de orientação fosse máximo. Além das blendas puras, deveriam ser preparadas blendas dopadas com TCNQ, de forma que qualquer possível influência em termos de condutividade do LCP sobre o PPS ficaria mais 'visível'.

Sabe-se entretanto, que o processo de extrusão não permitia a dopagem das blendas, por isso o mesmo foi usado apenas na preparação das blendas puras e tiveram a intenção de verificar a miscibilidade entre os dois polímeros assim como a possível cristalinidade e orientação dos mesmos. Este processo será melhor descrito ainda nesta seção.

Como já eram conhecidos os solventes e as condições nas quais o PPS e o TCNQ eram solúveis era importante que a dissolução do LCP fosse feita nas mesmas condições para que as blendas pudessem ser confeccionadas da forma mais homogênea possível.

O LCP foi solúvel em NMP em concentrações de até 40 g/l a uma temperatura de 200°C após um período de 15 minutos, sob agitação. Porém, após a evaporação do solvente o filme formado apresenta uma textura frágil sendo assim necessário dissolvê-lo em outro solvente que não o fragilizasse tanto. Foi observado entretanto, que o LCP é

solúvel numa mistura de solventes NMP/DPE 70/30 (% em volume), a concentrações de até 20 g/l, também a 200°C por 4 horas sob agitação e, o filme formado após a evaporação do solvente (a uma temperatura acima de 150°C, portanto acima da sua transição vítrea) era bastante flexível, característica inédita em filmes de LCP.

Finalmente, baseado neste fato, o solvente escolhido para a manufatura de todos os filmes de polímeros puros e blendas, a partir de então, foi a mistura de solventes NMP/DPE na proporção 70/30 em volume.

1) - Blendas de PPS/LCP em forma de filmes obtidos por combinação de solução e evaporação do solvente, sob estiramento (SE)

Para a confecção de todos os polímeros puros e blendas dopados ou não, foram usados os seguintes procedimentos preliminares: tanto o PPS quanto o LCP foram dissolvidos separadamente a uma concentração de 16 g/l em NMP/DPE (70/30) (% em volume) a 200°C sob agitação, durante 4 horas. O TCNQ como dissolvia a todas as concentrações em NMP/DPE (70/30) foi sempre dissolvido para cada caso, em quantidade previamente calculada de forma a se ter a sua proporção (em peso) desejada na amostra. Este último era sempre adicionado por último a solução, sob aquecimento a 200°C e agitação durante 1 hora.

Filmes de PPS puro, PPS/TCNQ, PPS/LCP, PPS/LCP/TCNQ, LCP e LCP/TCNQ foram preparados todos da seguinte forma: as soluções de cada componente foram separadamente preparadas como descrito acima; estas foram misturadas e deixadas sob agitação por 1 hora a uma temperatura de 200°C. Foram então evaporadas sobre um filme de vidro aquecido a 200-230°C. O excesso de solvente foi evaporado (2 a 5 min) sob uma atmosfera de solvente. Para isto, foi projetado um equipamento especial para se jorrar a solução e mantê-la ainda tampada a fim de se obter uma atmosfera de solvente e se evitar assim a evaporação muito rápida devido a alta temperatura e, conseqüentemente, evitar o aparecimento de bolhas no filme.

Assim que a maior parte do solvente havia evaporado, estirava-se o filme com um extensor de 25 µm de espessura. O conjunto vidro/filme cisalhado foi resfriado por imersão em água mantida a uma temperatura próxima de 100°C. O filme de PPS puro é transparente cor de caramelo e flexível; o PPS/TCNQ é azul semi transparente e flexível;

o LCP puro e a blenda PPS/LCP dopada ou não eram marrom escuro, semi flexível o LCP dopado tinha uma cor marrom pouco mais escura, semi flexível. Os filmes assim obtidos tinham uma espessura de aproximadamente 25 a 30 μm .

Em resumo, as amostras feitas por prévia solução seguida de evaporação do solvente sob estiramento (SE) foram as seguintes: PPS dopado com 0.5, 1, 1.5, 5 e 7%; blendas com 3%, 20% e 25 % de LCP puras e dopadas (1.5% de TCNQ) e LCP puro e dopado (1.5% de TCNQ). Foram testadas blendas com quantidades de LCP acima de 25 % mas eram muito frágeis; também PPS com quantidades de TCNQ de 10 %, 15% e 20% em peso de amostra, apresentavam grande fragilidade.

Abaixo serão descritos dois processos de preparação de amostras os quais apesar de não terem apresentado valores desejados de condutividade, foram usados no decorrer do trabalho como parâmetro de comparação para as amostras SE, as quais foram as mais estudadas.

2) - Blendas de PPS/LCP em forma de filmes obtidos por combinação de solução seguido de fusão sob pressão (SF)

Apesar do PPS não ter apresentado valores de condutividade acima daquelas amostras SE, blendas SF também foram feitas já que havia a preocupação com a orientação das cadeias do LCP nas amostras. Pensava-se até então que o procedimento de cisalhamento das amostras SE não fornecesse a orientação desejada, nas blendas, quanto o processo SF.

O procedimento de mistura dos componentes se deu da mesma forma que no procedimento SE anteriormente descrito, porém, após a mistura de todas as soluções, o solvente era evaporado por 5 minutos a uma temperatura de 200°C; o pó resultante era colocado entre dois filmes de Kapton, um polímero a base de poliimida com ponto de fusão próximo de 500°C e então estes 'sanduíches' eram colocados numa prensa a quente entre 280 e 300°C, a pressão de 7500 N/m durante 2 a 5 minutos. Eram enfim, resfriadas ao ar, lentamente, até a temperatura ambiente. O filme eram todos mais escuros e mais rígidos. Os filmes assim obtidos tinham espessura entre 50 a 150 μm .

Foram feitas amostras de PPS puro e dopado com TCNQ em proporções de 0.5, 1, 1.5 e 3 %, e blendas 20 e 25 % LCP com 1.5% de TCNQ.

3) - Blendas extrudadas e injetadas (EI)

Blendas e polímeros puros, foram feitos por extrusão e moldagem por injeção dos materiais nas seguintes condições: os pós de PPS e de LCP foram secos por 5 dias a 115°C. Os pellets foram feitos na extrusora Killion Modelo KL100. A temperatura da zona de alimentação T_1 foi 300°C, a temperatura T_2 foi 330°C e a temperatura T_3 de saída foi 330°C. A temperatura anterior a matriz foi de 300°C e da matriz foi de 235°C. A velocidade do parafuso foi 20 a 25 rpm. Após a extrusão, os fios foram granulados. Estes grânulos foram secos por 2 dias a 120°C e então moldados por injeção, sob as seguintes condições: $T_{\text{zona } 1} = 360^\circ\text{C}$, $T_{\text{zona } 2} = 360^\circ\text{C}$, $T_{\text{zona } 3} = 360^\circ\text{C}$, $T_{\text{zona } 4} = 340^\circ\text{C}$; a temperatura do molde foi 60°C.

Os corpos assim formados tinham o formato de ‘gravatas’ de dimensões superficiais de 7,0cm X 0,6cm X 0,2 cm e espessura de 0,2 cm.

As amostras feitas por este processo foram caracterizadas por técnicas que permitissem observar se as moléculas de PPS e LCP estavam orientadas.

4) - Blendas extrudadas e injetadas, puras, fundidas sob a forma de filmes (EIPF).

Os corpos de prova dos polímeros puros extrudados injetados (não dopados) foram também fundidos sob pressão, em forma de filmes finos (da ordem de 20 a 50 μm), para que pudessem ser analisados por algumas técnicas as quais exigiam espessuras finas, inclusive a técnica de medida de condutividade.

2.3- Caracterização das amostras

2.3.1 - Espectroscopia de Infravermelho (IR) -

A técnica de espectroscopia de infravermelho baseia-se na interação da radiação eletromagnética na região do IR com a energia de ligação entre os átomos das moléculas. Esta interação resulta na absorção de radiação em determinados comprimentos de onda cuja energia corresponde a energia de transição entre os vários estados vibracionais de moléculas ou grupos de átomos dentro da molécula. Sendo assim

é possível correlacionar a um certo intervalo de comprimento de onda, vibrações eletromagnéticas de grupos de átomos, identificando assim, a presença de tais grupos [63].

Nesta técnica utiliza-se principalmente do fato de certos grupos de átomos originarem bandas sempre na mesma frequência ou bem próximas desta, independente do resto da molécula. A técnica de espectrometria de infravermelho foi utilizada na tentativa de se avaliar, a partir da estrutura química conhecidas dos componentes, possíveis variações nas mesmas, devido a possíveis interações químicas que pudessem ocorrer entre elas. A análise é feita observando o aumento (ou diminuição) e/ou aparecimento (ou desaparecimento) de algumas bandas. O espectro obtido foi o de absorção de IR com número de varreduras igual a 20. As amostras analisadas foram os filmes EIPF, EIFS, SF, SE, EIFV. O analisador usado nas medidas de IR foi um Bio- Rad Win- IR (res= 2 cm⁻¹), View Mode: overlay, da Universität Dortmund - Fachbereich Chemietechnik, Alemanha.

2.3.2 - Análise térmica-dinâmico-mecânica (DMTA)

Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, apresentam em condições deformacionais, componentes elásticas e viscosas [45]. Portanto quando um polímero é solicitado com uma tensão senoidal, a deformação também será senoidal, mas defasada em relação a solicitação. Em um ensaio cíclico como aquele utilizado no DMTA, a tensão pode ser considerada composta de duas componentes, uma em fase com a deformação e outra fora de fase com a mesma. Do mesmo modo, o módulo pode ser decomposto em uma componente em fase (E') e outra fora de fase (E''). E' é o módulo de armazenamento, e está relacionado com a energia armazenada por ciclo, enquanto E'' , o módulo de perda, está associado com a energia dissipada por ciclo sob forma de calor devido ao atrito interno. A razão entre E'' e E' fornece o amortecimento ou tangente de perda ($\tan \delta = E''/E'$, onde δ é o ângulo de defasagem). Transições associadas a processos de relaxação da cadeia polimérica ou parte dela podem então ser detectadas através da observação de picos na tangente de perda $\tan \delta$. Além de informação sobre miscibilidade, outros dados podem ser obtidos dos termogramas de DMTA, como o valor de $\tan \delta$ no pico, que está relacionado a fração volumétrica da fase em transição .

Esta técnica foi utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea T_g dos polímeros puros e das blendas determinando assim a miscibilidade entre os dois polímeros e podendo aferir-se a respeito da interação e do 'nível' de interação entre os 'domínios' dos dois polímeros. A temperatura de T_g correspondeu ao máximo na tangente de perda $\tan \delta$. A presença de apenas um máximo foi considerada sinônimo de miscibilidade; a presença de mais de um máximo no E'' foi considerada sinônimo de miscibilidade parcial ou imiscibilidade.

As amostras analisadas foram EI, SE e SF. O equipamento utilizado foi um analisador térmico dinâmico mecânico (DMTA) da Polymers Laboratories; a tabela abaixo mostra as condições utilizadas para cada tipo de amostra:

Tabela II.6: Condições utilizadas para cada tipo de amostra para a análise em DMTA.

	Amostras extrudadas e injetadas (não dopados)	Filmes feitos por solução: (SF) e (SE) (puros e dopados)
dimensão da amostra (mm)	10 x 4 x 1.5	13.30 x 3 x 0.033
faixa de varredura da temperatura (°C)	40 a 250	40 a 250
garras para fixação das amostras	modo flexão	modo tensão
frequência (Hz)	1	1
deformação	64 μm (strain x 4)	23 μm (strain x 1)
taxa de aquecimento (°C/min)	5	3

2.3.3 - Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os pontos de fusão e transição vítrea para os polímeros puros e blendas foram determinados através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Nesta técnica, também foi possível determinar a miscibilidade total ou parcial e a imiscibilidade nas blendas, complementando os resultados de DMTA. A presença de apenas um pico endotérmico, correspondente a fusão cristalina de uma fase única indicaria miscibilidade

ou miscibilidade parcial; a presença de mais de um pico endotérmico indicaria imiscibilidade.

Pretendia-se com esta técnica, conhecer o efeito do dopante sobre as transições dos dois polímeros puros e das blendas; assim se poderia aferir sobre sua possível localização e quantidade (ou proporção) nos 'domínios' se é que eles existiriam.

As amostras analisadas foram EI, EIFS, EIFV, SF, SE. As varreduras foram feitas num analisador DSC-7 da Perkin Elmer, numa faixa de temperatura de 30 a 340°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As quantidades de amostras analisadas variaram de 5 a 10 mg. O gás inerte usado para a atmosfera de medida foi nitrogênio super seco N₂.

2.3.4 - Difração de Raios-X (WAXS)

As propriedades físicas e mecânicas de polímeros são profundamente dependentes do grau de cristalinidade, independente de como nós a medimos ou da interpretação estrutural que nós podemos dar a ela; por exemplo, a resistência a tensão e rigidez das fibras poliméricas são diretamente relacionadas ao grau de alinhamento das cadeias moleculares paralelas ao eixo da fibra e porisso, ao grau de cristalinidade [5].

Os experimentos de raios X podem ser realizados de diversos modos (arranjos ou montagens) experimentais para obtenção de diversos tipos de informação como: presença ou não de cristalinidade; tamanho de regiões cristalinas, grau de cristalinidade, modo de orientação preferencial, estrutura cristalina, etc [64].

Esta técnica foi utilizada para se determinar as distâncias interplanares dos materiais puros e dopados, assim como das blendas; avaliar os índices de cristalinidade e orientação nos polímeros puros assim como nas blendas.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em difratômetro Rigaku Rotaflex modelo RU 200B, operado a uma voltagem de 40 KV. As varreduras foram realizadas em uma faixa de ângulos de 5 a 60 ° em 2 θ , a uma faixa de 2 °/min com amostragem de 0.02 em 0.02°. A radiação utilizada foi a K α do cobre ($\lambda=1.5406$ Å) com filtro de níquel, padrão de silício. A figura 2.2 mostra o arranjo da amostra e detector utilizado para difratometria de polímeros.

Figura 2.2: Arranjo geométrico da amostra com relação a fonte de raios-X, e registrador para difratometria [57].

A tabela abaixo mostra as dimensões das amostras analisadas:

Tabela II.7: Dimensões das amostras analisadas.

	extrudadas injetadas (EI)^a	solução e evaporação sob estiramento (SE)	solução e evaporação sob pressão (SF)
dimensões da amostra (mm)	30 X 3 X 1.5	30 X 10 X 0.003	30 X 10 X 0.003

^a extraídas do ponto de maior tensão de cisalhamento da amostra.

Para especificar as características estruturais dos nossos filmes e corpos de prova nós precisamos determinar a sua cristalinidade e orientação.

2.3.4.1 - Cristalinidade em polímeros puros e blendas de PPS e LCP

A discussão sobre a cristalização de polímeros puros pode ser diretamente aplicada a blendas poliméricas imiscíveis, onde a cristalização ocorre dentro de um domínio do polímero puro, praticamente não afetado pela presença de outras macromoléculas. Um estudo do comportamento de cristalização pode fornecer informação útil sobre a miscibilidade, interações entre os componentes [5].

a) - Índice de cristalinidade para os polímeros puros

A % de cristalinidade dos polímeros puros foi calculada segundo os seguintes procedimentos [64].

Escolhe-se uma região de 2θ (onde já se sabe existir os espalhamentos de interesse, os picos cristalinos principais) limitada por dois pontos A e D, entre os quais estão ambos reflexões cristalinas e halo amorfo principal (conhecido como de intensidade nula ou, que pode ser considerada nula). Uma linha reta é então traçada de A até D, separando-se as componentes de intensidade acima (da reta), as quais são proporcionais ao espalhamento provocado pelas 'porções' cristalina e amorfa, das componentes de intensidade abaixo (da reta), os quais não são proporcionais as massas cristalina e amorfa (espalhamentos: incoerente, térmico difuso, algum espalhamento amorfo). A figura 2.3 ilustra o procedimento acima.

Figura 2.3: Curva de espalhamento de Raios-X de uma amostra parcialmente cristalina, de poliestireno isotático.

A segunda etapa, é selecionar um ponto ou pontos intermediários nos quais a intensidade amorfa é grande e a intensidade cristalina é considerada nula, ponto C. Traça-se então a linha de demarcação BCD entre o halo amorfo e o espalhamento cristalino. A área total sobre a curva BCD é tomada como proporcional a intensidade do

espalhamento cristalino ϕ_c e a área entre as linhas AED e BCD é considerada com proporcional a intensidade do espalhamento amorfo. Este procedimento é ilustrado na figura 2.4.

Figura 2.4: Curva de espalhamento de raios-X de uma amostra amorfa, de poliestireno isotático.

O índice de cristalinidade C_i é então determinado por [65]:

$$C_i = \frac{\phi_c}{\phi_c + \phi_a} \quad (19)$$

onde ϕ_c é a área sob o pico cristalino principal;

ϕ_a é a área sob o halo amorfo.

b) - Índice de cristalinidade para as blendas PPS/LCP

S.Rabiej [66] descreveu um método para determinar a cristalinidade em blendas poliméricas, porém o método proposto pode ser empregado apenas para blendas compostas por um polímero semicristalino (SC) e um completamente amorfo (A). Os componentes devem ser imiscíveis e devem formar uma blenda física. A distribuição da intensidade de espalhamento para uma blenda é uma superposição de contribuições de cada componente. Este método não foi usado no nosso trabalho, pois apesar de se saber que o PPS pode se apresentar com pouca cristalinidade, dependendo do processamento, ele nunca está completamente amorfo [57,59,67]. Particularmente, neste caso, o PPS,

apresentou cristalinidade considerável em todos os processos de preparação, conforme já havíamos observado de DSC e MOLP.

Para as nossas blendas, houve dois problemas cruciais para o cálculo do índice de cristalinidade. Primeiro, não se consegue separar com precisão alguns picos de espalhamento cristalino (os picos principais dos dois polímeros, 19.5 (LCP) e 20.1 e/ou 20.5°(PPS), e os dois picos cristalinos mais fracos 26.9 (LCP) e 27.4 (PPS) como se vê, estão em ângulos muito próximos) e segundo, o halo amorfo do LCP, 26.7° está na região de picos cristalinos de PPS. Este problema foi contornado, fazendo-se sempre uma escolha e atribuição sistemática de determinado pico a um determinado polímero, levando-se em conta a sua composição na blenda.

2.3.4.2 - Orientação em polímeros puros e blendas de PPS e LCP

A orientação das cadeias moleculares como uma característica estrutural influencia muitas propriedades físicas, tais com as propriedades mecânicas e óticas.

A definição de orientação pode ser aplicada em vários níveis estruturais. Nos experimentos de raios-X de alto ângulo, a orientação detectada é a dos cristalitos.

O LCP é cristalino ou pelo menos apresenta grande tendência de se cristalizar [67,68,69].

Para estudos de filmes e lâminas poliméricos e fibras poliméricas é necessário usar um porta amostras versátil. Num equipamento destes, a amostra é colocada e dimensionada de forma apropriada pelos grampos e cunhas. O círculo azimutal de 360°, permite que a fibra seja inclinada a qualquer ângulo azimutal desejado com a vertical. Alternativamente, a amostra pode ser girada ao redor do círculo, com velocidade constante por meio de um motor, permitindo a varredura azimutal média. A amostra pode ser inclinada com relação ao feixe incidente, o qual permite uma medida mais detalhada da orientação preferencial.

O grau de orientação axial em fibras cristalinas pode ser obtido quantitativamente, por uma função orientação [64], a qual é dada pela equação 20:

$$f_{\phi} = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (20)$$

onde $\langle \cos^2 \phi \rangle$ representa respectivamente o cosseno médio quadrado sobre todos os cristalitos, do ângulo entre um dado eixo cristalino no cristal e o eixo da fibra, a qual serve como direção de referência, muitas vezes sendo a direção da elongação das fibras. O ângulo ϕ , representa o ângulo entre o eixo das cadeias poliméricas (direção das cadeias se consideramos que o polímero esteja uniaxialmente orientado) e a direção do estiramento (eixo de referência). A natureza desta função implica que outros eixos cristalográficos, tanto quanto o especificado estejam arranjados com simetria cilíndrica ao redor da direção de referência.

A figura 2.5 [67] mostra o ângulo de orientação com relação ao eixo de referência, para orientação uniaxial, onde, f_ϕ varia de zero (0) para materiais isotrópicos até um (1) para uma orientação completamente paralela ao eixo de referência z. Atinge valor $-1/2$ quando o eixo da cadeia torna-se perpendicular ao eixo de referência.

Figura 2.5: Definição de ângulos para função orientação uniaxial [67].

O cosseno médio quadrado, $\langle \cos^2 \phi \rangle$ para um dado eixo cristalográfico, assume valor 1, para um perfeito alinhamento das cadeias paralelamente ao eixo z (ou para quando um maior número de cristais estiverem com seus eixos alinhados paralelos a direção z); $1/3$, para orientações aleatórias, e 0 (zero) para o alinhamento perpendicular a direção z. O valor de f_ϕ nos dá uma idéia da ‘dispersão’ ou o ‘desvio padrão’ da orientação de determinado eixo cristalográfico (ou eixo de orientação principal das moléculas), de todos os cristais em torno da direção de referência (Z).

Stein [70] estendeu o tratamento de Hermans para orientação axial em forma de três equações semelhantes a (eq.1) para especificar o grau de orientação de cada um dos eixos cristalográficos com relação a uma direção de referência Z:

$$f_{a,z} = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle - 1}{2}$$

$$f_{b,z} = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle - 1}{2}$$

$$f_{c,z} = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1}{2}$$
(21)

A figura 2.6 [64], mostra o sistema de coordenadas de Stein, para especificar modos de orientação nos polímeros ortorrômnicos.

Figura 2.6: Sistema de coordenadas de Stein, para especificar modos de orientação nos polímeros ortorrômnicos [64].

Para a discussão da orientação axial nós podemos ignorar os ângulos azimutais σ_a , σ_b e σ_c , os quais apresentariam distribuições uniformes entre 0 e 2π , já que estamos assumindo uma simetria cilíndrica ao redor de Z.

Se os eixos cristalográficos são ortogonais, segue-se que:

$$\cos^2 \phi_{a,z} + \cos^2 \phi_{b,z} + \cos^2 \phi_{c,z} = 1 \quad (22)$$

da qual segue-se que :

$$f_{a,z} + f_{b,z} + f_{c,z} = 0 \quad (23)$$

Este resultado mostra que somente duas das funções orientações são necessárias para especificar a orientação.

Para calcular diretamente $\langle \cos^2 \phi \rangle$ necessita-se das reflexões de planos (h00) e (0k0). Se estas não estiverem disponíveis, deve-se recorrer a análise da geometria da célula unitária de forma que as reflexões (hkl) possam ser interpretadas como $\langle \cos^2 \phi \rangle$. Tal análise já foi desenvolvida por Wilchinsky [71].

Wilchinsky generalizou o modelo de orientação feito por Stein, o qual se aplica inclusive para sistema não ortogonais e mostra como $\langle \cos^2 \phi \rangle$ pode ser determinada mesmo na ausência de normais a planos refletoras na direção cristalográfica escolhida.

A figura 2.7 refere-se ao modelo generalizado de Wilchinsky para modos de orientação específica nos polímeros cristalinos.

Figura 2.7: Modelo generalizado de Wilchinsky para modos de orientação específica em polímeros cristalinos [64].

Z é a direção de referência na amostra; a , b e c são os eixos cristalográficos; $N(hkl)$ é a normal aos planos refletorres com interceptos em m , n e p ; U , V e c são os eixos coordenados cartesianos, do qual c coincide com a direção cristalográfica cuja orientação é de interesse. Exceto por esta última restrição o cristal pode estar orientado de uma forma arbitrária com relação aos eixos U e V . Agora, sejam $\vec{Z}$ e $\vec{N}$ os vetores unitários nas direções Z e N ; e , f e g os cossenos diretores de N com relação aos eixos U , V e c respectivamente, e $\vec{i}$, $\vec{j}$ e $\vec{k}$ os vetores unitários ao longo destes eixos. Então os vetores $\vec{Z}$ e $\vec{N}$ podem ser escritos como:

$$\vec{Z} = (\cos \phi_{U,Z}) \vec{i} + (\cos \phi_{V,Z}) \vec{j} + (\cos \phi_{c,Z}) \vec{k} \quad (24)$$

$$\vec{N} = e \vec{i} + f \vec{j} + g \vec{k} \quad (25)$$

Seu produto escalar é :

$$\vec{N} \cdot \vec{Z} = \cos \phi_{hkl,z} = e \cos \phi_{U,z} + f \cos \phi_{V,z} + g \cos \phi_{c,z} \quad (26)$$

do qual para uma distribuição de orientações o cosseno médio quadrado de $\phi_{hkl,z}$ é dado por uma importante equação:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle = & e^2 \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{V,z} \rangle + g^2 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle \\ & + 2ef \langle \cos \phi_{U,z} \cos \phi_{V,z} \rangle \\ & + 2fg \langle \cos \phi_{V,z} \cos \phi_{c,z} \rangle \\ & + 2eg \langle \cos \phi_{c,z} \cos \phi_{U,z} \rangle \end{aligned} \quad (27)$$

Para os sistemas cristalinos ortorrômbicos, as médias dos produtos cruzados da equação 27 são iguais a zero, e então a equação 27 simplifica-se para

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle = e^2 \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle + f^2 \langle \cos^2 \phi_{V,z} \rangle + g^2 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle \quad (28)$$

Assim, $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$ pode ser avaliada usando-se dois planos (hkl) e também a relação de ortogonalidade:

$$\cos^2 \phi_{U,z} + \cos^2 \phi_{V,z} + \cos^2 \phi_{c,z} = 1 \quad (29)$$

A quantidade de interesse na equação acima é $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$, o qual expressa o grau de alinhamento da direção cristalográfica c (por convenção paralela as cadeias moleculares) com relação ao eixo de referência z . A quantidade $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$ é determinada das medidas de intensidade difratada pelos planos (hkl) segundo o método descrito a seguir.

Avaliação experimental de $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$

A figura 2.8, mostra que, no caso de orientação axial ao redor de z , é visto que, o número total de normais aos planos (hkl) , orientadas a uma dada latitude α ou colatitude ϕ é proporcional a circunferência do círculo de raio r , o qual é dado por $\sin \phi$.

Figura 2.8: Ilustração de orientação axial, ao redor de z .

Portanto, a fim de se obter $\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle$ médio sobre a superfície inteira da esfera de orientação é necessário 'pesar' $I_{hkl}(\phi, \beta)$ por $\sin \phi$. Assim:

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,z} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi \cos^2 \phi \, d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (30)$$

onde:

$$I(\phi) = \int_0^{2\pi} I(\phi, \beta) \, d\beta \quad (31)$$

Na maioria das amostras orientadas a simetria da textura é tal que requer integração da intensidade difratada somente sobre um octante; isto é, $0 \leq \phi \leq \frac{\pi}{2}$ e $0 \leq \beta \leq \frac{\pi}{2}$.

As intensidades difratadas de amostras uniaxialmente orientadas são independentes de β , simplificando assim as medidas de intensidade e requisitando somente a integração da eq. 30. O procedimento acima, para a determinação de funções particulares $\langle \cos^2 \phi \rangle$ trata todo sistema como se ele fosse axialmente orientado, independente da complexidade real da textura. O processo de integração sobre a coordenada azimutal β 'limpa', informações maiores a respeito da orientação, deixando somente a orientação média do eixo cristalino relativo a direção de referência especificado.

A orientação no PPS foi calculada, no presente trabalho, segundo a técnica desenvolvida por Maemura et al [67]. A técnica para determinação da orientação do PPS é um problema não trivial pois os picos do raios-X de alto ângulo, se sobrepõe. O método pode ser aplicado a filmes de PPS uniaxialmente estirados e tratados termicamente.

A célula unitária do PPS é ortorrômbica com dimensões $a = 8.67\text{\AA}$, $b = 5.61\text{\AA}$, $c = 10.26\text{\AA}$ [72]. O esquema da célula unitária e as cadeias poliméricas são mostrados na figura 2.9.

Figura 2.9: Célula unitária do PPS [72].

Os principais planos cristalográficos e suas distâncias interplanares serão dadas na tabela]de resultados. A densidade cristalina computada da célula unitária é 1.43 g/cm^3 . Como não há reflexões (h00) e (0k0) disponíveis, do cristal do PPS para computar $\langle \cos^2 \phi_{a,z} \rangle$ e $\langle \cos^2 \phi_{b,z} \rangle$ não conseguimos determinar diretamente $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$, da equação 28. Entretanto, é possível obter-se a orientação do eixo c $\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle$, através dos planos (110) e (112) com a combinação das equações 28, 29 e 30, para os planos (110), leva a:

$$\langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle = (2e_1^2 - 1) \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle - (1 - e_1^2) \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle + (1 - e_1^2) \quad (32)$$

Para os plano (112) as mesmas equações levam a :

$$\langle \cos^2 \phi_{112,z} \rangle = (e_2^2 - f_2^2) \langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle - (f_2^2 - g_2^2) \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle + f_2^2 \quad (33)$$

onde: e_1, f_1, g_1 são cossenos diretores do plano (110) e e_2, f_2, g_2 são cossenos diretores para o plano (112).

Da geometria da célula unitária os cossenos diretores dos planos são:

$$\begin{array}{llll} e_1 = 0.542 & e_2 = 0.4 & f_1 = 0.8403 & f_2 = 0.619 \\ g_1 = 0 & g_2 = 0.676 & & \end{array}$$

Eliminando $\langle \cos^2 \phi_{U,z} \rangle$ entre as equações 32 e 33, temos:

$$\langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle = 2.19 \langle \cos^2 \phi_{112,z} \rangle - 1.19 \langle \cos^2 \phi_{110,z} \rangle \quad (34)$$

Para orientação uniaxial :

$$f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \phi_{c,z} \rangle - 1}{2} \quad (35)$$

A orientação para o LCP foi calculada usando-se apenas a equação 20, já que este polímero pode ser considerado como uma fibra uniaxialmente orientada. O valor obtido se refere portanto, a direção média das cadeias de LCP com relação ao eixo de orientação Z.

2.3.5 - Microscopia ótica de luz polarizada (MOLP)

A influência do LCP ou (do domínio de LCP) sobre o PPS (ou sobre seu domínio) foi observado por microscopia ótica de luz polarizada acoplado a uma placa quente. Através de estruturas típicas dos dois componentes é possível determinar a morfologia dos polímeros e orientação das cadeias de uma forma qualitativa e assim complementar os dados de raios-X.

As amostras observadas foram EIF e SE, previamente preparadas sob a superfície de uma lâmina de vidro e resfriadas rapidamente. Estes filmes foram observados a temperatura ambiente com a intenção de se detectar possíveis orientações resultantes do cisalhamento durante a manufatura do filme.

Foram analisadas amostras dos pós de PPS e LCP previamente misturados. Estas foram colocadas em forma de pó sob a placa de vidro do microscópio aplicando-se uma taxa de aquecimento de 130°C/min até atingir uma temperatura acima da temperatura de fusão do material a ser observado (300°C para o PPS, 340°C para LCP, 340°C para as blendas). Após a fusão, estas amostras foram cisalhadas (era importante que estivessem estiradas (cisalhadas) para se poder observar qualquer possível orientação do polímero) nas temperaturas anteriormente citadas e após este cisalhamento, foi feita a observação da luz transmitida após sua passagem através dos polarizadores cruzados, o qual dependendo do polímero e da estrutura, apresentam algumas texturas com

birrefringência típica, como cruz de malta (para o PPS) e “schlieren” (típico de um LCP com estrutura nemática) e schlieren ‘estiradas’ ou domínios tipo de estrias (para o LCP).

Fotografou-se estas texturas. Em seguida, a placa foi resfriada a uma taxa de 130°C/min, até a temperatura ambiente e, finalmente, foi fotografada sob os polarizadores cruzados, sendo novamente as birrefringências típicas detectadas.

O microscópio usado foi Nikon e a placa quente, uma placa Linkan THMS 600, com varredura de temperatura de 30 a 340°C, taxa de aquecimento e resfriamento de 130°C/min, com aumentos de até 1000 X (resolução da ordem de 10 µm).

2.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para se obter a morfologia e textura superficial das amostras. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss modelo DSM 940A. As superfícies analisadas foram revestidas com ouro e grafite. As amostras com grafite foram analisadas com acoplamento de analisador de raios-X, o qual detecta qualitativamente os elementos componentes da fase observada. As amostras observadas foram EIPF, EIFS, SE e SF.

2.3.7 - Medidas Elétricas

Medidas de resistividade em função da composição das amostras.

Esta técnica foi utilizada para se obter primeiramente os valores de resistividade para todos os polímeros puros e blendas dopados ou não.

Estes resultados, comparados com os de caracterização morfológica de cristalinidade e orientação, tiveram o intuito de verificar a influência (positiva ou negativa) da morfologia, mais precisamente a orientação, sobre a resistividade elétrica para se obter um modelo de condutividade para os materiais em estudo.

Medidas de anisotropia da condutividade para a verificação do efeito da orientação das amostras foram feitas com o método de 4 pontes de Montgomery [78]. Porém, neste método é necessária a injeção de corrente entre dois pontos na superfície

da amostra para que se possa medir a diferença de potencial entre outros dois pontos mais externos. No entanto, abaixo de uma dada condutividade (neste caso 10^{-8}S/cm), não era possível a injeção de corrente na amostra (limitação do aparelho: fonte de corrente).

Um método alternativo para medida de anisotropia poderia ser o método de análise da dependência da condutividade em função da temperatura. Como já foi citado nas secções 1.1.1 e 1.1.2, existem diversos mecanismos de condução (dependentes da temperatura) e estes podem fornecer informações a respeito de 'dimensionalidade' da condução. Porém, as medidas experimentais devem ser feitas a temperaturas abaixo da temperatura ambiente (baixas temperaturas $\sim 77\text{K}$), e isto no nosso caso era inviável. Desta forma, não foi medida a anisotropia nas amostras. A medida de condutividade limitou-se a temperaturas ambiente e acima desta, a fim de se determinar a sua dependência com a composição das amostras e, assim, baseado em resultados conhecidos de orientação (WAXS) comparou-se apenas os resultados de condutividade com os de orientação das mesmas amostras.

A medida de resistividade foi feita pelo método de duas pontas, o qual consiste na aplicação de uma diferença de potencial sobre os dois terminais da amostra (correspondente a um campo elétrico no interior desta amostra) e a leitura da corrente resultante em função do tempo. A corrente resultante, consistiu inicialmente, de uma corrente de absorção (a qual pode ser causada por diversos fatores entre elas: por relaxação dipolar como polarização dos dipolos permanentes e/ou induzidos, corrente limitada pela carga espacial, impurezas, etc) e a corrente após um tempo infinito, ou de estado estacionário (de condução, intrínseca).

O esquema elétrico utilizado na medição da corrente das amostras analisadas está mostrado na figura 2.10. O campo elétrico aplicado para todas as medidas foi de 10^4V/cm . Neste circuito E_1 e E_2 são os eletrodos, $V(t)$ é a fonte de tensão, C é uma chave reversível, A é o eletrômetro, D é a amostra. Os contatos metálicos foram feitos por evaporação (a vácuo) de alumínio, com diâmetro de 1 cm em ambas superfícies.

O anel de guarda, necessário para evitar correntes superficiais ('de fuga') não foi utilizado uma vez que o diâmetro das áreas úteis das amostras obtidas eram da ordem de 1.5cm, tornando inviável a colocação do anel. A área do contato metálico deve ser a maior possível para que se mantenha a condição de uniformidade do campo elétrico dentro da amostra.

A fonte de tensão usada foi uma Keithley 247 High Voltage Supply, fornecendo tensões da ordem de 30 a 1500 volts. A leitura da corrente que atravessava a amostra foi registrada por um eletrômetro 610 C Solid State Electrometer Keithley, com leituras de corrente da ordem de 10^3 a 10^{-15} A. A corrente no eletrômetro foi registrada num registrador ECB modelo RB, 3 canais.

Figura 2.10: Ilustração esquemática do circuito utilizado para medidas de corrente, das amostras analisadas [14].

O valor da corrente usado na determinação da resistividade, foi aquele estacionário, ou melhor, foi aquele tomado após um tempo infinito o qual, para o nosso caso, foi 90 minutos.

A condutividade foi obtida pela equação:

$$\sigma = \frac{I_c l}{V(t)A} \quad (36)$$

onde: σ = condutividade;

I_c = corrente no estado estacionário;

$V(t)$ = voltagem aplicada;

l = espessura da amostra;

A = área dos eletrodos.

Dependência da condutividade com a temperatura

A dependência da condutividade com a temperatura foi analisada, sob um campo elétrico de 10^4 V/cm, usando o mesmo circuito da figura 2.10. O controle da temperatura foi feito usando-se um termocontrolador Toyo Seiki Thermocontroller e um TSC Toyo Seiki o qual consiste do porta amostras juntamente com os termopares e ambiente para vácuo e/ou atmosfera controlada acoplados ao termocontrolador.

O esquema do controlador de temperatura, TSC, está mostrado na figura 2.11.

A medida de resistividade com a temperatura foi feita de acordo com o seguinte procedimento: aqueceu-se a amostra inicialmente aterrada, até a temperatura desejada; em seguida aplicou-se a tensão e esperou-se 90 minutos até que se registrasse a corrente de condução. Após este tempo aterrou-se a amostra ou, retirou-se o campo e esperou - se novamente 90 minutos quando então a corrente medida tornou-se praticamente nula. Em seguida aquece-se até a próxima temperatura desejada e repete-se o procedimento de polarização da amostra. Obteve-se então um valor de condutividade para cada temperatura. A medida da condutividade foi analisada numa faixa de temperatura de 30 a 190°C .

Figura 2.11: Sistema de TSC [manual de instruções do aparelho].

Dependência da condutividade com a frequência

A dependência com a frequência foi analisada a temperatura de 30°C, utilizando-se o mesmo circuito da figura 2.10, com $V(t)$ sendo uma tensão variável (nível de oscilação 300mV) e a faixa de frequência foi de 10^3 a 10^7 Hz. As medidas de admitância Y^* , foram feitas usando-se um Hewlett Packard 4192A LF Impedance Analyzer. A admitância, num circuito sujeito a uma tensão alternada, pode ser escrita como:

$$Y^* = I / V \quad (37)$$

onde: $Y^* = Y' + i Y''$, sendo Y' e Y'' a admitância real e imaginária da amostra, respectivamente;

I = corrente na amostra;

V = tensão aplicada na amostra.

Considerando-se que a carga num capacitor é dada por:

$$Q = C^* V \quad (38)$$

onde C^* = a capacitância complexa.

Substituindo-se $V = V_0 e^{i\omega t}$ e $I = dQ/dt$, na equação 39 temos :

$$I = i \omega C^* V \quad (39)$$

onde $C^* = C' + iC''$ e $C^* = \epsilon^* A/L$, sendo ϵ^* a constante dielétrica complexa e L a espessura da amostra. Obtém-se daí:

$$\epsilon' = L Y'' / A \omega \epsilon_0 \quad (\text{constante dielétrica real}) \quad (40)$$

e

$$\epsilon'' = L Y' / A \omega \epsilon_0 \quad (\text{constante dielétrica imaginária}) \quad (41)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo.

Da equação 37, e usando-se um formalismo complexo, podemos escrever:

$$\sigma^* = i \omega C^* L / A \quad (42)$$

que com os parâmetros já definidos tem-se:

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad (\text{condutividade real}) \quad (43)$$

$$\sigma'' = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (\text{condutividade imaginária}) \quad (44)$$

Capítulo III

3 - Resultados e Discussão

3.1 - Caracterização morfológica

3.1.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC foi aplicada para todas as amostras, as quais foram sendo preparadas na busca por resultados de condutividade melhores. O objetivo, como já foi colocado no capítulo II, era tentar verificar quais eram as ‘características’ principais destas amostras, que provavelmente ocasionavam o mal desempenho das amostras, em termos de condutividade. É claro que nesta etapa sempre era visado o aspecto morfológico dos componentes, como miscibilidade, influência das condições do processamento sobre sua cristalinidade, o domínio da interação entre os componentes.

As temperaturas de transição vítrea, cristalização a frio, temperatura de fusão com os respectivos calores de fusão cristalina do PPS foram medidos. Os valores das entalpias de fusão cristalina no caso do PPS foram obtidos a partir da equação 45:

$$\Delta H_{fc} = \Delta H_m - \Delta H_c \quad (45)$$

onde ΔH_{fc} = entalpia de fusão da região cristalina inicialmente existente na amostra (antes da varredura);

ΔH_f = entalpia de fusão medida;

ΔH_c = entalpia de cristalização a frio do PPS, a qual normalmente ocorre durante o aquecimento do polímero (na varredura de aquecimento).

Este procedimento foi necessário apenas para o PPS, já que o LCP não apresenta exoterma correspondente a cristalização a frio.

Análise por DSC das amostras de PPS

Os termogramas típicos de DSC para o filme feito da fusão do pó de PPS está mostrado na figura 3.1.

O filme de PPS puro fundido (EIPF) (figura 3.1), apresentou uma transição vítrea, T_g , em torno de 88°C , um pico exotérmico de cristalização a frio, T_c , em 124°C e um pico endotérmico correspondente a fusão cristalina, T_m , em torno de 279°C . Este tipo de processamento, no qual o fundido foi resfriado rapidamente, apresentou uma transição vítrea e uma cristalização a frio, indicando que sua fase cristalina está menos organizada ou que a quantidade de fase amorfa aumentou nesta amostra. Isto era esperado já que no resfriamento rápido sua conformação de cadeias aleatórias (“random coil”), foi ‘congelada’, não dando tempo de todas as cadeias se arranjamem em sua estrutura cristalina característica. Além disto, as moléculas do PPS têm grande facilidade de sofrer entrecruzamento, quando o polímero fundido e exposto ao ar. Ele sofre intra e interligações devido a oxidação com a presença de oxigênio do ar (reações de cura). Estes entrecruzamentos, chamados de ligações cruzadas (intracadeias, intercadeias, oxidação), quando ocorrem, dificultam o movimento de segmentos das cadeias e assim também a reorganização das moléculas na fase amorfa, dificultando a cristalização durante o resfriamento do fundido.

Figura 3.1: Termograma típico para o filme de PPS puro fundido (EIPF).

A seguir serão apresentados os valores das temperaturas de transição do PPS para diversos tipos de processamento, tanto para o polímero puro como dopado com

TCNQ. A tabela III.1 mostra como ficam os valores das temperaturas de transição e o calor de fusão cristalina do PPS para os vários tipos de processamento tanto para o polímero puro (antes da dopagem) como para o dopado (após dopagem com TCNQ).

Nas amostras do pó de PPS fundido, dopadas por imersão do filme em solução do dopante com solventes diversos (EIFS), foram observados, basicamente, dois tipos de comportamento:

- i) a dopagem do PPS com o solvente acetonitrila não afetou praticamente as suas temperaturas de transições com relação ao PPS puro. O pico referente ao TCNQ apareceu em uma temperatura 10°C mais baixa que no cristal de TCNQ puro, podendo significar que a estrutura cristalina do TCNQ foi ‘desorganizada’ ou pela sua interação com as cadeias de PPS ou pela interação do TCNQ com o solvente. Esta última parece ser a mais provável já que as transições e a entalpia de fusão do PPS não se alteraram, nem tão pouco a condutividade aumentou;
- ii) nas dopagens com os solventes ortodichlorobenzene, benzeno e toluol observamos um comportamento diferente daquele em acetonitrila, porém semelhantes entre si. Todas provocaram enrijecimento da parte amorfa do PPS, de tal forma que a transição vítrea e cristalização a frio (da fase amorfa) não foram detectadas. O pico de fusão praticamente não foi alterado, enquanto que a entalpia de fusão aumentou fortemente com relação ao polímero puro.

Parece que as moléculas de TCNQ e/ou solvente se incorporaram na fase amorfa (interesferulítica e interlamelar), diminuíram o volume livre, inibindo a transição vítrea e qualquer tentativa de rearranjo em T_c . A entalpia de fusão aumentou podendo ser indício de que houve aumento de cristalinidade ou simplesmente houve apenas uma recristalização ocorrida antes da fusão, devido ao maior empacotamento das cadeias do PPS causadas pela incorporação das moléculas de solvente e TCNQ entre as mesmas.

A incorporação de solvente mais TCNQ também pode ter sido acompanhada de ligações químicas entre estes e o PPS. Além disto, a fusão do TCNQ não foi detectada, podendo ser devido a pequena absorção de TCNQ na amostra (o solvente pode ter sido melhor absorvido) ou a uma forte interação dele com o PPS e/ou solvente, a ponto de baixar seu ponto de fusão para o mesmo valor, praticamente, do PPS, e então não distinguirmos os dois picos de fusão. Estas amostras também apresentaram baixos valores de condutividade .

Tabela III.1: Valores das temperaturas de transição e o calor de fusão cristalina do PPS puro (antes da dopagem) e dopado com TCNQ, para vários tipos de preparação de amostra.

Amostra	T _g (°C) (PPS)	T _c (°C) (PPS)	T _m (°C) (PPS)	ΔH _{fc} (J/g)	T _m (°C) (TCNQ)	Tipo de Preparação da amostra ^a
PPS pó puro			280	52		pó
PPS	88	124	279	10.3		EIPF
PPS	87	122	280	12.1		EI
PPS (~0.04% TCNQ) ^c	86	123	280	11.8	284.5	EIFS ^b (acetonitrila)
PPS (TCNQ) ^c			280	36.3		EIFS ^b (toluol)
PPS (TCNQ) ^c			280	35.8		EIFS ^b (ortodichloro- benzeno)
PPS (TCNQ) ^c			280	34.3		EIFS ^b (benzeno)
PPS (25%TCNQ) ^d	87	120	277	31.4		EIFD
PPS (1.5% TCNQ) ^d			279	40.7		SF (NMP/DPE)
PPS (1.5% TCNQ) ^d	88	120	284	21.9		SE (DPE)

^a Os tipos de preparação de amostras serão dados pelos símbolos os quais constam na lista de símbolos e cuja descrição já foi feita no capítulo II (preparação de amostra).

^b As amostras EIFS foram todas feitas por imersão durante 170 horas em uma solução cuja concentração de TCNQ em solvente era 7g/l.

^c As concentrações de TCNQ neste caso foram estimadas a partir dos termogramas, através do calor de fusão do mesmo.

^d A concentração do TCNQ nestes casos é dado pela quantidade inicial colocada na preparação da amostra.

^e Não foi possível medir a entalpia de fusão, devido ao pequeno tamanho do pico.

Nas amostras feitas da fusão sob pressão do PPS com o TCNQ com prévia dissolução do PPS e TCNQ em solvente (NMP/DPE) (amostra SF), tanto a transição vítrea como a cristalização a frio são inibidas e a temperatura de fusão quase não foi afetada, a entalpia de fusão aumentou fortemente com relação ao polímero puro, da mesma forma que nas amostras (EIFS).

Acreditamos que também neste tipo de preparação de amostras tenha ocorrido o mesmo que nas amostras EIFS, apenas com um detalhe a mais, que é o fato de que os

entrecruzamentos podem ter ocorrido de uma forma mais efetiva devido a alta temperatura de processamento na presença de solventes. Este tipo de amostra também não apresentou valores de condutividade satisfatórios.

Nas amostras do pó fundido juntamente com o dopante TCNQ (EIFD), houve um aparecimento de T_g e T_c em relação ao pó puro, enquanto que a T_m praticamente não se alterou. A fase amorfa não foi enrijecida a ponto de as transições serem inibidas. Portanto parece que os entrecruzamentos das cadeias de PPS foram menores neste caso. A entalpia de fusão foi relativamente alta (como a das amostras EIFS) porém isto deve ter sido mais devido a incorporação física e/ou química do TCNQ entre as cadeias do que pelo entrecruzamento das cadeias. É bom lembrar que este tipo de preparação apresentou valores de condutividades melhores do que os anteriores.

As amostras de PPS dopado por crescimento a partir de solução de ambos polímero e dopante, em solvente DPE (amostra SE), não tiveram as transições vítreas nem a cristalização a frio inibidas. Portanto, podemos afirmar que a fase amorfa desta amostra está mais flexível. A temperatura de fusão, T_m , foi aumentada e a entalpia de fusão foi menor que nos casos EIFS e SF, mas ainda foi maior que no polímero puro. Neste caso então o TCNQ pode estar ligado mais fortemente as cadeias do PPS na fase cristalina, compactando mais as cadeias e aumentando assim a temperatura e entalpia de fusão. No entanto, não se distinguem os picos de fusão dos componentes PPS e TCNQ. Isto significa que o TCNQ se incorporou na estrutura cristalina do PPS de tal forma que não conseguimos distinguir os seus respectivos pontos de fusão. A mistura foi homogênea bastante para isto, já que o processo de mistura por solução permite um melhor contato entre os componentes. Estas observações parecem estar coerentes com os mais altos valores de condutividade medidos nestas amostras.

Em resumo, após a análise das amostras de PPS puro e dopado, podemos afirmar que para que a dopagem seja efetiva, isto é, que o valor de condutividade do PPS aumente, é necessário que não haja inibição das transições vítreas nem da cristalização a frio, isto é, que a fase amorfa do PPS não seja enrijecida ou que o volume livre seja diminuído; além disto o dopante deve interagir física e/ou quimicamente com as cadeias, na fase cristalina do PPS.

A interação entre PPS e TCNQ parece depender do processo e do solvente usado. Em nenhum dos casos analisados houve uma diminuição da entalpia de fusão, podendo ser indício de que o arranjo cristalino do PPS não tenha sido alterado.

Análise por DSC das amostras de TCNQ puro

A figura 3.2 mostra o termograma de uma amostra de TCNQ puro.

Figura 3.2: Termograma de uma amostra de TCNQ puro.

A tabela III.2 mostra a temperatura e a entalpia de fusão para o TCNQ.

Tabela III.2: Temperatura e entalpia de fusão para o TCNQ.

Amostra	T_m (TCNQ)	ΔH_{TCNQ} (J/g)	Tipo de Preparação da amostra
TCNQ	294	185	Pó

Análise por DSC de amostras de LCP

As figuras 3.2 e 3.3 apresentam os termogramas para amostra de LCP puros feitos por extrusão e por extrusão seguida de injeção. Estes, apresentaram o pico de fusão cristalina (ou transição sólido-nemático) em torno de 321°C e 310°C, respectivamente. A entalpia de fusão cristalina (ΔH_{LCP}), para o LCP foi medida do pico de fusão cristalina (transição sólido-nemático).

Figura 3.3: Termograma típico para uma amostra de LCP puro extrudado.

O fato de a temperatura de fusão do LCP ter apresentado valores diferentes para cada um dos processamentos foi explicado em termos das condições do processo favorecerem um maior e melhor empacotamento e portanto maior cristalinidade ao polímero apenas extrudado do que para aquele injetado. A tabela III.3 mostra os valores das temperaturas de fusão e entalpia de fusão, os quais apareceram nos termogramas para os LCP puros e também para alguns casos de dopagem com TCNQ.

Tabela III.3: Temperaturas de fusão e entalpia de fusão para o LCP puro e dopado.

Amostra	T_m (°C) (LCP)	ΔH_{LCP} (J/g)	T_m (°C) (TCNQ)	Tipo de Preparação da amostra ^a
HX4000 puro	308	13.9		EI (placa)
HX4000 puro	322	12.3		Extrudado
Hx4000 (~0.08% TCNQ) ^c	309	5.5	285	EIFS (acetonitrila) ^b
HX4000 (TCNQ) ^d	309	6.1	~288	EIFS (toluol) ^b

^a Os tipos de preparação de amostras foram dados pelos símbolos os quais constam na lista de símbolos e cuja descrição já foi feita no capítulo II (preparação de amostra).

^b As amostras EIFS foram todas feitas por imersão durante 170 horas em uma solução cuja concentração de TCNQ no solvente era 7g/l.

^c As concentrações de TCNQ neste caso foram estimadas a partir dos termogramas, através do calor de fusão do mesmo.

^d Não foi possível medir a entalpia de fusão, devido ao pequeno tamanho do pico

Figura 3.4::Termograma típico para uma amostra de LCP puro extrudado e injetado.

O LCP usado nos dois casos analisados de dopagens foi o LCP (EI), o qual tem originalmente o pico de fusão em 309°C. Em ambos os casos de dopagem (em solução de toluol e acetonitrila) ocorreu a diminuição do calor de fusão do LCP enquanto que a temperatura de fusão não se alterou. É possível que nos dois casos, o LCP esteja sendo 'inchado' e atacado quimicamente pela mistura TCNQ/solvente assim como ocorreu na dopagem do PPS; porém no LCP a consequência sobre o empacotamento ou arranjo cristalino parece ter sido a de 'diminuí-lo', diminuindo os domínios cristalinos do LCP e consequentemente a entalpia de fusão.

Pode-se observar também que no caso da dopagem com solução de acetonitrila, o pico de fusão do TCNQ foi diminuído em relação ao seu valor no TCNQ puro. Aqui, semelhante ao caso de dopagem do PPS, o TCNQ parece ter tido sua estrutura cristalina alterada, enquanto o LCP, também manteve seu ponto de fusão praticamente inalterado. Como já é conhecido que o TCNQ tem uma tendência de complexar com a acetonitrila [73], atribuímos a diminuição na sua temperatura de fusão (do TCNQ) principalmente a sua complexação com o solvente acetonitrila, para os dois casos (PPS e LCP).

Para o caso de dopagem com solvente toluol, o pico de fusão do TCNQ parece estar em torno de 288°C. Devido ao pequeno tamanho do pico podemos inferir apenas que o TCNQ neste caso foi pouco absorvido pela amostra e além disto sua interação com o LCP e/ou solvente não foi tão forte a ponto de alterar sua temperatura de fusão com relação ao pó puro.

Das observações acima observamos que o LCP teve seus domínios cristalinos mais facilmente 'destruídos' pelo TCNQ juntamente com os solventes toluol e acetonitrila. A interação entre LCP e TCNQ parece depender do solvente usado no processamento.

Análise por DSC das blendas PPS/LCP não dopadas

As blendas apresentaram termogramas semelhantes para dois tipos de processamento utilizados; as extrudadas (EI) e as extrudadas e refundidas sob pressão, em forma de filme (EIPF). A figura 3.5 mostra os termogramas típicos para blendas EI puras de várias composições.

Figura 3.5: Termogramas típicos de DSC para blendas PPS/LCP (EI) não dopadas de várias composições: (1) 100/0; (2) 80/20; (3) 60/40; (4) 40/60; (5) 20/80; (6) 0/100.

A tabela III.4 mostra as temperaturas de transições e entalpias de fusão para as blendas de PPS/LCP, não dopadas, feitas por dois processos. As amostras analisadas foram as EI e EIPF. A figura 3.6 é uma representação gráfica das transições apresentadas na tabela III.4.

Tabela III.4: Temperaturas de transição para blendas PPS/LCP não dopadas.

Amostra (Blendas Puras) PPS/LCP	T_g (°C) (PPS)	T_c (°C) (PPS)	T_m (°C) (PPS)	ΔH_{fc} (J/g) (PPS)	T_m (°C) (LCP)	ΔH_{fc} (J/g) (LCP)	Tipo de preparação da amostra^a
PPS pó puro			280	52			pó
HX4000 puro					322	12.3	Extrudado
HX4000 puro					308	13.9	EI
PPS	87	122	280	12.1			EI
80/20	88	118	279	15.6	320	1.5	EI
60/40	88	121.5	279	8.5	321	3.5	EI
40/60		121.5	279	7.6	321	6	EI
20/80		122	279	0.9	321	7.94	EI
PPS	88	124	279	10.3			EIPF
80/20	88	124	279	12.34	320	0.93	EIPF
60/40	88	121	279	7.42	322.5	1.2	EIPF
40/60	87	124	279	5.6	322.5	5	EIPF
20/80		123	279	0.95	322.5	7.4	EIPF

^a Os tipos de preparação de amostras foram dados pelos símbolos os quais constam na lista de símbolos e cuja descrição já foi feita no cap. II (preparação de amostra).

A tabela III.4 juntamente com a figura 3.6 mostram que de uma forma geral não houve interações entre os domínios dos dois polímeros, pois: i) as blendas EI e EIPF apresentaram sempre dois picos endotérmicos de fusão cristalina distintos, um para o PPS e outro do LCP; ii) as temperaturas de fusão do PPS e do LCP mantiveram-se constantes para todas as composições; iii) a maioria das transições ocorreu praticamente nas mesmas temperaturas, tanto para as amostras EI como para as EIPF.

Conclui-se destas análises que os dois polímeros PPS e LCP são imiscíveis nas blendas pelo menos quando estas não estão dopadas nem processadas com solventes.

Figura 3.6: Temperaturas de transição do PPS e LCP nas blendas EI e EIPF puras: (+) T_c do PPS (EI); (O) T_c do PPS (EIPF); (V) T_g do PPS (EI) e (EIPF); (Δ) T_m do PPS (EI) e (EIPF); (□) T_m do LCP (EI); (▼) T_m do LCP (EIPF).

Análise por DSC das blendas PPS/LCP dopadas com TCNQ

Os termogramas das blendas dopadas com TCNQ foram analisados e comparados aos termogramas das blendas não dopadas, a fim de se verificar eventuais variações, objetivando conhecer as eventuais interações entre os polímeros e os dopantes assim como a influência dos diversos tipos de processamentos. Na tabela III.5 foram dados os valores das temperaturas de transição enquanto que nas figuras 3.7, 3.8 e 3.9, foram feitas as comparações das blendas dopadas com as não dopadas.

Tabela III.5 - Temperaturas de transição para blendas PPS/LCP dopadas com TCNQ.

Amostra (Blendas Dopadas) PPS/LCP	T_g (°C) (PPS)	T_c (°C) (PPS)	T_m (°C) (PPS)	ΔH_{fc} (J/g) (PPS)	T_m (°C) (LCP)	ΔH_{fc} (J/g) (LCP)	T_m (°C) (TCNQ)	Tipo de Preparação da amostra ^a
80/20 (TCNQ) ^c	88	123	280	17.1	322	0.3		EIFS (acetoneitrila) ^b
60/40 (TCNQ) ^c	84	120	280	10	321	2.7		EIFS (acetoneitrila) ^b
40/60 (TCNQ) ^c	83	120	280	6.3	314.5- 323	5	284	EIFS (acetoneitrila) ^b
20/80 (0.3%TCNQ) ^c		108	284	1.1	318-323	7.3	286	EIFS (acetoneitrila) ^b
80/20 (TCNQ) ^c		122	280	30	322	0.96		EIFS (toluol) ^b
60/40 (TCNQ) ^c		122	280	21.2	323	2.8		EIFS (toluol) ^b
40/60 (TCNQ) ^c	92	124	280	11.7	322	5.1		EIFS (toluol) ^b
20/80 (TCNQ) ^c		122	279	1.7	322	8		EIFS (toluol) ^b
80/20 (1.5%TCNQ) ^d			281	27.3	314	0.5		SF (NMP/DPE)
97/3 (1.5%TCNQ) ^d			280.5	37.6	319-317	1.8		SF (NMP/DPE)

^a Os tipos de preparação de amostras serão dados pelos símbolos os quais constam na lista de símbolos e cuja descrição já foi feita no capII (preparação de amostra).

^b As amostras EIFS foram todas feitas por imersão durante 170 horas em uma solução cuja concentração de TCNQ no solvente era 7g/l.

^c As concentrações de TCNQ neste caso foram estimadas a partir dos termogramas, através do calor de fusão do mesmo.

^d A concentração do TCNQ nestes casos é dado pela quantidade inicial colocada na preparação da amostra.

^e Não foi possível medir a entalpia de fusão, devido ao pequeno tamanho do pico

A figura 3.7 mostra a comparação entre as temperaturas de transição das blendas não dopadas e as dopadas com TCNQ dissolvido em toluol .

Figura 3.7: Temperaturas de transição do PPS e LCP nas blendas: (□) não dopadas (EIPF) e (Δ) dopadas com TCNQ/toluol (EIFS).

Na figura 3.7, observamos que as temperaturas das transições dos dois polímeros praticamente não foram alteradas na dopagem, com relação a blenda não dopada. Apenas a transição vítrea do PPS parece ter sido inibida; além disto o pico de fusão correspondente ao TCNQ não foi detectado.

A figura 3.8 mostra a comparação entre as temperaturas de transição das blendas não dopadas e as dopadas por imersão em TCNQ dissolvido em acetonitrila.

Figura 3.8: Temperaturas de transição para o PPS e LCP nas blendas PPS/LCP: (□) (EIPF) não dopadas; (Δ) (EIPS) dopada (TCNQ /acetonitrila); (+) T_m do TCNQ.

Na figura 3.8 observamos que as transições dos dois polímeros na blenda dopada com TCNQ/acetonitrila, praticamente não foram alteradas. Apenas as transições T_g e T_c, na fase amorfa do PPS, tiveram sua temperatura ligeiramente diminuídas, na blenda com 80% de LCP. Além disto, nas blendas com 60 e 80% de LCP, a fusão do LCP apresentou dois picos e o pico de TCNQ foi detectado.

Nos processos de dopagem por imersão em solução observamos que as blendas em geral não tiveram suas transições alteradas pela dopagem, permanecendo imiscíveis. O solvente toluol penetrou na fase amorfa do PPS enrijecendo-a, inibindo portanto sua transição vítrea.

O solvente acetonitrila parece ter sido mais efetivo no sentido de permitir que o TCNQ entrasse na amostra, porém isto ocorreu principalmente no domínio do LCP. Nas blendas com 60 e 80% de LCP, parece ter ocorrido uma recristalização do LCP (~310°C) pouco antes da sua fusão provocada, provavelmente, pelo TCNQ juntamente com a acetonitrila.

A figura 3.9 mostra a comparação entre as temperaturas de transição das blendas não dopadas e as dopadas por dissolução dos polímeros mais os dopantes (em NMP/DPE), fundidos sob pressão (SF). Neste tipo de preparação só foi possível preparar amostras com até 25 % de LCP, pois acima disto estas eram muito frágeis. Observamos que, nas blendas dopadas SF, o pico de TCNQ não apareceu; as transições não tiveram alteração, a não ser pela inibição da transição vítrea assim como da cristalização a frio do PPS. No processamento SF, portanto, o dopante mais solventes (NMP/DPE) inibiram as transições na fase amorfa e não afetaram a fase cristalina do PPS.

Figura 3.9: Temperatura de transição do PPS e LCP nas blendas: (Δ) não dopada EIPF e (□) dopada SF.

Das análises de DSC das blendas dopadas, observamos que as dopagens feitas por imersão da blenda em solução de solvente não afetam a miscibilidade dos dois polímeros assim como as suas transições. Proporcionaram baixa absorção do dopante, sendo que esta ocorreu principalmente na fase amorfa do PPS. O TCNQ, quando dissolvido em acetonitrila, parece ter sido mais fortemente absorvido pelo LCP (na blenda) na sua fase cristalina. No caso de dopagem por solução seguida de fusão sob

pressão também ocorreu baixa absorção do TCNQ, pelo menos na fase cristalina. Se houve absorção de dopante mais solvente, esta foi na fase amorfa do PPS.

Deve-se também ressaltar neste ponto que a blenda 97/3 dopada com TCNQ, apresentou dois pontos de fusão distintos, correspondendo às fases de PPS e LCP, respectivamente.

3.1.2 - Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

A técnica de DMTA foi usada para se conseguir maiores detalhes a respeito da interação entre os polímeros e entre estes e o dopante e/ou solvente. Se estas ocorreram na fase amorfa, então esta técnica, a qual determina principalmente as transições na fase amorfa do polímero (entre elas a transição vítrea dos polímeros e blendas), deveria detectá-las.

Entre as amostras analisadas, algumas foram tratadas termicamente, isto é, aquecidas a 220°C, por 120 horas, para que a fase não cristalizada do PPS tivesse condições de cristalizar, de forma a diminuir a sua cristalização a frio e, portanto, facilitar a detecção da transição vítrea do mesmo. Este procedimento foi feito apenas com amostras não dopadas, para se determinar a interação entre PPS e LCP.

Análise de DMTA das amostras antes da dopagem

A figuras 3.10 e 3.11 mostram as curvas típicas resultantes (módulos de armazenamento, E' , e a tangente de perda, $\tan\delta$) para cada amostra. do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, com e sem tratamento térmico, respectivamente.

Figuras 3.10a: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, sem tratamento térmico: tangente de perda em flexão, $\tan \delta$.

Figuras 3.10b: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico-mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, sem tratamento térmico: módulo de armazenamento, E' .

Figuras 3.11a: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, com tratamento térmico: tangente de perda em flexão, $\tan \delta$.

Figuras 3.11b: Curvas típicas resultantes do ensaio dinâmico mecânico, para PPS, LCP e blendas PPS/LCP, com tratamento térmico: módulo de armazenamento, E' .

A tabela III.6 abaixo mostra os valores de temperaturas dos picos correspondentes a transição vítrea dos dois polímeros puros e suas blendas (analisados em modo flexão), antes da dopagem, com e sem tratamento térmico. A figura 3.12 dá as transições vítreas, mostrados na tabela III.6.

Tabela III.6: Transições Vítreas dos polímeros puros e blendas antes da dopagem.

Amostra	T_{g1} (tanδ) (°C)	T_{g2} (tanδ) (°C)	Tipo de preparação da amostra
PPS	103		EI
PPS (140°C/48hs)	119		EI
PPS (170°C/120hs)	120		EI
PPS (220°C/120hs)	121		EI
P/H 80/20	92	168	EI
P/H 60/40	93.5	165	EI
P/H 40/60	93	159	EI
P/H 20/80	90	166	EI
HX4000		173	EI
P/H 80/20 - 220°C/120hs	125	172	EI
P/H 60/40 - 220°C/120hs	126	160	EI
P/H 40/60 - 220°C/120hs	123	163	EI
P/H 20/80 - 220°C/120hs	117.5	169	EI
HX4000 - 220°C/120hs		173	EI

Figura 3.12: Temperatura de Transição Vítrea do PPS e do LCP para os Polímeros Puros e Blendas EI: (▲) T_g do PPS; (△) T_g do PPS c/ tratamento térmico; (■) T_g do LCP; (□) T_g do LCP c/ tratamento térmico.

Nas blendas não tratadas termicamente, vimos que o PPS, nas blendas, teve sua fase amorfa mais flexível do que no polímero puro, para todas as composições. Também observou-se que o PPS causou ligeira flexibilização da fase amorfa do LCP, pois este último teve seu T_g diminuído, para as blendas de composições 40 e 60 % de LCP.

O tratamento térmico foi feito para eliminar o efeito de cristalização a frio do PPS (durante o aquecimento), e assim poder definir com mais precisão a sua temperatura de transição vítrea. O PPS teve seu T_g praticamente constante tanto para o polímero puro como para as blendas. A sua fase amorfa parece ter sido apenas levemente enrijecida, para as blendas de composições entre 20,40 e 60 % de LCP.

O LCP por sua vez, não sofreu grandes alterações em seu T_g , com o tratamento térmico. Isto já era de se esperar já que o LCP é muito cristalino. O tratamento térmico influenciou mais o PPS do que o LCP.

Podemos afirmar das observações acima, que o PPS e LCP, nas blendas puras, foram imiscíveis na sua fase amorfa, já que detectamos sempre dois picos distintos,

correspondentes a cada polímero individualmente. Porém para as composições entre 20, 40 e 60% de LCP na blenda, o PPS foi enrijecido pelo LCP enquanto que este último foi flexibilizado, significando que, parte do seu domínio (de suas cadeias) interage entre si, na fase amorfa.

Análise de DMTA das amostras após a dopagem - modo tensão

A tabela III.7 mostra os picos correspondentes a transição vítrea dos dois polímeros na blenda analisados em modo tensão (amostras mais finas, em forma de filmes, são mais adequadas para o modo tensão).

Tabela III.7: Transições Vítreas dos polímeros puros e blendas antes e após a dopagem.

Amostra	E'' (MPa)	E' (MPa)	T_{g1} (tanδ) (°C)	(tanδ)	Tipo de preparação da amostra
PPS puro	660	2300	95	1	EIPF
PPS 10% TCNQ	900	3500	94	0.8	EIFD
PPS 25% TCNQ	350	3200	105.5	0.3	EIFD
PPS ~1.5% TCNQ	150	1250	120	0.2	EIFV
PPS puro	250	2400	118-120		PF (Pó fundido)
HX4000 puro	100	2200	166		EIPF
PPS/HX4000-97/3	150	1500	131.5	0.2	SF (NMP/DPE)
PPS/HX4000-97/3 1,5%TCNQ	300	3000	124	0.2	SF (NMP/DPE)

Nem todas as amostras dopadas foram flexíveis o suficiente para serem ensaiadas nesta técnica; a maioria quebrava no meio do ensaio. As amostras de PPS puro (EIPF) foram comparadas com as de PPS dopado com TCNQ e sem a presença de solventes (EIFD). No PPS dopado com 10 % de TCNQ, a sua temperatura de transição vítrea praticamente não sofreu alteração e o valor do pico de relaxação (T_g) foi bem intenso, indicando que a região amorfa do PPS está flexível apesar da presença do TCNQ. No PPS dopado com 25 % de TCNQ, a temperatura de transição vítrea foi aumentada e a

intensidade do pico de relaxação foi menor, mostrando que nesta concentração o TCNQ causou o enrijecimento da parte amorfa.

Para a amostra de PPS dopada com vapor de TCNQ, também sem adição de solventes (EIFV) a uma concentração de aproximadamente 1.5% de TCNQ, a temperatura de transição vítrea (pico em $\tan\delta$) foi aumentada com relação ao polímero puro. É bom lembrar neste ponto que não era possível, nos processos EIFD, calcular a concentração de TCNQ efetivamente colocada na amostra. Desta forma pudemos desta análise de DMTA, fazer somente a seguinte inferência: acima de uma concentração crítica de TCNQ nas amostras (EIFD e EIFV) há uma maior interação do TCNQ com PPS, a qual ocorre na fase amorfa. A interação entre o PPS e TCNQ ocorre com enrijecimento da fase amorfa do PPS somente acima de uma determinada concentração de TCNQ na amostra, para amostras preparadas sem a presença de solvente.

Das blendas a serem estudadas, a única blenda dopada, passível de ser analisada foi aquela contendo 3% de LCP, já que as de composições maiores de LCP eram muito frágeis e não resistiam até o final do ensaio.

A blenda 97/3 (3% de LCP) apresentou um único pico de transição vítrea, porém a temperatura do máximo deste pico foi acima de T_g do PPS puro e abaixo de T_g do LCP puro. Isto indica que o domínio do LCP (nesta concentração de 3%) tem uma dimensão tal que este se encontra disperso entre o domínio do PPS. Além disto, pelo deslocamento do pico, observou-se que o domínio do LCP foi flexibilizado pelo PPS enquanto que o domínio do PPS foi enrijecido pelo LCP, como já havíamos observado para outras concentrações das blendas, no ensaio de DMTA por flexão.

Observou-se também que quando o TCNQ foi adicionado nesta blenda, este (e/ou o solvente) flexibilizou o domínio do PPS e/ou LCP.

3.1.3 - Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)

Microscopia das Amostras antes da dopagem

O objetivo desta técnica foi visualizar a interação entre os domínios dos polímeros puros nas blendas, dopadas e não dopadas, além da orientação dos respectivos

domínios; sempre comparando-se diferentes processos de preparação. Esta foi usada como complemento as técnicas de DSC e DMTA.

As amostras analisadas nesta técnica foram:

Amostras EIPF

A figura 3.13 mostra uma amostra de LCP, pressionada entre duas lâminas de vidro, fundida a 370°C e em seguida resfriada rapidamente a 60°C. Este procedimento tentava simular o processo de fusão sob pressão (EIPF), já que as amostras EIPF, propriamente, são muito espessas para serem observadas.

Figura 3.13: Amostra: HX4000 (EIPF); aumento: 1000X.

Observou-se nesta amostra, uma textura, típica da fase líquida cristalina de um LCP termotrópico nemático, com domínios orientados aleatoriamente em todas as direções, chamada textura de fios entrelaçados (tipo “Schlieren”).

As figuras 3.14 e 3.15 mostram uma blenda PPS/LCP 80/20 (EI), pressionada entre duas lâminas de vidro, fundidas a 370°C e resfriada rapidamente a 60°C (esta também serviu para simular uma amostra EIPF).

Figura 3.14: Amostra: PPS/LCP 80/20 (EIPF); aumento: 250X.

Figura 3.15: Amostra: PPS/LCP 80/20 (EIPF); aumento: 1000X.

Na figura 3.14, foi possível observar uma separação de domínios, sem no entanto distinguir quais são seus componentes. É possível perceber apenas a existência de textura típica do PPS, os esferulitos.

Na figura 3.15 já foi possível observar uma distinção entre o domínio de LCP, os quais aparecem como regiões mais claras (esverdeadas) com textura de fios entrelaçados. As regiões escuras (azuis) não são possíveis de definir, devido provavelmente a diferença de espessura entre esta região e as mais claras. Entretanto podemos inferir que não são do mesmo material que as claras e provavelmente contêm esferulitos de PPS (os quais são tipicamente azuis ao microscópio ótico).

As figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 mostraram uma blenda de PPS/LCP 60/40 do tipo EIPF, isto é, pressionada entre duas lâminas de vidro, fundidas a 370 °C e resfriada rapidamente a 60°C, todas com aumentos de 250 X. Na figura 3.16, foi possível distinguir alguns domínios de polímeros, como: regiões vermelhas e azuis, contendo estruturas de cruz de malta, típicas de esferulitos de PPS puro; regiões de LCP, regiões coloridas, mais claras parecendo-se com a textura do LCP puro; regiões coloridas, porém mais escuras, que embora não possam ser claramente identificados, certamente pertencem a uma fase diferente das outras.

A figura 3.17 mostrou uma outra região da mesma amostra, a qual pareceu conter esferulitos de PPS, porém, nas regiões interesferulíticas, existiam cadeias de LCP, as quais foram visualizadas através da textura típica “schlieren” do LCP. As figuras 3.18 e 3.19 mostram ainda outras regiões de imiscibilidade ou separação de fases na mesma blenda 60/40, na qual a maior região da figura (parte mais clara) parece conter apenas LCP. A região mais escura da figura 3.18, parece-se com a região de PPS e LCP interesferulítico da figura 3.16.

Destas observações concluímos, que as blendas de PPS/LCP (EI) contêm domínios de PPS e de LCP puros e também podem conter regiões onde coexistem PPS e LCP, sendo este último provavelmente interesferulítico. A fase mais ‘amorfa’ que foi representada pelo PPS ‘absorveu’ a fase rígida, representada pelo LCP, mais do que a fase mais rígida ou líquida cristalina (representada pelo LCP). Não foi possível visualizar com certeza se o LCP ‘expulsou’ (segregou) qualquer fase ‘estranha’ de seu domínio.

Figura 3.16: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.

Figura 3.17: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.

Figura 3.18: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.

Figura 3.19: Amostra: PPS/LCP 60/40 (EIPF); aumento: 250X.

Das observações feitas em MOLP, conclui-se que existe imiscibilidade entre os domínios de PPS e LCP, nas blendas PPS/LCP; porém as regiões de imiscibilidade coexistem com algumas regiões de miscibilidade, pelo menos nas blendas 60/40. Não foi possível detectar, entretanto, regiões de miscibilidade, na blenda 80/20.

As figuras analisadas até aqui, entretanto, tinham o inconveniente de estarem a temperatura ambiente, onde as transições do PPS já haviam ocorrido, ou melhor, o polímero era fotografado quando já não tinha a 'conformação' inicial, desejada, devido ao tempo de relaxação das suas cadeias ser muito curto.

As figuras seguintes mostram as blendas fotografadas na temperatura de transições, ou melhor, durante a fusão e no início do resfriamento, na tentativa de se conseguir observar mais detalhes dos prováveis domínios. Também estávamos procurando a concentração crítica para formação de domínios cristalinos do LCP, e algum aspecto da orientação do LCP e até mesmo sua influência sobre o PPS.

A figura 3.20 correspondeu a uma amostra feita por fusão seguida de estiramento (EIPF), de uma blenda 97/3 de PPS/LCP. Esta observação porém foi feita a 330°C, com aumento de 250 X. Pode-se observar que não houve nenhuma estrutura esferulítica do PPS, nem qualquer vestígio de domínio de LCP. Isto pode significar que quando o LCP está presente na blenda em concentração de 3%, este não forma domínios de cristalinidade líquida, pelo menos visíveis ao microscópio ótico.

Figura 3.20: Amostra: PPS/LCP 97/3 (EIPF); aumento: 250X.

As figuras 3.21 e 3.22 correspondeu a uma amostra de PPS/LCP 75/25 feita pelo mesmo processo de fusão seguido de estiramento (tipo EIPF) como a amostra da figura 3.21. A observação também foi feita a 330°C.

Figura 3.21: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF); 7 minutos após o estiramento, 330 °C; aumento: 50X.

Figura 3.22: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIF); 9 minutos após o estiramento, em 330°C; aumento: 50X.

Podemos observar das figuras 3.21 e 3.22 a presença de domínios de LCP, na temperatura de 330°C. Não houve qualquer vestígio de PPS, como era de se esperar, nesta temperatura. Após 9 minutos em 330°C, a temperatura da blenda foi baixada para 250°C a uma taxa de resfriamento de 130°C/min.

As figuras 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 e 3.27 mostram esta mesma amostra, após o resfriamento, para diversos tempos, todas a 250°C.

Podemos observar que nesta temperatura começaram ser nucleados os esferulitos de PPS mas estes nuclearam em toda parte, independentes da presença de LCP. Porém, como mostra a figura 3.27, os domínios de LCP, quando em contato com o PPS, serviram como núcleo para o crescimento de transcristalitos no PPS.

Após 20 minutos em 250°C, a blenda foi resfriada a taxa de 130°C/min, até a temperatura de 30°C.

Figura 3.23: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 3 minutos em 250°C; aumento: 50X.

Figura 3.24: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 4 minutos em 250°C; aumento: 50X.

Figura 3.25: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 5 minutos em 250°C; aumento: 50X.

Figura 3.26: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 14 minutos em 250°C; aumento: 50X.

Figura 3.27: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) após 20 minutos em 250°C; aumento: 50X.

As figuras 3.28 e 3.29 mostram a região da blenda onde ocorreu a transcristalização (figura 3.27), a temperatura de 30°C para diferentes tempos.

Figura 3.28: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) logo após o resfriamento, a 30°C; aumento: 200X.

Figura 3.29: Amostra: PPS/LCP 75/25 (EIPF) logo após o resfriamento, a 30°C; aumento: 200X.

Das figuras 3.28 e 3.29 acima podemos observar que o LCP causou transcristalização no PPS apesar de a transcristalização não se estender por toda a amostra. Podemos afirmar que o LCP é um núcleo ativo para a transcristalização do PPS, pelo menos a uma concentração de 25 % na blenda.

Pudemos concluir, até este ponto, que:

- i) as blendas com concentrações abaixo de uma determinada concentração de LCP, provavelmente abaixo de uma concentração crítica, não apresentaram separação de fases entre os polímeros, visíveis ao MOLP, semelhante ao que pudemos já observar pela técnica de DMTA. Em blendas de concentrações de LCP acima de uma determinada concentração, no caso a 25 % de LCP, pode-se observar os domínios distintos dos dois polímeros; esta portanto deve estar acima de uma concentração crítica. Inferimos então que a concentração crítica para formação de domínios de LCP na blenda está entre 3 a 25 % de LCP;
- ii) O LCP pode levar a orientação do PPS no que diz respeito a interação entre os dois domínios. Esta orientação é no mínimo uma orientação o nível de orientação do cristal, isto é, transcristalização. O LCP serviu como sítio ativo para que esta orientação ocorresse e o sítio ativo estava orientado na direção do cisalhamento.

Após as observações anteriores, de que o LCP se orienta mediante o cisalhamento, e que pode orientar o PPS, pelo menos no seu estado fundido, restava saber então como estão orientados os domínios dos dois polímeros nas amostras SE, cujo processamento foi o que apresentou maior condutividade do PPS.

As figuras 3.30 e 3.31 mostram uma amostra de LCP dissolvido em NMP e crescido após a evaporação do solvente, em temperatura abaixo e acima de 200°C, respectivamente. Aqui não foi feito o estiramento do LCP (com extensor). Pode-se observar em todas elas uma estrutura schlieren, típica do LCP.

Figura 3.30: LCP (SE), não estirado, após evaporação em NMP, abaixo de 170°C (amostra quebradiça); aumento: 400X.

Figura 3.31: LCP (SE), não estirado, após evaporação em NMP, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.

A figura 3.32 mostra o LCP dissolvido na mistura de solventes NMP/DPE 70/30, evaporado acima de 170°C sem estiramento. Também neste caso é possível observar uma estrutura do tipo “schlieren”. Assim, podemos inferir que a textura “schlieren” do LCP se forma para todos os dois solventes e temperaturas usadas, na preparação de amostras, feitas até aqui e esta textura é típica de um LCP com domínios orientados aleatoriamente em todas as direções. O que torna o LCP mais ou menos flexível é a sua temperatura de processamento, e esta deve ser acima de seu T_g . O uso da mistura de solventes NMP/DPE foi importante para se poder aumentar a temperatura de processamento.

Figura 3.32: LCP (SE), não estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.

As figuras que se seguem mostram o efeito do estiramento do processo de preparação sobre a orientação do LCP. Aqui, o objetivo era verificar se o processos onde se verificou maior condutividade do PPS, como os processos de solução dos componentes seguido de evaporação e fusão sob pressão, SE, SF, respectivamente, e

fusão sob pressão dos componentes sem solventes, EIFD, orientava o LCP tão bem quanto outros e assim pudesse influenciar na orientação do PPS.

As figuras 3.33, 3.34 e 3.35 mostram o LCP dissolvido em NMP/DPE 70/30, estirado após a evaporação do solvente, acima de 170°C.

Pode-se observar das figuras 3.33, 3.34 e 3.35, que o cisalhamento do processamento influi na textura e portanto na orientação do LCP. Em todas as figuras observou-se a formação de bandas estriadas 'típicas de LCP estirado e de cadeias orientadas, na direção do estiramento. As bandas ou estrias, são perpendiculares a direção do estiramento.

Figura 3.33: LCP (SE), estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.

Figura 3.34: LCP (SE), estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 200X.

Figura 3.35: LCP (SE), estirado, após evaporação em NMP/DPE 70/30, acima de 170°C (amostra flexível); aumento: 400X.

As figuras 3.36 e 3.37 mostram uma amostra de LCP feita por fusão sob pressão (3 toneladas, a 330°C), a qual também apresenta formação de estrias ou bandas perpendicularmente a direção do estiramento. Enquanto que as figuras 3.38, 3.39 e 3.40 mostram uma amostra de LCP cisalhada a 330°C . Observamos, também, a formação de estrias na direção perpendicular ao estiramento.

Figura 3.36: LCP (SF), pressionado a 330°C ; aumento: 200X.

Figura 3.37: LCP (SF), pressionado a 330°C; aumento: 400X.

Figura 3.38: LCP (SF), pressionado a 330°C; aumento: 200X.

Figura 3.39: LCP (SF), pressionado a 330°C; aumento: 200X.

Figura 3.40: LCP (SF), pressionado a 330°C; aumento: 400X.

Pode-se inferir das figuras 3.33 a 3.40, que o LCP pode ser orientado por métodos diferentes, em temperaturas e solventes diferentes. Todos os processos que

envolveram cisalhamento ou pressão, os quais foram usados no nosso trabalho, levaram a orientação do LCP. Estava verificado assim que o estiramento leva a orientação do LCP; esta pode ser importante na orientação das cadeias do PPS; pode haver orientação do domínio do PPS pelo do LCP acima de uma certa concentração crítica. Não sabemos até aqui se a orientação é em nível molecular.

Se a interação entre o PPS e o TCNQ ocorreu, mesmo nas suas fases cristalinas, isto pode ter sido importante para a orientação das cadeias do PPS e portanto para uma melhora na condutividade.

Microscopia das amostras após a dopagem

As figuras abaixo mostram as micrografias das amostras que apresentaram os melhores valores de condutividade, os quais foram aquelas feitas por processos SE e EIFD. A figura 3.41 mostra uma amostra (SE) de PPS dopado com 1.5% de TCNQ, dissolvidos em DPE, estirado a 200°C. Esta amostra foi a que apresentou maior valor de condutividade (10^{-8} S/cm). Não foi possível detectar nenhuma alteração dos esferulitos, que indicasse a presença de TCNQ, nesta região. Existem alguns pontos escuros e pode-se aferir que estes sejam aglomerados de TCNQ.

Figura 3.41: PPS/1.5%TCNQ (SE), estirado, após evaporação em DPE, a 200°C (amostra flexível); aumento: 200X.

As figuras 3.42 e 3.43 mostram uma amostra de PPS dopado com 20% e 25% de TCNQ, respectivamente, feitas pelo processo de fusão sob pressão (EIFD).

Figura 3.42: PPS/20%TCNQ (EIFD), pressionados a 300°C; aumento: 32X.

Figura 3.43: PPS/25%TCNQ (EIFD), pressionados a 300°C; aumento: 32X.

Podemos inferir apenas destas observações nas figuras 3.41, 3.42 e 3.43, que o processo de dopagem do PPS com TCNQ, por solução seguida de evaporação, levou a uma mistura mais homogênea do que a dopagem por fusão dos componentes, mesmo sob pressão. No processo de fusão sob pressão EIFD, parece ter havido a formação de uma fase anterior a esferulita, a axialita [74]. Isto pode estar ocorrendo devido a segregação de TCNQ da região 'pré-esferulítica', devido provavelmente a sua quantidade em excesso.

A figura 3.44 mostra uma blenda (SE) de PPS/LCP 80/20 dopado com 1.5% de, TCNQ, por processo de prévia solução com evaporação do solvente (NMP/DPE) a 200°C estirada.

Figura 3.44: Blenda PPS/LCP 80/20 dopada com 1.5%TCNQ (amostra SE), e estirada; aumento: 400X.

Neste caso também foi possível observar a formação de fases distintas. Uma delas por exemplo, a região onde vemos pequenos esferulitos de PPS. Entretanto não foi possível verificar a orientação do LCP nesta amostra, mesmo estirada. Podemos concluir apenas que o estiramento em solução é efetivo para o LCP puro, mas não pareceu ser o caso na blenda. Se existe estiramento das cadeias de LCP, ele parece ser

não homogêneo, de forma que em algumas regiões, como estas fotografadas, não tenha ocorrido o estiramento.

Na tentativa de identificar mais detalhes da interações polímero-polímero e/ou polímero-dopante, foram feitas análises de algumas amostras por técnica de MEV.

3.1.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As figuras a seguir, mostram as micrografias das amostras de PPS feitas nas primeiras tentativas de dopagem, por processos como o de imersão do filme em solução do dopante EIFS e fusão do dopante juntamente com o PPS na ausência de solvente, processo EIFD.

Microscopia Eletrônica de PPS dopado com TCNQ

a) - Amostras EIFS (pó fundido sob pressão, dopadas por imersão em solução)

As figuras 3.45 a e b, 3.46 a e b e 3.47 mostram o PPS dopado por imersão (por 170 horas) em solução de TCNQ dissolvido em toluol, ortodichlorobenzene e acetonitrila, respectivamente.

Figura 3.45a: MEV: PPS imerso em solução TCNQ (EIFS)/Toluol; aumento: 200X.

Figura 3.45b: MEV: PPS imerso em solução TCNQ (EIFS)/Toluol; aumento: 5000X.

Figura 3.46a: MEV: PPS imerso em solução TCNQ(EIFS)/ortodichlorobenzeno; aumento: 200X.

Figura 3.46b: MEV: PPS imerso em solução TCNQ/ortodichlorobenzeno (EIFS); aumento: 5000X.

Figura 3.47: MEV: PPS imerso em solução TCNQ/acetonitrila (EIFS); aumento: 200X.

A escolha dos respectivos solventes se deu em função do maior ataque ou inchamento que os dois primeiros provocam no PPS [45] e/ou a melhor dissolução de TCNQ pelo acetonitrila. O TCNQ não pode ser dissolvido em solventes muito reativos (oxidantes), pois pode formar produtos como o cianeto. Como pudemos observar nas figuras 3.45 a 3.47, a absorção da solução para os três casos não ocorrem da mesma forma. A dopagem do PPS em solução de toluol e ortodichlorobenzene parece ter sido mais homogênea do que aquela com solução de acetonitrila. Este se parece com o resultado de DSC para estas amostras, onde houve inibição do Tg, podendo ser indicativo de 'ataque' do PPS pelo solvente com destruição da morfologia inicial dada pelo processamento, mais do que de mistura homogênea de TCNQ e PPS.

A aparência das figuras 3.45b e 3.46b parece ser devido ao solvente mais do que a absorção do TCNQ propriamente. Os dois primeiros solventes seriam mais favoráveis a dopagem já que 'incham' mais o PPS. Porém, não dissolvem bem o TCNQ, daí a absorção de TCNQ no volume do PPS não ser favorecida. Por outro lado, o TCNQ é melhor dissolvido em acetonitrila do que em toluol ou o-dichlorobenzene e isto poderia ter levado a maior absorção do TCNQ em solução com este solvente. Porém, não foi isto o ocorrido já que percebemos uma menor homogeneidade na dopagem, isto é, o TCNQ parece ficar aglomerado em pequenas ilhas, mostrando também que a acetonitrila não é homogeneamente absorvida pelo PPS. Isto também foi registrado em DSC, pela não inibição de Tg e aparecimento de 2 picos de fusão referentes as fases de PPS e TCNQ.

O PPS teve sua condutividade praticamente inalterada por este tipo de dopagem. Apresentou valores de condutividade da ordem de 10^{-16} S/cm após a dopagem para as três soluções, só variando dentro da mesma ordem de grandeza, onde a condutividade com os dois primeiros dopantes foram ligeiramente maiores do que o caso de dopagem em solução de acetonitrila.

A dopagem por imersão em solução (EIFS) como já havíamos colocado, não pareceu ser um processo desejável em nosso trabalho, já que parece não ser efetiva ao se dopar o PPS.

b) - Amostras extrudadas injetadas refundidas sob pressão, juntamente com o dopante TCNQ (EIFD)

As figuras 3.48 a, b e c mostram o PPS dopado com 10 % de TCNQ em massa, fundidos sob pressão, na ausência de solvente. Na figura 3.48a observamos que a dopagem não é homogênea, da mesma forma que na dopagem com solução de acetonitrila (figura 3.47), devido aos pontos claros os quais parecem ser aglomerados de TCNQ. Já a figura 3.48b mostra uma região, com maior aumento, onde houve uma aparente absorção do TCNQ (região clara da figura superior).

Na figura inferior vemos esta região aumentada, onde pode estar ocorrendo uma interação propriamente dita, entre PPS e TCNQ. Nesta região aparecem fibrilas de PPS de aproximadamente 2 μm de comprimento, provavelmente devido ao tipo de processamento (fusão sob pressão) do PPS; juntamente com 'glóbulos' podem ser do TCNQ. A condutividade desta amostra foi da ordem de 10^{-14} e 10^{-13}S/cm ; assim podemos concluir que a homogeneidade de dopagem e a quantidade de TCNQ colocada na amostra por este processo foi maior que no processo de imersão em solução, anteriormente citado.

Figura 3.48a: MEV: PPS/TCNQ 10%; aumento: 500X.

Figura 3.48b: MEV: PPS/TCNQ 10%; aumento: 500X e 5000X.

Figura 3.48c: MEV: PPS/TCNQ 10%; aumento: 5000X.

As figuras 3.49a, b e c mostram o PPS dopado com 20 % de TCNQ em peso, fundidos sob pressão, sem a presença de solvente (EIFD). Na figura 3.49a pode-se observar que existem regiões de 'aglomerados' de TCNQ mostrando a não homogeneidade também neste caso. Entretanto, para maiores aumentos podemos observar que existem verdadeiros 'caminhos ou trilhas' formados provavelmente por TCNQ. Estes existem por toda a extensão da amostra. Assim, podemos aferir que a homogeneidade na dopagem, neste caso, parece ter sido maior, além do fato de uma maior quantidade de TCNQ ter sido 'absorvida' pela amostra. A condutividade para esta amostra foi da ordem de 10^{-12} S/cm; o maior valor até então obtido.

Pode-se concluir que na dopagem é necessária uma maior quantidade de TCNQ para que a dopagem seja homogênea, ou ainda, que existe uma proporção ou concentração mínima de TCNQ na amostra para que 'caminhos' de condutividade sejam formados e então se obtenha maior condutividade.

Figura 3.49a: MEV: PPS/TCNQ 20%; aumento:500X.

Figura 3.49b: MEV: PPS/TCNQ 20%; aumento: 1000X.

Figura 3.49c: MEV: PPS/TCNQ 20%; aumento: 5000X.

As figuras 3.50a e b mostram uma amostra a qual foi crescida a partir da evaporação do solvente de uma solução de PPS juntamente com TCNQ dissolvidos em DPE (processo SE, descrito no capítulo II).

Observa-se que a homogeneidade apesar de não ter sido a desejada foi maior que nos processos anteriormente descritos. Também podemos aferir que a quantidade de TCNQ absorvida pelo PPS neste caso foi maior, embora tenha sido adicionada em quantidade bem menores que nos processos anteriores (1.5% de TCNQ em peso). Os dados de DSC porém não indicam 'absorção' de TCNQ na fase amorfa, entre as lamelas e/ou esferulitos de PPS, pois nem o T_g nem T_c foram inibidos ou se alteraram. Por outro lado, o T_m aumentou, e o pico relativo ao TCNQ não foi detectado. Porém como os dados de condutividade mostram um notável aumento para estas amostras, isto pode indicar, como Jesus e Bretas [15] já haviam observado, que a manutenção da morfologia é muito importante, além da homogeneidade da dopagem. Como a condutividade atingiu 10^{-8} S/cm , como já citado, este foi o processo mais favorável para o aumento da condutividade no PPS.

Figura 3.50a: MEV: PPS/TCNQ 1.5% (SE); aumento: 500X.

Figura 3.50b: MEV: PPS/TCNQ 1.5% (SE); aumento: 5000X.

Os dois espectros abaixo se referem a análise de raios-X feita das fases claras e escuras, respectivamente, da amostra da figura 3.50b. As 'partículas' claras observadas nas respectivas figuras foram de átomos que não contém praticamente enxofre e deve ser de átomo bem mais leve que o enxofre, pois não foi possível detectar por esta técnica. Portanto, concluiu-se que este átomo só pode ser o nitrogênio contido no TCNQ.

Figura 3.50c: Análise de Raios-X da amostra analisada por MEV (figura 3.51b)- fase clara.

Figura 3.50d: Análise de raios-X da amostra analisada por MEV (figura 3.51b)- fase escura.

c) - Blendas PPS/LCP antes da dopagem

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras de PPS/LCP de composições 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 já foram analisadas em trabalhos anteriores [10]. Foram observadas superfícies de fraturas das amostras que eram extrudadas injetadas (EI).

A blenda 80/20 (EI) apresentou glóbulos de LCP dispersos em PPS. As blendas 60/40 mostraram as fibrilas de LCP onde a adesão com o PPS pareceu pequena; as blendas 40/60 e 20/80 apresentam fibrilas provavelmente de LCP e glóbulos, provavelmente de PPS. Porém, não foi possível fazer uma clara distinção entre os domínios do PPS e do LCP.

Como o interesse era no efeito de orientação e homogeneidade causado pelo processamento, nas amostras analisamos as mesmas blendas acima (de mesma composição) mas feitas por outros processos como: fusão sob pressão do polímero junto com o dopante (EIFD) e solução dos polímeros e posterior fusão sob fusão seguida de pressão (SF).

d) - Blendas de PPS/LCP dopadas com TCNQ

Blendas PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão (EIFD). As figuras 3.51a e b mostram regiões de heterogeneidade na blenda, proporcionada, principalmente, pelo próprio processo de preparação.

As partes claras brilhantes que se observam por quase toda a extensão da amostra podem ter sido devidas ao TCNQ, o qual foi observado formar ‘fibrilas’ brilhantes (em amostra de PPS/TCNQ) e também podem ser devidas ao LCP que também tem aparência de ‘fibrilas’ brilhantes ao MEV [6]. As regiões claras brilhantes são mostradas em maiores detalhes na figura 3.39c. Nestas, apareceram regiões fibrilares coexistindo com não fibrilares. Nas regiões não fibrilares foi possível observar glóbulos, os quais poderiam ser de glóbulos de LCP distribuídos em PPS; porém isso é improvável, porque o LCP tende a estar fibroso nesta concentração. Também é possível que esta região seja de PPS com TCNQ, onde este último esteja formando ‘caminhos’ condutivos, como já foi observado anteriormente (figura 3.49c).

Figura 3.51a: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão (EIFD); aumento: 200X.

Figura 3.51b: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão (EIFD); aumento: 200X.

Figura 3.51c: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão; aumento: 5000X .

A figura 3.51d mostra regiões dentro da mesma blenda 30/70, as quais parecem com fibras de LCP ‘envolvidas’ provavelmente por PPS; não é possível fazer uma distinção entre os domínios dos mesmos.

A figura 3.51e mostra outra região na mesma blenda que pode ser indício de PPS por causa do caráter menos fibroso, porém alterado provavelmente pelo TCNQ e/ou solvente. É possível aferir apenas que a blenda possui regiões de não homogeneidade e que a compatibilidade entre os 3 componentes foi relativamente forte a ponto de não se distinguir os domínios de cada um deles.

Figura 3.51d: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão; aumento: 5000X.

Figura 3.51e: Blenda PPS/LCP 30/70 (30%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes, sob pressão; aumento: 5000X.

e) - Blendas PPS/LCP 80/20 (18%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes sob pressão (EIFD)

A figura 3.52a mostra a blenda de composição 80/20, contendo regiões contendo partes 'fibrosas' e 'lisas' coexistentes, porém difíceis de distinguir. Na figura 3.52b é possível observar as regiões 'lisas' contendo glóbulos que podem ser de LCP ou TCNQ dissolvido na matriz PPS. Ambas as hipóteses são possíveis já que nesta concentração é sabido que o LCP forma glóbulos na matriz de PPS e por outro lado o TCNQ pode estar também na forma de aglomerados não homogeneamente dissolvidos dentro da matriz de PPS.

Figura 3.52a: MEV: PPS/HX4000 80/20 (18%TCNQ) feitas por processo de fusão dos componentes sob pressão (EIFD); aumento: 5000 X.

Figura 3.52b: MEV: PPS/HX4000 80/20 (18%TCNQ); aumento: 5000 X.

A figura 3.53 mostra a blenda PPS/LCP 80/20 dissolvida em solvente NMP/DPE 70/30 juntamente com 1.5% em peso de TCNQ, seguida de fusão sob pressão. Não foi possível fazer distinção alguma de fases ou textura da amostra; apenas existem regiões de prováveis domínios diferentes (pontos escuros, na 'matriz' clara), mas não é possível saber qual a composição de cada um deles. A única aferição possível de ser feita foi que este processo de preparação de blendas por prévia dissolução dos componentes (SF) apresentou uma distribuição aparentemente homogênea dos domínios dos componentes da blenda.

Figura 3.53: PPS/LCP 80/20 (1.5%TCNQ) - SF; aumento: 5000X.

3.1.5 - Espectroscopia de Infravermelho (IR)

O objetivo da utilização desta técnica foi avaliar as eventuais reações químicas decorrentes dos processos de mistura entre PPS e LCP e da dopagem dos polímeros puros e das blendas. O objetivo é verificar se ocorreu reação química entre os PPS, LCP

e TCNQ; se os processos de manufatura causaram ligações cruzadas no PPS; se os solventes utilizados reagem com os polímeros ou com o TCNQ; se os tempos e temperaturas de manufatura influíram na reatividade entre os componentes.

Caracterização dos polímeros puros antes da dopagem

PPS

Inicialmente apresentamos o espectro do PPS em pó mostrado a seguir, na figura 3.54.

Figura 3.54: IR do PPS pó [Índice Merck].

As principais absorções do PPS em pó e suas respectivas atribuições podem ser observadas na tabela 1:

Tabela III.8: Principais absorções IR do PPS em Pó.

Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Possíveis atribuições
3080 - 3060	P	Estiramento das ligações C-H do anel aromático
1910 - 1900	P	Harmônicas ou frequência de combinação das ligações C-H aromáticas fora do plano. (Modos de substituição do anel)
1640	P	
1570	M	Vibração de estiramento das ligações C=C no anel aromático
1470	G	
1390	M	
1180	P	Deformação angular no plano das ligações C-H do anel aromático
1090	G	

1070	P	
1010	G	
815-805	G	Vibração conjugada de dois hidrogênios adjacentes fora do plano do anel (substituição para)
740	P	Deformação axial da ligação C-S
552	M	
700	P	Deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel aromático
630	P	
479	M	vibração de estiramento da ligação S-S

P = pequena M = média G = grande

A figura 3.55 mostra o espectro do pó de PPS fundido sob pressão (EIPF), o qual apresentou algumas bandas alteradas e/ou excedentes além das bandas de absorção típica do PPS em pó. Estas bandas, mostradas na tabela III.9, estão associadas com o processo de cura sofrido pelo PPS. Este, quando fundido entra em contato com o oxigênio e sofre certos tipos de reação, as quais estão mostradas na figura 3.56 [73].

Entretanto, quando o processamento foi feito por crescimento de solução em NMP (filmes SE), durante longo tempo, necessário para a dissolução (4 a 8 horas), houve o surgimento de alguns novos picos e aumento na intensidade de outros, como mostra a figura 3.57.

Figura 3.55: Pó de PPS fundido sob pressão (EIPF).

Figura 3.56: Reações de cura sofridas pelo PPS [55].

Tabela III.9: Bandas alteradas em amostras de PPS fundido.

Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Possíveis atribuições
3080 - 3040	aumento	Aumento nas vibrações referentes ao estiramento das ligações C-H do anel aromático
2000-1667	surgimento	Superposição do modo de vibração característico da substituição para na região da frequência de combinação das ligações C-H ao modo de vibração característico da trisubstituição 1,2,4.
960, 940	surgimento	vibrações associadas ao estiramento da ligação C-O (éter de anel aromático)
1240,1260,1298	surgimento	deformação axial do C-O (éter de anel aromático)

Figura 3.57: PPS/NMP (SE) 8 horas.

A tabela III.10 mostra os valores dos picos alterados:

Tabela III.10: Bandas alteradas em amostras de PPS preparado em solução (SE).

Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade	Possíveis atribuições
2930	P (surgimento)	estiramento C-H no CH ₃ (NMP)(2962-2872)
1712	G (aumento)	estiramento da carbonila C=O em compostos heterocíclicos (NMP) e/ou frequência de ressonância da carbonila C=O em compostos R(C=O)X, onde X=S
1412	M (surgimento)	“bending” do C-H no CH ₃ (NMP) (1375-1450)
3200-3600	P (banda larga)	estiramento O-H em hidrogênio intermolecularmente ligado
1295	M (aumento)	deformação axial do C-O (eter de anel aromático)

A tabela III.10 mostra o surgimento do pico de absorção em 2930 cm⁻¹, o qual é típico no espectro do NMP. Isto indica a presença de NMP ‘absorvido’ na amostra e esta absorção pode ser devido a algum tipo de interação com o PPS.

A figura 3.58 é uma amostra de PPS feita também por solução em NMP porém por uma (1) hora de dissolução a igual(is) temperatura e concentração. O efeito do solvente neste caso não foi tão forte, pelo menos o PPS não apresentou alterações em relação ao PPS puro apenas fundido (EIPF). Concluimos até aqui que o PPS tem sua

estrutura química alterada pela exposição ao ar em presença de alguns solventes, como o NMP, em tempos longos de processamento.

Figura 3.58: PPS/NMP (SE) 1 hora.

A figura 3.59 mostra o espectro de filme de PPS feito por solução em DPE por 8 horas a 230°C. Aparentemente, este solvente não apresenta nenhum efeito sobre as absorções normais do PPS.

Figura 3.59: PPS/DPE (SE) 8 horas.

Destas observações concluímos que o PPS interage mais com o solvente NMP a altas temperaturas e por longos tempos (exposição a atmosfera ambiente) de dissolução do que com o DPE ou mesmo com o NMP (durante tempos curtos). O NMP pode auxiliar no maior entrecruzamento (ligações cruzadas) do PPS.

LCP

A figura 3.60 mostra o espectro de absorção do LCP fundido sob pressão (EIPF) a 340°C.

Figura 3.60: LCP (EIPF).

A tabela III.11 indica as principais bandas do LCP as quais apareceram no espectro, com sua respectivas atribuições:

Tabela III.11: Principais bandas do LCP.

Frequência (cm ⁻¹)	Intensidade	Possíveis atribuições
1807	G	vibrações de estiramento da ligação C=O
1333	G	flexão da ligação O-H, no plano do anel aromático e flexão C-O-H, no plano
1305	G	estiramento C-O)
1234	G	estiramento C-(C=O)-O, estiramento assimétrico C-O-C, flexão no plano da ligação O-H, estiramento C-O
1151	G	estiramento assimétrico O=C=C, estiramento C-O
1129	G	estiramento e bend do grupo C-(C=O)-C, estiramento C-O

1077	G	estiramento simétrico C-O-C, flexão no plano, da ligação C-H, estiramento C-O
1529	P	Vibração de estiramento das ligações C=C no anel aromático
1525	M	
1465	P	
1446	M	Flexão no plano, da ligação C-O-H de uma carboxila
737	M	Flexão fora do plano da ligação C-H
735	M	Flexão fora do plano do anel da ligação C=C, Flexão fora do plano da ligação C-H
1720	P	Bandas de combinação e harmônica de estiramentos O-H e C-H aromático
1623		
1593		
1153	P	Flexão no plano da ligação C-H
920	P	Flexão fora do plano da ligação O-H
619	P	
895	P	Flexão fora do plano da ligação C-H
817		
788		
642	P	Flexão fora do plano do anel da ligação C=C
563	P	Flexão fora do plano do anel, da ligação C-C
515		
3468	P	harmônica do estiramento C=O (grupamento cetona ligada a anel fenil)
3073	P	Estiramento das ligações C-H do anel aromático

As figuras 3.61, 3.62 e 3.63 mostram os espectros típicos do TCNQ, NMP e DPE, respectivamente.

Figura 3.61: Espectro IR de transmissão do TCNQ [Índice Merck].

Figura 3.62: Espectro IR de transmissão do NMP [Índice Merck].

Figura 3.63: Espectro IR de transmissão do DPE [Índice Merck].

As figuras 3.64 e 3.65 abaixo mostram o espectro de LCP dopado com TCNQ por um processo de simples mistura e pelo processo SF em NMP/DPE, respectivamente. Isto foi feito para sabermos se o LCP reage com o TCNQ fora da presença de solventes.

Na figura 3.64 observa-se que não aparece nenhuma banda excedente aquelas encontradas para o LCP e TCNQ puros. A banda 2080 cm⁻¹ aparece mas muito fraca, podendo indicar alguma fraca interação entre LCP e TCNQ.

Figura 3.64: LCP/TCNQ [1.5% TCNQ].

A tabela III.12 mostra as bandas as quais não aparecem no LCP puro ou aquelas que tiveram sua intensidade aumentada (só foi possível analisar algumas que tiveram boa resolução), com suas respectivas atribuições:

Tabela III.12: Bandas que não aparecem no LCP puro.

Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Possíveis atribuições
3482	G (aumento)	estiramento O-H em hidrogênio ligado intermolecularmente; harmônica do estiramento C=O para (grupamento cetona ligada a anel fenil)
3662	M (surgimento)	estiramento assimétrico do N-H e/ou O-H
3514	G (surgimento)	estiramento simétrico do N-H
3137	G (aumento)	Estiramento das ligações C-H do anel aromático
2925	M (aumento)	vibração típica NMP
2833	M (aumento)	vibração típica TCNQ
2684 - 2564	M (aumento)	vibrações de estiramento O-H e/ou N-H
2372 - 2160	M (surgimento)	estiramento C≡N em nitrilas aromáticas
2078	M (surgimento)	estiramento -N=C≡N, -N=C=S, -N=C=O, -O=C=N, -O=C=S, -

		O=C=O, -S=C=N, -S=C=S, -S=C=O
630	M (surgimento)	vibração típica TCNQ
515-550-525	G (aumento)	vibração típica de DPE
637 - 644	G (aumento)	Flexão fora do plano das ligações C-H e C=C

As figuras 3.65, 3.66 e 3.67 mostram os espectros de PPS dopados com TCNQ, sem solventes, e por dois processos distintos, fusão junto com o dopante (EIFD) e evaporação do dopante sobre o filme do pó fundido (EIFV), respectivamente:

Figura 3.65: PPS/TCNQ (5%) (EIFD).

Figura 3.66: PPS/TCNQ (20%) (EIFD).

Figura 3.67: PPS/TCNQ (EIFV).

Como é possível observar das figuras 3.65, 3.66 e 3.67 para ambos processos de preparação de amostras, o espectro do PPS não apresentou nenhuma modificação além do aparecimento das bandas 2201 cm⁻¹, típica do estiramento C≡N, indicando a presença de TCNQ na amostra, e das bandas 2194 e 2169 cm⁻¹, as quais se referem ao estiramento de ligações entre o enxofre, carbono e nitrogênio e do aumento da banda 1643 - 1655 cm⁻¹, que também corresponde ao estiramento C=N, podendo ser indício de interação entre o PPS e o TCNQ, como já foi mostrado na tabela III.12.

As figuras 3.68, 3.69 e 3.70 mostram os espectros de amostras de PPS com TCNQ feitas usando-se solventes, por vários tipos de processamentos diferentes da amostra: SE, SF, EIFS, respectivamente (como já descrito no cap. II).

Figura 3.68: PPS/TCNQ (SE) DPE (1.5%TCNQ).

Figura 3.69: PPS/TCNQ (SF) DPE (1.5%TCNQ).

Figura 3.70: PPS/TCNQ (EIFS) toluol/TCNQ.

Em todas as figuras acima observamos que o espectro do PPS continuou praticamente inalterado, a não ser pelo aparecimento da banda relativa a presença do TCNQ (2202, 2190, 2170, 2160 cm^{-1}) na amostra. O pico em 1655-1643 cm^{-1} referente ao estiramento C=N aparece mais forte na amostra feita pelo procedimento SF (figura 3.68) indicando que neste caso a interação do TCNQ com o PPS é maior. Isto é possível uma vez que este tipo de amostra é feito numa temperatura maior (próxima da fusão do TCNQ e PPS) podendo permitir uma maior interação (auxiliada de alguma forma pelo solvente). Pode-se observar também pela figura 3.70 que o processo de dopagem pela imersão em solução de dopante (TCNQ em toluol) não é tão eficiente em termos de absorção de TCNQ, já que o pico correspondente ao TCNQ é menor do que nos outros casos. Conclui-se que o PPS e o TCNQ interagem, e da mesma forma com ou sem a presença de solvente e para todos os processos. Esta interação parece ser ligeiramente mais forte do que a interação LCP/TCNQ.

Blendas de PPS/LCP

As figuras 3.71, 3.72 e 3.73 mostram os espectros de blendas 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80 de PPS/LCP, respectivamente, todas feitas pelo mesmo processo (EIPF) e sem a presença de solventes.

Figura 3.71: PPS/LCP 80/20 (EIPF).

Figura 3.72: PPS/LCP 60/40 (EIPF).

Figura 3.73: PPS/LCP 40/60 (EIPF).

Figura 3.74: PPS/LCP 20/80 (EIPF).

Como é possível observar nas figuras 3.71, 3.72, 3.73 e 3.74 todas as blendas apresentaram espectros semelhantes. As bandas dos componentes puros aparecem idênticas nas blendas, significando que não há interações entre o PPS e o LCP. Portanto, não houve interação química entre os dois polímeros, na ausência de solvente ou de TCNQ. Nem mesmo a alta temperatura usada no processo de pressão e fusão ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) pareceu influir, por exemplo, causando ligações cruzadas no PPS. A interação se ocorrer será devida a presença de substâncias que forem adicionadas na manufatura das blendas.

As figuras 3.75 e 3.76 mostram blendas de PPS/LCP com concentrações 96/4 e 80/20 feitas pelos procedimentos de prévia solução em NMP e, posteriormente, estirados (SE). Pode-se observar que não apareceram picos diferentes em nenhuma das duas, que não fossem devidos a cada um dos componentes, individualmente. Portanto, não houve interação entre o PPS e o LCP mesmo na presença de solvente NMP.

Figura 3.75: PPS/LCP 97/3 (SE) NMP.

Figura 3.76: PPS/LCP 80/20 (SE) NMP.

Blendas PPS/LCP dopadas com TCNQ

As figuras de 3.77 a 3.82 mostram os espectros para amostras feitas por processos prévia solução seguida da fusão dos componentes (SF), com várias concentrações de PPS, LCP e TCNQ nas blendas para uma mesma mistura de solventes (NMP/DPE).

Figura 3.77: PPS/LCP 97/3 (1% TCNQ).

Figura 3.78: PPS/LCP 97/3 (1.5% TCNQ).

Figura 3.79: PPS/LCP 80/20 (0.5% TCNQ).

Figura 3.80: PPS/LCP 80/20 (1% TCNQ).

Figura 3.81: PPS/LCP 80/20 (1.5% TCNQ).

Figura 3.82: PPS/LCP 75/25 (0.5% TCNQ).

Os espectros são semelhantes para todas as blendas, a não ser pela região entre 670 e 760 cm^{-1} onde aparecem alguns picos e/ou ficam mais fortes na blenda com maior concentração de LCP, sendo que para uma mesma concentração (de LCP), estas bandas aparecem mais fortes com o aumento da concentração de TCNQ. Não foi possível discernir exatamente qual destes picos variaram, mas sabemos que picos nesta região podem ser devidos a algumas vibrações como:

- i) flexão fora do plano das ligações C=C e C=H;
- ii) estiramento da ligação S-O; o estiramento S-O pode aparecer como um pico forte na região 650 cm^{-1} e o estiramento S-O-C aparece como picos fortes na região entre 1000-759 cm^{-1} [63];
- iii) vibrações envolvendo interações entre o estiramento C=S e o estiramento C-N. Este tipo de vibração ocorre em compostos onde o grupo C=S está ligado a um átomo de nitrogênio [63].

Se o aumento deste pico for devido a ligação C=C, então isto pode estar ocorrendo apenas pelo simples aumento da concentração de TCNQ na blenda. Entretanto este aumento pode ser devido ao estiramento S-O-C que pode ser devido ao aumento de interação entre PPS e LCP, auxiliada de alguma forma pela presença do solvente do DPE e do TCNQ na blenda, já que PPS e LCP não interagem entre si e nem na presença de NMP.

Por outro lado também pode estar havendo interação entre o PPS e o TCNQ através da ligação entre o enxofre do PPS e o nitrogênio do TCNQ. Porém esta também deve ser auxiliada pelo solvente NMP, já que no PPS e TCNQ puros e PPS/TCNQ/DPE, esta banda não apareceu tão forte.

Como já havíamos observado nos resultados de DSC e DMTA, esta interação entre PPS e LCP, se houver, é na fase amorfa. Parece que PPS/TCNQ interagem da mesma forma, independente do processo usado. A diferença de condutividade observada para amostras SE (maior condutividade) se deve provavelmente a maior absorção de TCNQ e sua conservação (a temperatura ambiente) na amostra.

3.1.6 - Difração de Raios-X

Até esta etapa, ainda não tinha sido possível observar, para todas as blendas (todas as composições), nem por MEV nem por MOLP, como estavam as orientações

dos domínios para diversos tipos de processamento. Na técnica MOLP, a qual analisa a birrefringência, tanto na fase amorfa quanto na fase cristalina, havíamos observado orientação do PPS possivelmente a nível de 'macrodomínio' (transcristalinidade), para uma determinada composição da blenda. A mesma técnica também tinha detectado orientação do LCP para todos os tipos de processamento. A técnica de raios-X foi usada para analisar se existia orientação na fase cristalina, mas numa escala menor, da ordem das distâncias entre os átomos das cadeias adjacentes, praticamente. Também foi analisado se os domínios do polímero dentro das blendas dopadas ou não eram cristalinos ou amorfos, enfim como os polímeros se influenciam em termos de cristalinidade e se o dopante influi nesta interação.

Índice de cristalinidade e função orientação - considerações preliminares

No presente trabalho, tanto para o cálculo do índice de cristalinidade nos polímeros puros, quanto nas blendas, a região escolhida, nos difratogramas foi a região entre 10 e 37°, pois tanto o PPS [14,15] como o cristal líquido HX4000 [18,19, 21,22] têm seus principais picos cristalinos e halos amorfos nesta região. O HX4000 (LCP) apresenta um pico forte em 19.5° e picos mais fracos em 7, 11, 13-14, e 26.9°, e um grande halo amorfo em 26.9°.

O PPS apresenta de 6 [4] a 8 [15] picos cristalinos, na região entre 10 e 37°. Destes, 3 são os principais picos, e estão em 18.8, 20.5 e 20.8°, correspondentes a reflexão dos planos (110), (200), (111), da célula unitária ortorrômbica, superpostos sobre o halo amorfo que tangencia os pontos 2 θ iguais a 23 e 17 °[5,6].

As tabelas III.13, III.14 e III.15 abaixo mostram os valores dos ângulos de espalhamentos correspondentes as distâncias interplanares e suas intensidades para o PPS, LCP e TCNQ.

Tabela III.13: Principais Picos para o LCP.

2θ	Intensidade
19.5	s
7	w
11	w
13-14	w
26.9	w

s=forte, m=médio, w=fraco

Tabela III.14: Principais picos de difração do PPS; índices correspondentes aos planos e suas respectivas intensidades

2θ (°)	hkl	d_{hkl} (Å)	Intensidade
18.8	110	4.71	s
20.1	102	4.42	w
20.5	200	4.34	vs
20.8	111	4.28	vs
25.7	112	3.47	m
27.4	211	3.25	m
31.4	212	2.85	w
31.9	020	2.80	w
32.3	113	2.77	w
35.0	004	2.57	w
36.0	311	2.49	m
40.0	114	2.25	w
53.6	006	1.71	w

s=forte, m=médio, w=fraco

Tabela III.15: Principais picos do TCNQ, índices dos planos e respectivas intensidades.

2θ	d (Å)	hkl	Intensidade
10.9	8.1	200	s
25.8	3.45	120	s
30.2	2.95	320	s
18.5	4.78	21-1	w
27.5	3.2	220	w

s=forte, m=médio, w=fraco

Para a separação do halo amorfo do pico cristalino foi feita uma deconvolução dos picos (fitting Lorentziano) do espectro de cada amostra (após serem retiradas o espalhamento incoerente), considerando apenas a região de 2θ entre 10 e 37° . Para o PPS, foram tomados como halos amorfos aqueles que tangenciavam os ângulos 17 e 23° e para o LCP foram tomados como halos amorfos aqueles tangenciando os ângulos correspondentes a 14 e 26.9° .

A figura 3.83 mostra os espectros característicos dos polímeros puros, o PPS e o LCP, e das blendas PPS/LCP 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80, os quais foram analisados por esta técnica. As figuras 3.84, 3.85, 3.86, 3.87, 3.88 e 3.89 mostram cada uma das amostras acima, com as suas respectivas deconvoluções dos picos os quais foram usados para o cálculo, tanto do índice de cristalinidade como para a função orientação para o PPS e para o LCP. Os nomes de cada amostra estão indicados nas legendas das respectivas figuras.

Figura 3.83: Apresentação do difratograma de Raios-X, característico do PPS, LCP e blendas 80/20, 60/40, 40/60 e 20/80, todos feitos por extrusão e injeção (EI).

Figura 3.84: PPS (EI) tratamento térmico 200°C/144h.

Figura 3.85: PPS (EI) sem tratamento térmico.

Figura 3.86: LCP (EI).

Figura 3.87: PPS/LCP 80/20 (EI).

Figura 3.88: PPS/LCP 60/40 (EI).

Figura 3.89: PPS/LCP 40/60 (EI).

Figura 3.90: PPS/LCP 20/80 (EI).

Após terem sido resolvidos os picos principais de cada amostra, foi possível avaliar qual a alteração, se existiu, entre distâncias interplanares para cada polímero na blenda, em relação aos seus valores no polímero puro.

Avaliação das distâncias interplanares nos polímeros puros e blendas dopadas e não dopadas.

Foram comparados apenas os valores dos ângulos de espalhamentos dos picos mais intensos do PPS e do LCP, devido a excessiva quantidade de picos existentes principalmente no PPS.

As figuras 3.91 e 3.92 mostram os valores dos ângulos dos picos principais de espalhamento, para o PPS e o LCP, tanto no polímero puro como nas blendas (EI) e (SE), respectivamente.

Figura 3.91: Ângulos de espalhamento dos picos principais do PPS e LCP em amostras não dopadas EI: (+) Picos correspondentes ao PPS; (x) Picos correspondentes ao LCP.

Foi possível observar que os valores dos ângulos correspondentes aos picos principais tanto do PPS como do LCP praticamente não se alteraram nas amostras feitas

por extrusão, a não ser em algumas composições que tiveram ligeira variação. Isto pode ser indício de uma pequena miscibilidade em algumas regiões da amostra, como já foi observado pelas técnicas de DMTA e MOLP.

Figura 3.92: Ângulos de espalhamentos dos picos principais do PPS e LCP nos polímeros puros e nas blendas não dopadas SE: (+) Picos correspondentes ao PPS; (x) Picos correspondentes ao LCP.

Por outro lado, nas amostras feitas por prévia solução dos componentes (SE), os picos do PPS, e mais fracamente do LCP, sofreram uma alteração pouco mais significativa nos valores dos picos. Isto pode ser devido a um dos três fatores:

- i) a leve alteração na distância interplanar de cada polímero foi auxiliada pela maior interação que provavelmente existe entre os componentes, em solução, no processo SE ;
- ii) o solvente interagiu de alguma forma com os polímeros de forma que se alterasse o empacotamento.

Na figura 3.93, foram dados os ângulos de espalhamentos dos principais picos das amostras dopadas com TCNQ. Foi possível observar, que nas amostras dopadas, as distâncias interplanares não tiveram alteração significativa. O TCNQ não alterou as distâncias interplanares do PPS e nem do LCP.

Figura 3.93: Picos principais do PPS, LCP e TCNQ, em função de concentração de LCP em amostras dopadas (SE): (□) PPS; (■) TCNQ; (▲) LCP.

Índice de cristalinidade para os polímeros puros e nas blendas PPS/LCP

O método utilizado neste trabalho para o cálculo do índice de cristalinidade, foi a resolução dos espectros de difração dos polímeros puros ou das blendas, já que eles são imiscíveis, em picos individuais cristalinos e halos amorfos correspondentes a cada um. Este método simples nos pareceu razoável já que para cada deconvolução, os picos que satisfaziam esta resolução se aproximavam dos valores individuais teóricos de cada polímero.

Em nosso trabalho, escolhemos a mesma região 10 a 37° para a análise, de forma padronizada, para polímeros puros e blendas. A seguir foram resolvidos 6 a 8 picos principais e halos amorfos para cada amostra, usando-se uma função Lorentziana. Destes, foram considerados: picos principais do PPS (18.4°, 20.1°, 20.5°, 20.8°), halos amorfos do PPS com os respectivos pontos de máximo (22.4°-23°), picos principais do LCP (19.5), halos amorfos do LCP (13 a 14°, 26 a 27.9°).

Na blenda com 80 % de LCP encontramos o problema da resolução dos picos principais 19.5 e 20.1 e 20.5 do LCP e PPS respectivamente, optamos então por calcular valores de cristalinidade, considerando os picos com problemas de resolução já citados, atribuindo-os a um e a outro polímero obtendo então para cada um, o valor máximo e

mínimo de cristalinidade em determinada amostra. Desta forma, o erro que existia na resolução dos picos era sistematizado.

O índice de cristalinidade do PPS e do LCP tanto nos polímeros puros como nas blendas, dopados ou não, para dois tipos de processamento está mostrado na figura 3.94 e 3.95.

A figura 3.94 mostra o índice de cristalinidade para amostras EI. Juntamente com as amostras EI, foi analisada uma amostra de PPS (EI), tratada termicamente a 200°C, para que se pudesse ter uma idéia de qual valor máximo de cristalinidade que o PPS pode adquirir.

O maior índice de cristalinidade foi justamente o de PPS tratado termicamente, como era de se esperar, pois as cadeias sob aquecimento por tempo prolongado têm energia suficiente e tempo para se reorganizar aumentando assim a ordem e a cristalinidade. O PPS extrudado tem cristalinidade relativamente alta e, apesar de ter sofrido um resfriamento rápido, o qual levaria a uma amostra mais amorfa, deve ter sido cisalhado a ponto de suas cadeias terem adquirido uma conformação mais alongada e assim se organizado mais, adquirindo um valor elevado de cristalinidade.

Na blenda 80/20, a cristalinidade dos dois polímeros, LCP e PPS, apresentou o valor mínimo, entre todas as composições da blenda. O LCP, provavelmente porque não atingiu uma concentração mínima para formar domínios cristalinos; inclusive é provável que suas cadeias estejam ‘inseridas’ entre as cadeias do PPS diminuindo a capacidade para um melhor empacotamento durante o resfriamento e, portanto, diminuindo também a cristalinidade do PPS.

Para as demais composições das blendas EI, a cristalinidade do PPS praticamente não teve alteração com relação ao polímero puro. A cristalinidade do LCP também permaneceu inalterada. Este último resultado já era esperado pois, o LCP, após formar seu domínio, acima da concentração crítica, é inalterado praticamente pela presença de qualquer outro polímero na blenda. Já o PPS teve sua cristalinidade praticamente inalterada ou apenas ligeiramente aumentada, em relação ao polímero puro, o que foi atribuído por nós a baixa ‘adesão’ entre os domínios, sendo esta cristalinidade do PPS mais devida ao processamento.

A figura 3.95 mostra o índice de cristalinidade para amostras SE dopadas e não dopadas.

Figura 3.94: Índice de cristalinidade em amostras EI: (□) PPS (nas amostras sem tratamento térmico); (▲) LCP (nas amostras sem tratamento térmico); (■) PPS (nas amostras tratadas 200°C).

Figura 3.95: Índice de cristalinidade para amostras SE dopadas e não dopadas: (Δ) PPS puro; (▲) PPS dopado; (□) LCP puro; (■) LCP dopado.

Para amostras não dopadas, a cristalinidade do PPS aumentou nas blendas 80/20, enquanto que a cristalinidade do LCP nestas blendas foi mais baixa do que a do LCP puro. Isto pode ter sido devido aos seguintes fatores: i) a temperatura, neste tipo de

processamento, foi mais favorável para o aumento de cristalinidade; ii) o cisalhamento foi mais efetivo sobre o PPS do que nas amostras EI.

Para amostras dopadas, o PPS e o LCP tiveram sua cristalinidade diminuída na blenda 80/20, e isto pode ter sido devido ao seguinte fator: i) Nas blendas 80/20 dopadas existem as moléculas de LCP, as quais não formaram domínios cristalinos ainda, e estas poderiam servir, como nas blendas 80/20 não dopadas, de núcleos de cristalização. Porém, a presença do dopante pode ter influenciado na interação entre PPS e LCP (como já observamos em infravermelho IR), criando 'ligações cruzadas', diminuindo assim sua tendência de se cristalizar (durante a evaporação do solvente e posterior resfriamento).

O índice de cristalinidade do PPS e LCP aumentou com a dopagem, tanto no polímero puro como na blenda 75/25, devido provavelmente aos seguintes fatores:

- i) Na blenda 75/25, os domínios de LCP já começaram se formar, fazendo com que o PPS e o LCP ficassem com os respectivos domínios mais 'separados' (devido ao fato de LCP ter grande tendência de segregar cadeias estranhas, mais amorfas, do seu domínio) e quando isto aconteceu, o LCP não interagiu com o dopante e/ou solvente, assim como não impede mais o 'bom' empacotamento nas cadeias do PPS;
- ii) Por outro lado também o PPS puro parece ter sua cristalização aumentada na presença de TCNQ, provavelmente com este último nucleando esferulitos, mas apenas quando o LCP não mais estiver influenciando nesta interação PPS/TCNQ, que é o que realmente ocorre se os domínios de LCP se formarem.

Das análises de índice de cristalinidade, portanto, o que pudemos observar, de um modo geral, é que para todos os procedimentos de preparação de amostras e independentemente do processo de preparação e da dopagem as blendas compostas com concentrações entre 20 e 25% de LCP têm a cristalinidade (tanto o PPS como o LCP) fortemente alteradas. Atribuiu-se este fato justamente a transição para formação de domínios de LCP, nesta região de concentração. Em vista disto um polímero parece influenciar a cristalização do outro e esta influência é aumentada na presença de dopante e/ou solventes. A influência de um polímero na cristalização do outro já foi verificada anteriormente [74].

Foi possível observar, também, que a cristalinidade do PPS, para blendas de composições maiores que 25% de LCP, não é dependente da concentração de LCP. O

tipo de processamento é que pode ter levado a este valor relativamente alto de cristalinidade do PPS em quase todos os casos (acima de 25% de LCP).

Determinação da Função Orientação

No presente trabalho, esperava-se que as moléculas de PPS estivessem orientadas na direção do cisalhamento, fosse por ‘indução’ de orientação devido ao contato com a molécula ou domínio de LCP ou então pelo próprio cisalhamento. Sabe-se entretanto, que a orientação do PPS por si só não é tão efetiva devido ao tempo de relaxação de suas cadeias ser muito curto o que pode levar ao retorno rápido de suas cadeias a conformação de cadeias aleatórias (“random coil”). O cisalhamento acima de T_g e abaixo de T_m induz altos níveis de orientação e cristalinidade no PPS mas apenas para altas taxas de cisalhamento [59], o que pode ser o caso do processamento EI acima citado. É sabido que o LCP forma domínios altamente orientados sob baixas taxas de cisalhamento [7]. Portanto esperávamos que a orientação do PPS, se houvesse, seria devida a indução de orientação (com ou sem transcrystalização causada pela nucleação nos sítios de LCP) de suas cadeias, a partir da interação das mesmas, com o domínio de LCP. Se o LCP foi cisalhado numa determinada direção, o PPS se estiver orientado, deverá ter suas cadeias paralelas ao domínio orientado de LCP.

A varredura em ϕ , necessária para o cálculo da função orientação, seria na vertical (direção do meridiano), paralela a direção de orientação esperada, e a varredura em β seria na horizontal (direção azimutal), variando entre 0 e 2π . Esta última correspondendo a varredura em θ a qual é comumente medida nos experimentos de raios-X, ou em equipamentos tradicionais de difração. Porém não foi possível o acesso a um equipamento apropriado, onde a varredura em ϕ pudesse ser feita. A amostra então foi colocada de forma que o seu eixo de referência (a direção do cisalhamento) ficava disposto horizontalmente, portanto a varredura do ângulo ϕ era simulada pela varredura em θ (no nosso caso variou de 5° a 60°), e correspondia ao ângulo entre um vetor unitário na direção perpendicular a um determinado plano de reflexão e a direção de referência, escolhida como Z (direção do cisalhamento). O ângulo azimutal β usado por nós foi 90° , baseado no fato que, para um polímero que esteja axialmente orientado (as cadeias e ou o eixo cristalográfico principal c no caso ortorrômbico estão axialmente

orientadas), as intensidades difratadas independem do ângulo. Além disso, usamos para as nossas medidas, apenas β igual a 90° , pois era o único permitido pela geometria do equipamento disponível. Isto foi possível no nosso caso pois consideramos que as moléculas no LCP em questão têm grande tendência de se orientar axialmente, na direção do fluxo do cisalhamento.

A figura 3.96 mostra a função orientação para o PPS e LCP puros e nas blendas, todos não dopados, para três tipos de processamento: EI, SE, SF. Podemos observar destas que o LCP praticamente não alterou a sua orientação, nem nas blendas com 20 % de LCP. Esta foi atribuída ao fato de que suas cadeias são rígidas e podem ser orientadas mesmo com pequenos cisalhamentos (como já foi visto em MOLP).

Figura 3.96: Função orientação do PPS e LCP em função de concentração de LCP nas amostras não dopadas para 3 tipos de processamento: (▲) PPS EI; (●) PPS SF; (+) PPS SE; (Δ) LCP EI; (○) LCP SF; (X) LCP SE.

O PPS teve sua orientação mais dependente do processamento, e podemos observar que o cisalhamento foi mais efetivo nos processos de pressão e estiramento em solução.

A figura 3.97 mostra a função orientação do PPS e LCP, nos polímeros puros e blendas, dopados, juntamente com as funções orientação das amostras não dopadas, já mostradas na figura 3.96, a fim de facilitar a comparação.

Figura 3.97: Função orientação do PPS e LCP em função de concentração de LCP nas amostras dopadas e não dopadas para 3 tipos de processamento: (●) PPS SF; (▲) PPS EI; (+) PPS SE; (■) PPS dopado estirado sem solvente; (□) PPS dopado SE; (○) LCP SF; (Δ) LCP EI; X LCP SE; (▼) LCP dopado SE.

Dos resultados de função orientação, pode-se concluir que:

- i) o TCNQ diminuiu a orientação do PPS como a do LCP, em polímeros puros e blendas;
- ii) de um modo geral, as cadeias do PPS foram pouco influenciadas pela orientação do LCP; inclusive em algumas composições, como nas blendas 40 e 60 % de LCP elas foram até diminuídas. Atribuímos este fato a baixa compatibilização entre os domínios das fibrilas do LCP e os domínios dos esferulitos, anteriormente observada em MEV [7]. O processamento, assim como a temperatura do mesmo, influenciou mais na orientação do PPS que propriamente o contato com o LCP.

A única concentração na qual houve um ligeiro aumento da orientação do PPS foi a 80% de LCP. Atribuímos este fato a possibilidade de os domínios fibrilares (do LCP) estarem separados por uma distância tal que um esferulito (transcristalito) que venha se formar nos sítios de nucleação do LCP, tenha se encontrado com outro transcristalito nucleado em domínio de LCP. Desta forma a transcristalização foi mais efetiva, e pode ter sido semelhante aquela da figura 1.29.

A partir dos resultados anteriores e dos resultados de função orientação obtidos [57], inferimos que o PPS quando processado por estiramento cristaliza em lamelas dentro do esferulito, porém com o eixo C da célula unitária orientada na direção do estiramento, como na figura 1.28, e não perpendicular ao plano dos filmes, como acontece normalmente na cristalização do PPS crescidos sem cisalhamento, mostrada na figura 3.98.

Figura 3.98: Modelo de cadeias dobradas dentro da esferulitas [75].

Desta forma, descrevemos um modelo para a indução de orientação das cadeias de PPS, pelo domínio de LCP, para o caso das blendas com 80% de LCP. Lembramos que a função orientação para o PPS teve seu maior valor para esta blenda. A figura 3.99 mostra o modelo proposto em nosso trabalho para o caso de possível orientação das moléculas dentro das lamelas nos esferulitos ou nos transcristalitos. As lamelas, pelo menos aquelas na interface entre o PPS e o LCP, na blenda 20/80, possuiriam os eixos das cadeias não perpendiculares ao plano da lamela, mas no plano das lamelas.

Figura 3.99: Modelo de orientação das cadeias de PPS pelo LCP , na blenda 20/80.

3.2 - Caracterização elétrica

3.2.1 - Dependência da condutividade do PPS e das blendas, com o tipo de processamento, a concentração de TCNQ e LCP:

A figura 3.100 mostra a condutividade média obtida em amostras de PPS puro e dopado, feitas por fusão sob pressão sem prévia dissolução dos componentes (EIFD). É bom lembrar que este processamento (sem prévia dissolução dos componentes) foi o que apresentou primeiro, os maiores valores de condutividade. Os valores apresentados são uma média sobre várias medidas feitas em pelo menos 2 amostras de cada composição.

O valor da condutividade atingiu um máximo e depois começou a diminuir. Para concentrações de TCNQ acima deste valor a amostra ficava difícil de processar e não era mais possível medir a condutividade já que a amostra ficava muito frágil devido provavelmente a saturação de TCNQ. Parece que neste caso havia pouca homogeneidade dos componentes.

Figura 3.100: Dependência da condutividade de amostras de PPS (EIFD) com a concentração de TCNQ.

A figura 1.101 mostra a condutividade obtida em amostras de PPS puro e dopado, feitas por prévia solução e posterior fusão sob pressão (SF), ou posterior crescimento a partir da evaporação do solvente (SE). Estes processos foram os que apresentaram os maiores valores de condutividade, sendo que dentre os dois, o processo SE apresentou o máximo da condutividade em todo o nosso trabalho.

As amostras SF apresentaram uma condutividade apenas 10 vezes maior apenas, que aquelas amostras EIPF da figura 3.100, o que mostra que este processo também não foi desejado para uma boa condutividade. As amostras SE apresentaram maiores valores de condutividade para uma concentração igual 1.5 % de TCNQ em peso. Nesta concentração a condutividade atingiu um valor máximo e depois decaiu. O que podemos concluir destes resultados é que o processo SE apresentou maior condutividade para menores valores de TCNQ, devido a: i) maior homogeneização dos componentes em solução, a qual permitiu uma maior interação entre PPS e TCNQ; ii) a menor 'perda' de TCNQ neste processo, devida a mais baixa temperatura de processamento (~180-200°C) a qual está abaixo da temperatura de sublimação de TCNQ (200-210°C).

Figura 3.101: Dependência da condutividade de amostras de PPS (SE) e (SF) com a concentração de TCNQ; (▲) amostra de PPS (SF); (□) amostra de PPS (SE).

Tendo obtido informação a respeito de qual o melhor processamento e qual o melhor valor de concentração para o TCNQ, na amostra de PPS, partimos para a manufatura das blendas, para conseguirmos com este processo e concentração de TCNQ ótima, para o PPS, uma possível melhora na condutividade de PPS, porém avaliando-se o efeito do LCP.

A figura 3.102 mostra os valores de condutividade obtidos em blendas feitas por processos SE e SF. Foram analisados estes dois processos pois foram estes os que proporcionaram maiores valores de condutividade para o PPS puro. A concentração de TCNQ escolhida (1.5% TCNQ) seguiu o mesmo critério.

Os valores de condutividade da blenda foram menores que a condutividade dos polímeros puros. A blenda 80/20 apresentou valores de condutividade ligeiramente maiores que as blendas 75/25. Pode-se concluir que tanto o processamento como a presença de LCP na blendas não melhoraram o valor de condutividade na blenda, ao contrário, pioraram a condutividade do PPS na blenda.

Figura 3.102: Dependência da condutividade com a concentração de LCP na blenda para os processos SE e SF: (□) Não dopado (SF); (■) Dopado com 1.5% TCNQ (SF); (△) Não dopado (SE); (▲) Dopado com 1.5% TCNQ (SE).

3.2.2 - Medidas de condutividade com a temperatura

As medidas com a temperatura foram feitas na tentativa de obtermos alguma diferenciação entre as energias de ativação para a condutividade, para cada composição da blenda. As medidas foram feitas para as amostras SE, usando 1.5% de TCNQ polímeros puros e blendas. As figuras 3.103 e 3.104 correspondem a dependência da condutividade com a temperatura, para várias amostras SE, não dopadas e dopadas com TCNQ, respectivamente.

Figura 3.103: Dependência da condutividade com a temperatura para amostras SE, não dopadas com TCNQ: (Δ) LCP; ($\square$) PPS/LCP 75/25; (∇) 80/20; (—) PPS.

Figura 3.104: Dependência da condutividade com a temperatura para amostras SE, dopadas com 1.5% de TCNQ em peso: (▲) LCP; (■) PPS/LCP 75/25; (▼) 80/20; (||) PPS.

As amostras apresentaram, todas, um comportamento de condução por saltos (hopping) de portadores. Este comportamento era esperado, pois que é o mais observado

em materiais poliméricos com condutividades da ordem de isolante e/ou semicondutor, como já foi citado nas seções 1.1.1 e 1.1.2. Cada curva apresentou duas regiões de inclinações diferentes; a primeira região foi atribuída a condução por saltos de portadores entre estados localizados na banda de energia proibida devido a presença de impurezas, como o TCNQ. A segunda região, a temperaturas mais altas, é devida a condução intrínseca do material. A transição ocorreu numa temperatura que se aproximou dos valores de temperatura de transição vítrea dos materiais sendo que as blendas apresentaram uma região de transição pouco mais longa e não muito bem definida entre 97 e 127°C, conforme mostrado na tabela III.16. Na região acima da transição, a condução elétrica deve ocorrer devido a maior mobilidade de segmentos maiores da cadeia, o qual começa ocorrer a temperaturas acima da transição vítrea. A tabela III.16 mostra os valores das temperaturas de transição para cada amostra (dopadas e não dopadas).

Tabela III.16: Temperaturas de transição encontradas nas medidas de dependência da condutividade com temperatura, para amostras dopadas e não dopadas

Amostra	Temperatura de transição (°C)	Temperatura de transição (°C)
	Dopadas	Não dopadas
PPS	101	101
PPS/LCP 80/20	97 - 127	97 - 127
PPS/LCP 75/25	97 - 127	97 - 127
LCP	128	120

Destes valores da tabela III.16, observamos inicialmente, que as temperaturas de transição não se alteraram com a dopagem, a não ser no caso do LCP, que teve sua temperatura de transição levemente aumentada após a dopagem. Não foi possível obviamente obter dois pontos de transição distintos nas blendas mas foi possível ter uma idéia da região onde eles ocorreram.

A tabela III.17 mostra os valores de energia de ativação, para o processo de condução para todas as amostras das figuras 3.103 e 3.104.

Tabela III.17: Energia de ativação para a condução, para os polímeros puros e blends , dopados e não dopados com TCNQ.

Amostras <u>não</u> dopadas com TCNQ (SE)	Amostra dopadas com TCNQ (SE)	Energia de ativação (E_a) para o processo condução por impurezas (eV)	Energia de ativação (E_a) para o processo de condução intrínseca (eV)
PPS		0.55	1.86
	PPS	0.47	2.3
PPS/LCP 80/20		0.14	1.25
	PPS/LCP 80/20	0.18	1
PPS/LCP 75/25		0.16	1.26
	PPS/LCP 75/25	0.2	0.93
LCP		0.07	1.47
	LCP	0.5	1.5

Discussão dos resultados das amostras não dopadas:

A energia de ativação obtida para o PPS apresentou o valor 0.55 eV o qual está próximo daqueles anteriormente encontrados, 0.4 e 2 eV por Cavalcante [51] e Tokito [26], respectivamente. A energia de ativação para o LCP puro foi bem menor que a do PPS puro. Acreditamos que isto seja devido ao maior número de anéis aromáticos na sua estrutura química, além da orientação intrínseca das suas cadeias, ambos fatores aumentando provavelmente as regiões de deslocalização de portadores.

A energia de ativação nas blends analisadas PPS/LCP 80/20 e 75/25, apresentou um valor intermediário entre o PPS e o LCP . Este valor de energia de ativação indicou que a condução por saltos foi mais ‘dificultada’ no PPS misturado com LCP do que no PPS puro.

O fato da energia de ativação ter sido diminuída nas blends pode ser devido a alguns fatores como:

- i) a presença de LCP por si só, dentro da blenda contribuindo com sua energia de ativação pequena, para a condutividade;
- ii) ao aumento de cristalinidade do PPS na blenda, a qual foi observada nestas amostras, já que a cristalinidade do LCP diminuiu. O aumento de cristalinidade pode ter permitido

uma maior aproximação entre as cadeias o que facilitaria o salto de portadores entre cadeias, o qual é sabido ser um importante mecanismo para a condução do PPS [34, 35].

Como as cadeias da fase cristalina do PPS puro e das blendas 80/20 e 75/25 não dopadas, apresentaram praticamente a mesma orientação, excluimos a possibilidade de o fator orientação ter tido influência neste caso.

Discussão dos resultados para as amostras dopadas:

Inicialmente observou-se que a energia de ativação para a condução no PPS dopado apresentou uma diminuição, apesar de não ter sido muito grande: provavelmente devido a alguns fatores, como:

- i) a dopagem ou a interação entre PPS e dopante foi efetiva, em termos de aumento de deslocalização para que ocorresse o salto de portadores no PPS;
- ii) aumento da sua cristalinidade, com a dopagem (facilitando o transporte por salto intercadeia);

A diminuição na energia de ativação para a condutividade do PPS, pode não ter dependido tanto da orientação das suas cadeias, já que a orientação das cadeias diminuiu com a dopagem, dificultando o salto de portadores dentro da cadeia (intracadeia).

Concluiu-se destes resultados, para o PPS que sua condutividade, para o caso de dopagem com o TCNQ o que não é tão oxidante quanto outros dopantes (como o As F_5 por exemplo), ocorre mais pelos saltos de portadores entre as cadeias, via molécula do dopante, intercalada entre as cadeias, na fase cristalina. É possível que a molécula do dopante tenha retirado ou simplesmente atraído um elétron do PPS, através do enxofre, provavelmente, induzindo assim uma pequena deslocalização, nas cadeias, e ainda tenha servido como ‘ilha’ de deslocalização para o salto de portadores de uma cadeia para outra. Esta última hipótese é a mais provável, já que a cristalinidade no PPS dopado foi maior que no PPS não dopado. Além do mais, a orientação nas cadeias do PPS foi menor nas amostras dopadas, reforçando ainda a hipótese de salto intercadeia, já que o salto intracadeia estaria prejudicado pela diminuição na orientação da mesma.

O LCP dopado teve sua energia de ativação aumentada com relação ao não dopado, provavelmente porque:

- i) a dopagem diminuiu o grau de orientação de suas cadeias apesar de a sua cristalinidade ter aumentado com a mesma;

ii) a interação entre dopante e/ou solvente ‘quebrou’ a deslocalização dos portadores dentro das suas moléculas, dificultando o salto dos portadores.

Dois fatores parecem ser importantes para a condutividade do LCP: a orientação das suas cadeias e deslocalização dos portadores. O transporte, portanto, no domínio do LCP, ocorre por salto intracadeia.

As blendas 80/20 e 75/25 tiveram um ligeiro aumento em E_a , em relação as blendas não dopadas. Atribuímos este resultado a alguns fatores:

- i) o LCP teve a sua energia de ativação aumentada, e da mesma forma que nas blendas não dopadas, contribuiu para a condutividade, mas desta vez de uma forma negativa.
- ii) a diminuição da orientação das cadeias tanto do LCP quanto do PPS, com a dopagem, dificultando a deslocalização ao longo da cadeia, e consequentemente, o salto intracadeia.
- iii) a cristalinidade do PPS, neste caso, pareceu ter tido menor influência já que os valores das energias de ativação foram iguais para as blendas 80/20 e 75/25, apesar de a cristalinidade do PPS na blenda 80/20 ter sido menor que na blenda 75/25, nas amostras dopadas.
- iv) O LCP teve a cristalinidade diminuída nas blendas 80/20 e 75/25; com relação ao polímero puro, e também sua orientação foi diminuída, o que provavelmente aumentou sua energia de ativação para o salto intracadeia.

Em resumo pode-se concluir que:

- 1) a condutividade do PPS ocorre por salto intercadeia, onde os dopantes se intercalam entre elas servindo como ‘pontes’ para saltos. Neste caso portanto, a cristalinidade ainda é mais importante do que a orientação das cadeias, para o aumento da condutividade.
- 2) a condutividade no LCP ocorre por saltos de portadores ao longo da cadeia, isto é, salto intracadeia; portanto para o LCP a orientação é mais importante que a cristalinidade, para o aumento da sua condutividade, do que é para o PPS.
- 3) A condutividade das blendas não teve o valor esperado devido ao fato principalmente de o LCP ter sua condutividade diminuída com a dopagem, e da cristalinidade do PPS não ter sido aumentada, além do fato de que a orientação foi pouco ou nada melhorada. Esta última seria mais importante se o dopante tivesse induzido mais intraligações, causando maiores deslocalizações para o salto intracadeia. Desta forma a orientação da cadeia aumentaria esta deslocalização.

3.2.3 - Medidas de condutividade com a frequência

As medidas de condutividade com frequência foram feitas todas a temperatura ambiente, anteriormente as medidas com temperatura, já que as medidas com temperatura poderiam provocar mudanças nas amostras, e então na condução. A idéia era verificar alguma diferenciação entre os polímeros puros e as blendas com 20 e 25 % de LCP, para que se pudesse ter melhor idéia de qual o efeito composição da mistura sobre a condutividade do PPS.

As figuras 3.105 e 3.106 mostram a dependência da condutividade com a frequência, para amostras não dopadas e dopadas com TCNQ. A figura 3.107 apenas apresenta as duas últimas curvas juntas para melhor comparação.

Figura 3.105: Dependência da condutividade com a frequência para amostras SE, não dopadas com TCNQ: (Δ) LCP; ($\square$) PPS/LCP 75/25; (∇) PPS/LCP 80/20; ($\circ$) PPS/LCP 97/3; (—) PPS.

Figura 3.106: Dependência da condutividade com a frequência para amostras SE, dopadas com 1.5% deTCNQ em peso: (▲) LCP; (■) PPS/LCP 75/25; (▼) PPS/LCP 80/20; (●) PPS/LCP 97/3; (||) PPS.

Para todas as amostras foi observado um comportamento de dependência da condutividade σ com a frequência do tipo w^n , onde $n=1$. Este comportamento é típico de condutividade por saltos de portadores na bandas de impurezas [23]. O salto de portadores medido neste tipo de experimento (ac) não necessariamente é o mesmo que aquele medido em dc. Mas também foi possível observar o mesmo tipo de comportamento para os materiais analisados, que aqueles vistos em medidas de dependência com temperatura (dc).

O resultados foram praticamente os mesmos, com apenas uma diferença, que as blendas 20 e 25 % de LCP apresentaram comportamento pouco mais diferenciados. A blenda com 25 % de LCP apresentou sempre maior valor de condutividade para uma mesma frequência, comparada com a de 20 % de LCP.

Figura 3.107: Dependência da condutividade com a frequência para amostras SE, dopadas com 1.5% deTCNQ: ($\blacktriangle$) LCP; ($\blacksquare$) PPS/LCP 75/25; ($\blacktriangledown$) PPS/LCP 80/20; ($\bullet$) PPS/LCP 97/3; ($\circ$) PPS e não dopadas: ($\triangle$) LCP; ($\square$) PPS/LCP 75/25; ($\triangledown$) PPS/LCP 80/20; ($\circ$) PPS/LCP 97/3; (—) PPS.

A blenda 75/25 apresentou nestas medidas, uma condutividade maior que as blendas 80/20 e o LCP teve sua condutividade diminuída mas não tanto como das medidas com temperatura.

Esta medida pode ter sido mais sensível no sentido que as blendas foram ligeiramente diferenciada. Neste caso podemos inferir que nas blendas 75/25, devido a maior orientação do LCP e maior cristalinidade do PPS, a condutividade seja maior. Assim, o modelo proposto anteriormente, parece ser confirmado. A condutividade do TCNQ é da ordem de 2×10^{-9} S/cm e a energia de ativação para condutividade é de 0.6 eV [27].

CAPÍTULO IV

4 - Conclusões

As conclusões foram expostas em sequência, da mesma forma que na discussão dos resultados. A partir dos resultados das técnicas descritas no capítulo 3, concluiu-se, em cada uma delas, que:

4.1 - DSC

- 1) Na dopagem do PPS com TCNQ, este último se intercalou entre as cadeias do PPS na sua fase cristalina, pois causou alterações apenas na temperatura de fusão cristalina do PPS.
- 2) As amostras de PPS que apresentaram maiores valores de condutividade foram as únicas que não tiveram inibição da transição vítrea T_g nem da cristalização a frio, típica do PPS (T_c). Portanto, para que o PPS tenha sua condutividade aumentada, é necessário que sua fase amorfa não seja enrijecida, ou por ligações cruzadas ou por diminuição do volume livre, causadas pela interação com alguns solventes, usados no processo de dopagem.
- 3) O LCP teve sua estrutura cristalina alterada pelo TCNQ, quando na presença de solventes.
- 4) Nas blendas PPS/LCP de composição 20, 40, 60, e 80 % de LCP, não dopadas, o PPS e o LCP são imiscíveis, pelo menos no domínio cristalino, pois estas apresentaram sempre dois picos distintos de fusão cristalina.
- 5) Nas blendas de PPS/LCP de composição 3, 20, 40, 60 e 80 % de LCP, dopadas, o PPS e o LCP continuaram imiscíveis, para todos os processos de dopagem usados e para todos os solventes.
- 6) A absorção do dopante (TCNQ) nas blendas dependeu do processo e solvente usados; e, além disto, estes foram absorvidos e interagiram diferentemente com os domínios de

PPS e LCP; em geral, inibiram as transições na fase amorfa do PPS e alteraram a fase cristalina do LCP.

4.2 - DMTA

- 1) O TCNQ quando colocado acima de uma concentração crítica no PPS passa a enrijecer a fase amorfa deste último.
- 2) Nas blendas PPS/LCP, o PPS e o LCP tiveram suas temperaturas de transições vítreas ligeiramente alteradas, se aproximando uma da outra, com a composição da blenda, indicando que seus domínios foram parcialmente miscíveis na fase amorfa.
- 3) A blenda contendo 3% de LCP apresentou apenas um pico correspondente a transição vítrea (na fase amorfa) e, este teve um valor intermediário, entre os valores para o PPS e LCP puros. Em conjunto com os dados de DSC, que indicou uma imiscibilidade na fase cristalina, pode-se concluir que o LCP formou domínios nesta composição, e este estava inserido na fase amorfa do PPS. As intensidades das transições indicaram que o PPS foi enrijecido, enquanto o LCP foi flexibilizado nesta interação. Quando foi adicionado TCNQ nesta blenda, esta teve seu domínio amorfo flexibilizado por ele.

4.3 - MICROSCOPIA ÓTICA (MOLP)

- 1) Nas blendas de PPS/LCP analisadas em temperatura ambiente, após fusão e posterior resfriamento, foram detectados domínios imiscíveis de PPS e LCP e regiões de miscibilidade entre os domínios de LCP e PPS. Esta região de miscibilidade só foi detectada para a blenda com 40% de LCP. Nada se pode afirmar a respeito das outras composições.
- 2) Nas blendas observadas a temperaturas acima da transição cristalina-nemática do LCP, foram observados os domínios distintos de LCP e de PPS, para a blenda com 25% de LCP, mas nas blendas com 3% de LCP não foi observado o domínio do LCP. Concluiu-se que o LCP quando presente em concentração de 3 % na blenda não forma domínios de cristalinidade líquida, visível ao microscópio ótico, e quando está presente,

numa concentração de 25 %, apresenta domínios de cristalinidade líquida. A blenda 97/3 foi miscível no estado fundido enquanto que a blenda 75/25 foi imiscível.

3) A concentração crítica para formação de domínio líquido-cristalino no LCP está entre 3 e 25 % de LCP na blenda, da mesma forma que foi visto pela técnica de DMTA.

4) O LCP foi um núcleo ativo para transcristalização do PPS, pelo menos quando o LCP esteve em concentração de 25% na blenda.

5) O LCP mostrou orientação (birrefringência) em todos os tipos de preparação de amostras feitas por cisalhamento.

6) O PPS dopado com TCNQ (em DPE) apresentou uma textura esferulítica, visivelmente uniforme. O PPS dopado com TCNQ por prévia mistura e posterior fusão dos dois componentes (método de dopagem mais usado) (EIFD) apresentou uma separação de fases, típica de segregação de TCNQ da região pré esferulítica, chamada axialita [1] e além disto impediu a formação de esferulitos. Isto mostrou que o processo de dopagem por prévia solução dos componentes, com posterior evaporação do solvente (SE) levou a uma mistura mais homogênea, além de ter levado a uma estrutura cristalina esferulítica.

7) O estiramento em solução do LCP foi efetivo para o polímero puro, mas não foi efetivo na blenda PPS/LCP dopada, feita também por cisalhamento (SE). Esta não apresentou regiões estriadas típicas do LCP orientado. Aqui podemos concluir que ou a dopagem com o TCNQ ou a mistura com PPS impediu a orientação do LCP.

4.4 - MEV

1) A dopagem do PPS por fusão sob pressão, juntamente com o TCNQ (EIFD), o qual é um processo muito usado na dopagem do PPS, não forneceu uma mistura homogênea dos componentes, já que foram visualizados apenas algumas regiões contendo aglomerados de TCNQ na matriz PPS, em alguns pontos largamente espaçados na amostra.

- 2) Nas amostras (EIFD), o dopante TCNQ formou aglomerados em 'fileiras' na amostra, acima de uma determinada concentração (25% de TCNQ).
- 3) As amostras dopadas por evaporação a partir de solução (SE) apresentaram maior homogeneidade que os outros processos de dopagem, visualizados por pequenos aglomerados globulares distribuídos em regiões menos espaçadas na amostra.
- 4) As blendas contendo 20% de LCP, dopadas com TCNQ, por fusão sob pressão (EIFD), apresentaram homogeneidade maior do que as com 70% de LCP. Além disto a 'compatibilidade' foi maior entre os componentes, do que as correspondentes não dopadas. Em todas elas foram vistas regiões fibrilares juntamente com partículas globulares, porém em nenhuma blenda dopada foram observados os domínios fibrilares do LCP de forma tão clara, como os que foram visualizados nas blendas não dopadas por Gabelini [7]. Isto mostra que o LCP pode não ter sido orientado, da mesma forma como foi na blenda não dopada.

4.5 - RAIOS-X

Amostras Não dopadas

- 1) Quando processadas sem solventes (EI) não houve alteração nas distâncias interplanares dos polímeros nas blendas. Quando processadas em solução as blendas com 20% tiveram suas distâncias interplanares ligeiramente alteradas, devido, provavelmente a interação polímero-polímero, polímero-dopante ou polímero-solvente.
- 2) O LCP teve o índice mais baixo de cristalinidade, quando esteve presente em concentração de 20% na blenda preparada com e sem solventes (EI e SE). Portanto, o LCP, quando presente em concentração de 20% na blenda, provavelmente não atingiu uma concentração mínima para formar domínios cristalinos.
- 3) O PPS na blenda com 20% de LCP teve seu índice de cristalinidade dependente do processo de preparação, da taxa e temperatura de cristalização usada no processo. O índice aumentou para amostras SE feitas em solução e diminuiu para amostras EI, sem solventes. No caso de preparação EI, devido ao resfriamento rápido, o PPS teve sua

cristalização final diminuída provavelmente pela presença de moléculas de LCP inseridas no seu domínio. A influência de um polímero na cristalização do outro já foi verificada anteriormente [72].

4) Para composições acima de 20 % de LCP a cristalinidade do PPS praticamente não teve alteração com relação ao polímero puro devido provavelmente ao fato de o LCP ter formado domínios cristalinos e portanto não ‘interagir’ tão fortemente com as cadeias de PPS, gerando uma baixa ‘compatibilidade’ entre os domínios. A cristalinidade do LCP permaneceu inalterada acima de 20% de LCP, provavelmente porque após formar seu domínio, acima da concentração crítica, passa a ser inalterado praticamente pela presença de qualquer outro polímero na blenda.

A cristalinidade do PPS, para blendas de composições maiores que 25% de LCP, não foi dependente da concentração de LCP. A cristalinidade obtida no PPS foi, portanto dependente do processamento, além da influência da concentração de LCP, enquanto que a do LCP dependeu da sua concentração na blenda.

Amostras Dopadas

5) Nas amostras SE dopadas, o PPS e o LCP tiveram sua cristalinidade diminuída na blenda 80/20.

6) O índice de cristalinidade do PPS e LCP aumentou com a dopagem, tanto nos polímeros puros como na blenda 75/25.

7) Nas amostras SE dopadas, o TCNQ não alterou as distâncias interplanares dos PPS e LCP, nem teve seu pico principal alterado.

Considerando as conclusões 5, 6, e 7, como o TCNQ não alterou as distâncias interplanares, pode ser que nestas amostras, esteja havendo interações (ligações intercadeias e intraligações S-O, e ou C-N como vistas nos resultados de infravermelho (IR), entre os componentes PPS e LCP ajudadas pelo solvente e TCNQ, que produziram cristais defeituosos no PPS e LCP. A influência do solvente sobre o LCP foi permitida para concentrações de LCP abaixo da concentração crítica para formação de domínios cristalinos.

No PPS puro, não ocorreu interação química tão forte, a ponto de dificultar a cristalização do mesmo, em presença de TCNQ. Pelo contrário, parece que o PPS auxiliou na cristalização, servindo como núcleo de cristalização.

Para a blenda com 25 % de LCP, a cristalinidade do PPS e do LCP aumentou apesar das interações de interligação entre TCNQ, solvente, PPS e LCP serem fortes (segundo as medidas de **IR**), pois o domínio do LCP tendo sido formado, este não interagiu mais com o domínio do PPS a ponto de diminuir sua cristalinidade.

8) A cristalinidade do PPS, para blendas de composições maiores que 25% de LCP, não foi dependente da concentração de LCP.

9) O LCP praticamente não alterou a sua orientação nem nas blendas com 20 % de LCP. Esta foi atribuída ao fato de que suas cadeias são rígidas e podem ser orientadas mesmo sem a formação de domínios e com pequenos cisalhamentos (como já foi visto em MOLP).

10) O TCNQ diminuiu, tanto a orientação do PPS como a do LCP, em polímeros puros e blendas.

11) As cadeias do PPS foram pouco influenciadas pela orientação do LCP; inclusive em algumas composições, como nas blendas 40 e 60 % de LCP elas foram até diminuídas. Atribuímos este fato a baixa compatibilidade entre os domínios das fibrilas do LCP e os domínios dos esferulitos, anteriormente observada em MEV [10].

12) O processamento, assim como a temperatura do mesmo, influenciou mais na orientação do PPS que propriamente o contato deste com o LCP.

13) A única concentração na qual houve um ligeiro aumento da orientação do PPS foi a 80% de LCP. Atribuiu-se este fato a possibilidade de os domínios fibrilares estarem separados por uma distância tal que, um esferulito (transcristalito) que venha se formar nos sítios de nucleação do LCP, tenha se encontrado com outro transcristalito nucleado em domínio de LCP. Desta forma a transcristalização pode ser mais efetiva. Foi proposto um modelo de orientação das cadeias de PPS, na interface deste com o LCP, na blenda 20/80.

4.6 - INFRAVERMELHO (IR)

- 1) O PPS teve sua estrutura química alterada pela exposição ao ar em presença de alguns solventes, como o NMP, em tempos longos de processamento. O solvente NMP auxiliou no entrecruzamento de cadeias (do PPS).
- 2) O PPS interagiu mais com o solvente NMP a altas temperaturas e por longos tempos de dissolução do que com o DPE.
- 3) As interações químicas entre os componentes LCP e TCNQ, que existiram, foram 'auxiliadas' pelos solventes NMP/DPE.
- 4) PPS e o TCNQ interagiram da mesma forma com ou sem a presença de solvente e para todos os processos. Esta interação parece ser ligeiramente mais forte do que a interação LCP/TCNQ.
- 5) Não houve interação química entre os dois polímeros PPS e LCP, na ausência de solvente ou de TCNQ. Nem mesmo a alta temperatura usada no processo de pressão e fusão ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) pareceu influir, por exemplo, causando ligações cruzadas no PPS. Não houve interação entre o PPS e o LCP mesmo na presença de solvente NMP.
- 6) PPS e LCP podem ter interagido na presença de TCNQ auxiliado, provavelmente, pelos solventes NMP e DPE usados. Esta interação não foi bem definida.
- 7) PPS e TCNQ interagem através da ligação entre o enxofre do PPS e o nitrogênio do TCNQ (surgimento ou aumento da ligação S-N). Porém, esta também deve ser auxiliada pelo solvente NMP, já que no PPS e TCNQ puros e PPS/TCNQ/DPE, esta banda não apareceu tão forte.

4.7 - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

4.7.1 - PPS

- 1) As amostras de PPS (SE) em DPE, apresentaram maiores valores de condutividade para uma concentração igual a 1.5 % de TCNQ em peso.

- 2) O PPS dopado com TCNQ dissolvido em NMP e NMP/DPE teve condutividade da ordem de 10^{-14} S/cm), enquanto que o PPS dopado com TCNQ, dissolvido em DPE teve condutividade de 10^{-8} S/cm.
- 3) A condutividade atingiu um valor máximo em concentração de 1.5% de TCNQ e depois decaiu.
- 4) O processo SE apresentou maior condutividade para menores valores de TCNQ, devido a:
- i) maior homogeneização dos componentes em solução, a qual permitiu uma maior interação entre PPS e TCNQ;
 - ii) a menor 'perda' de TCNQ neste processo, devido a mais baixa temperatura de processamento ($\sim 180-200^{\circ}\text{C}$) a qual está abaixo da temperatura de sublimação de TCNQ ($200-210^{\circ}\text{C}$).
- 5) A dopagem do PPS, com o TCNQ, não foi tão forte, comparada com aquelas feitas por outros dopantes (como o As F_5 por exemplo).

A condutividade, neste caso ocorreu mais pelos saltos de portadores entre as cadeias, via molécula do dopante, intercalada entre as cadeias, na fase cristalina. É possível que a molécula do dopante tenha retirado ou simplesmente atraído, elétron do PPS, através do enxofre. Isto provavelmente induz uma pequena deslocalização nas cadeias, e ainda serve como 'ilha' de deslocalização para o salto de portadores de uma cadeia para outra. Esta última hipótese é a mais provável, já que cristalinidade no PPS dopado foi maior que no PPS não dopado. Além do mais, a orientação nas cadeias do PPS foi menor nas amostras dopadas, reforçando ainda mais a hipótese de salto intercadeia, já que o salto intracadeia estaria prejudicado pela diminuição na orientação da mesma.

O fato do não enrijecimento da fase amorfa do PPS, ter sido importante para que se atingisse maiores valores de condutividade, fortalece o modelo de saltos de portadores entre cadeias, para o PPS dopado com TCNQ. Para que o PPS possa se cristalizar, e assim permitir uma condução por saltos entre as cadeias, as suas cadeias não podem ser enrijecidas.

4.7.2 - LCP

6) O LCP dopado por TCNQ dissolvido em NMP/DPE teve condutividade diminuída de 10^{-15} para 10^{-17} S/cm.

7) O LCP dopado teve sua energia de ativação aumentada com relação ao não dopado, provavelmente, porque:

- i) a dopagem diminuiu as orientações de suas cadeias apesar da sua cristalinidade ter aumentado com a mesma;
- ii) a interação entre dopante e/ou solvente ‘quebrou’ a deslocalização dos portadores dentro das suas moléculas, dificultando o salto dos portadores.

8) Dois fatores parecem ser importantes para a condutividade do LCP: a orientação das suas cadeias e deslocalização dos portadores. O transporte, portanto no domínio do LCP ocorre por salto intracadeia.

4.7.3 - Blendas

9) Os valores de condutividade da blenda dopadas foram menores que a condutividade dos polímeros puros dopados. A blenda 80/20 apresentou valores de condutividade ligeiramente maiores que as blendas 75/25. Tanto o processamento como a presença de LCP na blenda não melhoraram o valor de condutividade na blenda, ao contrário, pioraram a condutividade do PPS na blenda.

10) As blendas 80/20 e 75/25 não dopadas apresentaram um valor de energia de ativação intermediário aos polímeros puros não dopados. O fato da energia de ativação ter sido diminuída nas blendas pode ser devido a alguns fatores como:

- i) a presença de LCP por si só, dentro da blenda contribuindo, com sua energia de ativação pequena, para a condutividade;
- ii) ao aumento de cristalinidade do PPS na blenda, a qual foi observada nestas amostras, já que a cristalinidade do LCP diminuiu. O aumento de cristalinidade pode ter permitido uma maior aproximação entre as cadeias o que facilitaria o salto de portadores entre cadeias, o qual é sabido ser um importante mecanismo para a condução do PPS [34, 35].

Como as moléculas no estado cristalino do PPS puro assim como nas blendas 80/20 e 75/25 não dopados, tiveram praticamente a mesma orientação, e nestas últimas, ainda ligeiramente menor que no PPS puro, excluímos a possibilidade do fator orientação ter tido influência neste caso.

As blendas dopadas tiveram um ligeiro aumento em E_a , em relação as blendas não dopadas. Atribuiu-se este resultado a alguns fatores:

- i) o LCP teve a sua energia de ativação aumentada, e da mesma forma que nas blendas não dopadas, contribuiu para a condutividade, mas desta vez de uma forma negativa.
- ii) a diminuição da orientação das cadeias tanto do LCP quanto do PPS, com a dopagem, dificultando a deslocalização ao longo da cadeia e, conseqüentemente, o salto intracadeia (provavelmente mais importante para o LCP).
- iii) a cristalinidade do PPS, neste caso, pareceu ter tido menor influência neste caso, já que os valores das energias de ativação foram iguais para as blendas 80/20 e 75/25, apesar de a cristalinidade do PPS na blenda 80/20 ter sido menor que na blenda 75/25, nas amostras dopadas.
- iv) O LCP teve a cristalinidade diminuída nas blendas 80/20 e 75/25; com relação ao polímero puro, e também sua orientação foi diminuída, o que provavelmente aumentou sua energia de ativação para o salto intracadeia.

Em resumo, da análise dos resultados de medidas elétricas, podemos concluir que:

- 1) - as amostras apresentaram todas, um comportamento de condução por saltos de portadores. Este comportamento era esperado desde que é o mais observado em materiais poliméricos com condutividades da ordem de isolante e/ou semicondutor.
- 2) - a condutividade do PPS ocorre por salto intercadeia, onde os dopantes se intercalam entre elas servindo como 'pontes' para saltos. Neste caso portanto, a cristalinidade ainda é mais importante do que a orientação das cadeias, para o aumento da condutividade.
- 3) - a condutividade no LCP ocorreu por saltos de portadores ao longo da cadeia, isto é salto intracadeia; portanto para o LCP, a orientação é mais importante que a cristalinidade, para o aumento da sua condutividade, do que é para o PPS.
- 4) - a condutividade das blendas não teve o valor esperado devido principalmente, ao fato do LCP ter tido sua condutividade diminuída com a dopagem, e da cristalinidade do PPS não ter sido aumentada, além do fato da orientação ter sido pouco ou nada melhorada. Esta última seria mais importante se o dopante tivesse induzido mais

intrafibras, causando maiores deslocizações ao longo da cadeia. Desta forma, a orientação da cadeia aumentaria esta deslocização.

Das medidas de dependência da condutividade com a frequência, concluiu-se que:

- 1) A blenda 75/25 apresentou, uma condutividade maior que as blendas 80/20 e o LCP teve sua condutividade diminuída mas não tanto como das medidas com temperatura.
- 2) A medida de condutividade com a frequência apresentou maior diferenciação entre as blendas. Neste caso pode-se aferir que nas blendas 75/25, devido a maior orientação do LCP e maior cristalinidade do PPS, a condutividade, por saltos seja maior, apesar dos portadores em condutividade **ac** não serem necessariamente os mesmos que aqueles responsáveis nas medidas **dc** (com a temperatura). Mesmo assim o modelo proposto anteriormente parece ser confirmado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

- 1) Utilização de dopantes mais fortes com: SbF_5 e TaF_5 no estudo de sistemas PPS/dopante, LCP/dopante, PPS/LCP/dopante.
- 2) Utilização de outro LCP, com alta densidade eletrônica estrutura química diferentes, por exemplo, LCPs contendo grupos metálicos na sua cadeia; no estudo de blendas com o PPS.
- 3) Estudo de orientação em LCPs, utilizando medidas mais precisas como aquelas envolvendo uma varredura azimutal completa de 0 a 2π .
- 4) Estudar a influência dos dopantes na segregação de fases e cinética de cristalização destes compostos
- 5) Aperfeiçoamento dos métodos de processamento e dopagem e mistura dos componentes PPS LCP e dopantes.
- 6) Estudos de corrente termoestimulada e medidas de dependência da condutividade com a temperatura para o sistema PPS/LCP não dopados, numa ampla faixa de temperatura, principalmente abaixo da temperatura ambiente.
- 7) Funcionalizar o PPS para melhoria da dopagem com TCNQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ELSENBAUMER, R. L.; SHACKLETTE, L. W.; SOWA, J. W.; BAUGHMAN, R. H. - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 83, pp. 229-238, 1982.
- [2] CLARKE, T. C.; KANAZAWA, K. K.; LEE, V. Y.; RABOLT, J. F.; REINOLDS, J.R.; STREET, G. B. - *Journal of Polymer Science: Polymer, Physics Edition*, Vol. 20, 117-130, 1982.
- [3] BRETAS, R. E. S.; DE JESUS, M. C. B.; LUNARDI, G. J. - *Journal of Materials Science*, 27, 2345-2352, 1992.
- [4] CHAPLEAU, N.; CARREAU, P. J.; PELETEIRO, C.; LAVOIE, P.; MALIK, T. M. - *Polymer Engineering and Science*, December, Vol. 32, Nº 24, 1876, 1992.
- [5] UTRACKI, L. A. - *Polymer Alloys and Blends- Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, 1989.
- [6] ZENG, H. M.; HO, GUOREN - *Die Agewandte Makromolekulare Chemie*, 127, 103-114, 1984.
- [7] GABELLINI G.; MORAES, M. B.; BRETAS, R.E.S. - *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 21-27, 1996.
- [8] BARTNIKAS/EICHHORN (EDITORS). *Engineering Dielectrics - Vol II A "Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior"*, Special Technical Publication 783 USA, 694, ASTM, 1983.
- [9] LAMB, D.R., "Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films", Methuen and Co Ltd, 1967.
- [10] BLYTHE, A.R. - "Electrical Properties of Polymers", Cambridge University Press, NY, 90-139, 1977.
- [11] WRIGHT, J.D. - "Molecular Crystals", Cambridge University Press, NY, cap. 8, 1987.
- [12] TAGER, A. - "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, 302-303, 1972.
- [13] RADHAKRISHNAN, S.; JOSHI, S.G. - *J. Macromol. Sci. Phys.*, B27 (2 & 3), 291-303, 1988.
- [14] NOGUEIRA, JOSÉ DE SOUZA - *Síntese, Caracterização e Condução Elétrica em Polianilina e poli(o-metoxianilina)*, 1995, 95p., Tese (Doutorado), IQSC-USP.
- [15] JONSCHER, A.K. - *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10, pp. 293-315, 1972.

- [16] PEARSON, D. S.; PINCUS, P. A.; HEFFNER, G. W.; DAHMAN, S. J., *Macromolecules*, 26, 1570-1575, 1993.
- [17] SEANOR, D. A. - *Journal of Polymer Science: Part C*, Nº 17, pp. 195-212, 1967.
- [18] JACQUELINE I. KROSCWITZ (EDITOR) - *Encyclopedia Reprint Series High Performance Polymers and Composites*, John Wiley & Sons, 1991.
- [19] BRETAS, R. E. S.; DE JESUS, M. C. B.; LUNARDI, G. J. - *Journal of Materials Science*, 27, 2345-2352, 1992.
- [20] HWI, D.; MIN, K. - *Polymer Engineering and Science*, October, Vol 34, Nº 20, 1564-1579, 1994.
- [21] OSTERHOLM, J. E.; NYHOLM, P. - *Synthetic Metals*, 28, pp C467-C471, 1989.
- [22] ULANSKI, J.; SHAFEE, E.; TRACZ, A.; DEBRUE, G.; DELTOUR, R.; *Synthetic Metals*, 35, pp. 221-228, 1990.
- [23] LAAKSO, J.; OSTERHOLM, J.E.; NYHOLM, P. - *Synthetic Metals*, 28, pp. C467-C471, 1989.
- [24] ALDISSI, M. - *Mol.Cryst.Liq. Cryst.*, Vol. 160, pp. 121-131, 1988.
- [25] MACDIARMID, A. G.; KANER, R.K - *Science*, 1986, pp. 60.
- [26] BREDAS, J. L.; ELSNBAUMER, R. L.; CHANCE, R. R. - *Chem.Phys*, 78, pp.5656, 1982.
- [27] LUNARDI, G. J. - *Estudo de um polímero intrinsecamente condutor com morfologia variável: poli(tio-1,4 fenileno) - PPS - Dopado com Cloreto de Alumínio*. São Carlos, 1990, 182p, Dissertação (Mestrado) - UFSCar .
- [28] TSUKAMOTO, J. E; MATSUMURA, K. - *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 23, Nº 8, August, 1984, pp. L584-L586.
- [29] LUNARDI, G.J.; BRETAS R.E.S. - *Anais do 8º Cbecimat*, Unicamp, Campinas SP, pp. 9-12, 1988.
- [30] GINDER, J. M.; EPSTEIN, A. J.; MACDIARMID, A. G. - *Synthetic Metals*, 41-43, pp. 3431-3436, 1991.
- [31] BREDAS, J. L.; ELSNBAUMER, R. L.; CHANCE, R. R.; SYLBAY, J. - *Chem.Phys.*, 78, pp. 5656, 1983.
- [32] ELSNBAUMER, R. L.; SHACKLETTE, L. W.; SOWA, J. W.; BAUGHMAN, R. H. - *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, Vol. 83, pp. 229-238, 1982.
- [33] TRIPHATHY, S. - *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, Vol. 83, pp. 239-251, 1982.

- [34] TSUKAMOTO, J.; MATSUMURA, K. - *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 24, Nº 8, pp. 974 -978 , 1985.
- [35] TSUKAMOTO, J.; FUKUDA, S.; TANAKA, K. YAMABE, T. - *Synthetic Metals*, 17, 673-678, 1987.
- [36] CAVALCANTE, EDINILTON MORAIS. - *Propriedades Elétricas e caracterização do poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS)*. São Carlos, 1993, 161p. Tese (Doutorado) - IFQSC - USP.
- [37] TOKITO, S.; TSUTSUI, T.;SAITO, S. - *Polymer Journal*, Vol. 17, Nº8, pp. 959-968, 1985.
- [38]SAITO, S.; TSUTSUI, T.; TOKITO, S.; HARA, T.; CHIU, H.T. - *Polymer Journal*, Vol. 17, Nº 1, pp. 209-216, 1985.
- [39] DAHL,T. - *Acta Chemica Scandinavica*, 48, pp. 95-106, 1994.
- [40] WILSON, THOMAS STEPHEN. - *The Rheology and Structure of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers in Extensional Flow*. Blacksburg, Virginia, 1991. Philosophy Doctor Thesis in Chemical Engineering. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University .
- [41] TAI-SHUNG; GORDON, W.; CALUNDANN, ANTHONY; J. EAST (EDITORS), *Liquid Crystal Polymers and their applications* -Vol. 19, pag. 625-626, 1987.
- [42] GREBOWICZ, J.; WUNDERLICH, B. - *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed.*, Vol 21, 141, 1983.
- [43] COGSWELL, F. N. in "Recent Advances in Liquid Crystal Polymers" ed. by L. L. Chapoy, Elsevier, London, 1985.
- [44] TROUGHTON, M. J.; UNWIN, A. P.; DAVIES, G. R.; WARD, I. M. - *Polymer*, 29, 1389, 1988 apud [40].
- [45] CARVALHO, BENJAMIM DE MELO - *Cinética de Cristalização e Miscibilidade em Compósitos in-situ"de Poliéterétercetona (PEEK) e Cristal Líquido Polimérico(LCP)*, São Carlos, 1994. 148p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos- SP.
- [46] NISHIO, Y.; YAMANE, T.; TAKAHASHI, T. - *Journal of Polymer Science:Polymer Physics Edition*, Vol. 23, 1053-1064, 1985.
- [47] ROVIELO, A.; SIRIGU, A. - *Makromol.Chem.* 183, 895, 1982.
- [48] FLORY ,P. J. - "Theoretical Basis for Liquid Crystallinity in Polymers", cap. 6, p. 99-103, in *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Edited by L. Lawrence Chapoy, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, New York, 1986.

- [49] BISWAS, A. - *Journal of Polymer Science: PartB: Polymer Physics*, Vol. 30, 1375-1385, 1992.
- [50] WINDLE, A. H.; VINEY, C.; GOLOMBOK, R.; DONALD, A. M.; MITCHELL, G. R. - *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 79, 55, 1985.
- [51] AHARONI, S. M. - *Polymer* 21, 21, 1980.
- [52] OBER, C. K.; JIN, J. I.; LENZ, R. W. - in M. Gordon, ed., *Liquid Crystal Polymers I*, Vol. 59 of *Advances in Polymer Science Series*, Springer-Verlag, New York, 1, 1984.
- [53] BAUMGÄRTNER, A. - *J. Chem. Phys.* 84, 1905, 1986.
- [54] RONCA, G.; YOON, D. Y. - *J. Chem. Phys.* 76, 3295, 1982.
- [55] LOPEZ, LEONARDO C.; WILKES, GARTH L. - *JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29(1), 83-151, 1989, "Poly(p-phenylene sulfide) - An overview of an Important Engineering Thermoplastic" Copyright, 1989 by Marcel Dekker, Inc.
- [56] COLTRO, LEDA - Estudo Estrutural de Superfície de Polietileno empregando sonda luminescente. Campinas, SP, 1994, 91p Tese (Doutorado) - UNICAMP.
- [57] HUO P. P.; CHUNG, J. S.; CEBE, P. - *Polymer Composites*, Vol. 13, Nº 5, october, 346-352, 1992.
- [58] JOG, J.P.; NADKARNI, V. M. - *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 30, 997-1009, 1985.
- [59] SONG, S. S.; WHITE, J. L.; CAKMAK, M., *Polymer Engineering and Science*, aug., Vol. 30, Nº 16, pp. 944-949, 1990
- [60] WADDON, A. J.; HILL, M. J.; KELLER, A.; BLUNDELL, D. J. - *Journal of Materials Science*, 22, pp. 1773-1784, 1987.
- [61] CHATTERJEE, A. M.; PRICE, F. P.; NEWMAN, S. - *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 13, 2369-2383, 1975.
- [62] HONG, S. M.; KIM, B.C.; KIM, K. U.; CHUNG, I. J. - *Polymer Journal*, Vol. 24, Nº 8, pp. 727-736, 1992.
- [63] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLE, C. G.; MORRILL, T. C. - *Spectrometric identification of Organic Compounds*, Wiley International Edition, 1963. pp 113 e 115.
- [64] ALEXANDER, LEROY E. - "*X Ray diffraction methods in Polymer Science*", Wiley-Interscience John Wiley & Sons, 1969.
- [65] RADHAKRISHNAN, S.; NADKARNI, V. M. - *Polymer Engineering and Science*, December, Vol. 24, Nº 18, 1383-1389, 1984

- [66] RABIEJ, S. - *Eur.Polym.J.*, Vol. 29, N^o4, 625-633, 1993.
- [67] MAEMURA E.; CAKMAK ,M.; WHITE, J. L. - *Inter.Polymer Processing III*, 2, 79-85, 1988.
- [68] VARGA, J. - *Journal of Materials Science*, 27, 2557-2579, 1992.
- [69] CHATTERJEE, A. M.; PRICE, F. P.; NEWMAN, S. - *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 13, 2369-2383, 1975.
- [70] STEIN, R.S. - *J.Polym. Sci.*, 31, 327, 1958.
- [71] WILCHINSKY, Z.W. - *J. Appli. Phys.*, 31, 1969, 1960.
- [72] TABOR, B. J.; MAGRE, E. P.; BOON, J. - *European Polymer Journal*, 7, 1127-1133, 1971.
- [73] BARBOSA DE JESUS, MARIA CRISTINA. - *Correlação entre a morfologia e a velocidade de dopagem do poli (sulfeto de p-fenileno)*. São Carlos, 1990. 202p. Dissertação (Mestrado). UFSCar- Universidade Federal de São Carlos.
- [74] GABELINI, G.; BRETAS, R. E. S. - *J.Appl. Polym. Sci.*, 61, 1803-1812, 1996.
- [75] WILLIAMS, D. J. - "Polymer Science and Engineering" - 2^a edição, New York, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- [76] POHL, H. A.; REMBAUM, A.; HENRY, A. - *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 84, pp. 2699-2704, 1962.
- [77] POHL, H. A. and OPP, D. A. - *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 66, pp. 2121, 1962.
- [78] MONTGOMERY, H. C. - *Journal of Applied Physics*, Vol. 42, p. 2971, 1971.

Publicações

Moraes, M. B., Petermann, J., Bretas, R. E. S. - "*Compósitos Moleculares Condutivos de poli(sulfeto de p-fenileno)(PPS) e um Cristal Líquido Polimérico (LCP)*". 3º Congresso de Polímeros, Rio de Janeiro, RJ, 1995

Moraes, M. B.; Bretas, R. E. S. - "*Solvent Influence on the Solution Doping of PPS*" 2º Simpósio Ibero-Americano de Polímeros/4º Latino Americano de Polímeros/6º Colóquio Internacional de Macromoléculas (SIAP/SLAP/CIM), Gramado, Setembro, 1994, pp. 321-323.

Moraes, M. B.; Bretas, R. E. S. - "*Análise da influência do solvente na dopagem em solução do PPS, utilizando MEV e DSC*" - IV Simpósio Brasileiro e Microscopia Eletrônica e Técnicas Associadas à Pesquisa de Materiais, São Carlos, outubro, 1994, pp. 389-393.

Moraes, M. B., Bretas, R. E. S., "*Condutividade elétrica em poli (p-fenileno sulfeto) e suas blendas dopadas com tetracianoquinodimetano(TCNQ) - dependência com o tipo de dopagem e com a preparação de amostras*" XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, SBF - Águas de Lindóia-SP 2 à 6 de setembro de 1996, pp. 274.

Gabelini, G., Moraes, M. B., Bretas, R. E. S.; "*Poly(p-phenylene sulphide)/Liquid Crystalline Polymer Blends. I. Miscibility and Morphologic Studies*"- Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, 21-27, 1996.