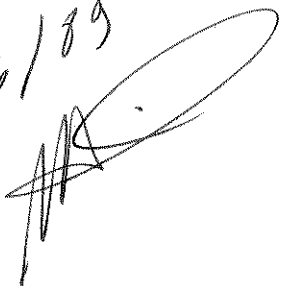


*Este exemplar corresponde a
notação final da Tese defendida
por Márcia Dezotti Castilho
Aprovada pela Comissão Julgadora
9/6/89*



**SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES
ELÉTRICAS DO POLI(P-FENILENO-CO-2,5-PIRAZINA)**

Márcia Dezotti Castilho

Tese de Mestrado

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Orientador

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao meu marido José Henrique e
ao nosso filhinho Pedro Henrique.

AGRADECIMENTOS

- Ao Marco-Aurelio pela ótima orientação e amizade durante o trabalho.

- A FAPESP e CAPES pelas bolsas concedidas.

- A Direção e aos funcionários do Instituto.

- A Degussa do Brasil S.A.

- Aos professores Carlos Rettori e Gaston Barberis pela colaboração nas medidas de resistividade.

- Aos amigos Rogério Motta e Angel que sempre me ajudaram.

- Ao professor Mario Bica de Moraes pelo empréstimo de seu laboratório.

- Ao professor Pedro Faria dos Santos Filho pelas sugestões e ajuda no trabalho.

- A Márcia pela amizade e ajuda no laboratório.

- Ao Valmir pelos programas elaborados.

- Ao pessoal do laboratório: Nazmy, Eliana R., Marilê, Rosa, Milena, Eliana T., Cida, Bete, Juca, Marcelo, Valdir, Adilson, Eduardo, Rochel, Luis e Maria Luiza.

- A todos aqueles que me incentivaram a realizar este trabalho.

RESUMO DO TRABALHO:

Desde que foi descoberto que polímeros orgânicos com ligações duplas C=C conjugadas tornam-se condutores pela ação de agentes redutores (Na, K) ou oxidantes (I_2 , AsF_5), esta área tem sido de grande interesse na pesquisa de novos polímeros condutores e também na otimização de técnicas de síntese e dopagem de polímeros já sintetizados. Por exemplo, Poliacetileno e Poliparafenileno quando dopados com I_2 e AsF_5 se tornam condutores, chegando a possuir condutividade metálica. Estes polímeros podem ter importantes aplicações tecnológicas, tais como: baterias leves, transmissão de energia elétrica, blindagem de radiação eletromagnética e etc.

Neste trabalho sintetizou-se o polímero poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina), que é obtido como um pó finamente pulverizado de cor laranja, e caracterizou-se o polímero através das seguintes técnicas: IV, análise elementar, densidade e ponto de fusão. Foi feita a análise térmica do polímero utilizando as técnicas TGA e DSC.

Fez-se um estudo das propriedades elétricas do polímero, dopando-se o polímero com I_2 , Br_2 e $TiCl_4$, obtendo-se uma variação na condutividade de 8 ordens de grandeza (de 10^{-13} S/cm a 10^{-5} S/cm) para o polímero dopado com I_2 e Br_2 e uma variação de 6 ordens de grandeza para o polímero dopado com $TiCl_4$. Estudou-se também a reversibilidade do processo de dopagem, fazendo-se a dopagem do polímero com Iodo, desdopagem do polímero

com vácuo e redopagem do polímero com Iodo, obtendo-se como resultado que: (a) o processo de dopagem é reversível e (b) com a desdopagem o polímero é obtido novamente na sua forma isolante. Após o polímero ser dopado com Iodo, este foi exposto ao ambiente para saber se o polímero no estado condutor era estável ao ar; obteve-se uma queda inicial da condutividade elétrica de 10^{-5} para 10^{-7} S/cm e uma estabilização desta condutividade por vários dias, mostrando assim que o polímero dopado com Iodo é estável ao ambiente com uma condutividade reduzida. Além disso estudamos o comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de dopante (Iodo).

ABSTRACT

Since the discovery that organic polymers with conjugated C=C double bonds could become conductors by the action of reducing (Na, K) or oxidizing (I₂, AsF₅) agents, this area has been of great interest in the search for new conducting polymers, as well as optimization of synthetic technics and doping of polymers that were already known. For example, Polyacetylene and Polyparaphenylene, when doped with I₂ and AsF₅ become conductors, showing even metallic conductivity. These polymers may have important technological applications, such as: light weight batteries, electric power transmission, shielding of electromagnetic radiation, etc.

In this work the polymer Poly(p-phenylene-co-2,5-pyrazine) has been synthesized, in the form of an orange powder slightly pulverized. The polymer has been characterized by the following technics: infrared spectroscopy, elemental analysis, density and melting point. A thermal analysis of the polymer has been made using the TGA and DSC technics.

A study of the polymer electric properties has been made. The polymer was doped with I₂, Br₂ and TiCl₄. We obtained a eight orders of magnitude variation in conductivity (from 10⁻¹³ to 10⁻⁵ S/cm) for the polymer doped with I₂ and Br₂ and a six orders of magnitude variation for the polymer doped with TiCl₄. The reversibility of the doping process has been also

studied. We doped the polymer with iodine, undoped it using vacuum and redoped it with iodine. The results were: (a) the process of doping is reversible and (b) with the undoping the polymer is obtained again in its insulating form. After doping with iodine, the polymer was exposed to the ambient atmosphere in order to observe if the polymer conductivity was stable to air. A initial decay has been observed for the electric conductivity from 10^{-5} to 10^{-7} S/cm, followed by an stabilization for many days. This showed that the iodine doped polymer is stable to the atmosphere with a reduced conductivity. Besides that, we have studied the behavior of the electric conductivity as a function of the concentration of the dopant (iodine).

The conductivity measure has been made as a function of temperature in the 70 - 320K range, in order to know which model should be used to explain the kind of mechanism responsible for the conductivity of the doped polymer. We found that the conductivity mechanism is by "hopping".

In order to make the above-mentioned electric conductivity measurements, it was necessary to have metallic contacts between the sample and the measuring system used. Thus, we studied the ohmic behavior of these contacts and observed that the sample in its insulating form does not present ohmic contacts and in its conducting form the sample is ohmic.

ÍNDICE

1. Introdução

1.1 Polímeros Condutores	1
1.1.1 Problemas para comercialização de Polímeros Condutores	5
1.1.2 Aplicações de Polímeros Condutores	6
1.2 Modelos teóricos utilizados para discutir a condutividade elétrica em polímeros orgânicos dopados	9
1.2.1 Modelo de condução em polímeros orgânicos	12
1.3 Condução elétrica em polímeros	24
1.4 Síntese e propriedades elétricas do Poliparafenileno	28
1.4.1 Algumas sínteses descritas na literatura	28
1.4.2 Propriedades elétricas do PPP	29
1.5 Análise Termogravimétrica	31
1.6 Calorimetria Diferencial de Varredura	32
1.7 Objetivos do nosso trabalho	35

2. Parte Experimental

2.1 Reagentes e Equipamentos utilizados	37
2.2 Síntese do Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina)	38
2.3 Medida da densidade do polímero	42
2.4 Análise térmica, TGA e DSC	43
2.5 Medidas de condutividade elétrica durante a dopagem	43
2.6 Dopagem com Iodo	46
2.7 Dopagem com Bromo	47
2.8 Dopagem com $TiCl_4$	47

2.9 Reversibilidade do processo de dopagem	48
2.10 Exposição do polímero dopado ao ambiente	48
2.11 Obtenção da curva de condutividade em função da concentração do dopante	49
2.12 Medida da condutividade em função da temperatura	49
2.13 Medidas do comportamento ôhmico dos contatos das amostras utilizadas para as medidas de condutividade	51
 3. Resultados e Discussão	
3.1 Medida da densidade do polímero	52
3.2 TGA e DSC	54
3.3 Medidas de condutividade durante a dopagem	56
3.4 Dopagem com Iodo	57
3.5 Dopagem com Bromo	61
3.6 Dopagem com $TiCl_4$	62
3.7 Reversibilidade do processo de dopagem	64
3.8 Exposição do polímero dopado ao ambiente	66
3.9 Medida da condutividade em função da temperatura	67
3.10 Comportamento ôhmico	69
 4. Conclusão	73
 5. Bibliografia	75

CAPÍTULO 1

Introdução Teórica.

1.1 Polímeros Condutores:

Os polímeros orgânicos mais conhecidos, como os plásticos comerciais, apresentam as seguintes características: processabilidade, baixa densidade, alta anisotropia e principalmente uma muito baixa condutividade elétrica (todas as vezes que nos referirmos à "condutividade" entenda-se "condutividade elétrica"). Em contraste com os metais tradicionais que apresentam alta densidade, baixa anisotropia, alta condutividade e também propriedades de supercondutor.

No entanto, em 1977, Shirakawa e colaboradores, relataram que quando um polímero com ligações C=C conjugadas, como o Poliacetileno, é tratado com "doadores" ou "aceptores" de elétrons, observa-se uma mudança na condutividade de 10^{-9} S/cm para o polímero não dopado, para 10^{+3} S/cm para o Poliacetileno dopado com Iodo.[1]

A partir de então surgiu um grande interesse nesta área, pois os polímeros orgânicos condutores podem propiciar importantes aplicações tecnológicas. Estes materiais possuem propriedades diferentes dos polímeros orgânicos usuais, e também propriedades diferentes dos metais e compósitos metálicos co-

nhecidos. Os polímeros orgânicos condutores podem ter alta anisotropia, processabilidade, baixa densidade e condutividade elétrica. Comportando-se como isolantes, semicondutores ou metais, dependendo do grau de dopagem, e podendo no futuro vir a ter propriedades de supercondutor.

O fato do Poliacetileno, quando dopado, apresentar alta condutividade elétrica estimulou a procura de novos polímeros condutores. Vários outros polímeros condutores já foram sintetizados tais como: polifenilenos, politiofenos, polipirróis, etc. A figura 1.1 mostra vários polímeros que já foram sintetizados e suas condutividades após dopagem.[2]

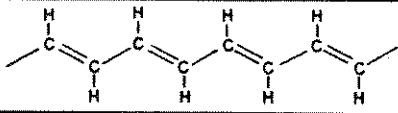
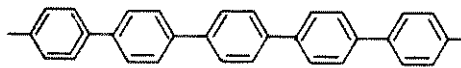
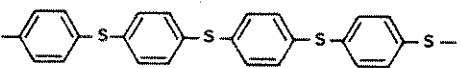
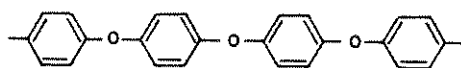
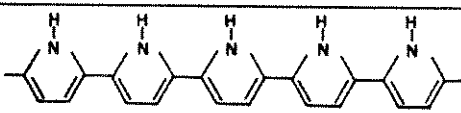
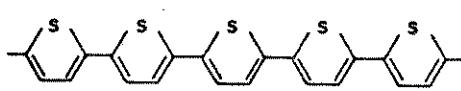
Polímero	Estrutura Química	σ (S/cm)		
		Antes	Após a Dopagem	Dopante
trans-poliacetileno(PA) (planar)		10^{-9}	10^4	AsF_5 (MacDiarmid, 1977)
Polí(p-fenileno) (PPP) (não planar)		10^{-15}	10^2	AsF_5 (Shacklette, 1980)
Polissulfeto de (p-fenileno) (PPS) (não planar)		10^{-15}	1	AsF_5 (Rabolt, 1980)
Polióxido de (p-fenileno) (PPO) (não planar)		10^{-12}	10^2	AsF_5 (Chance, 1980)
Polipirrola (PPy)		10^{-7}	10^2	BF_4^- (Kanazawa, 1979)
Politiofeno (PT)		10^{-8}	10^2	ClO_4^- (Sicher, 1982)

FIG.1.1: Estruturas de alguns Polímeros Condutores conhecidos

Atribui-se a condutividade destes polímeros à oxidação ou redução do sistema π . Além disso, sabe-se que não existem polímeros intrinsecamente condutores baseados somente em átomos de carbono na cadeia principal. Mesmo aqueles formados a partir do acetileno, o qual possui relativa condutividade quando não dopado, precisa ser quimicamente modificado para se tornar condutor. Estes polímeros geralmente se tornam condutores por formação de complexos de transferência de carga com doadores ou aceptores de elétrons.[3]

Ao processo de oxidação ou redução do polímero dá-se o nome de DOPAGEM. Existem atualmente tres tipos de dopagem relatados na literatura.[4]

1.Dopagem Química

2.Dopagem Eletroquímica

3.Dopagem com Implantação Iônica

Dopagem Química: Neste caso o polímero pode ser reduzido ou oxidado com doadores ou aceptores de elétrons. A dopagem com doadores de elétrons (Na, Li e K) é feita geralmente em solução do metal alcalino em éter, fornecendo o que se chama de polímero tipo "p". A dopagem com aceptores de elétrons (Bromo, Iodo, ICl, IBr, AsF₅, etc.) é geralmente realizada na fase gasosa e o processo pode ser monitorado até o nível desejado de dopagem.

Dopagem Eletroquímica: Esta é uma técnica alternativa de dopagem que possibilita uma melhor monitoração da dopagem até o nível desejado de condutividade. Aplicando-se um potencial po-

sitivo no polímero tem-se uma oxidação deste com a introdução de ânions dopantes e formação de um complexo condutor tipo "p". No caso de um potencial negativo tem-se a redução do polímero e a introdução de cátions dopantes na sua estrutura com a formação de um complexo condutor tipo "n". A dopagem eletroquímica também pode ser feita simultaneamente com a polimerização eletroquímica. Neste processo a dopagem é feita concomitantemente com a polimerização, de modo que o polímero é obtido na sua forma dopada.

Dopagem por Implantação Iônica: Consiste basicamente em bombardear o polímero com um feixe de íons de alta energia. Um filme de Poliacetileno por exemplo é colocado sobre a superfície de um cilindro que gira vagarosamente enquanto o feixe atinge o material quase tangencialmente.

Aplicações comercialmente significativas de polímeros condutores se devem a combinação de suas propriedades únicas e características que não são oferecidas por nenhum outro material. Estas aplicações são principalmente nas áreas de armazenamento e distribuição de energia, baterias leves, blindagem eletromagnética e de radiofrequência, sensores químicos, eletrôdos para eletroquímica, etc.

No entanto para haver a aplicação comercial destes polímeros alguns problemas devem ser resolvidos, pois a instabilidade ao ambiente e/ou instabilidade térmica ainda consiste o maior problema para sua aplicação.[5]

1.1.1 Problemas para Comercialização de Polímeros Condutores:

Poliacetileno:

A instabilidade é o principal obstáculo para a aplicação em escala comercial do Poliacetileno. O material não dopado não é estável ao ar e se decompõe rapidamente.

Complexos do polímero tendem a ser sensíveis a umidade e mais quebradiços que o polímero não dopado. Esta instabilidade por si só não é crítica se o componente feito a partir do Poliacetileno puder ser usado em meios hermeticamente fechados como nas principais aplicações de bateria. No entanto, recentemente, Naarmann e colaboradores, do laboratório de pesquisas da BASF da RFA, sintetizaram um Poliacetileno dopado com Iodo com condutividade superior à do Cobre e que é estável ao ambiente por vários meses.[6]

Outros Polímeros Condutores:

Poliparafenileno também forma complexos de transferência de carga com condutividade comparável ao Poliacetileno. Mas o polímero é difícil de processar exceto por métodos de sinterização.

Outros polímeros que são extensivamente estudados são Polipirrol, Sulfeto de poliparafenileno, Poliquinolinás, Polifenil-

lenovinileno, Politiazil e polímeros intrinsecamente condutores que são Poliftalocianinas e derivados do Acetileno. Todos estes materiais são relativamente mais estáveis que Poliacetileno e alguns deles são mais facilmente processáveis. Apesar destes materiais dopados terem baixa condutividade elétrica, eles podem ter outras aplicações como por exemplo em baterias. Baterias recarregáveis sob a forma de fitas flexíveis foram recentemente patenteadas pela Varta da RFA.[7]

1.1.2 Aplicações de Polímeros Condutores:

BATERIAS:

Baterias feitas com polímero condutor como material eletroativo prometem ter excelentes vantagens sobre as baterias convencionais. Entretanto, existem vários problemas no uso de polímeros condutores como materiais para eletrôdo, como por exemplo a lenta degradação eletroquímica do polímero, ou seja o polímero vai perdendo a sua condutividade com o tempo.[8]

Existem baterias de Poliacetileno descritas usando-se como eletrólito líquido Perclorato de Lítio em Carbonato de Propileno. Entretanto, Berniere e colaboradores [9] descreveram uma bateria inteiramente no estado sólido usando a seguinte configuração dos eletrôdos Ag/Rb/Ag₄I₅/PA. Ver Figura 1.2.

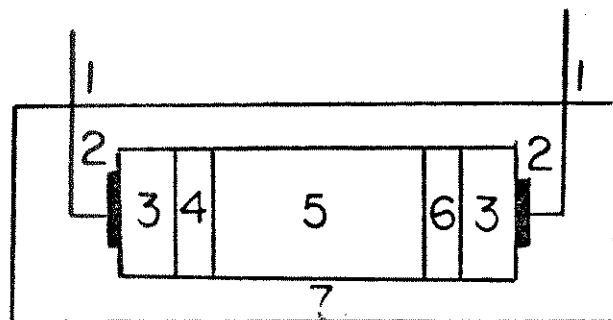


Fig 1.2: Bateria de Ag/Poliacetileno dopado com Iodo

1,contato; 2,tinta prata; 3,grafite; 4,prata; 5,RbAg₄I₅; 6,(CH)_x; 7,resina.

Esta bateria é operacional à temperatura ambiente, resistente a choques e umidade e pode ser recarregada várias vezes.

Mais recentemente foram descritas baterias usando-se como eletrôdos outros tipos de polímeros, como polipirrol [10], polianilina [10], polifenileno [11], etc.

BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA:

Polímeros condutores possuem a característica de absorver energias de baixas frequências. Assim a absorção de radiação eletromagnética de baixa frequência, pode possibilitar o uso destes polímeros condutores para blindar interferências eletromagnéticas.

Uma aplicação destes materiais pode ser em computadores, para blindar radiação eletromagnética. Um avião recoberto com polímero condutor pode ser invisível ao radar, uma vez que este material absorve as ondas eletromagnéticas do radar.[12]

DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS;

Como alguns polímeros eletroativos possuem a característica de mudança de cor durante a reação eletroquímica, ou seja, entre o estado condutor oxidado e o neutro isolante, sugere-se a aplicação destes polímeros como mostradores eletro-ópticos.[13] Garnier e colaboradores [14], demonstraram que o tempo de resposta para a mudança de cor em filmes de politiofeno suportados em eletrôdos de Pt é de 10-50 ms dependendo da espessura do filme. Deste modo mostraram a possibilidade de aplicação de polímeros condutores nesta área.

ELETRODOS PARA ELETROQUÍMICA:

Filmes de polímeros condutores como Polipirrol, no seu estado oxidado são condutores e podem ser usados como ânodos para conduzir reações de oxidação. Polipirrol é usado para estudar reações redox de várias espécies eletroativas dissolvidas em soluções de eletrólitos apróticos. No entanto podem acontecer modificações na superfície do eletrôdo de polímero por ataque de espécies eletroativas. O eletrôdo de polímero condutor pode ser usado desde que sejam respeitados os potenciais de oxidação do polímero, pois caso contrário pode haver uma degradação do polímero.[13]

1.2 MODELOS TEÓRICOS UTILIZADOS PARA DISCUTIR A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM POLÍMEROS ORGÂNICOS DOPADOS:

A estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é determinada pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos.

Quando se tem uma molécula de Hidrogênio, os dois elétrons podem se distribuir em apenas dois níveis de energia (nível ligante ou antiligante), que são obtidos após resolver equações da mecânica quântica. Figura 1.3.

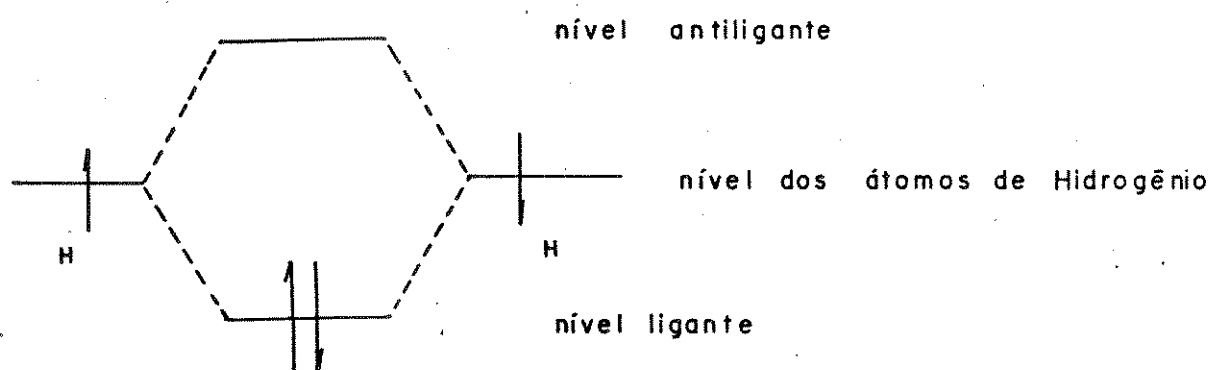


Figura 1.3: Distribuição dos níveis de energia para uma molécula de H_2 .

Quando se tem um sólido ou polímero, esses níveis de energia são numerosos e muito próximos e se tornam indistinguíveis, aparecendo concentrados em certas regiões de energias permitidas, a essas regiões é dado o nome de bandas. Essas bandas são separadas por regiões de níveis proibidos aos elétrons, a estas

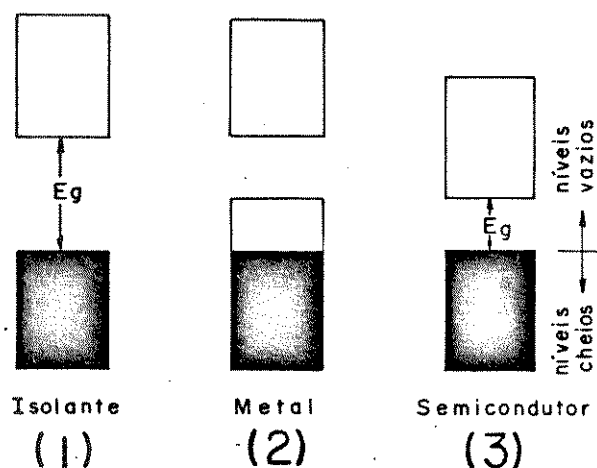
regiões dá-se o nome de "gap".[15]

Assim, um dos modelos mais utilizados para descrever a estrutura eletrônica dos sólidos é o modelo de bandas. A teoria de bandas permite explicar as propriedades de vários tipos de sólidos em função da estrutura da banda e da ocupação dos níveis permitidos.

Isolante: todas as bandas que contém elétrons estão completamente cheias.

Metal: tem-se grandes frações de estados ocupados e vazios na banda de mais alta energia.

Semicondutor: A banda de mais alta energia contém uma concentração muito pequena de estados ocupados ou vazios.



Aplicando-se um campo elétrico em (1), (2) e (3) tem-se:

(1) não ocorre nenhuma mudança nas bandas cheias.

(2) em um metal o número de elétrons disponíveis para "carregar" a corrente é da mesma ordem de magnitude do número de átomos no sólido, como a banda de condução está semipreenchida há movimento livre dos elétrons.

(3) nos semicondutores, os elétrons podem se mover da mesma maneira, porque sua banda mais alta é sómente parcialmente ocupada, mas o número de elétrons (ou o nível de estados vazios em uma banda aproximadamente cheia) é menor que o número de átomos em várias ordens de grandeza. [16]

O modelo de bandas geralmente produz uma boa descrição das propriedades do estado sólido. Quando se trata de semicondutores inorgânicos usuais como Silício e Germânio. O processo é ativado pela introdução de impurezas em quantidades a nível de ppm. Por exemplo, Boro ou Fósforo em cristais de Silício. Estes ocupam posições dentro da rede cristalina tanto substitucional como intersticial. No exemplo do Silício dopado com Boro, o Boro tem um elétron de valência a menos que o Silício. Isto resulta em níveis eletrônicos vazios associados com o Boro, ligeiramente acima do topo da banda de valência do Silício. Estes níveis vazios podem ser termicamente populados com elétrons da banda de valência do Silício, que resulta na criação de buracos no topo da banda de valência e a possibilidade de condução elétrica. Esta é uma condução que se dá via buracos (buracos criados pelo dopante acima do topo da banda de valência) ou seja uma dopagem tipo "p", quando a condução se dá via elétrons (elétrons são adicionados na banda de condução) tem-se uma do-

pagem tipo "n". Como exemplo: Silício dopado com Boro. [17] Figura 1.4..

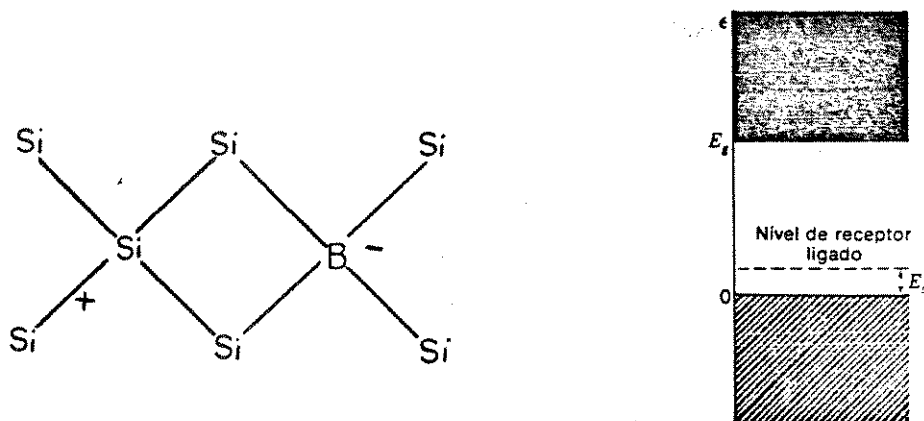


Figura 1.4: Rede cristalina para o Silício dopado com Boro.

1.2.1 MODELO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS ORGÂNICOS:

Vários modelos tem sido propostos para explicar os mecanismos pelo qual um polímero intrinsecamente isolante pode vir a tornar-se altamente condutor. Para isso tem-se que levar em conta a natureza física e química de defeitos carregados, tais como sólitons, polarons e bipolarons, e explicar a sua formação em cadeias poliméricas sob dopagem. Para isto faz-se uma comparação entre o processo de geração de carga proposto para polímeros orgânicos condutores com aquele em metais tradicionais ou semicondutores inorgânicos dopados, assim como o Silício e o Germânio.[18]

É importante lembrar que os termos usados "dopagem p" e "dopagem n" são uma transferência direta da terminologia usada

para semicondutores inorgânicos. Entretanto, presentemente é discutido que o processo que explica a condução em polímeros orgânicos é muito diferente das reações típicas de dopagem em semicondutores inorgânicos.[19] Um critério importante na seleção de um polímero potencialmente condutor é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Para polímeros conjugados, como o Poliacetileno, que possuem potenciais de ionização baixos (usualmente abaixo de 6 eV no estado sólido) e/ou grande afinidade eletrônica (geralmente maior que 2 eV), os elétrons π podem ser removidos ou adicionados para formar um íon polimérico sem muitas quebras das ligações sigma que são primariamente responsáveis por manter a cadeia polimérica estável.

-Relações entre geometria e estrutura eletrônica em polímeros conjugados:[20]

O Poliacetileno em sua conformação trans é diferente de outros polímeros conjugados porque possui estado fundamental degenerado, isto é, duas estruturas geométricas de mesma energia para o caso de cadeias infinitas. A energia total do sistema tem a forma de um duplo poço de potencial como função do decréscimo de Δr (Δr é a diferença entre o tamanho da ligação simples e dupla).

Para o Poliacetileno em seu estado fundamental degenerado, podem ocorrer excitações do sistema que leva de um poço de potencial para outro poço de potencial de mesma energia (de A para B), figura 1.5.[21]

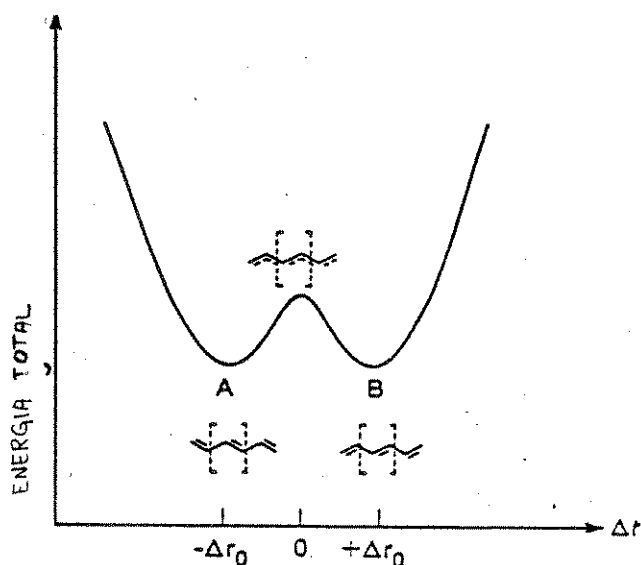


Figura 1.5: Curva de energia total para uma cadeia de Poliacetileno-trans infinita como uma função da alternância do tamanho da ligação Δr .

A estrutura geométrica correspondente a tal excitação na cadeia do trans-poliacetileno é descrita na figura 1.6.

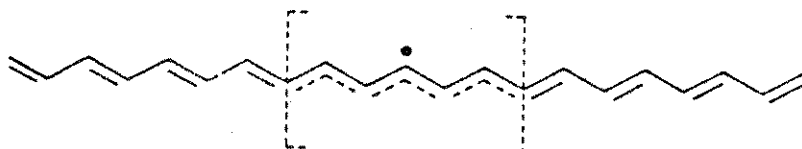


Figura 1.6: Excitação na cadeia de Poliacetileno-trans (sóliton).

A esta separação entre A e B pode ser feita a analogia com uma "parede de domínio magnético". Na terminologia física, esta excitação à qual é associada com esta "parede de domínio magnético" é chamada de sóliton, porque possui as pro-

priedades de onda solitária a qual pode se propagar sem deformação e dissipação.[22]

O sólíton mostrado na figura 4 corresponde a um elétron não emparelhado, um radical, o qual pode estar presente no transpoliacetileno quando a cadeia contém um número ímpar de carbonos conjugados. O sólíton é então uma espécie neutra. Tem-se que, ao longo da cadeia a densidade do sólíton não é localizada sobre um carbono, mas sim sobre vários carbonos (10-15), produzindo um sólíton extenso, no qual o comprimento das ligações é igual.

A presença do sólíton leva ao aparecimento de um nível eletrônico no meio do espaço vazio entre os níveis ("mid-gap-band"), figura 1.7.

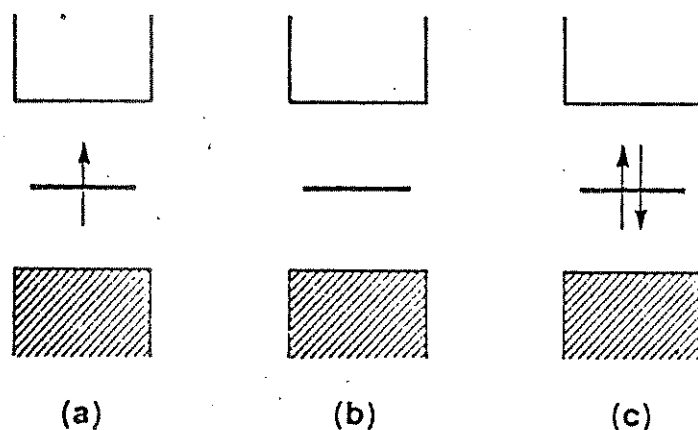


Figura 1.7: Estrutura esquemática de bandas da cadeia do transpoliacetileno contendo: (a) sólíton neutro, (b) sólíton carregado positivamente e (c) sólíton carregado negativamente.

Este nível eletrônico localizado pode ser associado ao nível de Fermi, o sólito neutro pode ser facilmente ionizado para produzir tanto o sólito carregado positivamente como o carregado negativamente. Tem-se então que, o sólito tem uma relação spin-carga não usual: o sólito neutro é um radical com spin $1/2$, enquanto que o sólito carregado não tem spin.

Para o Poliacetileno, sob dopagem "p", as cargas as quais em outros polímeros se emparelham para formar "bipolarons", são aqui rapidamente separadas para formar dois sólitons carregados positivamente; sob dopagem tipo "n" tem-se a formação de sólitons carregados negativamente.

Assim, para o Poliacetileno sob dopagem tem-se a formação de bandas solitônicas, ou seja estes estados de sólitons carregados no meio do "gap" formam uma banda. Os sólitons são carregados mas a banda solitônica é completamente cheia (dopagem tipo-n) ou vazia (dopagem tipo-p), figura 1.8.

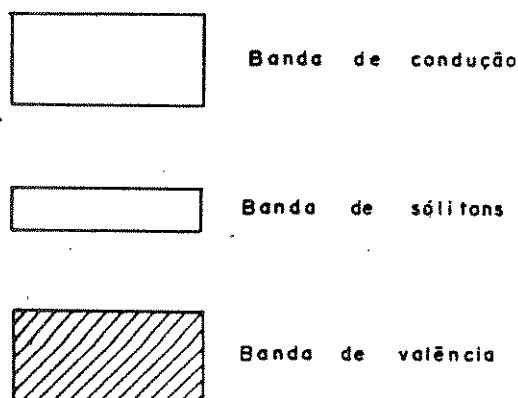


Figura 1.8: Estrutura de bandas para Poliacetileno sob dopagem tipo "p".

Quando se tem um nível de dopagem em torno de 10% ocorre um preenchimento do "gap" com níveis eletrônicos. Neste caso ocorre uma união entre as bandas de valência e condução, possibilitando um movimento tradicional dos elétrons, ou seja o material passa a possuir caráter metálico.[23]

Diferentemente do trans Poliacetileno, compostos como Poliparafenileno, Polipirrol ou Politiofeno, possuem estado fundamental não degenerado, e este estado fundamental tem uma única estrutura geométrica, tipo aromática. Estrutura de ressonância tipo quinona pode ser esperada, mas esta estrutura possui alta energia total, figura 1.9. Como resultado não há produção de sólitons.

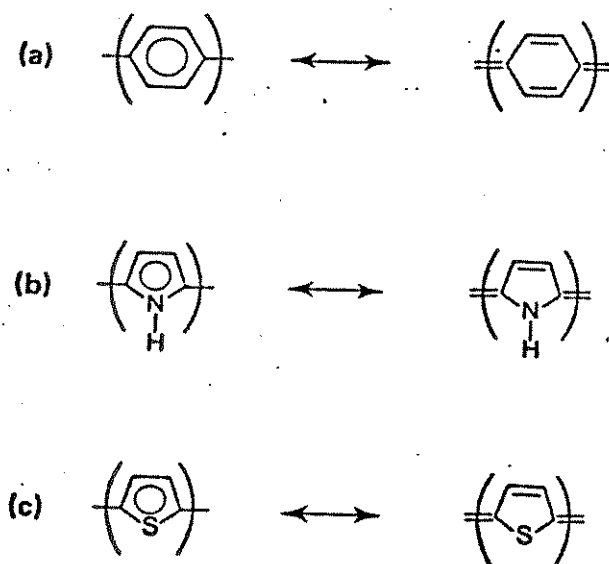


Figura 1.9: Estrutura geométrica aromática (estado fundamental) e quinóidica para: (a) Poliparafenileno; (b) Polipirrol; e (c) Politiofeno.

- Natureza das cargas que aparecem nas cadeias de polímero sob dopagem:

Todos os polímeros aqui citados possuem "band-gap" maiores que 1.4 eV no estado não dopado. Esses materiais são semicondutores ou isolantes, requerendo um processo de dopagem para possuir altas condutividades. Inicialmente, o aumento de condutividade observado sob dopagem era visto como resultado da formação de bandas eletrônicas não preenchidas. Isto é, dopagem tipo "p" ou tipo "n", onde os elétrons são removidos respectivamente do topo da banda de valência ou adicionados na base da banda de condução. Esta dopagem é análoga ao mecanismo de geração de carga em semicondutores inorgânicos dopados. Mas em polímeros orgânicos a condutividade está associada com carregadores de carga sem spin.

Este comportamento aparece quando a cadeia do polímero está oxidada ou reduzida, ou ionizada por adição ou remoção de elétrons. Em moléculas orgânicas, no seu estado ionizado, o equilíbrio geométrico é diferente do estado fundamental. Pode-se descrever diferentes termos de energia para o processo de ionização como mostra a figura 1.10.

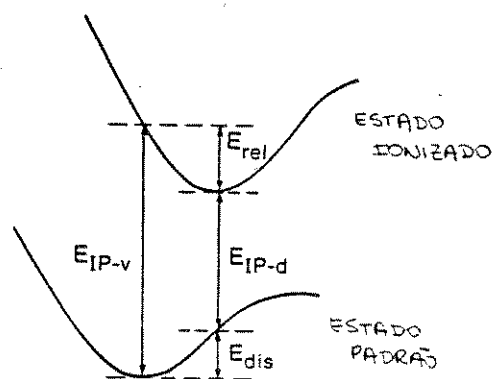


Figura 1.10: Ilustração das energias envolvidas no processo de ionização

Na direção vertical, o processo de ionização é E_{IP-v} . Se existe geometria de relaxação no estado ionizado, tem-se de volta a energia de relaxação E_{rel} . Conceitualmente, vai do mínimo da curva do estado fundamental, para o mínimo da curva no estado ionizado, isto pode ser visto seguindo-se o seguinte caminho: primeiro a geometria da molécula é distorcida no estado fundamental da mesma maneira que a molécula adota a geometria de equilíbrio no estado ionizado. Isto custa uma energia de distorção (elástica) E_{dis} . Levando em consideração os níveis de energia de um elétron da molécula, usualmente esta distorção leva a um deslocamento ΔE , para cima do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e um deslocamento para baixo do mais baixo orbital molecular não ocupado ΔE (LUMO), como ilustra a figura 1.11:

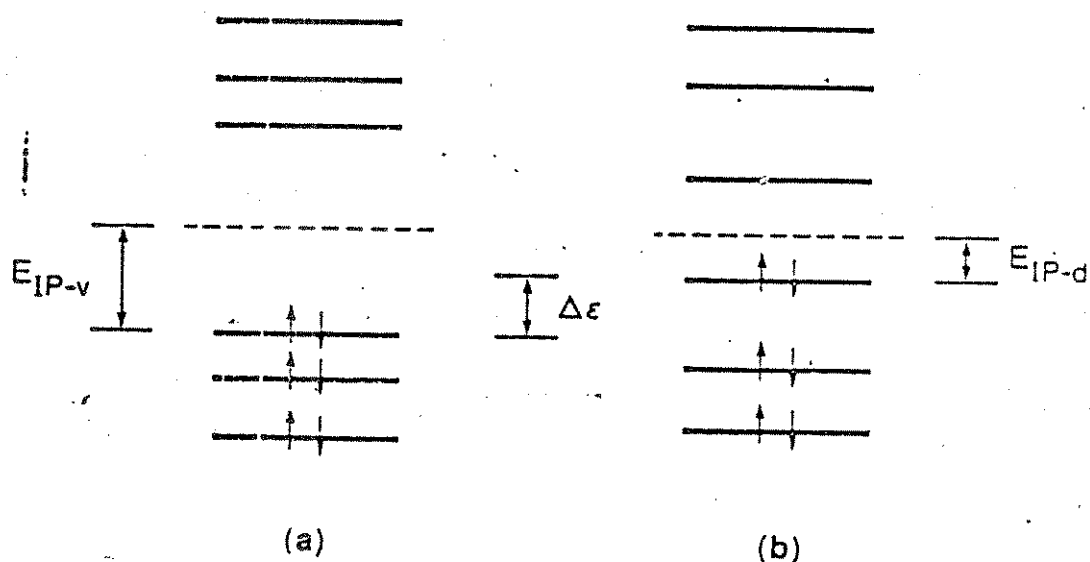


Figura 1.11: Ilustração da evolução do nível de energia de um elétron de uma molécula orgânica em seu estado fundamental, quando vai de uma estrutura ótima no estado fundamental (a) para uma geometria ótima no estado ionizado (b)

Em um polímero o processo de ionização vertical (por exemplo uma extração de carga), resulta na criação de um buraco no topo da banda de valência, ver figura 1.12a. Neste caso, a carga positiva da cadeia torna-se totalmente delocalizada sobre a cadeia total do polímero e não há geometria de relaxação. No entanto, em cadeia de polímero orgânico, isto pode ser energeticamente favorável para ter cargas que aparecem localizadas com uma distorção local da cadeia. Este processo causa a presença de estados eletrônicos localizados no "gap" devido a um deslocamento para cima (ΔE) do HOMO e um deslocamento para baixo do

LUMO, ver figura 1.12b

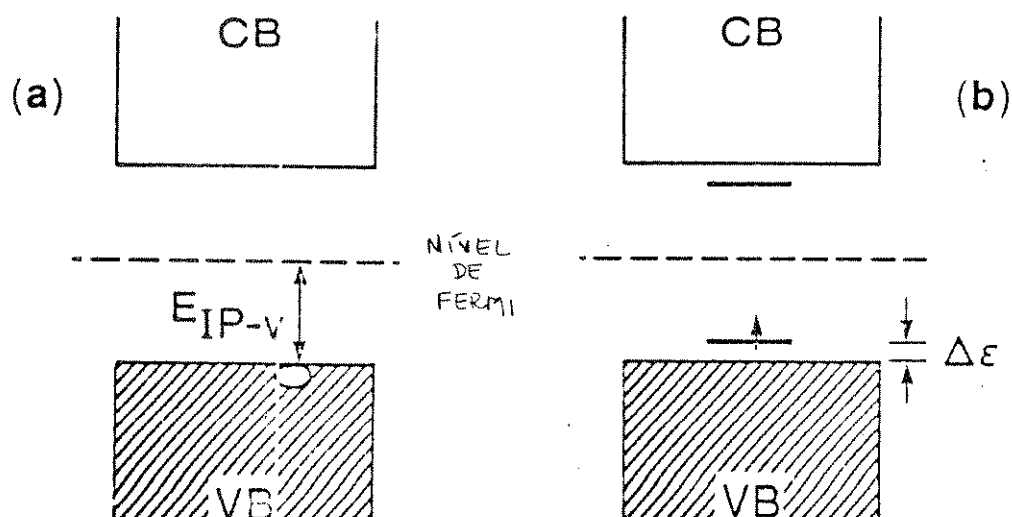


Figura 1.12: Estrutura de bandas esquemática da cadeia do polímero no caso de (a) processo de ionização vertical (b) formação do polaron.

Considerando o caso de oxidação, abaixa-se a energia de ionização de uma quantia ΔE . Se ΔE é tão grande quanto a energia necessária para distorcer a rede localmente em torno da carga, este processo de localização é favorável. Obtém-se então o polaron. Na terminologia da química, um polaron é um íon radical (spin 1/2) associado a uma distorção da rede e presença de estados eletrônicos localizados no "gap". A habilidade de uma carga para deformar a rede em torno de si, é uma manifestação de um forte acoplamento elétron-fonon que existe em polímeros orgânicos. Para o caso do polaron, a banda de valência continua cheia e a banda de condução vazia.

Se um segundo elétron é removido de uma cadeia do polímero, tem-se a formação de dois polarons. Se as cargas estiverem acopladas tem-se a formação de um bipolaron. Um bipolaron é definido como sendo um par de cargas iguais (um dication) associado a uma forte distorção local da rede. A formação de um bipolaron implica que a energia ganha pela interação com a rede é maior que a repulsão de Coulomb entre as cargas de mesmo sinal no mesmo local.

A remoção de um elétron do poliparafenileno forma um par cation-radical (polaron); a remoção de um segundo elétron forma um dication sem spin (bipolaron). A extensão espacial do bipolaron é determinada pela competição eletrostática das cargas iguais e a desvantagem energética da estrutura de ressonância tipo quinoidal, as duas cargas estão relacionadas e não podem ser convertidas em dois sólitons independentes. O diagrama abaixo mostra como o aumento da dopagem (oxidação neste caso) produz bandas de bipolarons e remove estados da banda de valência e da banda de condução.[16] Figura 1.13.

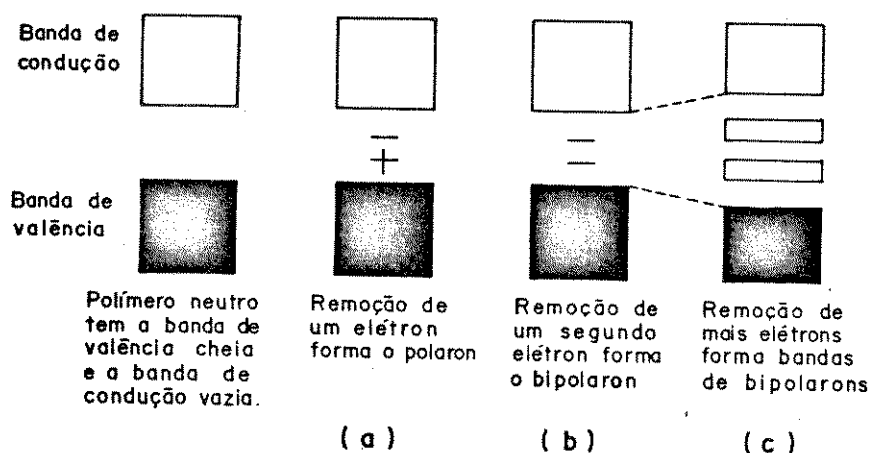


Figura 1.13: Esquema de bandas para formação de: (a) polaron; (b) bipolaron; e (c) bandas de bipolaron.

Desde que a relaxação da rede em torno das duas cargas é mais forte que em torno de apenas uma carga, E_{dis} para o bipolaron é maior que E_{dis} para o polaron.

Comparando-se a energia criada por um bipolaron com a energia criada por dois polarons (os cálculos foram feitos para Poliacetileno, Poliparafenileno, Polipirrol e Politiofeno), observou-se que a energia de distorção E_{dis} para formar um bipolaron é aproximadamente igual àquela para formar dois polarons. Por outro lado a diminuição da energia de ionização é mais importante para o bipolaron do que para dois polarons (ver figura 1.13(a) e 1.13(b)). Esta é a razão porque, nestes sistemas um bipolaron é termodinamicamente mais estável que dois polarons, mesmo existindo a repulsão de Coulomb entre as cargas de mesmo sinal.

1.3 Condução elétrica em polímeros:

Sabe-se que a faixa de variação de condutividade observada a temperatura ambiente para materiais de um modo geral, é de 25 ordens de grandeza, tabela 1.1[24]

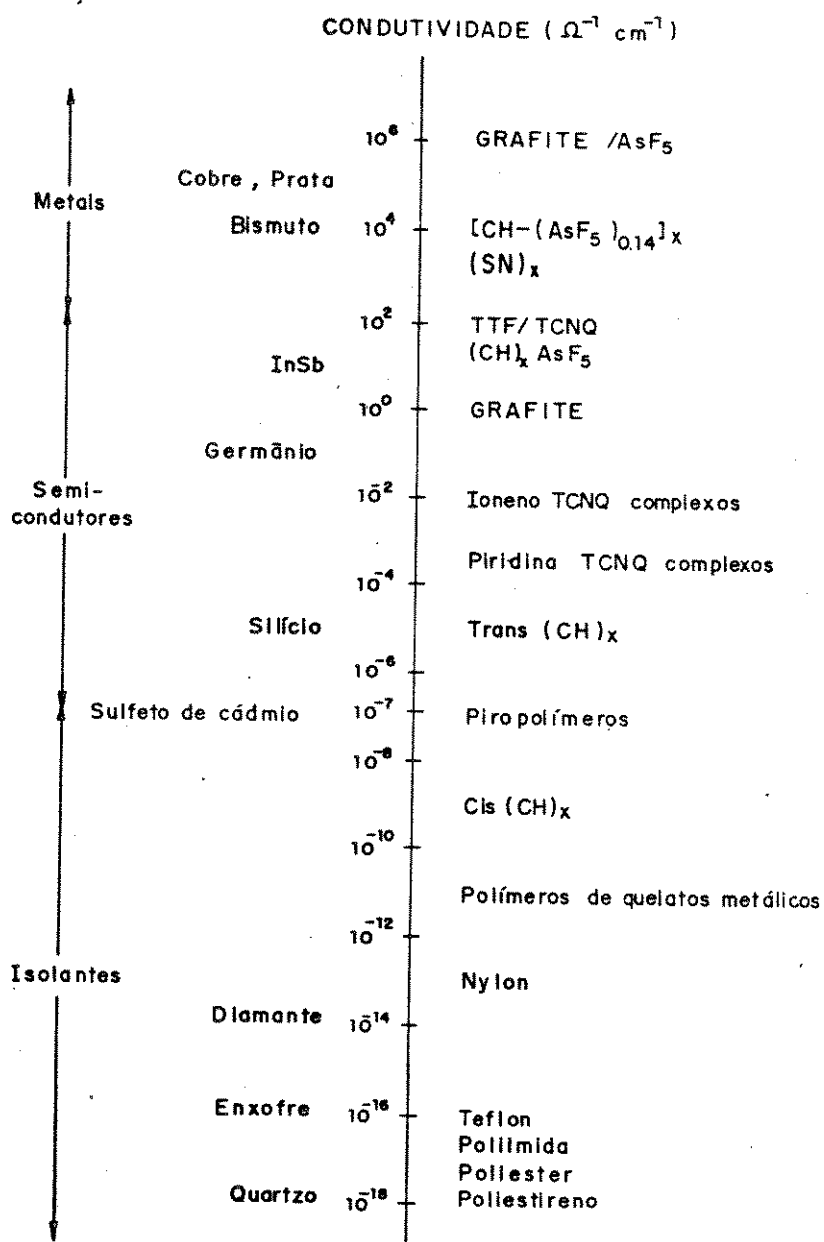


Tabela 1.1: Condutividade de Materiais.

Como já foi explicado anteriormente, existem modelos teóricos para explicar esta condutividade presente nos diferentes tipos de materiais.

Os polímeros não são materiais simples como os cristais covalentes convencionais, os quais possuem propriedades bem definidas e arranjo regular dos átomos. Materiais poliméricos podem ser sintetizados de várias formas estruturais e podem existir como amorfos, cristalinos e misturas de amorfos e cristalinos. Cada cadeia de polímero é como uma entidade única e a interação com outras cadeias é usualmente fraca.

Em comparação com materiais bem ordenados ligados covalentemente ou ionicamente, polímeros são fracamente ligados e desordenados. Essas diferenças tem profundos efeitos em muitas propriedades, como por exemplo, isolamento térmico e isolamento elétrico.

Pode-se pensar as propriedades elétricas como uma progressão a partir de materiais organizados (como Silício), para materiais fracamente ordenados (Antraceno), para polímeros de cadeia longa fracamente ligados.

Com átomos que interagem fortemente, como o Silício ligado covalentemente na sua forma tetragonal, há formação de uma estrutura de bandas com níveis de energia permitidos fixos. Os níveis de energia são largos porque as interações são fortes e os átomos tem um espaçamento regular. (Figura 1.14a)

Em cristais moleculares, como o Antraceno, as interações intramoleculares são fortes. As interações intermoleculares são

fracas e as distâncias intermoleculares são grandes. Como consequência as bandas de energia do cristal são estreitas. (Figura 1.14c)

Quando se tem materiais covalentes desordenados, muitos estados eletrônicos são introduzidos dentro da banda de condução e o modo do transporte de carga passa a ser por estados localizados. (Figura 1.14b)

Para um material desordenado ou polímero não há estrutura de banda: o que pode-se dizer é que existe um arranjo de estados moleculares e estados íon molecular, bem como estados dipolo localizados associados com a desordem. Assim muitas propriedades de transporte são únicas para este tipo de material. As propriedades são complicadas pela existência de estados íon molecular e regiões de diferentes polaridade ou polarizabilidade. As cargas livres podem existir como íons moleculares e podem ser presas em regiões polares. (Figura 1.14d)

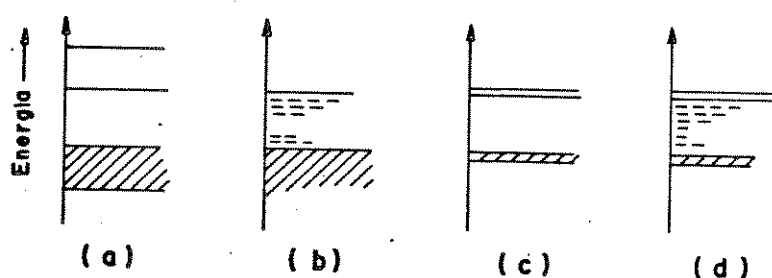


Figura 1.14: A transição a partir do material ordenado para o desordenado: (a) covalente ordenado, (b) covalente desordenado, (c) molecular ordenado e (d) molecular desordenado.

De um modo geral, os materiais são classificados como metais, semicondutores ou isolantes, dependendo de como varia sua resistividade elétrica com a temperatura. Com metais, a resistividade aumenta com a temperatura; com semicondutores e isolantes a resistividade decresce exponencialmente com a temperatura.

Assim para se obter a E_a (energia de ativação) de um sistema grafica-se o logaritmo da condutividade em função de $1/T$ ($\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(E_a/kT)}$). No entanto, quando se tem uma relação linear entre $\log \sigma$ e T^{-n} até $T^{-1/n}$, onde n varia de 1 a 10, podemos ter explicações dentro da teoria de semicondutores para cada caso.

Por exemplo, quando se tem um comportamento linear em relação a T^{-1} (por exemplo Silício cristalino dopado com Boro), o processo é chamado ativado. No entanto, para semicondutores amorfos, Mott [25][26][27] descreve o comportamento do $\log \sigma$ como sendo linear com relação a $T^{-1/4}$, neste caso tem-se estados localizados no "gap" e a condução se dá por "hopping". Neste caso se enquadram muitos polímeros orgânicos conjugados dopados.

Para o Poliacetileno [28] dopado com Iodo e AsF_5 , observa-se um comportamento linear de $\log \sigma$ em relação a T^{-1} e para Polifenilacetileno é observado um comportamento linear em relação a T^{-1} a altas temperaturas e $T^{-1/4}$ para baixas temperaturas.[29] Para o Polipirrol dopado é observado um comportamento de $T^{-1/4}$. [30]

1.4 Síntese e Propriedades Elétricas do Poliparafenileno:

É importante estudar o Poliparafenileno, com relação a sua estrutura, morfologia, condutividade, mecanismo de condutividade, etc. Este polímero apresenta duas características importantes, que são: alta condutividade quando dopado (quando dopado com AsF_5 apresenta condutividade de 10^4 S/cm) e estabilidade ao ambiente, podendo assim no futuro vir a ter importantes aplicações tecnológicas.[31]

1.4.1 Algumas Sínteses Descritas na Literatura:

Um dos métodos mais utilizados para síntese do Poliparafenileno é o método de Kovacic e colaboradores, que é a polimerização catiônica de benzeno pelo sistema $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$. O produto é obtido sob a forma de um pó marrom que é purificado com repetidas lavagens com HCl quente. Impurezas de Al , Cu , F , Ti e Si são detectadas por absorção atômica. Por este método obtêm-se tamanhos de cadeia de 14 a 16 anéis benzênicos.[32]

Existem outros tipos de síntese química descritos na literatura, como os métodos de Fauvarque e colaboradores [33] e também o método descrito por Yamamoto e Yamamoto [34], onde tem-se a policondensação de um reagente de Grignard:

Pode ser feita também a polimerização eletroquímica de benzeno usando um eletrodo de vidro condutor (lâmina de vidro recoberta com óxido de Sn dopado com In , ITO)) como eletrôdo de

trabalho e uma lâmina de Ni como contra eletrôdo. O filme de PPP é crescido na superfície do anodo ITO numa razão de 0,07 $\mu\text{m}/\text{cm}$. O filme obtido é flexível e sua superfície é lisa. A espessura depende diretamente da densidade de corrente e do tempo de reação.[35]

Sabe-se que o modo de síntese do PPP influencia na sua morfologia e estrutura, tendo sido observado que o produto obtido pelo método de Kovacic apresenta uma morfologia fibrilar. [35]

I.4.2 Propriedades Elétricas do PPP:

Quando o PPP é dopado com FeCl_3 observa-se um grande aumento de condutividade, de acordo com o grau de dopagem, chegando a possuir caráter metálico quando fortemente dopado.[36] Fazendo-se um levantamento das curvas de condutividade em função da temperatura, obteve-se os resultados descritos na figura 1.15, onde a concentração de dopante se dá na seguinte ordem: 1>2>3>4.[37]

Os resultados das medidas de condutividade encontrados para o PPP fortemente dopado são condizentes com o modelo convencional para semicondutores desordenados, como o modelo de Mott, ou seja condutividade por "hopping". Novos modelos para explicar a baixa condutividade em PPP e PA fracamente dopados tem sido propostos.[37]

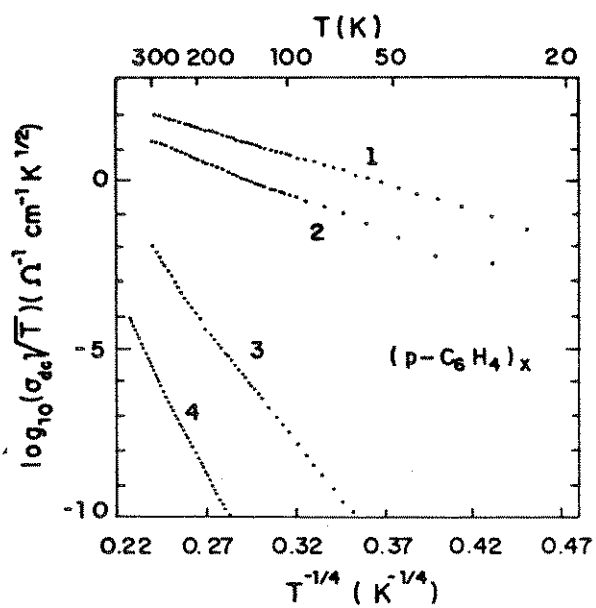


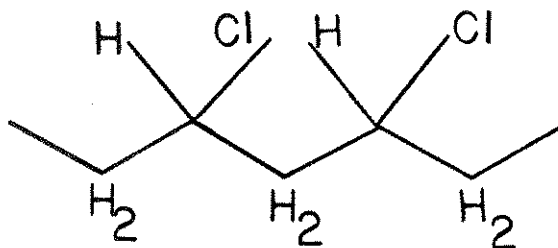
Figura 1.15: Condutividade $\log \frac{\sigma_{dc}}{\sqrt{T}}$ vs $T^{-1/4}$ para PPP dopado com FeCl_3 .

1.5 Análise Termogravimétrica (TGA):[38][39]

A Análise termogravimétrica é uma técnica dinâmica, onde a perda de massa de uma amostra é medida continuamente com o aumento da temperatura, sendo que a temperatura é variada a uma razão constante. A análise termogravimétrica também pode ser feita medindo-se a perda de massa de uma amostra em função do tempo a uma temperatura constante (método isotérmico).

Uma aplicação importante da TGA em polímeros é no estudo da decomposição térmica e estabilidade. Assim, através de um termograma pode-se saber a que temperatura um determinado polímero começa a sofrer reações químicas com a produção de compostos voláteis, seja reações de decomposição com cisão de cadeias ou reações intramoleculares como a reticulação.

Um exemplo muito ilustrativo de um termograma é o caso do Policloreto de vinila (PVC), a estrutura do polímero é:



Por volta de 300°C observa-se uma perda de 56% da massa da amostra, que equivale justamente a perda de uma molécula de HCl por unidade repetitiva, com formação de ligações duplas C=C conjugadas. Como consequência desta reação, o polímero perde as suas propriedades originais.

Fatores que afetam o TGA: O aumento da velocidade de aquecimento pode levar a um aumento aparente da temperatura de decomposição. Além disso, pode acontecer que dois processos de decomposição sejam vistos como apenas um. A forma do recipiente que contém a amostra pode ser importante quando, por exemplo, durante o processo de decomposição há volatilização de gás em grande volume, pois este processo depende da área superficial da amostra.

Algumas aplicações: TGA é usado para estudar estabilidade e decomposição ao ar ou em atmosfera inerte de polímeros, volatilização de plastificantes, composição de polímeros carregados e compósitos, degradação oxidativa, etc.

1.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):[38][39]

Em um experimento DSC, mede-se o calor necessário para manter a temperatura da amostra igual à temperatura de uma referência.

O DSC permite o acompanhamento de transições de fase e de reações químicas através do calor liberado ou absorvido pela amostra. Pode-se determinar: o calor específico, calor de fusão, calor de cristalização e também a temperatura de transição vítrea (T_g).

Assim, quando se tem uma transição de fase endotérmica em um polímero, como por exemplo ponto de fusão, o calor que está sendo fornecido para o polímero está sendo absorvido para fundir o polímero e não para aquecê-lo. Neste caso, a energia que está sendo absorvida é compensada por um aumento da energia fornecida. Esta energia fornecida para o polímero é igual a energia absorvida no processo.

No caso de uma transição de fase exotérmica, como por exemplo uma cristalização do polímero, onde o material parte de um estado desorganizado para um organizado com liberação de energia, o processo é contrário. Abaixo um sistema simplificado da cela usada para medir DSC (Du Pont). [39] Figura 1.16.

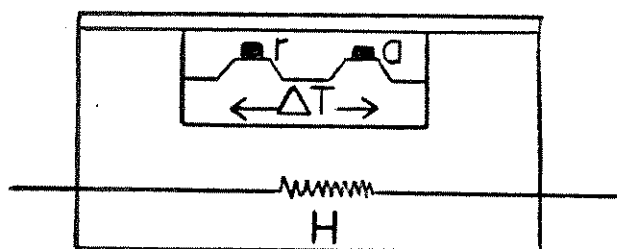


Figura 1.16: Esquema simplificado da cela usada para medir DSC.

Uma curva de DSC típica para um polímero que tem a sua T_g acima da temperatura ambiente é apresentada na figura 1.17.

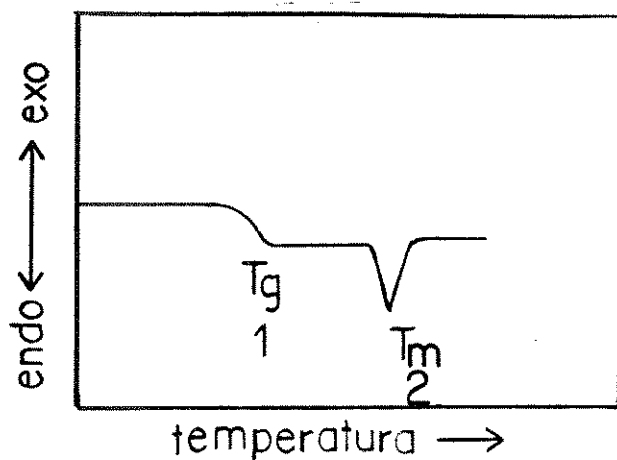


Figura 1.17: DSC de um polímero.

1-Tg-Temperatura de transição vítrea.

2-Temperatura de fusão - o calor de fusão é dado pela área do pico.

Aplicações: Esta técnica é aplicável para medida de temperaturas de transição, calores específicos e calores de transição ou reação para todos os materiais não voláteis. A faixa de temperatura mais comumente usada é de -100 a 600°C . Medidas abaixo de -100°C e acima de 600°C exigem acessórios especiais.

1.7 Objetivos do nosso trabalho:

Uma vez que a pesquisa em polímeros condutores cresce a cada dia, visando aplicações tecnológicas de grande importância para estes materiais, que possuem propriedades diferentes das encontradas em materiais já existentes, fizemos um estudo sobre as propriedades elétricas de um polímero conjugado descrito na literatura, composto de anéis aromáticos alternados de fenila e pirazina.

Os objetivos do nosso trabalho foram sintetizar e caracterizar químicamente o polímero Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina) através dos seguintes métodos: espectroscopia de IV, análise elementar, ponto de fusão e densidade; e fazer a análise térmica por TGA e DSC.

Também fizemos um estudo sobre as propriedades elétricas do polímero. Queríamos saber se expondo o polímero a agentes oxidantes (os mais comuns já descritos na literatura), obteríamos alguma variação na condutividade do polímero, que quando puro apresenta-se muito resistivo ($R > 10^{13} \Omega \text{cm}$). Inicialmente foi necessário montar um sistema onde seria possível fazer o acompanhamento constante da variação da condutividade em função do tempo de exposição ao vapor do dopante. O objetivo foi estudar a dopagem do polímero com vários dopantes, como Iodo, Bromo e TiCl_4 e observar se haveria uma variação significativa na condutividade.

Também foi necessário saber se o dopante interagiu irreversivelmente com o polímero, formando novas espécies químicas. Para isso, fizemos um estudo sobre a reversibilidade do processo de dopagem.

Outro fator muito importante estudado foi o comportamento da condutividade em função da temperatura. Estas medidas nos permitiriam saber se tínhamos um semicondutor e que tipo de condução elétrica teríamos no polímero dopado.

Além disso, outro objetivo do trabalho era saber se a condutividade do polímero dopado quando exposto ao ambiente permaneceria constante ou se era instável (como já descrito para muitos outros polímeros), pois para aplicações futuras do polímero este é um ponto importante.

CAPÍTULO 2

Parte Experimental.

2.1 Reagentes e Equipamentos utilizados:

- Éter etílico P.A. (Aldrich)
- Tetracloreto de Carbono P.A. (Reagen)
- Cloreto de Metileno P.A. (Merck)
- Dimetilsulfóxido (DMSO) P.A. (Riedel-De Haen)
- Tolueno P.A. (Merck)
- Éter de Petróleo P.A. (Vetec)
- Metanol P.A. (Aldrich)
- Divinilbenzeno e Etilvinilbenzeno P.A. (Fluka)
- Azoteto de Sódio P.A. (Carlo Ebba)
- Hidróxido de Sódio P.A. (Merck)
- Bicarbonato de Sódio P.A. (Reagen)
- Pentóxido de Fósforo (Merck)
- Bromo P.A. (Mallinckrodt)(Reagen)
- Iodo P.A. (Vetec)
- Tetracloreto de Titânio ($TiCl_4$) (Riedel-De Haen)
- Alumina (Merck)
- Clorofórmio Deuterado ($CDCl_3$) (Merck)
- Tetrametilsilano (TMS) P.A. (Merck)
- fio de Ouro 99,99% de 0,3 mm de diâmetro doado pela Degussa do Brasil S.A.

- Espectrofotômetro de IV JASCO modelo A-202.
- Espectrômetro de ^1H -RMN VARIAN T-60.
- Eletrômetro modelo 610.C KEITHLEY.
- Eletrômetro modelo 616 KEITHLEY.
- Fonte de Tensão: Pilhas Alcalinas Duracell de 9,2 V.
- Fonte de Tensão: 0-15 V.

2.2 Síntese do Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina) [40][41][42]

O esquema abaixo mostra as etapas da reação de síntese do polímero poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina). Este foi sintetizado e caracterizado de acordo com a ref. [40]. Figura 2.1.

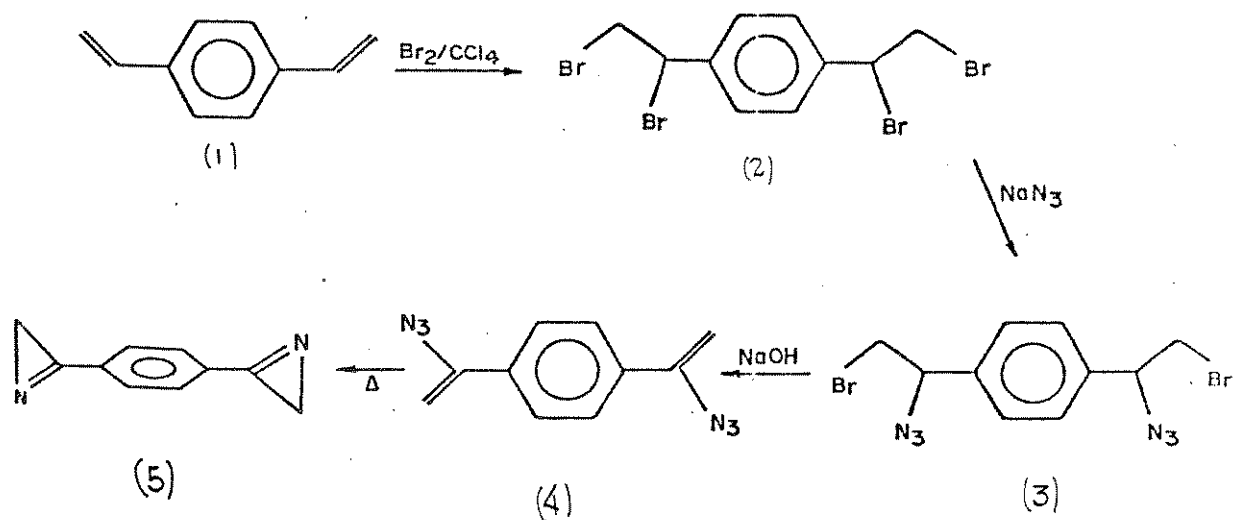


Figura 2.1: Esquema das etapas da síntese do polímero.

- (1) p-divinilbenzeno
- (2) p-bis [1,2-dibromoetil] benzeno
- (3) p-bis [1-bromo-2-azoteto etil] benzeno
- (4) diazoteto de p-divinilbenzeno
- (5) 3,3'-p-fenileno-bis (2H-azirina)

O polímero é sintetizado através da polimerização de (5) em metanol resultando: Figura 2.2.

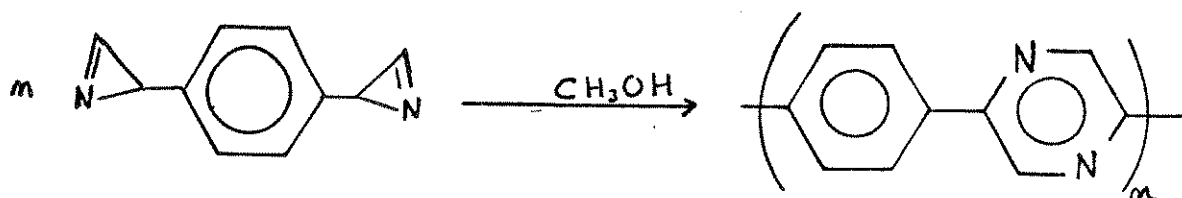


Figura 2.2: Polimerização da diazirina.

Descrição detalhada da síntese:

-Separação de divinilbenzeno e etilvinil benzeno.

A separação foi feita através de microdestilação à vácuo (47°C) da mistura que continha 50% de cada um dos componentes, utilizando-se uma bomba de vácuo de dois estágios e uma coluna "vigreux". Conseguiu-se concentrar uma fração contendo 80% de divinilbenzeno. A proporção foi determinada pela integração do espectro de ¹H-RMN em solução de CCl₄.

-Bromação do divinilbenzeno:

Em um balão de tres bocas colocou-se a mistura de divinilbenzeno e etilvinilbenzeno que continha 6,30g (0,045 moles) de divinilbenzeno dissolvido em 80ml de CCl_4 . Manteve-se esta solução sob constante agitação mecânica e adicionou-se através de um funil de adição uma solução de 15,51g (0,097 moles) de Bromo em 30ml de CCl_4 . A adição foi feita lentamente pelo período de 5 horas e deixou-se a mistura agitando por um período adicional de 13 horas. Através de um evaporador rotativo, concentrou-se a solução e filtrou-se em funil de Buchner. Lavou-se o produto com éter etílico e obteve-se o produto como um pó de coloração branca, com rendimento de 95%. O produto foi caracterizado por $^1\text{H-RMN}$ (CCl_4): δ : 7,93(s,4), 5,12(q,2), 4,07(s,2), 3,94(d,2) e comparado com a literatura. [43]

-Preparação do diazoteto de p-divinilbenzeno:

Dissolveu-se o produto tetrabromado em 70ml de DMSO em balão de tres bocas acoplado com agitador mecânico e sob atmosfera de Argônio, resfriou-se a solução à 14°C e adicionou-se lentamente 9,03g (0,138 moles) de azoteto de sódio. Observou-se a formação de uma lama de coloração laranja mantendo-se a agitação por 18 horas à temperatura ambiente. A esta lama adicionou-se uma solução de 3,68g (0,092 moles) de hidróxido de sódio em 3,68ml de água, sendo que para esta adição a temperatura da lama foi baixada para 12°C. A adição foi feita por 2 horas agitando-se a mistura por mais 24 horas à temperatura am-

biente. Ao final das 24 horas observou-se que a lama tinha se tornado avermelhada. Adicionou-se então a esta lama uma solução de 3,68g de bicarbonato de sódio em 184 ml de água.

Fez-se a extração do diazoteto com cloreto de metileno e lavou-se e extrato tres vezes com água destilada. O extrato final foi filtrado com um algodão pré-umedecido com cloreto de metileno. A solução final de cloreto de metileno era vermelha. Evaporou-se o cloreto de metileno em evaporador rotativo, obtendo-se um sólido avermelhado, que foi diluído em éter de petróleo e filtrado em coluna de alumina (100g). Evaporou-se o éter de petróleo em evaporador rotativo obtendo-se no final um sólido cristalino branco, identificado como sendo o diazoteto de p-divinilbenzeno, $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ : 7,50(s,4), 5,50(d,2), 5,00(d,2). (rendimento de 48,3%)

-Preparação da 3,3'-p-fenileno-bis (2H-azirina):

Dissolveu-se 4,71 g (0.022 moles) de diazoteto de p-divinilbenzeno em 378 ml de tolueno e refluxou-se a mistura durante 4 horas quando observou-se através de um borbulhador o cessar da evolução de nitrogênio. O tolueno foi evaporado ainda quente em evaporador rotativo. Obteve-se um sólido amarelo escuro que foi lavado várias vezes com éter etílico, obtendo-se no final um sólido amarelo claro identificado como sendo 3,3'-p-fenileno-bis (2H-azirina). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ : 8,04(s,4), 1,85(s,4). (rendimento de 50%, 1,73g)

-Polimerização:

Dissolveu-se 1,73 g (0,011 moles) de 3,3'-p-fenileno-bis-(2H-azirina) em 110 ml de metanol previamente seco. Esta mistura foi agitada durante 48 horas à temperatura ambiente e adicionou-se 110 ml de éter de petróleo. O sólido formado foi filtrado em funil de Buchner e lavado com éter de petróleo. Obteve-se o polímero poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina) sob a forma de um pó finamente pulverizado, amarelo, insolúvel em solventes orgânicos mais comuns, com ponto de fusão acima de 250°C. O polímero foi caracterizado por Análise Elementar, análise elementar calculada para a unidade repetitiva de polímero $(C_{10}H_6N_2)_n$: C = 77,91; H = 3,92; e N = 18,92% e o resultado encontrado foi: C = 77,92; H = 4,10; e N = 18,55% e Infravermelho (KBr): 1650, 1600, 1460, e 840 cm^{-1} . [44][45]

2.3 Medida da Densidade do Polímero:[46][47]

Foi usado o método picnométrico para obtenção da densidade, primeiramente determinou-se o volume do picnômetro usando-se água. Determinou-se a densidade de uma solução de 1% de lauril sulfato de sódio, que foi usada para se fazer a medida da densidade do polímero. A massa de polímero usada foi de aproximadamente 7% do peso da solução. Esta massa foi colocada no picnômetro e completou-se com solução de surfactante. Por diferença de volume obteve-se a densidade do polímero. Cada medida

foi repetida em média tres vezes, sendo que para cada medida esperou-se 30 min. para o equilíbrio da temperatura.

2.4 Análise Térmica, TGA e DSC:

A Análise Termogravimétrica foi feita utilizando-se um analizador térmico Du Pont modelo 1090, onde através de uma microbalança obtém-se a perda de massa da amostra com o aumento da temperatura, a medida é feita sob atmosfera de Nitrogênio. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min.

Calorimetria Diferencial de Varredura foi feita medindo-se o fluxo de calor que passa pela amostra e pela referência (com calor específico conhecido). A medida é feita em panela de Alumínio tampada com uma velocidade de aquecimento de 20°C/min. O analizador térmico utilizado é o mesmo para TGA.

2.5 Medidas de Condutividade Elétrica Durante a dopagem.

Foram feitas medidas de condutividade elétrica durante a dopagem das amostras para se determinar o comportamento da condutividade por tempo de dopagem com vários dopantes. Para tanto foi necessário fazer os contatos metálicos na amostra e usar o tipo de equipamento certo para as medidas.[48][49][50]

O polímero, obtido como um pó finamente pulverizado amarelo, é prensado (10t) na forma de pastilhas, usando-se uma prensa usada para fazer pastilhas de KBr para IV. Obtém-se a

pastilha na forma circular com diâmetro de 13mm e espessura variável (0.03 a 0.04 mm) de acordo com a quantidade de material usado.

Sobre estas pastilhas são evaporados dois filmes de Ouro, na forma de disco com 3mm de diâmetro (0.2 a $0.3 \mu\text{m}$ de espessura). Esta evaporação é feita simetricamente.

Sobre estes discos de Ouro são colados dois fios de Ouro de 0.3mm de espessura, um em cada disco; a colagem é feita utilizando-se um epoxi de prata (EPO-TEK H-31), obtendo-se assim uma colagem definitiva dos fios de Ouro. A amostra montada tem o aspecto mostrado na figura 2.3.

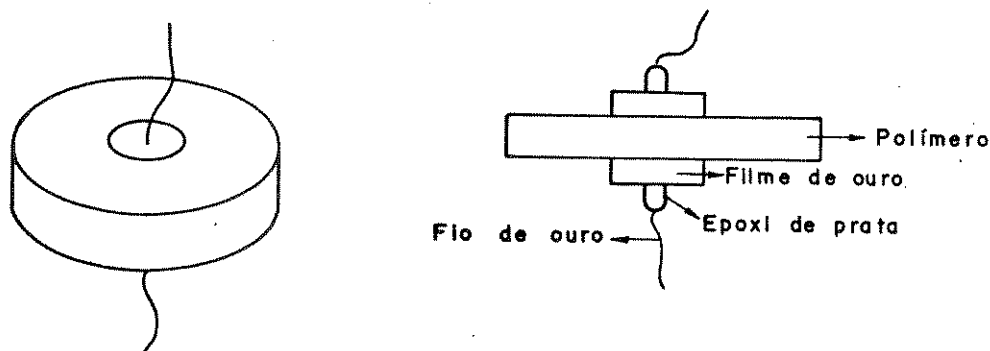


Figura 2.3: Pastilha de polímero montada com contatos metálicos.

Para as dopagens usou-se um tubo de vidro com saída lateral e junta 24/40. A rolha 24/40 é furada e sobre estes furos são passados dois fios de Cobre. A tampa é vedada utilizando-se uma resina com alta resistividade. A amostra com fios de Ouro é soldada nos fios de Cobre, obtendo-se a montagem mostrada na figura 2.4.

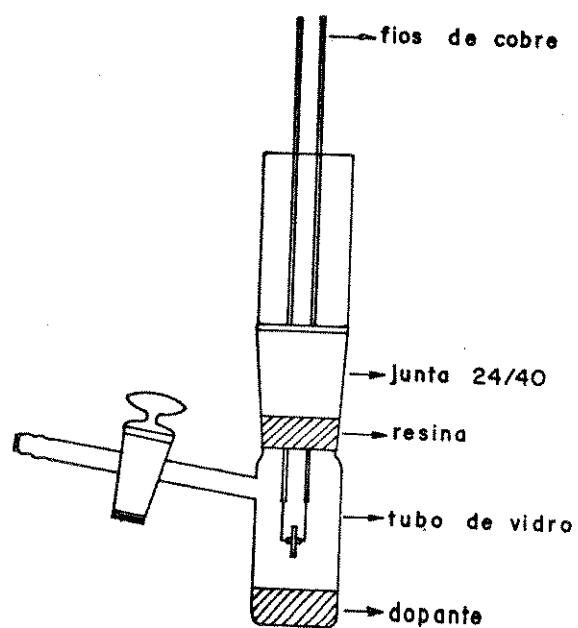


Figura 2.4: Esquema do recipiente usado para se fazer as dopagens.

O esquema da ligação elétrica é mostrado na figura 2.5.

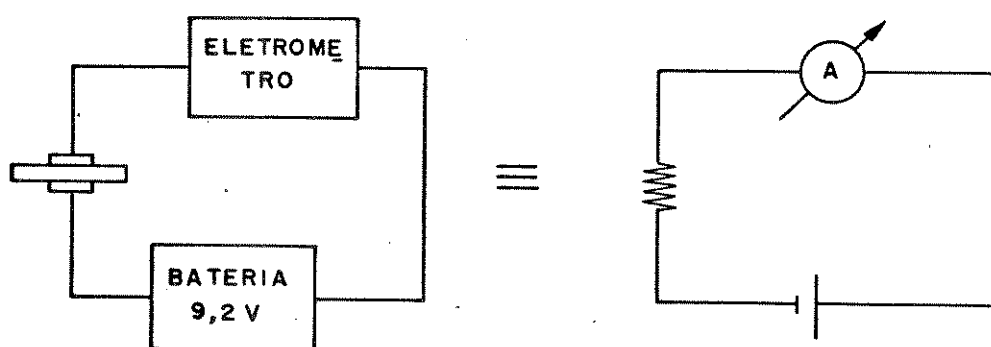


Figura 2.5: Montagem do equipamento elétrico para fazer as medidas de condutividade.

Para se fazer as medidas, aplica-se um potencial constante de 9,2 V e mede-se a corrente que passa pela amostra.

Obteve-se a condutividade elétrica através da seguinte relação:[24]

$$\sigma = \frac{I \times l}{V \times S}$$

= condutividade (S/cm)
l = espessura (cm)
I = corrente (A)
S = área do contato (cm²)
V = voltagem (V)

2.6 Dopagem com Iodo:

A dopagem da amostra é feita em um tubo de vidro com saída lateral, sendo que a esta saída está acoplado a uma linha de vácuo e N₂ seco livre de O₂.

Primeiramente o tubo de vidro é fechado com uma rolha de vidro e é evacuado e enchido de N₂ tres vezes, para retirar umidade e Oxigênio. Faz-se então uma pressão contrária de N₂ com a tampa aberta, de modo que o N₂ em excesso saia pela boca do tubo de vidro impedindo a entrada da ar atmosferico.

Com um funil para sólidos introduziu-se o Iodo, que foi previamente purificado por sublimação. O tubo de vidro contendo o Iodo é colocado em banho de N₂ líquido, para evitar a sua sublimação. Tampa-se o tubo de vidro com a tampa montada com a amostra, fecha-se o fluxo de N₂ e faz-se vácuo. Tira-se o tubo de vidro contendo o Iodo e a amostra do banho de N₂ líquido e

mergulha-se em banho termostatzado a uma temperatura desejada.

As dopagens com Iodo foram feitas expondo-se a amostra ao vapor de Iodo à 50 e 95°C na aparelhagem da figura 2.4, para se obter as curvas de condutividade em função do tempo de dopagem. A medida da corrente que passa pela amostra é feita simultaneamente com a dopagem.

2.7 Dopagem com Bromo:

A dopagem do polímero com Bromo é feita da mesma maneira que para o Iodo. O Bromo é colocado dentro do tubo de vidro com uma pipeta graduada, utilizou-se 2ml de Bromo e um banho termostatzado a 30°C, expondo-se a pastilha de polímero ao vapor de Bromo. A medida da corrente que passa pela amostra é feita durante o tempo de dopagem.

2.8 Dopagem com $TiCl_4$:

Da mesma forma que as dopagens feitas com vapores de Bromo e Iodo, foi feita a dopagem com vapores de $TiCl_4$, colocando-se 2ml de $TiCl_4$ dentro do tubo de vidro. A dopagem foi feita à 90°C e levantando-se a curva de condutividade em função do tempo de dopagem.

2.9 Reversibilidade do processo de dopagem:

A dopagem da pastilha de polímero montada com os contatos metálicos é feita com Iodo à 95°C por 40 minutos, ou seja até chegar a um patamar constante na condutividade, após este tempo de dopagem troca-se o tubo que contém Iodo por um limpo e vazio e faz-se vácuo à 95°C, medindo-se a queda da condutividade em função do tempo até obter um valor aproximadamente constante na condutividade, a pressão dentro do tubo é de aproximadamente 10^{-1} torr. Após a desdopagem da pastilha de polímero, esta é colocada novamente em atmosfera de Iodo à 95°C, obtendo-se novamente a curva de condutividade em função do tempo de dopagem.

2.10 Exposição do polímero dopado ao ambiente:

A amostra do polímero com contatos metálicos é dopada com Iodo à 95°C, após conseguir um patamar constante na condutividade (40 min), a amostra é retirada do tubo contendo Iodo e colocada em um tubo de vidro limpo com saída lateral, onde a saída permanece aberta todo o tempo para que a amostra fique em contato com o ambiente. Mede-se a queda da condutividade do polímero dopado em função do tempo de exposição ao ambiente. A medida foi feita até a condutividade se manter constante por várias horas.

2.11 Obtenção da curva de condutividade em função da concentração do dopante:[51]

A medida da concentração do dopante foi feita por diferença de peso; usou-se um pesa filtro limpo e tarado para todas as medidas. Usou-se uma balança Mettler modelo H54AR com sensibilidade de $\pm 0,00005$ g.

A amostra de polímero sem contato metálico é pesada e colocada para dopar, para tanto utiliza-se uma rolha de vidro com uma haste e um suporte de vidro para colocar a amostra.

A pastilha é colocada para dopar em atmosfera de Iodo à 500C utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. A quantidade do dopante foi determinada pela diferença de massa. Repetiu-se o procedimento tres vezes para cada ponto.

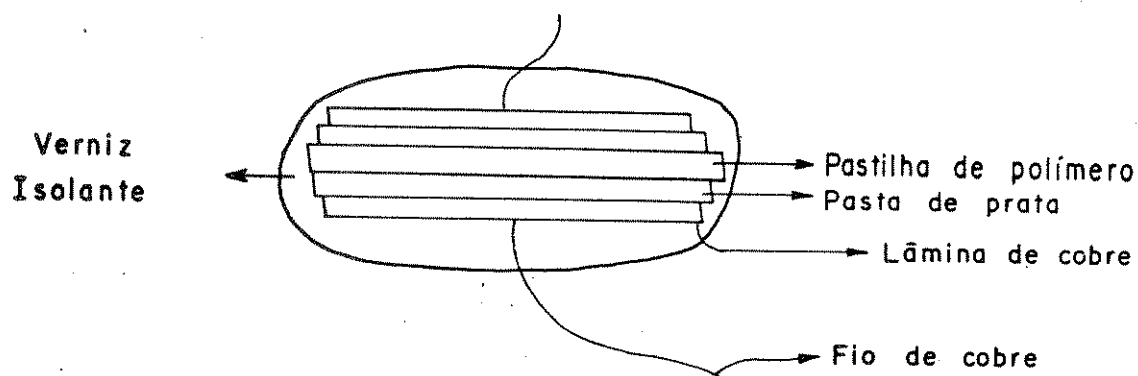
2.12 Medida da condutividade em função da temperatura:

Preparação da amostra:

O polímero sob a forma de pastilha é colocado para dopar em atmosfera de Iodo à 950C por 90 minutos.

A pastilha de polímero dopado é moída em almofariz, obtendo-se pequenos granulos. Estes granulos são prensados novamente, colocando-se uma lâmina de mica entre o polímero (granulos) e o aço inox do pastilhador para evitar ataque químico pelo Iodo. Obtém-se uma pastilha com 1 mm de espessura e usou-se

uma pasta de Prata condutora para fazer os contatos. Esta pasta de Prata é passada sobre toda a superfície das faces da pastilha e sobre esta pasta é colocada uma lamina de Cobre com 1cm de diâmetro já soldada com fios de Cobre para se fazer os contatos. A amostra com os contatos é totalmente recoberta com um verniz isolante (GE 7094). O tipo de verniz utilizado é próprio para baixas temperaturas.



Sistema utilizado:

Para se fazer a medida, aplica-se um potencial constante e mede-se a corrente que passa pela amostra. A área do contato metálico é conhecida ($0,785 \text{ cm}^2$), tendo-se assim um resistor com dimensões conhecidas e através da relação utilizada anteriormente obtém-se a condutividade da amostra.

A faixa de temperatura utilizada para o experimento é de 70 a 320K, e a medida é feita sob vácuo de 10^{-5} torr em um sistema de fluxo de N_2 líquido (Air Products).

2.14 Medidas do Comportamento Ohmico dos contatos das amostras utilizadas para as medidas de condutividade.

Aplicou-se vários potenciais entre 0 e 15 V nas amostras com contatos de ouro, usadas para se fazer as dopagens. Fez-se a medida para a amostra levemente dopada (dopou-se a amostra até ter resposta em corrente do potencial aplicado) e fortemente dopada com Iodo.

Fez-se também um estudo do comportamento ohmico para a amostra utilizada para fazer a medida da condutividade em função da temperatura, aplicando-se vários potenciais entre 0 e 15 V e mediu-se a corrente que passou pela amostra.

CAPÍTULO 3.

Resultados e Discussão.

3.1 Medida da densidade do polímero.

A tabela 3.1 contém os valores das pesagens do picnômetro com água, com solução de surfactante e com solução de surfactante mais o polímero.

TABELA 3.1

picnômetro	massa(g)
vazio	15,9518
com água	23,5668
com solução	23,5697
com solução e 0,5506g de polímero	23,6882

densidade da água à 25°C é de 0,99707 g/ml.

assim: $V_{\text{picnômetro}} = 7,2038\text{ml}$

$D_{\text{solução de surfactante}} = 0,9975\text{g/ml}$

massa da solução de surfactante com polímero - massa do polímero = massa da solução de surfactante $\Rightarrow 7,1858\text{g}$

volume da solução = $7,2038\text{ml}$

$V_{\text{picnômetro}} - V_{\text{solução}} = V_{\text{massa de polímero}} \Rightarrow 0,4336\text{ml}$

Densidade do polímero = $0,5506/0,4336 = 1,2698\text{g/ml}$

O surfactante utilizado nas medidas de densidade tem a função de diminuir a tensão superficial entre a água e o polímero, evitando a formação de bolhas de ar que ocasionariam erros nas medidas.[44][45]

Medidas de densidade do Polietileno foram feitas e notou-se que quando a massa do polímero era inferior à 7% da massa da solução, os valores de densidade obtidos foram maiores que $1,00\text{g/ml}$, sendo que estes valores são incorretos. Portanto para evitar problemas deste tipo usou-se a massa de polímero sempre superior a 7% da massa da solução.

A densidade relatada na literatura para o Poliacetileno é de $0,7\text{g/ml}$, no entanto esta baixa densidade é esperada porque o Poliacetileno se compõe de um esqueleto de carbono.[19]

O Poliestireno tem densidade que varia com sua morfologia.[52]

PS amorfo => 1,04-1,065 g/ml

PS cristalino => 1.111 g/ml

O que é de fácil explicação, pois o polímero amorfo é mais desordenado e menos compacto levando a uma menor densidade. Assim a densidade de um polímero depende de sua morfologia que por sua vez depende de outros fatores, como por exemplo da temperatura de polimerização.

A densidade encontrada para o polímero Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina) está dentro do esperado, sendo uma densidade que está na mesma faixa de outros polímeros orgânicos.

3.2 TGA e DSC.

O termograma (TGA) do polímero é mostrado na figura 3.1.

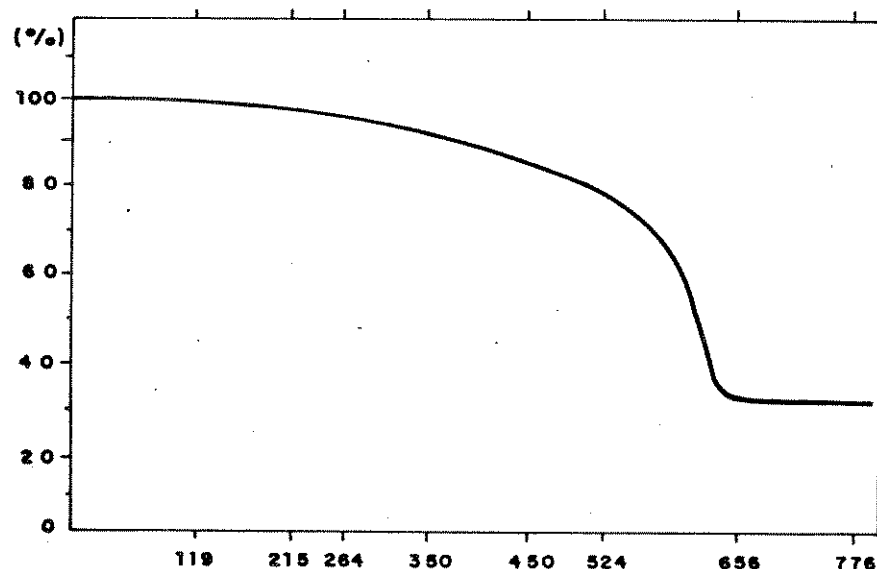


Figura 3.1: TGA para o Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina).

Através deste termograma pode-se observar que não há perda de massa do polímero até 170°C, onde o polímero começa a ter uma ligeira perda de massa.

Pela curva de TGA observa-se dois processos de degradação. O primeiro processo é lento e com perda de massa menor, há perda de 20,66% de massa a uma razão de $2,6 \times 10^{-6}$ mg/min. O segundo processo de degradação é rápido e há perda de 49,33% de massa a uma razão de $5,6 \times 10^{-3}$ mg/min.

A primeira perda de massa pode ser atribuída a degradação de oligômeros presentes no polímero, uma vez que a perda de massa é pequena. A segunda perda de massa pode ser atribuída a degradação do polímero, porque a perda de massa é maior e a temperatura na qual se inicia a degradação é alta (520°C), pois é descrito na literatura que polímeros orgânicos conjugados em geral se decompõem a altas temperaturas.[53][54] No entanto para a Poliacrilonitrila tem sido descritas temperaturas de degradação entre 200 e 250°C, [55] e para o Polipirrol dopado com Iodo o processo de degradação se inicia a 184°C.[56]

O DSC para o polímero é mostrado na Figura 3.2. Através do DSC pode-se observar dois picos endotérmicos, o primeiro pode ser atribuído a umidade presente no polímero, e o segundo pico pode ser atribuído a desordem do polímero.[57]

Em geral as curvas de DSC para polímeros orgânicos conjugados são de difícil interpretação. O DSC obtido para o Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina) é reprodutível, ou seja amostras obtidas de diferentes sínteses apresentam DSC muito parecidos.

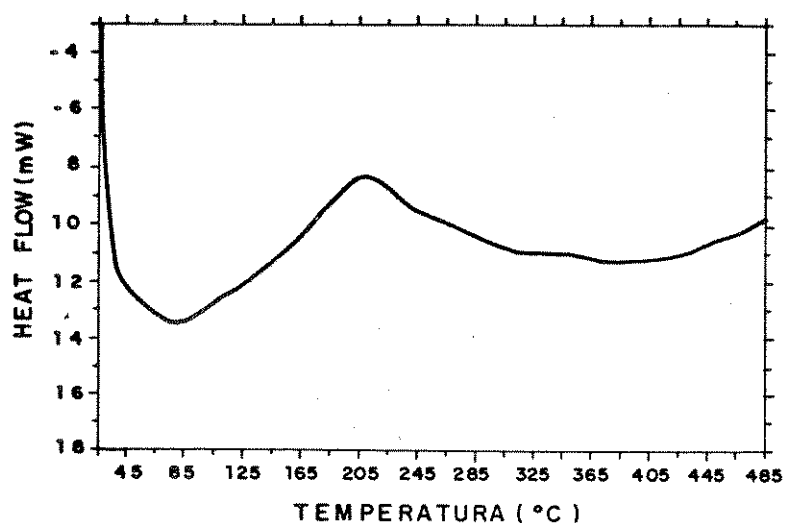


Figura 3.2: Curva de DSC para o Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazi na).

3.3 Medidas de condutividade durante a dopagem:

Evaporou-se dois eletrodos de ouro sob a forma de discos simétricos nas superfícies da pastilha, obtendo-se assim, um resistor de dimensões conhecidas.

A geometria deste resistor simplifica o cálculo da condutividade, pois as linhas de campo são perpendiculares aos eletrodos e paralelas entre si, como mostra a figura 3.3.

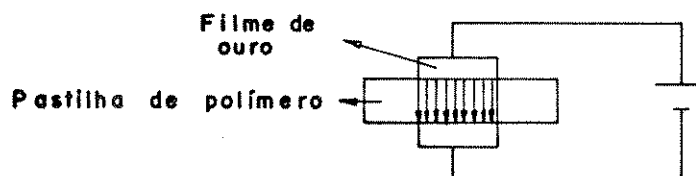


Figura 3.3: Descrição das linhas de campo para um resistor cilíndrico

Esta geometria permitiu que a condutividade fosse calculada através da seguinte relação:

$$\sigma = \frac{I \times l}{V \times S}$$

onde I é a corrente elétrica (A) medida pelo eletrômetro, V é a diferença de potencial (V) aplicada entre os eletrodos, l é a espessura da pastilha (cm) e S a área do eletrodo em (cm²).

3.4 Dopagem com Iodo:

Os resultados das medidas de condutividade obtidos para a dopagem com Iodo à 95°C e 50°C são mostrados nas figuras 3.4 e 3.5 respectivamente. Pelas figuras pode-se notar um rápido crescimento da condutividade durante o começo do processo de dopagem seguido de um patamar, atingindo uma condutividade máxima.

Para a dopagem à 95°C obteve-se uma variação na condutividade maior que 8 ordens de grandeza (cresce de 10⁻¹³ a 10⁻⁵ S/cm), e a 50°C obteve-se uma variação maior que 7 ordens de grandeza (de 10⁻¹³ a 10⁻⁶ S/cm), pois a resistividade elétrica inicial do polímero é maior que 10¹³ Ωcm, uma vez que o equipamento utilizado para as medidas não permite medir resistividades maiores que esta.

A diferença entre as condutividades máximas para as dopagens à 95 e 50°C, aproximadamente uma ordem de grandeza, pode ser atribuída à diferença de temperatura das amostras, pois para semicondutores a condutividade aumenta com a temperatura.

Assim a condutividade medida a 95°C deve ser maior que a condutividade medida a 50°C , ainda que o nível de dopagem seja o mesmo.

Um outro fator que nos indica que a diferença na condutividade é devido à temperatura é que, quando se retira a amostra do banho termostatzado, baixando sua temperatura à temperatura ambiente, as duas amostras chegam à mesma condutividade (10^{-6} S/cm), sendo que esta condutividade permanece estável por 3 dias.

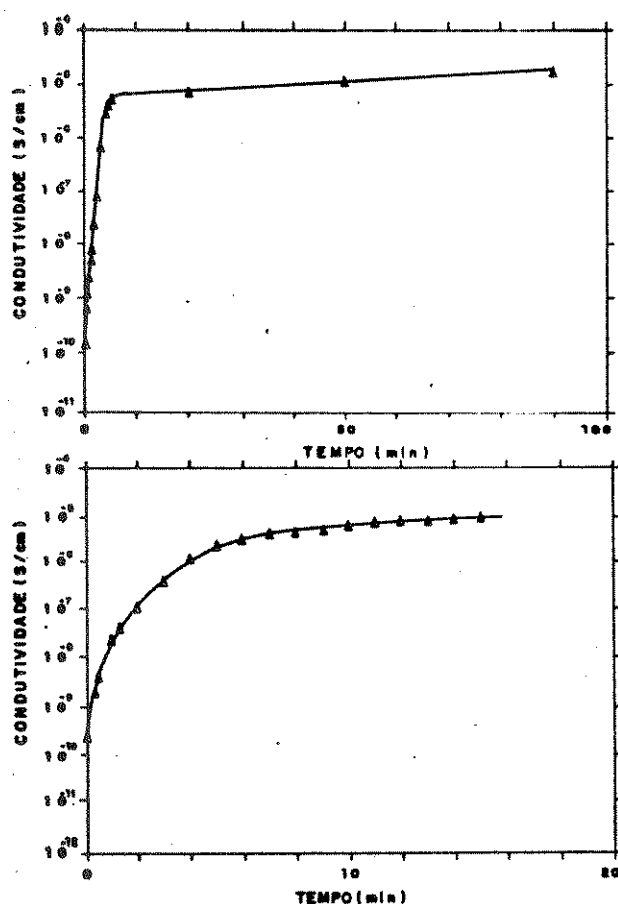


Figura 3.4: Variação da cond. (S/cm) em função do Tempo (min) para dopagem com Iodo à 95°C

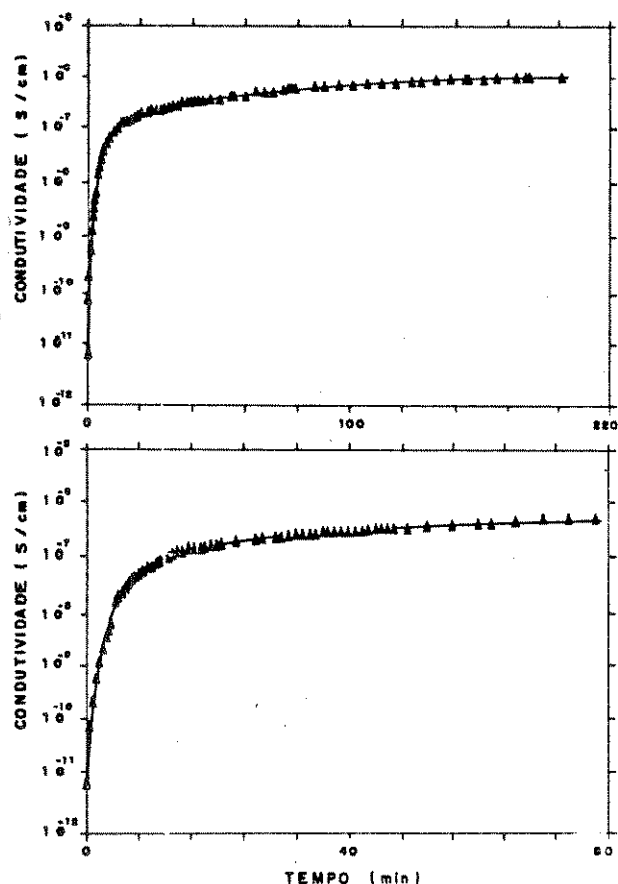


Figura 3.5: Variação da cond.(S/cm) em função do Tempo (min) para dopagem com Iodo à 50°C.

Através das curvas obtidas pode-se observar que o processo de dopagem é homogêneo, ou seja, não está ocorrendo nenhuma modificação química no polímero durante a dopagem. Este comportamento é característico para a dopagem de polímeros condutores obtidos por via química, como por exemplo no caso do Poliacetileno dopado com Iodo.[58]

A figura 3.6 mostra os resultados obtidos para a medida da condutividade em função da concentração do dopante.

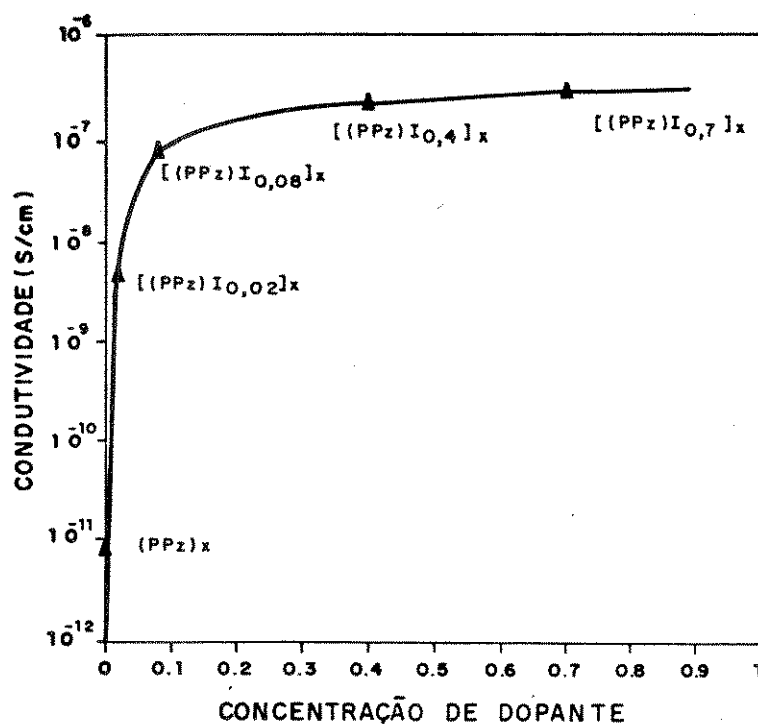


Figura 3.6: Variação da cond.(S/cm) em função da Concentração do dopante (Iodo à 50°)

Estimou-se a condutividade da amostra dopada pelos gráficos da figura 3.5.

Pode-se observar que quando se tem uma concentração de dopante em torno de 8% começa a haver uma estabilização no crescimento da condutividade, ou seja para pequena concentração de Iodo há um aumento significativo na condutividade (pelo gráfico: de 10^{-12} à 10^{-7} S/cm), sendo que a partir daí aumentando-se a concentração do dopante não há aumento significativo da condutividade. Para o polímero fortemente dopado a condutividade máxima é de 10^{-6} S/cm. Assim podemos concluir que o Iodo residual contido na amostra não está interagindo com o polímero para um aumento da condutividade.

3.5 Dopagem com Bromo:

A figura 3.7 mostra os resultados obtidos para a dopagem com Bromo à 30°C.

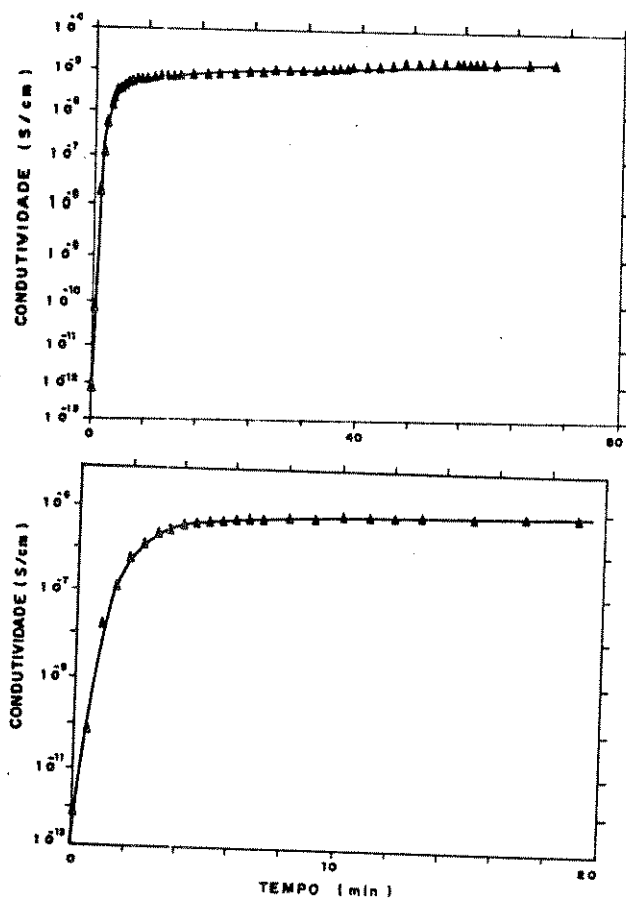


Figura 3.7: Variação da cond. (S/cm) em função do Tempo (min) para a dopagem do polímero com Bromo à 30°C.

Observa-se que a condutividade máxima obtida para o polímero dopado foi de 10^{-5} S/cm e o comportamento da curva é o mesmo observado para a dopagem com Iodo, ou seja um aumento rápido da condutividade no início da dopagem atingindo um patamar de condutividade constante (após 12 horas sob atmosfera de Bromo a condutividade elétrica se manteve constante). Após retirar a amostra da atmosfera de Bromo, houve uma queda da condutividade não chegando a uma ordem de grandeza, esta condutividade permaneceu estável durante várias horas (após 3 dias a condutividade era a mesma).

Pode-se concluir ainda que na dopagem com Bromo, não está ocorrendo halogenação das duplas conjugadas C=C, como ocorre quando o Poliacetileno é dopado com Bromo. Pois se houvesse halogenação do polímero, seria observado uma queda da condutividade elétrica após atingir o máximo da condutividade elétrica. [1].

3.6 Dopagem com $TiCl_4$:

A figura 3.8 mostra os resultados obtidos para o polímero sob dopagem com $TiCl_4$ à $90^{\circ}C$. A condutividade máxima obtida foi de 10^{-7} S/cm, ou seja um aumento de 6 ordens de grandeza, que é consideravelmente menor que as condutividades obtidas para dopagem com Iodo e Bromo.

A dopagem com $TiCl_4$ descrita na literatura é feita em solução de acetonitrila o que pode propiciar um melhor rearranjo

do dopante entre as cadeias do polímero.[59] Como a dopagem neste trabalho é feita com o vapor do dopante e o polímero está sob a forma de pastilha, supõe-se que o grau de dopagem atingido seja menor que o grau de dopagem atingido para uma dopagem em solução. Podemos supor que a condutividade atingida esteja relacionada à uma menor mobilidade do TiCl_4 na matriz do polímero, em relação ao Bromo e Iodo.

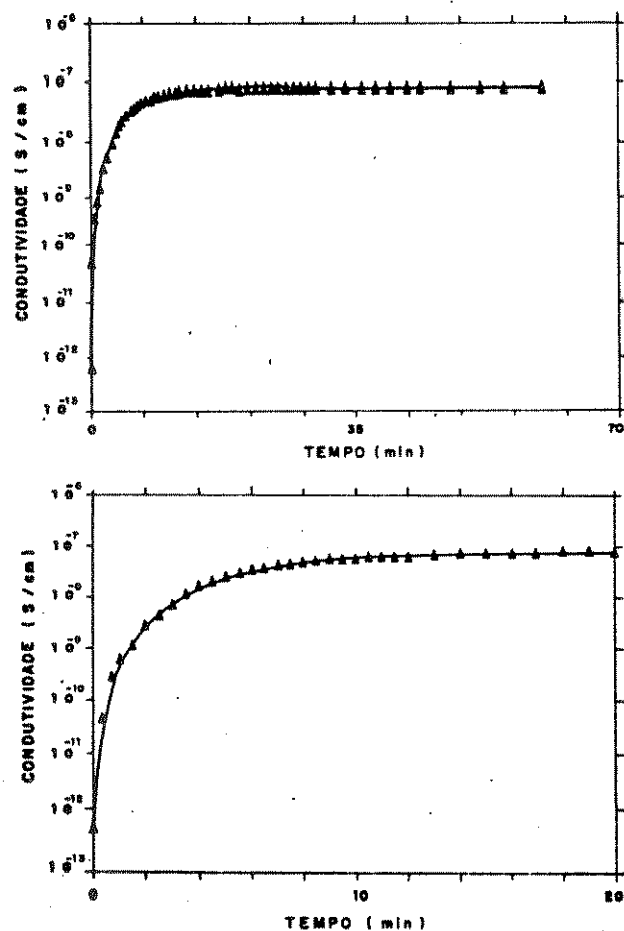


Figura 3.8: Variação da cond. (S/cm) em função do tempo (min) para dopagem com TiCl_4 à 90°C .

Como pode-se notar nas figuras acima, os comportamentos das curvas são sempre iguais para qualquer dopante, ou seja há um aumento grande da condutividade no início da dopagem seguido de uma estabilização. Esta saturação ocorre porque foi atingido o máximo de estados localizados possíveis no "gap". A condutividade cresce no início da dopagem devido a criação destes níveis no "gap", e a criação de buracos na banda de valência, que são responsáveis pela condutividade no material.

3.7 Reversibilidade do processo de dopagem.

O resultado do experimento usado para testar a reversibilidade do processo de dopagem é mostrado na figura 3.9.

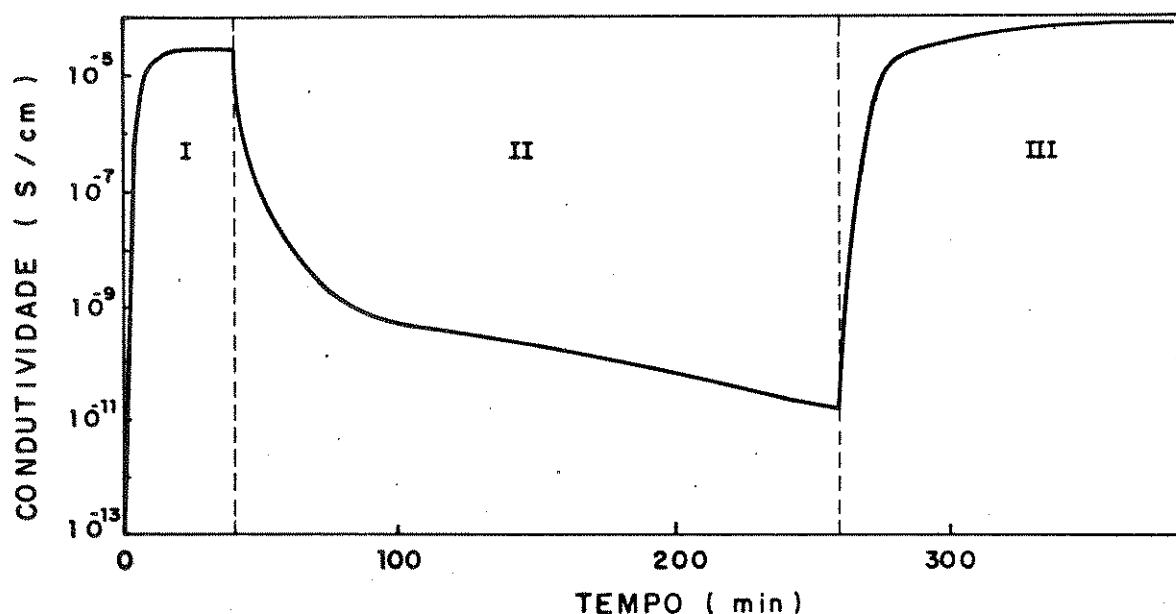


Figura 3.9: Variação da condutividade em um experimento para testar a reversibilidade do processo de dopagem.

Na parte I da figura mostra-se a variação da condutividade para dopagem com Iodo à 95°C. Na parte II tem-se a variação da condutividade em função do tempo para a amostra submetida à vácuo (95°C). E na parte III a amostra é dopada novamente com Iodo à 95°C.

Estes resultados indicam claramente que o processo de dopagem é reversível, pois sob vácuo a amostra volta a ser resistiva, e que o tratamento do polímero com o dopante não produz halogenação irreversível das ligações duplas C=C, como foi observado anteriormente para o Poliacetileno.[1] Como não se formam novas espécies químicas durante a dopagem, o aumento da condutividade pode ser atribuído à formação de complexos de transferência de carga entre o dopante e o polímero. [51][60][61] A interação entre o dopante e o polímero é apenas física.

No entanto, observa-se que a condutividade da amostra não cai até 10^{-13} S/cm, cai somente para 10^{-11} S/cm e também a amostra de polímero continua escura não voltando a sua cor original, o que nos indica que uma pequena quantidade de Iodo permanece fortemente retido no polímero. Pela figura pode-se notar também que na parte II há um decréscimo constante na condutividade, não chegando a uma estabilização. Isto indica que se o vácuo tivesse sido mantido por mais tempo, o Iodo que ficou retido dentro da pastilha poderia se difundir até a superfície havendo sua volatilização. Os resultados obtidos nos permitem afirmar que o processo de dopagem é reversível.

3.8 Exposição do polímero dopado ao ambiente:

Os resultados para o experimento são mostrados na figura 3.10.

A exposição ao ambiente de uma pastilha dopada provoca um decréscimo inicial da condutividade, sendo que cai de 10^{-5} à 10^{-7} S/cm. Esta condutividade permanece constante por vários dias (após 1 mes, a condutividade da amostra ainda é 10^{-7} S/cm), podendo-se concluir que o polímero dopado com Iodo é estável ao ambiente, e que a umidade do ar e a presença de Oxigênio não influenciam na queda da condutividade. Se a umidade do ar e o Oxigênio fossem as causas da queda da condutividade, se observaria um decaimento constante.[6] O comportamento observado para o poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina) é idêntico ao comportamento descrito para o Poliparafenileno dopado com $SbCl_5$ é exposto ao ambiente.[62]

Como a exposição ao ambiente é feita a temperatura de $25^{\circ}C$, podemos atribuir a diferença inicial da condutividade ao abaixamento da temperatura após a dopagem (de $95^{\circ}C$ para $25^{\circ}C$), uma vez que a condutividade de um semicondutor varia diretamente com a temperatura.

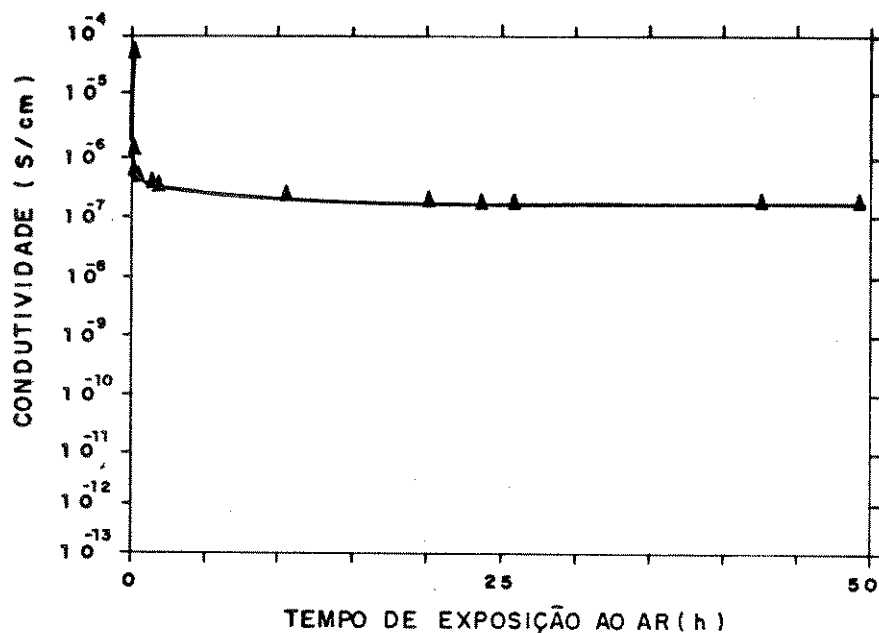


Figura 3.10: Variação da condutividade (S/cm) de uma pastilha dopada com Iodo em função do tempo de exposição ao ar (horas).

3.9 Medida da condutividade em função da temperatura.

Os dados de condutividade em função da temperatura, podem ser ajustados de acordo com a relação de Mott para semicondutores desordenados [27] dada abaixo:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp [-(T_0/T)^{1/4}]$$

Onde o parâmetro T_0 é a inclinação da reta ajustada por mínimos quadrados, figura 3.11, da relação acima. O cálculo teórico deste parâmetro de acordo com V. Ambegoakar e colaboradores [63] é dado por:

$$T_0 = 16/[k \cdot \omega^3 \cdot N(E_F)]$$

onde, k é a constante de Boltzman, $N(E_F)$ é a densidade de estados localizados no nível de Fermi e ω é a constante de decaí-

mento da função de onda do estado localizado.

Pela lei de Mott, a condutividade via "hopping" ocorre devido a presença de estados localizados no "gap". O modelo de condutividade proposto para os polímeros condutores supõe que estados localizados sejam criados no "gap" (polarons, bipolarons e sólitons). Assim este modelo também prediz que a condutividade em função da temperatura obedece a lei de Mott, $\log(\sigma) \propto T^{-1/4}$.

Este comportamento já foi descrito para outros polímeros dopados, como por exemplo o Polipirrol.[30]

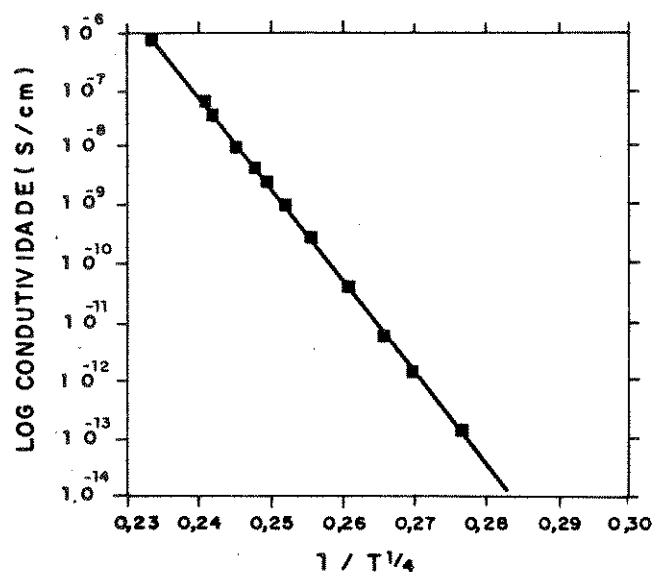


Figura 3.11: Variação da cond. (S/cm) em função da temperatura (K).

3.10 Comportamento ohmico:

Diz-se que um contato é ohmico quando este obedece a lei de Ohm: independentemente da diferença de potencial aplicada ou da corrente aplicada, a resistência da amostra tem que ser sempre a mesma, ou seja a resposta entre a corrente e a voltagem tem que ser linear.

Para se poder calcular a condutividade usando a relação

$$\sigma = \frac{I \times l}{V \times S} \quad \text{o contato deve ser ohmico.}$$

Inicialmente tentou-se verificar o comportamento ohmico para a amostra sem dopar, apenas montada com os contatos de ouro, mas como o polímero é extremamente resistivo não foi possível fazer a medida, pois aplicando-se uma diferença de potencial de 15 V não foi observada qualquer alteração na corrente, o que nos indica que a resistividade do polímero é maior que $10^{13} \Omega \text{cm}$.

Assim fez-se a dopagem da amostra com Iodo o suficiente para começar a ter passagem de corrente e a esta amostra levemente dopada aplicou-se várias tensões entre 0 e 15V. Os resultados são mostrados na figura 3.12. Onde observa-se que a amostra não é ohmica, ou seja a resposta entre tensão e corrente não é linear.

A resistência da amostra é $R = 5,9 \times 10^{11} \Omega$ e sua condutividade $\sigma = 1,0 \times 10^{-12} \text{ S/cm}$. Como pode-se notar a resistência da amostra é muito grande e a propriedade principal de um material resistivo é que não há passagem de corrente. Assim conclui-se

que existe uma barreira de potencial grande entre a amostra levemente dopada e o filme de ouro que impede a passagem de corrente.

Quando se tem a amostra fortemente dopada com $R = 2,5 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ e condutividade $\sigma = 2,0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, observa-se o comportamento ôhmico, isto porque a resistência da amostra não é tão grande e a barreira de potencial entre a amostra semicondutora e o filme de ouro é pequena permitindo a livre passagem da corrente.

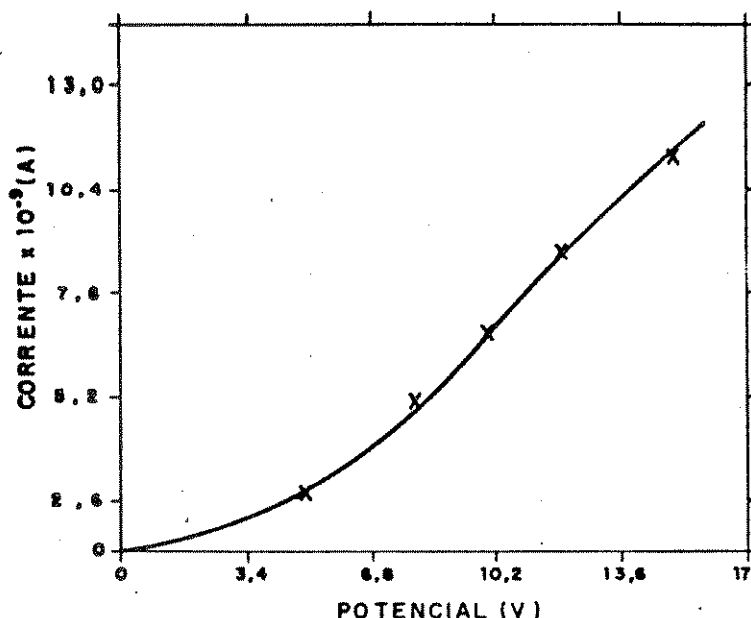


Figura 3.12: Variação da corrente(A) em função do potencial(V) aplicado, para uma amostra levemente dopada.

Conclui-se assim que com o aumento do grau de dopagem (aumento da condutividade) a amostra vai passando a ter um comportamento ôhmico, o que está de acordo com os dados da literatura.[64][65]

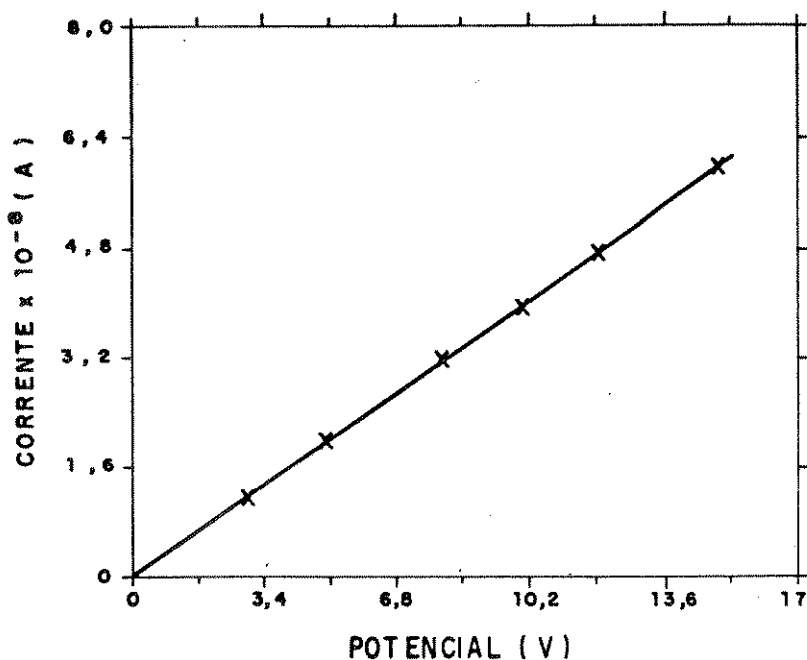


Figura 3.13: Variação da corrente(A) em função do potencial (V) aplicado, para uma amostra fortemente dopada.

Para a amostra utilizada para fazer a medida da condutividade em função da temperatura, obteve-se os resultados mostrados na figura 3.14.

Observa-se que o comportamento da amostra não é ohmico. No entanto, como esta amostra está fortemente dopada era de se esperar um comportamento ohmico. A explicação para isto é que o contato entre a pasta de prata e a amostra não é muito bom, formando uma barreira de potencial, que não permite a passagem livre dos elétrons (corrente). Para se fazer esta medida a melhor maneira para fazer os contatos foi esta, uma vez que os contatos não poderiam ser feitos sob pressão porque a amostra se quebra facilmente e também não podem ser evaporados contatos metálicos porque sabemos que sob vácuo há perda de Iodo e a

amostra volta a ser resistiva.

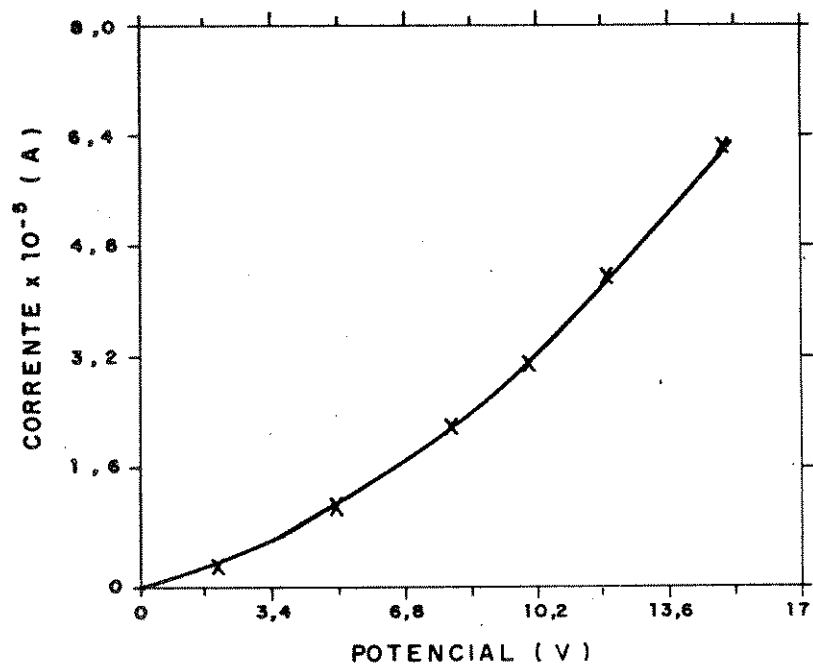


Figura 3.14: Variação da corrente (A) em função do potencial aplicado (V), para amostra fortemente dopada com contatos de prata.

CAPITULO 4.

Conclusão:

O polímero foi sintetizado e caracterizado sendo que os resultados indica que temos um sistema conjugado composto de anéis fenila e pirazina. Para a caracterização das propriedades elétricas, foi desenvolvido um método para fazer as medidas obtendo-se uma boa reprodutibilidade dos resultados.

O fato do polímero ser dopável implica que estamos tratando de um polímero orgânico conjugado, pois contrariamente não seria observada qualquer alteração na condutividade.

O polímero inicialmente puro é isolante, quando dopado (Iodo e Bromo) foi observada uma grande variação na condutividade de pelo menos 8 ordens de grandeza, chegando a mesma ordem dos materiais semicondutores usuais, como o Silício e outros polímeros conjugados dopados. A condutividade do polímero dopado é estável, portanto o material pode ter promissoras aplicações tecnológicas.

Foi observado ainda que o processo de dopagem é reversível, ou seja é possível fazer a desdopagem do polímero facilmente. Para este tipo de material esta propriedade é muito importante, pois pode propiciar sua aplicação em baterias.

O comportamento encontrado para a medida da condutividade em função da temperatura está dentro do esperado, uma vez que este comportamento já foi descrito para vários outros polí-

meros dopados. Além do que o modelo de Mott nos diz que temos estados localizados no "gap" e sabemos que a condutividade em polímeros condutores se dá por criação de defeitos na cadeia (polarons, bipolarons e sólitons) e que estes defeitos introduzem estados localizados no "gap", assim o comportamento $T^{-1/4}$ explica a condução no nosso material.

Portanto o polímero Poli(p-fenileno-co-2,5-pirazina), neste trabalho, teve suas propriedades elétricas caracterizadas com bons resultados, que nos permite pensar que no futuro este novo material também pode vir a ter alguma aplicação tecnológica.

Propostas:

- Fazer a dopagem do polímero com doadores de elétrons.
- Fazer uma caracterização das propriedades eletroquímicas do polímero, assim como da possibilidade de oxidação ou redução eletroquímica.

CAPITULO 5.

Bibliografia:

- [1] H.Shirakawa, E.J.Louis, A.G.MacDiarmid, C.D.Chiang e A.J.Heeger; J.C.S.Chem.Commun. 578 (1977).
- [2] G.Lunardi e Rosário E.S.Bretas; Quím.Nova; 10, 34 (1987).
- [3] Jeffrey R.Ellis; in "Handbook of Conducting Polymers"; vol.1, ed.Terje A.Skotheim, (1986), 489.
- [4] A.M.Saxman, R.Liepins e M.Aldissi; Prog.Polym.Sci., 57 (1985).
- [5] R.H.Baughman, "Contemporary Topics in Polymer Science", vol.5,321 (1984).
- [6] H.Naarmann e N.Theophilou; Synth.Met., 22, 1 (1987).
- [7] H.Naarmann; Synth.Met., 17, 223 (1987).
- [8] C.L.Honeybourne; J.Phys.Chem.Solids, 48, 109 (1987).
- [9] F.Beniere, D.Boils, H.Canera, J.Franco, A.Le Corre e J.P.Louboutin; J.Phys., C3, 567 (1983).
- [10] L.W.Shackelette, M.Maxfield, S.Gould, J.F.Wolf, T.R.Jow e R.H.Baughman; Synth.Met., 18, 611 (1987).
- [11] L.W.Shackelette, J.E.Toth, N.S.Murthy e R.H.Bauhman; J.Electroanal.Chem., 132, 1529 (1985).
- [12] J.E.Frommer e R.R.Chance; "Encyclopedia of Science and Engineering, ed.M.Grayson e J.Kroschwitz, Wiley, New York (1985).

- [13] R.J.Waltman e J.Bargon; Can.J.Chem., 64, 76 (1986)
- [14] F.Garnier, G.Tourillon, M.Gazard e J.C.Dubois; J.Electroanal.Chem., 148, 299 (1983).
- [15] C.P.de Melo, Ciência Hoje, 6, 40 (1987).
- [16] D.O.Cowan e F.M.Wlygul; The Organic Solid State, 28 (1986).
- [17] C.Kittel; "Introdução à Física do Estado Sólido", ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 5 ed., cap.8 (1978), 229.
- [18] J.L.Brédas; Eletronic and Transport Properties of Highly Conducting Polymers, comunicação pessoal (1987).
- [19] B.Scrosati; Prog.Solid St.Chem., 18, 1 (1988).
- [20] J.L.Brédas e G.B.Street; Acc.Chem.Res., 18, 309 (1985).
- [21] W.P.Su, J.R.Schreiffer e A.J.Heeger; Phys.Rev.Lett., 42, 1698 (1979).
- [22] C.Rebbi; Scientific Am., 240, 92 (1979).
- [23] J.L.Brédas; in "Handbook of Conducting Polymers", vol.2, ed.A.Skotheim, Marcel Dekker (New York), (1986), 860.
- [24] D.A.Seaonr, "Electrical Properties of Polymers", Academic Press (New York), (1982), 1.
- [25] A.B.Kaiser; Springer Ser.Solid State Sci., 76, 2 (1987).
- [26] N.F.Mott; Phil.Mag., 19, 835 (1969).
- [27] N.F.Mott e E.A.Davis; "Eletronic Processes in Non-Crystalline Materials", Clarendon (Oxford), (1971), 50.
- [28] Y.-W.Park, A.J.Heeger, M.A.Druy e A.G.MacDiarmid; J.Chem.Phys., 73 ,946 (1980).

[29] A.P.Bhatt, W.A.Anderson, E.T.Kang e P.Ehrlich; J.Appl. Phys., 57, 3973 (1983).

[30] P.Pfluger, G.Weiser, J.C.Scott e G.B.Street; in "Handbook of the Conducting Polymers" vol.2, ed.A.Skotheim, Marcel Dekker, (New York), (1986) 1369.

[31] P.Pradere e A.Boudet; J.Mat.Sci., 22, 4240 (1987).

[32] S.I.Yaniger, D.J.Rose, W.P.Makenna e E.M.Eyring; Macromolecules, 17, 2579 (1984).

[33] J.F.Fauvarque, M.A.Petit, F.Pfluger, A.Jutand, C.Chevrot e M.Toupel; Makromol.Chem.Rapid Commun., 4, 455 (1984).

[34] T.Yamamoto e A.Yamamoto; Chem.Lett.(Chem.Soc.Jpn.), 353 (1977).

[35] M.Sato, K.Kaneto e K.Yoshimo; J.C.S.Chem.Comm., 1629 (1985)

[36] A.Prón, D.Billaud, I.Kulszewicz, C.Brudrowski, J.Przyluski e J.Suwalsky; Mat.Res.Bull., 16, 1229 (1981).

[37] P.Kuivalainen, H.Stubb, H.Isolato, P.Yli-Lahti e C.Holmstrom; Phys.Rev.B, 31, 12, 7900 (1985).

[38] J.Chui; "Polymer Characterization by Thermal Methods of Analyses", Marcel Dekker (New York) (1974).

[39] E.A.Collins, J.Bares e F.W.Billmeyer Jr.; "Experiments in Polymer Science", John Wiley & Sons (New York) (1973).

[40] P.F.dos Santos Filho; Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas (1981).

[41] A.G.Hortmann, D.A.Robertson e B.K.Gillard; J.Org.Chem., 37, 322 (1972).

- [42] U.F.Schuchardt e P.F.dos Santos Filho; J.Chem.Res., 122 (1983).
- [43] The Sadtler Standart Spectra, vol.7,ed.Sadtlier Research Laboratories (Philadelphia), (1968), 4609M.
- [44] M.Silverstein, G.C.Bassler e T.C.Morril; "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", ed.Guanabara S.A.,Rio de Janeiro, 3^o ed. (1979), 65.
- [45] K.Nakanishi; "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, Inc., San Francisco, 2^o ed. (1977).
- [46] I.M.Kolthof e P.I.Elving; "Treatise on Analytical Chemistry", vol.7 John Wiley & Sons (New York), parte 1, (1976), 4595.
- [47] S. Jericó; Tese de Mestrado, UNICAMP (Campinas) (1987).
- [48] W.Czerwinski, W.Bala e L.Kreja; Angew. Makromol. Chem., 132, 123 (1985).
- [49] W.Czerwinski; Angew. Makromol. Chem., 144, 101 (1985).
- [50] L.Kreja e A.Warszawski; J.Materials Sci., 23, 407 (1988).
- [51] J.Kanicki, E.Vander Donckt e S.Boue; J.C.S., Faraday Trans., 2, 77, 2517 (1981).
- [52] Handbook of Chemistry and Physics, 52nd edition, (1971-1972).
- [53] A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri e W. Porzio; Synth. Met., 18, 129 (1987).
- [54] F.Wudl, R.O.Agus, F.L.Lu, P.M.Allemand, D.J.Vachon, M. Novak, Z.X.Liv e A.J.Heeger; J.Am.Chem.Soc., 109, 3677 (1987).

- [55] G.Mengoli, C.Pagura, R.Salmaso, R.Tomat e S.Zecchin;
Synth.Met., 16, 173 (1986).
- [56] K.G.Neoh, E.T.Kang e T.C.Tan; Polym.Degrad. and Stab.,
21,93 (1988).
- [57] W.Shenlong, W.Fosong e Ge Xiaohui; Synth.Met., 16, 99
(1986).
- [58] C.K.Chiang, Y.-W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.
Louis e A.G.MacDiarmid; J.Chem.Phys., 69, 5098 (1978).
- [59] J.Hocker, F.Jonas, H.-K.Muller, B.Broich; Symposium
uber Elektrisch Leitend Kunststoffe, H.J.Mair e S.Roth eds.,
Technische Akademie Erslinger (1985).
- [60] L.W.Shacklette, R.R.Chance, D.M.Ivory, G.G.Miller e
R.H.Baughman; Synth.Met., 1, 307 (1979).
- [61] M.Dezotti e M.-A De Paoli; Synth.Met., 29, E41 (1989).
- [62] T.A.Ezquerro, M.E.Cagiao, D.R.Rueda, F.J.Baltá Calleja
e J.Alonzo López; J.Mat.Sci.Let., 4, 1119 (1985).
- [63] V.Ambegoakar, B.I.Halperin e J.S.Langer; Phys.Rev.B, 4,
2612 (1971).
- [64] E.W.Paul, A.J.Rico e M.S.Wrighton; J.Phys.Chem., 89,
1441 (1985).
- [65] H.S.White, G.P.Kittlesen e M.S.Wrighton; J.Am.Chem.Soc.
106, 5375 (1984).