

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DO

1210001386



Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

FACULDADE DE ENGENHARIA - CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Departamento de Física e Química

ESTUDO DOS MECANISMOS E CONDUÇÃO EM FILMES PPS DOPADOS COM FTALOCIANINA DE COBRE (CuPc)

Mônica Regina Scaramuza Lima

Orientador: Prof. Dr. Edinilton Moraes Cavalcante

Proc. 053/2003 - URPD 1001/03

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
14.05.03	30.05.03
REVISÃO	TOMBO
Ailza	Te. 1386
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
hloac autor R\$ 10,00	L732e

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira - SP Universidade Estadual Paulista - UNESP. Departamento de Física e Química, como parte das Exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração da Física Condensada.

ILHA SOLTEIRA - SP

2003



Co. Sup. 187322
Sup. - 54817

10601074 Polímeros e Colóides

BCpIS - FEIS - UNESP

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Lima, Mônica Regina Scaramuza

L732e / Estudo dos mecanismos e condução em filmes PPS dopados com Fitalocianina de cobre (CuPc) / Mônica Regina Scaramuza Lima. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2003
viii, 86 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de concentração : Física Condensada, 2003

Orientador: Ednilton Morais Cavalcante

Bibliografia: p. 80-86

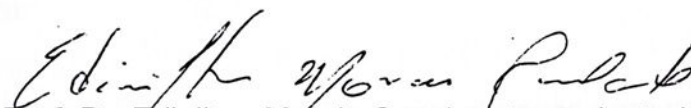
1. Polimeros -- Propriedades elétricas. 2. Poli (sulfeto p-fenileno). 3. Ftalocianina de cobre.

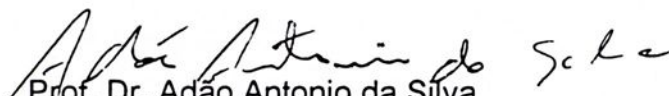
Estudo dos Mecanismos e Condução em Filmes PPS Dopados com Ftalocianina de Cobre (CuPc)

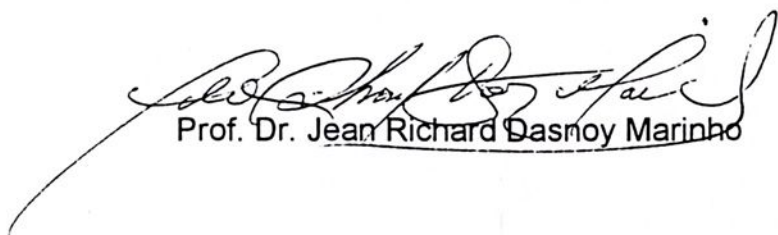
Mônica Regina Scaramuza Lima

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Edinilton Moraes Cavalcante – orientador


Prof. Dr. Adão Antonio da Silva


Prof. Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho

Ilha Solteira-SP, fevereiro de 2003

Tua Caminhada

Tua caminhada ainda não terminou....

A realidade te acolhe dizendo que pela frente o horizonte da vida necessita de tuas palavras e do teu silêncio.

Se amanhã sentires saudades, lembra-te da fantasia e sonha com tua próxima vitória.

Vitória que todas as armas do mundo jamais conseguirão obter, porque é uma vitória que surge da paz e não do ressentimento.

É certo que irás encontrar situações tempestuosas novamente, mas haverá de ver sempre o lado bom da chuva que cai e não a faceta do raio que destrói.

Se não consegues entender que o céu deve estar dentro de ti, é inútil buscá-lo acima das nuvens e ao lado das estrelas.

Por mais que tenhas errado e erres, para ti haverá sempre esperança, enquanto te envergonhares de teus erros.

Tu és jovem.

A juventude precisa de sonhos e se nutrir de lembranças, assim como o leito dos rios precisa da água que rola e o coração necessita de afeto.

Não faças do amanhã o sinônimo de nunca, nem o ontem te seja o mesmo que nunca mais.

Teus passos ficaram.

Olhes para trás...

mas vá em frente pois há muitos que precisam que chegues para poderem seguir-te.

- Charles Chaplin -

AGRADECIMENTOS:

Agradeço a Deus, por ter me guiado espiritualmente nesta caminhada de crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Edinilton Moraes Cavalcante, pela orientação segura, pela confiança, apoio, amizade e pela compreensão do tempo limitado durante a pesquisa.

Às minhas irmãs, Lucinéia Curtolo Scaramuza , Lucelena Curtolo Scaramuza pelo carinho e apoio e a Lucimara Curtolo Scaramuza pela companhia durante muitas viagens de Jales à Ilha Solteira .

Aos membros da banca examinadora, pela predisposição em analisar este trabalho e pelas sugestões recebidas.

As amigas Maria do Carmo, Silvia e Daniela, pela presença constante, apoio, incentivo, amizade e grande ajuda durante todo este trabalho.

Ao amigo Francisco pela companhia, dicas e ajuda durante as medidas elétricas realizadas durante a noite e em finais de semana.

Ao Prof. Dr. José Antonio Malmonge, Coordenador do Programa de Pós-graduação, pelo apoio, amizade e valiosa ajuda.

Aos colegas de trabalho da Escola Estadual Dom Artur Horsthuis e as diretoras Maria Ap. S. Cardoso Neves e Terezinha Donizete Vicente Brunassi, pelas palavras de apoio, pela amizade, incentivo e atenção.

Aos colegas de Pós-graduação, pelo companheirismo.

As amigas da secretaria do Departamento Nancy e Mary pelo apoio administrativo e pela amizade.

Aos Professores Darci Hiroe Fujii Kanda, Luiz Francisco Malmonge, Haroldo pelo apoio, amizade e ajuda em diversas etapas deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Física e Química, pelo apoio, amizade e ajuda.

À Senhora Elza, pela amizade, apoio, incentivo e atenção.

Finalmente, agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram na elaboração desta dissertação.



DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Valdemar Scaramuza e Lúcia Cúrtolo Scaramuza por terem me ensinado a escolher o caminho a seguir.

Ao meu esposo João Carlos de Lima e a minha filha Izabella Scaramuza Lima pelo apoio e compreensão da minha ausência em tantos momentos.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES	VIII
CAPÍTULO I	1
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1- <i>Problemática.</i>	1
1.2 - <i>Justificativa</i>	2
1.3 - <i>Objetivo Geral</i>	3
CAPÍTULO II	5
2 - CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO PPS E CuPc	5
2.1- <i>Polímeros Condutores</i>	5
2.2. <i>Poli(sulfeto de p-fenileno)(PPS)</i>	8
2.2.1 - <i>Propriedades marcantes</i>	12
2.2.2 - <i>Aplicações típicas</i>	12
2.2.3 - <i>Polímeros Comercias</i>	13
2.3 - <i>Ftalocianina De Cobre (CuPc).</i>	13
2.3.1. <i>Propriedades Físicas.</i>	15
2.3.2. <i>Estrutura Cristalina da Ftalocianina de Cobre (CuPc)</i>	16
2.3.3. <i>Propriedades Químicas das Ftalocianinas</i>	17
2.3.4. <i>Ftalocianinas Poliméricas</i>	17
CAPÍTULO III	18
3 - FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA	18
3.1 <i>Espectroscopia de Impedância</i>	23
3.2 <i>Relaxação Dielétrica</i>	24
3.3 <i>Calculo da constante dielétrica.</i>	24
3.4 - <i>Equação Debye</i>	30
CAPÍTULO IV	32

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1 - Corrente termo estimulada (TSC)	32
4.2 - TSDC (Corrente de despolarização termicamente estimulada).	34
4.3 - TSPC (Corrente de Polarização Termicamente Estimulada)	36
4.4 - Corrente de Polarização e Despolarização Isotérmica (IDC)	37
4.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).	38
4.6 - Aparelhos usados nas medidas de TSDC, TSPC, Correntes isotérmicas de polarização e Despolarização e Espectroscopia de Impedância.	39
4.7 - Preparação das Amostras	40
4.8 - Metalização das amostras.	42
CAPÍTULO V	43
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1- Medidas Elétricas	43
5.2 - Correntes isotérmicas	44
5.2.1. Dependência com o tempo	44
5.2.2 - Dependência com a Temperatura	47
5.4 - Correntes Termoestimuladas	51
5.4.1 - TSDC	51
5.4.2 - TSPC.	61
5.5 - Dependência com a Voltagem	64
5.6 - Resposta Dielétrica para Frequência e Temperatura Dependentes do Tempo.	67
5.7 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	76
CAPÍTULO VI	80
6 - CONCLUSÕES	80
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA	81



LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Condutividade Elétrica de alguns materiais.....	7
Figura 2.1 - Esquema da síntese proposta por Edmonds - Hill para o PPS	9
Figura 2.2 - Representação esquemática do Monômero e Polímero	9
Figura 2.3 - Molécula da Ftalocianina de Cobre - ($C_{32}H_{16}N_8Cu$)	14
Figura 3.1 - Diagrama Equivalência entre um dielétrico e um circuito RC paralelo	24
V-Tensão; C-capacitor; i-corrente e R- resistência.	24
Figura 3.2. Representação no plano complexo das correntes que circulam no circuito RC paralelo da figura 3.1.....	26
Figura 3.3 - Representação no plano complexo da corrente na amostra de dielétrico.	29
Figura 3.5 - Gráfico semicírculo Cole - Cole para relaxamento dielétrica em polímeros. ...	31
Figuras 4.1 - Esquema do circuito fechado de medições de correntes isotérmicas e termo estimuladas.	33
Figura 4.2 - Diagrama de bloco do sistema utilizado para aquisições de medidas elétricas	33
Figura 4.3 - Esquema de medidas TSDC.....	35
Figura 4.4 - Esquema de medidas de TSPC.....	36
Figura 4.5 - Esquema de medida de Corrente de Polarização e Despolarização Isotérmica (IDC), sendo P - corrente de Polarização e D - corrente de Despolarização.....	37
Figura 4.6 - Diagrama esquemático do método de preparação dos filmes de PPS + CuPc.	41
Figura 4.7 - Sistema para Obtenção de Filme em Alta Temperatura e Pressão.....	41
Figura 4.8 - Superfície de filme metalizado e perfil da amostra, [E - eletrodos, A - amostra].	42
Figura 5.1 - Variação da corrente de polarização em função do tempo, durante aplicação de um campo elétrico de $2,5 \cdot 10^6 V/m$ em filme de PPS dopado com 8% de CuPc sujeito a temperatura constante de $50^\circ C$	45
Figura 5.2 - Corrente de Polarização em função do tempo com temperatura constante.	46
Figura 5.3 - Corrente de polarização e despolarização de um filme de PPS dopado com 8% de CuPc, obtidos a uma temperatura de $50^\circ C$ e um campo elétrico de $2,5 \cdot 10^6 V/m$	47
Figura 5.4- Corrente x Tempo - PPS + 8% de dopante	48
Figura 5.5 - Condutividade elétrica em função da temperatura de medidas de Correntes Termoestimuladas para várias amostras de PPS dopado com 8% de CuPc.....	48
Figura 5.6 - Gráfico Polarização de uma amostra de PPS dopado com 13% de CuPc, mantido a uma temperatura constante de $30^\circ C$, sujeito a um campo de $2,7 \cdot 10^6 V/m$ e alterando a atmosfera (ar seco, ar úmido e vácuo).....	49
Figura 5.7 - Gráfico de Polarização no vácuo de uma amostra de PPS dopado com 8% de CuPc, mantida a temperatura constante de $35^\circ C$, submetida a campos de $1,25 \cdot 10^6 V/m$; $2,5 \cdot 10^6 V/m$ e $5 \cdot 10^6 V/m$	50
Figura - 5.8 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS+8% de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^\circ C/min$ e $V = 360V$, para quatro valores de temperatura de polarização.	52

Figura 5.9 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS puro, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{ V}$ e temperatura de polarização 120°C .	52
Figura 5.10 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS dopado com várias porcentagens de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{ V}$ e temperatura de polarização de 120°C .	53
Figura 5.11 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS puro e dopado com várias porcentagens de CuPc e pastilha de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{ V}$ e temperatura de polarização de 120°C .	53
Figura 5.12 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS puro e dopado com CuPc e pastilha de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ para vários campos de polarização e temperatura de polarização de 120°C .	54
Figura 5.13 - Evidenciando as curvas de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS dopado com CuPc para vários campos de polarização da Figura 5.12.	55
Figura 5.14 - Pico de corrente elétrica a 52°C em função do campo elétrico aplicado em filme de PPS dopado com 8% de CuPc em medida de TSDC mostrada na Figura 5.13.	55
Figura 5.15 - Curva de TSDC da pastilha de CuPc, aquecida a $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ até $T_p = 120^{\circ}\text{C}$ e polarizada à vários campos.	56
Figura 5.16 - Pico de corrente elétrica a 52°C em função do campo elétrico aplicado na pastilha de CuPc em medida de TSDC mostrada na Figura 5.15.	57
Figura 5.17 - Curva de TSDC do PPS+13% de CuPc; $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 450\text{ V}$ para várias temperaturas de polarização.	57
Figura 5.18 - Curva de TSDC do PPS+13% de CuPc; $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 450\text{ V}$ para várias temperaturas de polarização.	58
Figura 5.19 - Gráfico da corrente máxima versus a temperatura de polarização.	59
Figura 5.20 - $\ln(T_m^2/\beta)$ versus o inverso da temperatura máxima (T_m).	60
Figura 5.21 - Temperatura de polarização sobre a temperatura máxima do 2º pico da Figura 5.18.	60
Figura 5.22 - Variação da taxa de aquecimento em medida de TSDC para PPS+8%CuPc, com $T_p = 120^{\circ}\text{C}$ e Campo $E = 6 \cdot 10^{-8}\text{ V}/\text{cm}$ e $\beta = 2$ e $3,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$.	61
Figura 5.23 - Curva de TSPC do PPS+13% de CuPc; $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$.	62
Figura 5.24 - Ampliação do gráfico de corrente versus a temperatura na TSPC do PPS + 13% de CuPc na região entre 74 e 86°C .	63
Figura 5.25 - Curva da carga em função do campo elétrico aplicado.	64
Figura 5.26 - Curva típica da densidade de corrente em função da tensão.	65
Figura 5.27 - Dependência da densidade de corrente em função de V^n .	66
Figura 5.28 - Dependência Tensão de Transição em função da espessura da amostra.	67
Figura 5.29 - Constante dielétrica dependente da Temperatura de um filme de PPS dopado com 3% de CuPc, com frequências variando de 1 kHz a 1 MHz .	68
Figura 5.30 - Perda dielétrica dependente da Temperatura de um filme de PPS dopado com 3% de CuPc, com frequências variando de 1 kHz a 1 MHz .	69
Figura 5.31 - Constante dielétrica dependente da Temperatura para uma amostra com 18% CuPc com frequências variando de 1 kHz a 1 MHz .	70

Figura 5.32 - Constante dielétrica dependente da Temperatura para uma amostra com 3% e 18% de CuPc.	70
Figura 5.33 - Constante dielétrica dependente da Frequência para uma amostra com 3% de CuPc.	71
Figura 5.34 - Perda dielétrica dependente da Frequência em kHz, para uma amostra com 3% CuPc.	72
Figura 5.35. Perda dielétrica em função da frequência de uma amostra com 3% CuPc, para baixos valores de frequências.	72
Figuras 5.36 - a, b e c - dependência da constante dielétrica em relação a perda dielétrica para várias temperaturas.	74
Figura 5.37 - Tempo de relaxação molecular dependente da temperatura.	75
Figura 5.38 - Termograma do filme de PPS puro.	77
Figura 5.39 - Termograma de um filme de PPS+ 3% CuPc	77
Figura 5.40 - Termograma de um filme de PPS+ 13% CuPc.	78
Figura 5.41 - Termograma de um filme de PPS+ 23% CuPc.	78
Figura 5.42 -Termograma de filmes PPS com 3, 13 e 23% CuPc.	79



LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PPS [24]e[25] _____ 11

Tabela 2 - Nomes polímeros comerciais _____ 13

Tabela 3 - Parâmetros da molécula de CuPc para forma α e β _____ 16

Tabela 2 - Dados obtidos dos termogramas das figuras 5.38, 5.39, 5.40 e 5.41. _____ 79

LISTA DE ABREVIATURAS

PPS – Poli(sulfeto de p-fenileno)

CuPc – Ftalocianina de Cobre

IDC – Corrente de Despolarização Isotérmica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

TSPC – Corrente de Polarização Termicamente Estimulada

TSDC – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada

FT-IR - Espectro de Absorção no Infra-Vermelho

SCLC – Corrente Limitada por Carga Espacial

TTF – tetratiofulvaleno

TCNQ – tetracianoquinodimetano

RAP- fase amorfa rígida

TSC - Corrente termo estimulada



RESUMO

Fez-se um estudo do poli (sulfeto p-fenileno) (PPS) dopado com Ftalocianina de Cobre (CuPc), usando correntes de polarização (TSPC) e despolarização (TSDC), termicamente estimulada, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e relaxação dielétrica. Amostras de PPS dopadas com CuPC, submetidos ou não ao tratamento térmico, apresentaram, nas medidas de TSDC, um pico de relaxação em torno de 325K e um segundo pico por volta de 393 a 395K que varia com a temperatura de Polarização (T_p). A transição vítrea detectada foi atribuída a movimentos dipolares da cadeia do polímero. O dado experimental na região vítrea ($T > T_g$) mostrou que o mecanismo de condução elétrica é consistente com a lei de Schottky. Na caracterização das transições de fases observou-se que para o PPS puro e dopado, na forma de filme, as transições vítreas ocorrem em $T_g = 360K$ e $355K$ respectivamente, sendo as temperaturas de cristalização $T_c = 393K$ e $389K$, indicadas por um pico exotérmico e a de fusão $T_m = 553K$ e $555K$, indicadas por um pico endotérmico.

Palavras-Chaves: Transição vítrea, relaxação dielétrica, poli(sulfeto p-fenileno), Ftalocianina de Cobre.



ABSTRACT

Films of poly (p – phenylene sulfide) (PPS), doped with cooper phthalocyanine (CuPc) were studied using different techniques such as : thermally stimulated polarization current (TSPC), thermally stimulated discharge current (TSDC), differential scanning calorimeter (DSC) and dielectric relaxation techniques. TSDC spectra of thermally treated and untreated PPS doped samples shown relaxation peak around 325K due to cooper phthalocyanine. A second peak was observed in the temperature range of 393-395K and might be attributed to space de charge. The glass transition observed in DSC thermogram was attributed to dipolar movements in the polymer chain.

The glass transition temperature observed for pure and doped PPS were $T_g = 360\text{K}$ and 355K respectively, the crystallization temperature (T_c) and melting temperature (T_m) were also determined for both samples: $T_c = 393\text{K}$ and 389K , $T_m = 553\text{K}$ and 555K .

Keywords: glass transition, dielectric relaxation, thermally stimulated current, cooper phthalocyanine, poly (p – phenylene sulfide).



PUBLICAÇÕES

Cavalcante, E.M., Mônica R.S.L On the glass subtransition in poly (sulfide p-phenylene) doped with CuPc. **Anais do XV Congresso brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CEBCIMAT)**, realizados em Natal/RN, no período de 09 a 12 de novembro de 2002.

Cavalcante, E.M., Magalhães. R.A, Mônica R.S.L Condutividade Limitada por Carga Espacial em filmes PPS dopados com Ftalocianina de cobre (CuPc). **Anais do 6º Congresso brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium**, realizados em Gramado – RS, no período de 11 a 15 de novembro de 2001. p.1315 a 1318.

Cavalcante, E.M., Mônica R.S.L, Envelhecimento do Poli(sulfeto de P-fenileno) (PPS) dopado com CuPc e TCNQ In XXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 25, Caxambu-MG, programa e Resumos.. Sociedade Brasileira de Física, de 07 a 11 de maio de 2002, p 418.



CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

1.1- Problemática.

Os polímeros condutores descobertos a cerca de três décadas, tem despertado grande interesse de centenas de pesquisadores em todo o mundo, devido às enormes possibilidades de aplicação.

Nas ultimas décadas o avanço da industria de plástico ocorreu devido ao crescimento tecnológico, surgindo uma nova classe de materiais sintéticos, abrindo novos caminhos no mercado, antes dominados por metais, cerâmicas, vidros e outros.

Os polímeros condutores e semicondutores ainda apresentam dificuldades em seu uso não tanto pelo desconhecimento de muitas de suas propriedades, mas devido a suas características físicas: forma de obtenção (pó/filme), instabilidade quando exposto ao ar (muitos se degradam em alguns dias), insolubilidade e ausência de ponto de fusão.

O crescimento do uso de polímeros aplicados na engenharia, na indústria eletroeletrônica e a busca de melhor qualidade e processabilidade, levou a um desenvolvimento do estudo das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas desses materiais.



1.2 - Justificativa

Com o estudo, novas propriedades dos polímeros condutores e semicondutores foram sendo descobertas, surgindo novas aplicações como: utilização em células fotoeletroquímicas[1], por fornecerem excelentes condições na região do espectro solar, construção de baterias leves, para a fabricação de células solares, funcionando tanto como junção p-n, como barreira de Schottky, e naturalmente como condutores elétricos em substituição aos metais[2]. Mesmo com a grande utilização dos compostos orgânicos na indústria química e farmacêutica desde o século passado, o caso de condutividade elétrica associada a substâncias orgânicas era desconhecida até o início da década de sessenta, quando foram sintetizados pela primeira vez sais de tetratíofulvaleno (TTF), um composto orgânico doador de elétrons[3]. O desenvolvimento foi ainda maior quando os pesquisadores combinaram o TTF com tetracianoquinodimetano (TCNQ) [4] e obtiveram um cristal orgânico altamente condutor, pois o TCNQ é um complexo aceptor de elétrons. Estudos anteriores em filmes finos de ftalocianina de cobre (CuPc) revelaram que a condução elétrica ou é dominada por portadores gerados termicamente ou por cargas injetadas pelo eletrodo. Para baixos campos, a condução é ôhmica; e a condutividade limitada por carga espacial (SCLC) é dominante em campos altos. O Oxigênio incorporado nos filmes afeta a condutividade nas regiões ôhmicas e SCLC. Moléculas de ftalocianina de cobre exibem alta estabilidade térmica e química, podendo ser sublimadas sob vácuo sem decomposição.



1.3 - Objetivo Geral

O interesse aos polímeros condutores e semicondutores pode ser visto de dois ângulos. De um lado as aplicações potenciais de condutividade elétrica e propriedades mecânicas e de outro a interpretação de fenômenos físicos observáveis. No estudo da condutividade orgânica, tem-se experimentado grande progresso[5] como, por exemplo, a riqueza da química do carbono, como atestado pela grande variedade de produtos sintetizados pela indústria química e farmacêutica, oferecendo razões para acreditar que uma vez entendidos os fenômenos básicos responsáveis pela condutividade orgânica, novos compostos possam ser propostos e a seguir sintetizados de modo a reunir a combinação de certo número de propriedades desejadas. A realização efetiva desse ideal pode acontecer alguns anos mais à frente, entretanto, o crescimento explosivo dessa nova área, permite supor que o fascinante fenômeno da condutividade orgânica guarda ainda muitas surpresas.

Novos materiais semicondutores causaram um enorme impacto no desenvolvimento de computadores e em toda a indústria eletrônica[6]. Esta classe de materiais eletrônicos situa-se, do ponto de vista da condutividade elétrica, entre os bons condutores metálicos e os isolantes cerâmicos. No caso destes materiais, o tamanho da zona da banda proibida (a qual precisa ser transposta para possibilitar a condução elétrica) é grande demais para que os elétrons a saltem sem alguma fonte de excitação como calor, luz ou campo elétrico, porém, a quantidade de energia necessária inviabiliza o seu uso prático. Além disso, os diversos materiais semicondutores têm tamanhos de zona proibida distintos, dando-lhes individualidade no campo da eletrônica; aqueles com tamanho largo de zona proibida são empregados na fabricação de transistores e microprocessadores. Por outro lado, semicondutores com banda estreita são adequados para a fabricação de sensores de alta sensibilidade ao calor e radiação, permitindo o desenvolvimento de dispositivos optico-eletrônicos, que transformam os estímulos luminosos em sinais eletrônicos. A grande maioria dos semicondutores é do tipo extrínseco, ou seja, necessita da adição controlada de



“impurezas” para produzir imperfeições eletrônicas indispensáveis à ocorrência do fenômeno [7].

Neste trabalho, nosso objetivo foi o de estudar as alterações que ocorreram nas características elétricas e morfológicas do poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS) dopado com a ftalocianina de cobre (CuPc), principalmente nas regiões da transição vítrea (T_g), sub T_g , fusão e cristalinização do PPS, utilizando para tal estudo medidas de DSC, TSDC, TSPC e Espectroscopia de Impedância.

No capítulo 2 apresentaremos uma revisão bibliográfica dos fundamentos teóricos, considerações históricas, propriedades e aplicações do poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS) e da ftalocianina de cobre (CuPc). No capítulo 3 descrevemos os sistemas de medidas, bem com as técnicas de medidas utilizadas na caracterização do poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS): Corrente de Despolarização Termoestimulada (TSDC), Corrente Polarização Termoestimulada (TSPC) e Relaxação Dielétrica. No Capítulo 4 apresentamos os procedimentos experimentais e a metodologia utilizada para obtenção das amostras. No capítulo 5 é descrita a caracterização morfológica do poli(sulfeto p - fenileno) (PPS). A caracterização estrutural foi feita através de técnica de absorção de infravermelho, difração, difração de raios - x, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Finalmente, no capítulo VI são apresentadas as conclusões obtidas através da análise dos resultados das diferentes técnicas e modelos utilizados.



CAPÍTULO II

2 - CONSIDERAÇÕES HISTÓRICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO PPS E CuPc

2.1- Polímeros Condutores

Por interesse comercial o estudo de polímeros cresceu muito nas últimas décadas, buscando uma melhora que proporcionou o surgimento de novos materiais. Por esse interesse comercial no uso de polímeros, muitas técnicas experimentais passaram a ser empregadas no estudo dos fenômenos físicos envolvidos. Típica propriedade da maioria dos polímeros é sua capacidade de isolamento elétrico. Essa característica é útil em várias aplicações, como na proteção em fios elétricos contra curto-circuito[8]. No entanto, a partir da década de 70, desenvolveu-se uma classe de polímeros com habilidade em conduzir eletricidade. Ao longo do tempo, notou-se que alguns polímeros condutores eram instáveis e então passou-se a inserir polímeros condutores em matrizes poliméricas mais estáveis, formando os compósitos.

Apesar da maioria dos materiais e polímeros serem isolantes, em 1948 foram publicados trabalhos sobre materiais orgânicos, que apresentavam condutividade relativamente alta: O cientista inglês D.D. Eley, da universidade de Bristol, trabalhando com catalisadores, descobriu que os ftalocianetos[9] eram tipicamente semicondutores e o cientista armênio A.T. Vartanyan, estudando o comportamento fotoquímico dos materiais inorgânicos, verificou também que as ftalocianinas eram semicondutoras [10].



Atualmente semicondutores orgânicos significam compostos orgânicos e polímeros que têm:

a) Condutividade elétrica específica, à temperatura ambiente, por volta de 10^2 a 10^{-10} S/cm.

b) condutividade elétrica crescente com aumento da temperatura , segundo

a equação : $\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/KT}$

Onde σ é condutividade do material e E_a é a energia de ativação

c) Fotocondutividade - maior condução quando exposto a luz.

d)Termovoltagem - potencial elétrico quando entre eletrodos e variando a temperatura.

Os semicondutores diferem dos condutores e dos isolantes na condutividade (S/cm), estando na posição intermediária :

- para metais $10^2 < \sigma < 10^6$
- para semicondutores $10^{-8} < \sigma < 10^2$
- para dielétrico $10^{-18} < \sigma < 10^{-8}$

Estes valores são influenciados por vários fatores e dentre esses grupos os fatores variam de forma diferente.

Esses fatores são: impurezas, temperatura, campo elétrico e o ambiente.

• Impurezas: presença de imperfeições locais na rede e a introdução de materiais (doping)[11].

• Temperatura: a variação obedece a uma lei exponencial ($\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/KT}$), onde os parâmetros σ_0 e E_a são constantes do material.

• Campo elétrico: a variação da condutividade ocorre em campos altos.

Existe um valor crítico abaixo do qual a condutividade obedece a Lei de Ohm não depende do Campo E e $\sigma = \text{constante}$, acima do valor crítico, a condutividade varia conforme o campo(Lei de Poole) [12].

A classificação dos diferentes materiais segundo suas condutividades [σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)] é mostrada na figura abaixo:

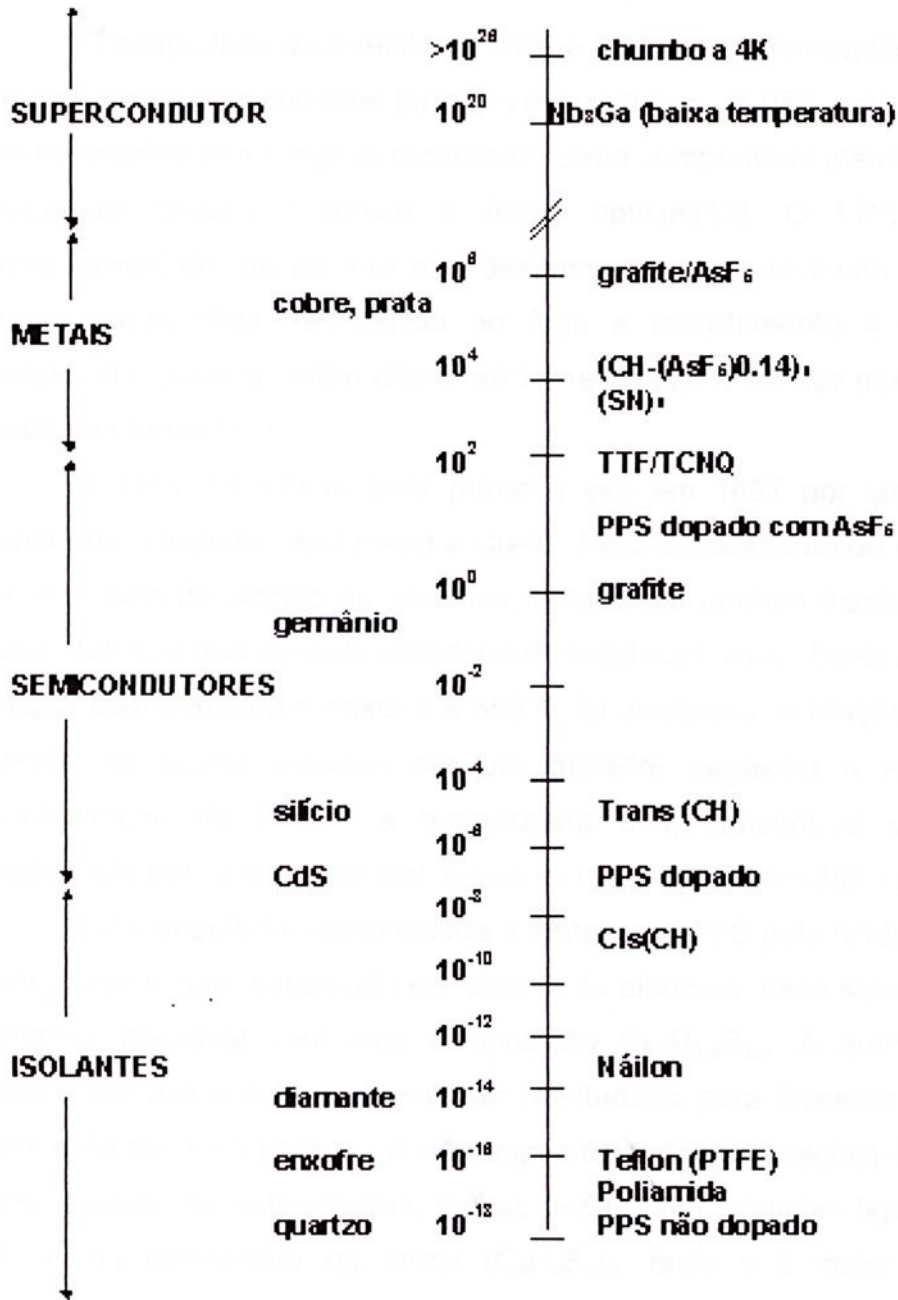


Figura 1.1 - Condutividade Elétrica de alguns materiais

2.2.Poli(sulfeto de p-fenileno)(PPS)

O poli(sulfeto de p-fenileno) PPS é um material termoplástico semicristalino de excelentes propriedades térmicas e mecânicas. O PPS está tendo uso extenso em aplicações tecnológicas modernas, como componente eletrônico encapsulado, placa de circuito impresso e fibras ópticas[13]. O PPS atraiu interesse considerável devido ao seu alto desempenho, por ser muito estável ao ar e a temperaturas altas, resistência ao fogo e retardamento a chama[14] e boa resistência química. Além disso, se torna condutor ao ser dopado com agentes oxidantes fortes [15].

O PPS, foi obtido pela primeira vez em 1897 por Grenvesse [16] que continuou o trabalho de Friedel e Crafts. Pelo aquecimento do benzeno e enxofre em um meio de cloreto de alumínio, obteve um produto insolúvel com ponto de fusão 295°C e que possuía uma fórmula empírica C_6H_4S . Trinta anos depois, outra reação com benzeno e enxofre a 350°C foi divulgada. A reação do tiofeno com o cloreto de tionila resultou em um material pegajoso e escuro e a auto-condensação do tiofeno a temperatura alta, concentrou o ácido sulfúrico, produzindo um creme insolúvel e que foi decomposto em 290 - 295°C [17].

Anos depois foi reexaminada a síntese do PPS pela oxidação do cloreto de tionila com tiofeno catalisado por cloreto de alumínio. Essa síntese produz um[18] polímero insolúvel com uma composição $C_{5,0}H_{3,2}S_{1,4}$. A auto-condensação do tiofeno em ácido sulfúrico tem sido reestudada para fornecer uma composição mais detalhada do produto. A não especificidade das reações leva a um número muito grande de subprodutos, muitas vezes com múltiplas ligações de enxofre, tais como tiantraceno da forma $(C_5H_4S_x)_n$, onde x é maior do que um. Os polímeros dessa forma são altamente ramificados e precipitam na solução ainda com baixo peso molecular. O processo proposto por Edmonds - Hill apresentado na figura 2 é a base para a produção comercial do *Ryton*, nome com que a Philips comercializa o PPS e é neste polímero que estão centrados os estudos, que vão desde revestimento em utensílios, explorando suas propriedades de resistência

química e resistência a altas temperaturas, até condutividade elétrica após dopagem.

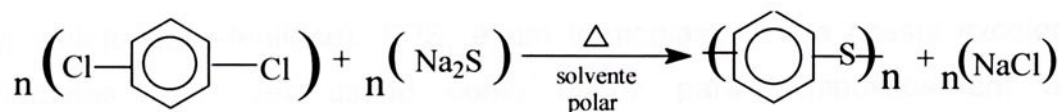


Figura 2.1 - Esquema da síntese proposta por Edmonds - Hill para o PPS

Monômeros: Sulfeto de sódio e p-dicloro-benzeno.

Polímero: Poli(sulfeto de p-fenileno) = PPS (Poly(p-phenylene sulfide)).

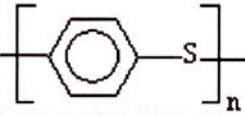
Monômeros	Na_2S (Sulfeto de sódio) +  p-dicloro-benzeno
Polímero	 + $n \left(\text{NaCl} \right)$

Figura 2.2 - Representação esquemática do Monômero e Polímero

As moléculas dos monômeros unem-se para formar o polímero por reações de condensação (substituição), com desprendimento de moléculas pequenas (água, cloreto de hidrogênio, cloreto de sódio), como pode ser observado na Figura 2.2. Este tipo de polimerização se denomina polimerização por condensação ou policondensação, Portanto trata-se de copolímero de condensação[19].

Por ter características que fazem do PPS um polímero de alto desempenho sua estrutura e várias de suas propriedades têm sido estudadas intensivamente. O poli(sulfeto de p-fenileno), PPS, é um termoplástico que possui excelentes propriedades para ser usado como matriz para compósitos em altas temperaturas[20]. É também conhecido que as propriedades do PPS podem ser significativamente afetadas por seu tratamento térmico. Por se tratar de um material semicristalino, onde é possível estabelecer-se estruturas muito precisas, ele pode ser estirado no ponto de fusão em uma folha amorfa e pode ser cristalizado a um alto grau [21]. Estas pesquisas levaram a uma descoberta, outra propriedade do PPS, ou seja, uma fase amorfa rígida (RAP) que é uma fração da fase amorfa que não se torna líquida próxima da temperatura de transição vítrea (T_g) [15,20]. A fase amorfa rígida no PPS contém correntes que possuem diferentes níveis de mobilidade molecular e suas frações decrescem à medida que a temperatura aumenta. É razoável presumir que uma alteração da densidade e distribuição dos estados eletrônicos podem ser influenciados pela evolução da temperatura e do movimento molecular.

Pengtao Huo e Peggy Cebe[20] citam em seu trabalho que Wunderlich e outros estudaram as propriedades térmicas do PPS como uma função do processo histórico. Eles analisaram o aumento da capacidade de calor na T_g para o PPS amorfo e semicristalino. No polímero semicristalino, eles acharam que o aumento de capacidade térmica diminuiu muito mais de seu valor na fase amorfa que teria sido esperado, para o grau medido de cristalinidade, sob a suposição de um modelo de duas fases. A relação do grau de capacidade térmica da T_g do PPS semicristalino para o do polímero puramente amorfo foi usado para achar a fração de material rígido. A fração rígida global, foi calculado da capacidade térmica de acordo com:

$$fr = 1 - \frac{\Delta C_p^{sc}}{\Delta C_p^a} \quad 1]$$

onde ΔC_p^{sc} e ΔC_p^a são as variações da capacidade térmica para filmes de PPS semicristalino e amorfo, respectivamente. A fração rígida total consiste em todo o polímero cristalino e a porção amorfa que está se comportando "rigidamente", chamada de fase amorfa rígida (RAP). Variando a frequência e a temperatura de forma que uma gama extensiva de mobilidade molecular pudesse ser examinada, concluiu-se foi que a fase amorfa rígida em PPS exibe um comportamento de relaxamento dependente da temperatura, e, com o aumento da temperatura, cada vez mais RAP participa no relaxamento alfa α (pico de corrente que é o resultado de movimentos moleculares de segmentos da cadeia polimérica principal (dipolos) sucessivo ao fenômeno de transição de vítrea (Tg) [21]).

Entretanto, o PPS apresenta uma série de vantagens sobre os demais polímeros. Esse polímero é solúvel (*pirrolidona, cloronaftaleno e difenil éter*) na temperatura de 200°C, apresenta um ponto de fusão em torno de 285°C - 295°C, transição vítrea em 85°C e cristalização em 126°C, além de poder ser obtido na forma de amostras sólidas, com as dimensões desejadas[22,23].

Algumas de suas principais características são citadas na Tabela 1

Tabela 1 - Propriedades do PPS [24]e[25]

Principais Propriedades do PPS	
Cor	bege
T _g (°C)	85
T _m (°C)	285 - 295
T _c (°C)	126
Grupo Espacial	PbCn
Cristalinidade	até 70%
Solubilidade (200 - 220 °C)	Pirrolidona ,Cloronaftaleno e Éter difenílico
Condutividade (S cm ⁻¹) T _{ambiente}	1x10 ⁻¹⁶ a 10 ⁻¹⁸
Termoplástico, bege, opaco	

2.2.1 - Propriedades marcantes

- auto-retardante de chama;
- resistência à degradação até 450 °C;
- elevada rigidez;
- boa retenção das propriedades mecânicas em temperaturas elevadas (200 °C);
- baixa absorção de água;
- excelente resistência química;
- transparência a microondas;
- excelentes propriedades elétricas em larga faixa de temperatura;
- fácil processamento a 250 °C - 300 °C;
- suporta reciclagem várias vezes na moldagem.

2.2.2 - Aplicações típicas

- revestimentos resistentes à corrosão;
- partes de bomba e de medidor de água;
- indústria automobilística;
- bobinas;
- transistores;
- eletrônica;
- fibras ópticas.



2.2.3 - Polímeros Comerciais

Alguns polímeros comercialmente conhecidos estão listados na Tabela 2, estando o PPS (Ryton) entre eles.

Tabela 2 - Nomes de alguns polímeros comerciais.

Nome comercial	Fabricante
Craston	CIBA-Geigy
Fortron	Hoechst-Celanese
Primef	Solvay
Ryton	Philips
Supec	GE
Tedur	Mobay

2.3 - Ftalocianina De Cobre (CuPc).

A ftalocianina de cobre, um pigmento azul brilhante preparado pelo aquecimento de ftalonitrila com íons cobre atraiu interesse dos pesquisadores devido às suas propriedades. A ftalocianina de cobre possui, estabilidade química, fotossensibilidade alta na região do infravermelho-próximo, e comporta-se como excelente semicondutor. Mas o interesse nas suas propriedades ainda é grande por causa de seu grande potencial na aplicação em dispositivos semicondutores, fotovoltaicos e células solares, sensor de gás e agentes fotocondutores[26]. Algumas destas aplicações estão baseadas no comportamento de semicondutor deste material na forma de filme fino [27]. A mais importante utilização CuPc industrial é como pigmento para tintas de impressão e plásticos devido a sua alta resistência a solvente, luz e calor[28].

A ftalocianina metal-livre (H_2Pc) foi sintetizada pela primeira vez em 1907 por Raun e Tcherniac, mas somente em 1927 Diesbach e von Weid [29] sintetizaram a ftalocianina metal-substituído(CuPc). Depois disso, um estudo

intensivo das suas propriedades químicas foi iniciado por Linstead e colaboradores em 1934. Linstead também cunhou o termo ftalocianina para recorrer a esta classe de materiais orgânicos [10,30].

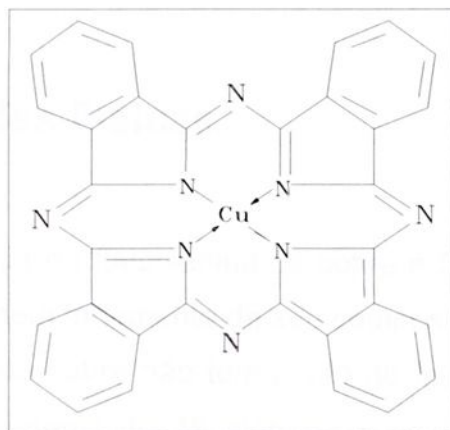


Figura 2.3 - Molécula da Ftalocianina de Cobre - ($C_{32}H_{16}N_8Cu$)

A estrutura da molécula de ftalocianina (Figura 2.3) foi apresentada por Dent e outros[26], e consiste em quatro unidades de isoindol unidas por átomos de nitrogênio. Na ftalocianina de metal simples, como CuPc, os dois átomos de hidrogênio centrais são substituídos por um único átomo de metal. Uma propriedade principal relacionada a esta estrutura é que geralmente as várias moléculas de ftalocianina são termicamente estáveis e podem ser sublimadas sem decomposição. Então, em contraste com muitas outras combinações orgânicas, a preparação de filmes finos de ftalocianina é possível por evaporação a vácuo [27].

Estudos anteriores em filmes finos de ftalocianina de cobre (CuPc) revelaram que a condução elétrica ou é dominada por portadores gerados termicamente ou por cargas injetadas pelo eletrodo[26,27]. Para baixos campos, a condução é ôhmica; e a condutividade limitada por carga espacial (SCLC) é dominante em campos altos [28,29]. O Oxigênio incorporado nos filmes afeta a condutividade nas regiões ôhmicas e SCLC[10,29]. Moléculas de ftalocianina de

cobre exibem alta estabilidade térmica e química, podendo ser sublimadas sob vácuo sem decomposição[10,29,30]

A ftalocianina de cobre tem amplo potencial de aplicações como, por exemplo, em detectores de gases, células solares, em electrofotografia e sensores químicos[10].

2.3.1. Propriedades Físicas.

A massa molar da ftalocianina de cobre é 514.55 g/mol e a densidade desse composto dependem fortemente da sua composição química.

Ftalocianina de cobre não tem ponto de fusão, mas sublima acima de 200°C. Devido a seu sistema de 18 elétrons π conjugados ciclicamente, esse composto é especialmente estável. A ftalocianina de cobre tem solubilidade muito baixa em solventes orgânicos e somente em solventes como: quinolina, triclorobenzeno e benzofenona é possível a recristalização em alta temperatura. Em solventes como alcoóis, éteres ou cetonas, a solubilidade é muito baixa: 1litro de benzeno dissolve 0,046mg de β -CuPc a 40°C. As ftalocianinas e seus metais dissolvem em meios altamente ácidos tais como ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfúrico ou ácido fluóridrico anidro, provavelmente devido à protonação dos átomos de nitrogênio [25,29].

A CuPc exhibe alta estabilidade térmica e pode ser sublimada sem se decompor na faixa de 500-580°C sob gás inerte e à pressão normal; no vácuo, sua estabilidade chega a 900°C[25]. No ar, a CuPc se decompõe vigorosamente numa faixa de 460-630°C. O tamanho da partícula, calculado a partir de dados de adsorção para a β -CuPc é de 0,054 μm [31]



2.3.2.Estrutura Cristalina da Ftalocianina de Cobre (CuPc)

As ftalocianinas e seus importantes derivados metálicos (Fe, Co, Ni, Cu e Pt), têm rede monoclinica. O tamanho das ligações e ângulos, são influenciados somente um pouco pela natureza do átomo central. Cinco modificações polimorfas de CuPc são conhecidas e designadas como: α , β , γ , δ e ϵ . Todas as modificações exibem uma disposição unidimensional das moléculas. Uma alteração na rede cristalina é o motivo das modificações α e β . A forma α possui uma rede cristalina mais compacta que a forma β e, conseqüentemente, uma condutividade maior [28,32,33]

Tabela 3 - Parâmetros da molécula de CuPc para as forma α e β

forma	a	b	c	γ^a
α	2.392 nm	0.3790 nm	2.592 nm	26.5
β	1.9407 nm	4.790 nm	1.46 nm	45.8
γ^a	Medida do ângulo entre o eixo x e a normal			

Bárbara Adolphi e outros [33], verificaram que em filmes finos de CuPc, sujeitos a um tratamento térmico, ocorre uma mudança em sua estrutura cristalina, da forma α para β . Através de medidas do espectro da banda de valência verificou-se que a ligação Cu-N foi destruída, a parte aromática do pico C diminui e uma nova ligação C-N é formada, o que altera os parâmetros a,b,c, γ^a de sua rede cristalina como pode ser observado na Tabela 3.

A disposição das moléculas de ftalocianina resultam em duas diferentes superfícies. A superfície paralela com o eixo longitudinal da disposição que é caracterizada primariamente por anéis benzeno (átomos de hidrogênio não polar).

Para a disposição da base, as unidades estruturais dominantes são sistemas- π (átomos de nitrogênio e o átomo de metal central). Somente as bases dos cristais “aciculares” consistem de átomos facilmente polarizáveis[31,33].

2.3.3. Propriedades Químicas das Ftalocianinas

As propriedades químicas das ftalocianinas são determinadas pela natureza do átomo central, com cada complexo, passando por reações específicas. O comportamento das ftalocianinas, além da oxidação química ou eletroquímica e redução, é importante para determinação do seu potencial REDOX. A oxidação de uma molécula de CuPc consome um átomo de oxigênio. A estabilidade da CuPc para com o ozônio indica que esse oxidante tem fraco ou não tem efeito sobre sua estrutura[23]. Porém a molécula de CuPc pode participar em interações químicas por meio do átomo de cobre, átomo de nitrogênio ou sistema aromático elétrons π [26,29,30].

O átomo central ou os átomos de carbono do anel do sistema ftalocianina podem ser reduzidos. Em uma redução reversível, os elétrons são removidos a partir do anel interno do sistema ou do átomo de metal central. A CuPc, por exemplo, pode ser reduzida com potássio em amônia líquida[29,30].

2.3.4. Ftalocianinas Poliméricas

A combinação de uma ftalocianina com um polímero ou a incorporação de uma ftalocianina numa matriz polimérica é um poderoso instrumento para se pesquisar novos materiais com propriedades especiais. Ftalocianinas poliméricas são de grande interesse para catalisadores, semicondutores e lubrificantes devido serem mais estáveis que os monômeros correspondentes[33].



CAPÍTULO III

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Quando um campo elétrico é aplicado a um dielétrico, ocorre um fenômeno que chamamos polarização, devido ao deslocamento microscópico de cargas em seu interior. Existem processos que geram uma polarização que quase instantaneamente atinge o equilíbrio em função do campo aplicado. Outros mecanismos originam polarizações que evoluem no tempo, como a polarização dipolar, resultante da orientação de dipolos já existentes no material, e a polarização devido à translação parcial de cargas intrínsecas para perto dos eletrodos, originando uma distribuição espacial de cargas, em materiais contendo íons ou elétrons livres. Existem ainda outros processos de polarização, relacionados com defeitos estruturais ou com injeção de cargas externas no material.

A polarização dipolar, geralmente obedece ao modelo de Debye, que prevê a rotação livre de dipolos, ou modelos de Frohlich, baseado em uma barreira simétrica de potencial. Os dois modelos, sob o ponto de vista macroscópico, apresentam resultados semelhantes, com a polarização sendo linearmente dependente do campo aplicado[35].

A polarização devida a carga espacial pode se comportar como os modelos de Debye e Frohlich . Embora esse processo tenha sido caracterizado por uma dependência não linear com o campo, não pode ser excluída a possibilidade de um comportamento linear, o que o torna indistinguível da polarização dipolar em experimentos de Corrente de polarização termo-estimulada(TSPC), Corrente de despolarização termo-estimulada(TSDC) ou Corrente de despolarização Isotérmica(IDC).



A evolução temporal da polarização dipolar em um dielétrico é um processo de competição entre a ação orientadora do campo aplicado e a ação desordenada devido ao movimento térmico. Supondo que as interações eletrostáticas entre os dipolos são irrelevantes e que o equilíbrio é caracterizado por um tempo de relaxação singular[25], a evolução temporal da polarização em um dielétrico submetido a ação de um campo elétrico E_p , segundo o modelo de Debye é descrito pela equação.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\alpha E_p}{\tau} - \frac{P}{\tau} \quad (2)$$

onde P é polarização dipolar e τ é o tempo de relaxação e $\alpha = \epsilon_0 \chi$ é o produto entre a susceptibilidade, χ , e a permissividade do vácuo, ϵ_0 .

A uma temperatura de polarização constante, T , a resposta determinada pela equação (2), com as condições de contorno $P = 0$ para $t = 0$ e $P = \alpha.E_p$ para $t = \infty$, é expressa por:

$$P = \alpha.E_p \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = P_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (3)$$

$P_0 = \alpha.E_p$ constitui então a polarização estática de equilíbrio, descrita por Langevin[37] através da expressão:

$$P_0 = \frac{sN\mu^2 E_p}{kT_p} \quad (4)$$

onde N é a densidade de dipolos, μ o momento dipolar, E_p o campo aplicado, T_p a temperatura de polarização, k a constante de Boltzmann e s um fator geométrico dependente da concepção espacial dos dipolos; no modelo de Debye, tridimensional, $s = 1/3$.

O tempo de relaxação no modelo de Debye ou Frohlich, é geralmente descrito pela expressão de Arrhenius[30]:

$$\tau = \tau_0 e^{+E_A / kT} \quad (5)$$

onde E_a é energia de ativação dos dipolos e τ_0 está relacionado com a frequência de vibração dos dipolos.

Voltando às equações (2) e (3), a densidade de corrente de polarização isotérmica, J_P é dada por:

$$J_P = -\frac{dP}{dt} = +\frac{P_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6)$$

Se o material apresenta corrente de condução, a densidade total de corrente observada é:

$$J = J_P + J_C \quad (7)$$

onde J_C é a densidade de corrente de condução e J_P é conhecida também como "corrente anômala", de absorção ou ainda de polarização na teoria de dielétricos.

Se o material é polarizado durante um tempo suficiente para que seja atingida a polarização de equilíbrio P_0 e então é colocado em curto circuito, obtêm-se a corrente anômala $J_D(t, t_p)$ de descarga, sendo que a componente devido a condução não aparece. Se t_p for muito grande, $J_D(t, \infty)$ será a imagem da corrente durante a carga (Figura 5,3-5,4), ou seja

$$J_P(t) = -J_D(t, \infty) \quad (8)$$

Aqui será feito um estudo supondo que J_P é resultado do movimento de orientação de dipolos no volume do material devido a sua interação com o campo elétrico, correspondente à tensão aplicada, à temperatura constante (Figura 6), isto é, processo isotérmico e depois será estendido para o caso não isotérmico. A

corrente de despolarização isotérmica é expressa pela solução homogênea de equação (2):

$$J_D = -\frac{P_o}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9)$$

Considerando um dielétrico polarizado à temperatura T_P e resfriado até temperatura T_0 , onde é colocado em curto-circuito e então aquecido à uma taxa constante β num tempo t , tal que

$$T = T_0 + \beta t \quad (10)$$

A sua despolarização é descrita pela parte homogênea da equação (1):

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\alpha E_p}{\tau} - \frac{P}{\tau}, \quad E_p = 0, \text{ temos}$$

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} = -\frac{P}{\tau_0} e^{+E_A/kT} \quad (11)$$

então:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{1}{\tau_0} e^{+E_A/kT} dt \quad (12)$$

derivando a equação (10) em relação ao tempo temos: $dt = \frac{dT}{\beta}$, substituindo em (12), obtemos:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = - \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_A}{kT'}} dT' \quad (13)$$

e integrando temos:

$$P = P_0 \cdot \exp \left[- \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_A}{kT'}} dT' \right] \quad (14)$$

a densidade de corrente de despolarização termoestimulada, $J_D = -\frac{dP}{dt}$, é dada por:

$$J_D = -\frac{P_0}{\tau_0} e^{-\frac{E_A}{kT}} \exp \left[- \frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_A}{kT'}\right)} dT' \right] \quad (15)$$

a equação (15) descreve um pico de corrente, cuja subida à baixas temperaturas é governada pelo decaimento exponencial do tempo de relaxação e a descida em altas temperatura está relacionada com o "esgotamento" da polarização contida no material.

Derivando-se a equação (15) em relação a temperatura, podemos determinar a posição do máximo desse pico, que será dado pela equação:

$$\frac{kT_m^2}{\tau_0 \beta E_A} = e^{-\frac{E_A}{kT_m}} \quad (16)$$

onde T_m é a temperatura do máximo do pico.

O primeiro dado que é fornecido pela curva TSDC é P_0 , que consiste na área envolvida pela curva de corrente.

$$P_0 = \int_0^{\infty} \frac{1}{A} i(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{A} i(t) \frac{dT}{\beta} \quad (17)$$

onde A é a área dos eletrodos da amostra.

Outros dois parâmetros possíveis de se avaliar são a energia de ativação e o fator exponencial do tempo de relaxação τ_0 [25].

3.1 Espectroscopia de Impedância

Em muitos materiais, especialmente aqueles que em geral não são considerados como condutores de eletricidade, a impedância varia com a frequência da voltagem aplicada, devido às propriedades do material. Essa variação pode ser devida à estrutura física do material, a processos químicos dentro do mesmo, ou a uma combinação de ambos. Assim, fazendo-se uma medida de impedância sobre uma faixa adequada de frequências, e registrando os resultados em eixos convenientes, é possível relacionar os resultados com as propriedades físicas e químicas do material. Essa técnica, conhecida como Espectroscopia de Impedância, é usada para investigar uma ampla variedade de materiais e mecanismos químicos. Através desta espectroscopia pode-se analisar [39]:

- A relaxação dielétrica do material em dependência com a temperatura e frequência.
- A dependência da condutividade com a temperatura e a frequência.
- Valores da constante dielétrica e mobilidade de cargas.

3.2 Relaxação Dielétrica

A orientação de dipolos moleculares é um processo relativamente lento se comparado com transições eletrônicas ou vibrações moleculares que têm freqüências geralmente acima de 10^{12} Hz. Além disso, não consiste em um interruptor uniforme no arranjo de todas as moléculas; é mais na natureza de um ajuste leve das orientações comuns deles devido à agitação térmica continuada. Só com o tempo depois da aplicação do campo elétrico ocorre a polarização máxima, que corresponde ao máximo da constante dielétrica (ϵ). Se as polarizações são imediatamente medidas depois que o campo é aplicado, não permitindo tempo para a orientação de dipolo acontecer, então a constante dielétrica instantânea observada será de baixos valores de ϵ_∞ , devido somente a efeitos de deformação. Assim com o passar do tempo deve haver então valores máximos e mínimos da constante dielétrica.[39,40].

3.3 Calculo da constante dielétrica.

Vamos analisar um circuito RC paralelo e compará-lo com o dielétrico, como indicado na figura 3.1.

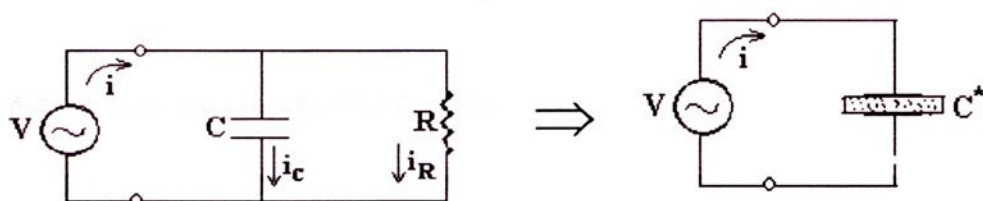


Figura 3.1 - Diagrama Equivalência entre um dielétrico e um circuito RC paralelo

V-Tensão; C-capacitor; i-corrente e R- resistência.

Suponhamos um dielétrico entre eletrodos paralelos ao qual se encontra aplicada uma tensão alternada, $V(t) = V_0 e^{j\omega t}$, onde $\omega = 2\pi V$ é a frequência angular e V a frequência a que o campo muda. O campo elétrico aplicado ao condensador será:

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (18)$$

Para que tenhamos uma correspondência entre o circuito RC e a amostra de dielétrico, a tensão senoidal aplicada dever ser a mesma em ambos os casos bem como a corrente total.

A tensão senoidal do gerador é:

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (19)$$

A corrente no capacitor é

$$i_C(t) = \frac{1}{Z_C} V(t) = j\omega C V(t) \quad (20)$$

e a corrente no resistor é :

$$i_R(t) = \frac{V(t)}{R} \quad (21)$$

A corrente total no circuito RC é então:

$$i(t) = i_R(t) + i_C(t) = (R^{-1} + j\omega C) V(t) \quad (22)$$

Obs: Como i representa a corrente, o n° imaginário será aqui representado por j .

Na figura 3.2 representamos estas correntes no plano complexo. O ângulo δ é denominado ângulo de perda, enquanto que φ representa a defasagem entre a tensão aplicada $V(t)$ e a corrente total $i(t)$.

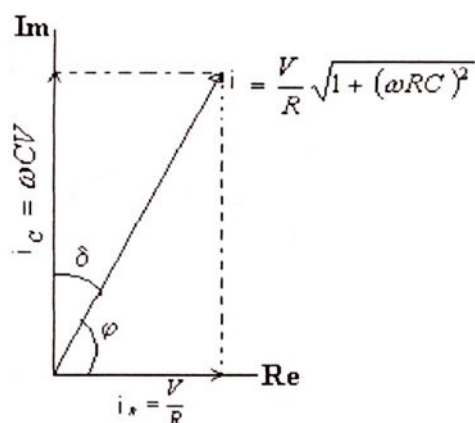


Figura 3.2. Representação no plano complexo das correntes que circulam no circuito RC paralelo da figura 3.1.

Da Figura 3.2. temos que:

$$i_C = i \cos \delta \quad (23)$$

$$i_R = i \sin \delta \quad (24)$$

Sendo que a razão entre os módulos das correntes resistiva e capacitiva é, por definição, a perda dielétrica:

$$\tan \delta = \frac{i_R}{i_C} \quad (25)$$

Empregando-se (23) e (24) em (25) vamos ter:

$$\tan \delta = \frac{1}{(\omega RC)} \quad (26)$$

A capacitância e a constante dielétrica complexa do material dielétrico em questão estão relacionadas por:

$$C^* = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{A}{L} \quad (27)$$

onde

ε_0 : permissividade do vácuo = $8,8419 \times 10^{-12}$ F/m

A : área dos eletrodos

L : espessura da amostra

ε^* : constante dielétrica complexa.

C^* : capacitância complexa.

A constante dielétrica complexa é definida por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (28)$$

onde

ε' : constante dielétrica da amostra

ε'' : fator de perdas

Estas duas componentes de ε^* estão relacionadas com o ângulo de perda δ através da equação

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (29)$$

Se retirarmos o material dielétrico dos eletrodos, temos a capacitância geométrica.

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{L} \quad (30)$$

A corrente através da amostra é dada pela equação

$$i(t) = \frac{1}{Z_c^*} V(t) \quad (31)$$

como

$$Z_c^* = \frac{1}{j\omega C^*} \quad (32)$$

a corrente será

$$i(t) = j\omega C^* V(t) \quad (33)$$

substituindo (28 e 30 em 27), temos:

$$C^* = (\varepsilon' - j\varepsilon'') C_0 \quad (34)$$

e a corrente (33) fica:

$$i(t) = \omega C_0 (\varepsilon'' + j\varepsilon') V(t) \quad (35)$$

onde a parte real está associada à corrente resistiva da amostra e a parte imaginária à corrente capacitiva da figura 3.3, onde representamos estas componentes no plano complexo, temos:

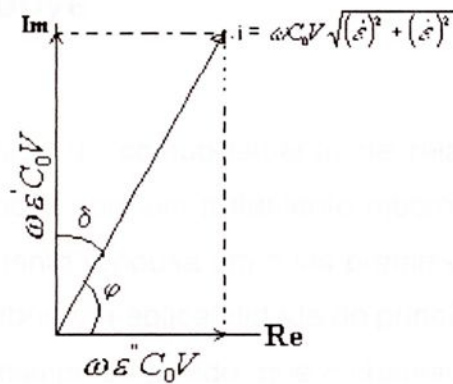


Figura 3.3 - Representação no plano complexo da corrente na amostra de dielétrico.

$$\omega C_0 V \varepsilon' = i \cdot \cos \delta \quad (36)$$

$$\omega C_0 V \varepsilon'' = i \cdot \sin \delta \quad (37)$$

Destas equações obtemos portanto, as expressões para calcular as partes real e imaginária da constante dielétrica complexa da amostra dielétrica.

$$\varepsilon' = \frac{i}{\omega C_0 V} \cos \delta \quad (38)$$

$$\varepsilon'' = \frac{i}{\omega C_0 V} \sin \delta \quad (39)$$

onde i e V são as amplitudes da corrente e da tensão na amostra e $\omega = 2\pi\nu$ é a frequência angular do sinal do gerador de tensão[40,41].

3.4 - Equação Debye

A teoria básica do comportamento de relaxação dielétrica, caminho aberto por Debye, começa com um tratamento macroscópico de dependência da frequência. Este tratamento repousa em duas premissas essenciais: aproximação exponencial para equilíbrio e a aplicabilidade do princípio de superposição. Para o caso particular de um campo alternado, que é chamada equação de dispersão de Debye, pode ser escrita:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad [40]$$

Os gráficos de ε' e ε'' contra frequência do campo aplicado tem picos de perda dielétrica. O valor do máximo de perda acontece quando $\omega\tau = 1$, correspondendo a uma frequência crítica $\omega_{\max} = 1/\tau$, e o local deste pico é o modo mais fácil de obter-se o tempo de relaxação em resultados experimentais.

A dependência de ε' em ε'' pode ser usado para testar-se como o modelo de Debye se ajusta a um caso real. Se for eliminado o parâmetro $\omega\tau$ da equações, obtém-se.

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad [41]$$

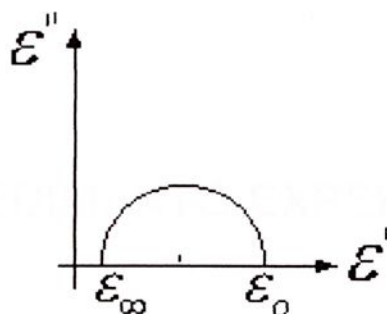


Figura 3.5 - Gráfico semicírculo Cole - Cole para relaxamento dielétrico em polímeros.

Esta é a equação de um círculo, de centro $[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2, 0]$, e raio $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$, de forma que um gráfico de ϵ' contra ϵ'' deveria dar um semicírculo, como mostrado em Figura 3.5. Resultados experimentais para muitos líquidos polares apresentam excelente acordo com esta curva teórica. Porém, relaxamentos observados em polímeros mostram dispersão mais larga em curvas de mais baixos máximos de perda que esses preditos pelo modelo de Debye, esta curva cai dentro do semicírculo. Isto conduziu a Cole - Cole (1941) suggestionar a equação semi-empírica seguinte, para relaxação dielétrica em polímeros:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad [43]$$

onde α é um parâmetro cujos valores estão entre 0 e 1 [40,41].

CAPÍTULO IV

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Corrente termo estimulada (TSC)

O sistema experimental que usamos neste trabalho, é mostrado na figura 4.1, na forma de diagrama de bloco. A técnica de medida de corrente termo estimulada (TSC) envolve os componentes mostrados na (Figura 4.2), consiste em duas técnicas : TSPC e TSDC, sendo que:

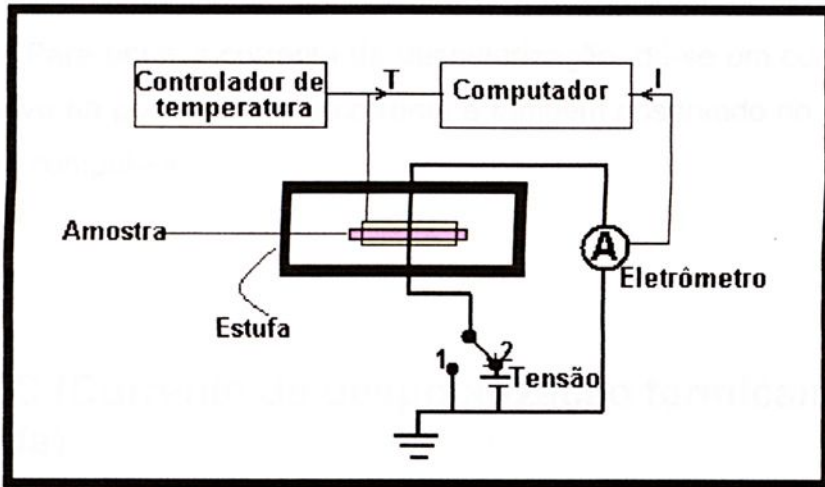
- TSPC - corrente de polarização termicamente estimulada.
- TSDC - corrente de despolarização termicamente estimulada.

Ambas são usadas para estudo de relaxações em materiais cerâmicos, vidros e principalmente polímeros.

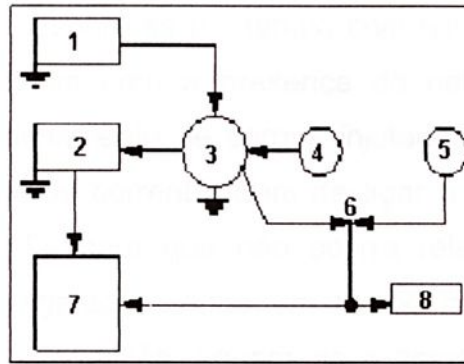
Esta técnica é bastante usada para identificar picos devidos à movimentação ou relaxação de dipolos ou carga espacial. Os picos observados podem ser resultantes de alinhamento dipolar ou liberação de cargas presas em armadilhas com o campo elétrico[21].

A configuração em circuito fechado é mais utilizada. Neste as amostras são metalizadas em ambas as faces, obtendo a forma de sanduíche, e colocadas entre dois eletrodos, conforme a Figura 4.1.





Figuras 4.1 - Esquema do circuito fechado de medições de correntes isotérmicas e termo estimuladas.



- | | |
|--------------------------|-------------------|
| 1 - Fonte de Alimentação | 5 - Garra Térmica |
| 2 - Eletrômetro | 6 - Termopar |
| 3 - Estufa | 7 - Computador |
| 4 - Variac | 8 - Multímetro |

Figura 4.2 - Diagrama de bloco do sistema utilizado para aquisições de medidas elétricas

Para realizar as medidas de TSC e IDC a amostra metalizada é colocada na estufa do aparelho e seus eletrodos são conectados por contatos que fecham o circuito (chave na posição 2). A amostra é então aquecida até a temperatura desejada (T_p), com uma taxa de aquecimento β , controlada pelo controlador de temperatura. Através de uma fonte aplica-se uma tensão constante e a corrente de polarização que passa pela amostra é observada através do eletrômetro e

registrada pelo computador, que também é conectado ao controlador de temperatura. Para obter a corrente de despolarização, dá-se um curto-circuito na amostra (chave na posição 1) e a corrente é também observado no eletrômetro e registrada no computador.

4.2 - TSDC (Corrente de despolarização termicamente estimulada).

Esta medida também é feita em circuito fechado onde a amostra é aquecida da temperatura inicial (T_0) a uma temperatura de polarização (T_p), que é definida pelas características do material e o que se pretende estudar. Quando se aplica um campo de polarização (E_p), espera-se um tempo com temperatura constante (isoterma de polarização), assim com a presença do campo, pode ocorrer orientação de dipolos e armadilhamento de cargas injetadas pelo eletrodo que serão responsáveis pelos picos de corrente. Sem desligar o campo resfria-se a amostra a uma temperatura (T), para que não ocorra relaxação das cargas orientadas, e permaneçam congeladas. Após um tempo de espera (t_s) para ocorrer a descarga devido a polarização, aquece-se a amostra a uma taxa de aquecimento controlada registra-se a corrente, obtendo os picos característicos de **TSDC** (Figura 4.3) devido ao relaxamento das cargas previamente congeladas. A corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) é uma técnica de relaxação dielétrica que é uma ferramenta muito satisfatória para o estudo da dinâmica em sistemas poliméricos, por outro lado, a técnica de TSDC pertence a uma família maior de técnicas de modo térmico estimuladas (DSC, TSPC,) na qual alguma propriedade física é monitorada como uma função de temperatura durante um processo de aquecimento controlado. Nesta técnica, a corrente liberada devido ao processo de despolarização de uma amostra previamente polarizada é medida com aquecimento, enquanto é feito o registro



dos mecanismos de relaxamento dielétricos ativos. Uma das vantagens desta técnica é sua habilidade em isolar processos quase-elementares dos espectros complexos. Esta é uma técnica muito usada devido a dois fatores principais: alta sensibilidade e alta resolução [38].

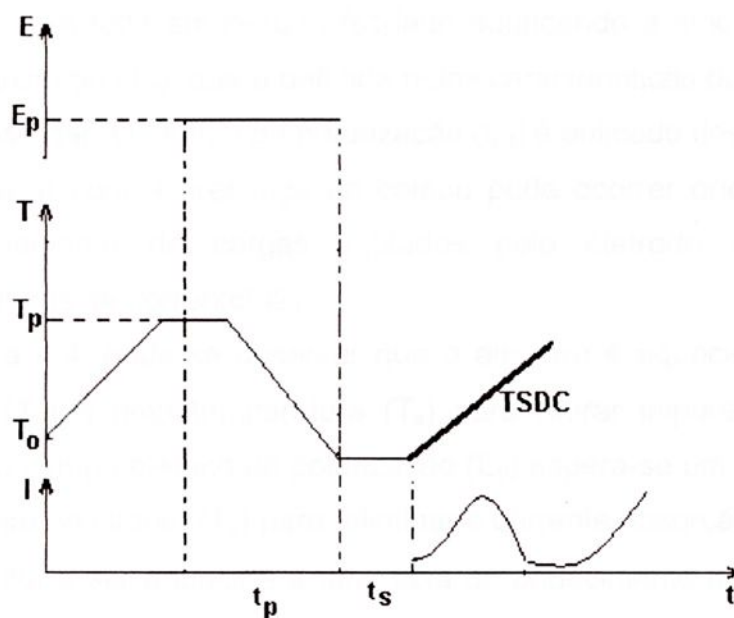


Figura 4.3 - Esquema de medidas TSDC

4.3 - TSPC (Corrente de Polarização Termicamente Estimulada)

Esta medida é feita em circuito fechado aquecendo a amostra a uma temperatura de polarização (T_p), que é definida pelas características do material e o que se pretende estudar. O campo de polarização (E_p) é aplicado desde o início do aquecimento, assim com a presença do campo pode ocorrer orientação de dipolos e armadilhamento de cargas injetadas pelo eletrodo que serão responsáveis pelos picos de corrente[42].

Na Figura 4.4, pode-se observar que a amostra é aquecida de uma temperatura inicial (T_0) a uma temperatura (T_a) para retirar impurezas, neste momento aplica-se o campo elétrico de polarização (E_p) espera-se um tempo(t_a) a uma dada temperatura constante (T_a) para eliminar a corrente absorção elétrica e então a amostra volta a ser aquecida a uma taxa de aquecimento β , a corrente elétrica de polarização é então registrada pelo eletrômetro até alcançar a temperatura de polarização (T_p) desejada .

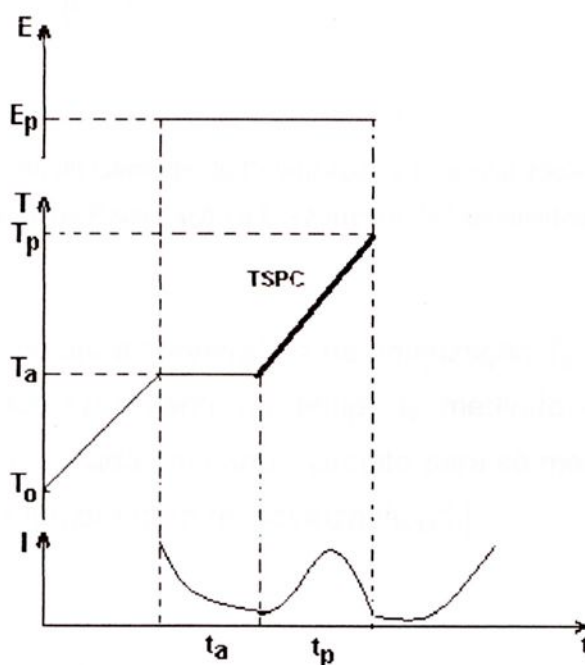


Figura 4.4 - Esquema de medidas de TSPC

4.4 -. Corrente de Polarização e Despolarização Isotérmica (IDC)

Nas medidas de polarização e despolarização foi utilizado o esquema da figura 4.5, que mostra o comportamento da corrente de polarização e despolarização a uma temperatura constante.

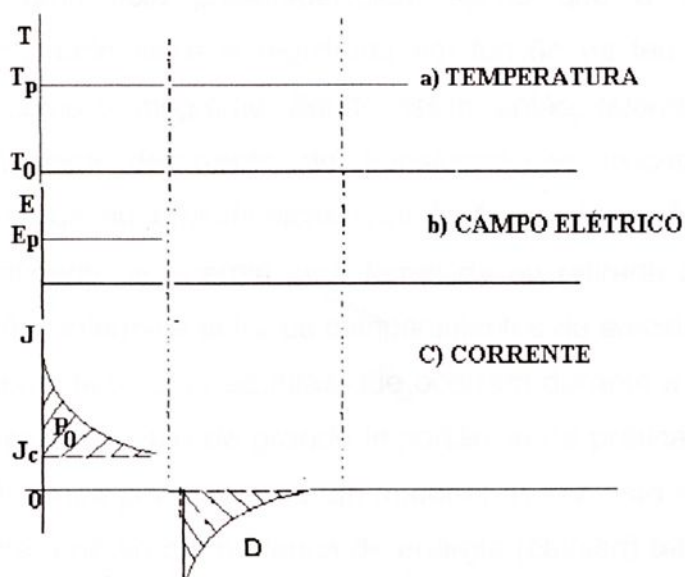


Figura 4.5 - Esquema de medida de Corrente de Polarização e Despolarização Isotérmica (IDC), sendo P - corrente de Polarização e D - corrente de Despolarização.

A amostra é aquecida até a temperatura de polarização T_p , estável. Então é aplicado um campo elétrico E_p durante um tempo t_p , medindo-se a corrente de polarização. A amostra é colocada em curto - circuito para se medir a corrente de despolarização na mesma temperatura de polarização[25].

4.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

DSC (Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica de análise térmica que mede a energia necessária para manter a diferença de temperatura, entre a substância a ser analisada e uma amostra de referência. Para isso ambas são submetidas a aquecimento ou resfriamento com uma taxa de aquecimento constante. A análise se procede através do aquecimento ou resfriamento da amostra de acordo com uma taxa preestabelecida, sendo que a variação de uma determinada propriedade física é registrada em função da temperatura, em uma curva conhecida como termograma. Sendo assim, então, quando a amostra sofre uma alteração térmica decorrente de transformações físicas ou químicas e processos exotérmicos ou endotérmicos com fusão, cristalização ou cura, dentre outras, uma quantidade de energia será fornecida ou retirada a fim de que seja mantida a condição isotérmica entre os compartimentos da amostra e da referência. Transições térmicas, tais como aquelas que ocorrem durante a fusão ou aquelas associadas com reações, são de grande importância na prática da determinação de possíveis aplicações potenciais de um material. A resposta de um instrumento DSC é equivalente à razão da mudança de energia (cal/seg) tal que a área sob o pico é a medida do calor de transição (cal). A Calorimetria Diferencial de Varredura aplicada aos polímeros serve também para determinar a temperatura de transição vítrea, T_g , caracterizada por um deslocamento da linha base devido a uma descontinuidade na variação do calor específico na fase amorfa. Assim, com a T_g , as temperaturas de fusão cristalina T_m e de cristalização T_c podem ser determinadas[42].

Aplicações do DSC

- Temperatura de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e cristalização (T_c).
- Reações de cura
- Estabilidade oxidativa
- Capacidade calorífica de materiais
- Condutividade térmica de polímeros, vidros e cerâmicas.



Tópicos estudados:

- Condutividade térmica e calor específico.
- Transições térmicas nos materiais poliméricos.
- Determinação da T_g , T_m , T_c e fatores que afetam estas temperaturas.

4.6 - Aparelhos usados nas medidas de TSDC, TSPC, Correntes isotérmicas de polarização e Despolarização e Espectroscopia de Impedância.

Os aparelhos usados nas medidas são:

- Bomba de vácuo Edwards - mod. E Lab.2
- Controlador de Temperatura TOYO SEIKI-(Programador)
- Multímetro HP Hewlett Packard 3440V', conectado ao cabo que liga o controlador ao monitor para efetuar a leitura da temperatura em mili-volts com termopar de (Alumel/Cromel).
- Equipamento TSC-TOYOSEIKI.
- Impedancímetro HP Hewlett Packard 4192 A, 94A, 5Hz -13MHz..
- Test Leads HP Hewlett Packard 1 6048A-conectanso o impedancímetro ao Aparelho TSC.
- Fonte de alta Voltagem-Keithley 247.



4.7 - Preparação das Amostras

Antes do estudo de qualquer propriedade, naturalmente algumas etapas preliminares deverão ser atingidas, como a preparação deste material nas formas adequadas para serem analisadas. Os produtos utilizados para a obtenção dos filmes foram: poli (sulfeto de p-fenileno) (PPS)[21] na forma de pó, obtido da Philips Petroleum Co, com o nome comercial de Ryton e sem a presença de qualquer aditivo e a ftalocianina de cobre (CuPc) forma β em pó, é obtido da Aldrich, EUA (97,99% pureza). Os filmes foram preparados por mistura e agitação dos componentes na forma de pó, conforme o diagrama da Figura 4.6, até uma homogeneização da mistura. Em seguida pesa-se uma porção da mistura e coloca-se em um molde entre dois filmes de Kapton que, por sua vez, são postos entre duas placas finas de aço inoxidável. O sistema é acondicionado em uma prensa (Figura 4.7) e inicia-se o processo de aquecimento. Os pratos da prensa são aproximados lentamente, controlando a temperatura com um termopar (cobre-constantan) até que este indique 300°C. A prensagem é feita devagar até que se atinja 10MPa e rapidamente mergulha-se o conjunto em água e gelo. Obtivemos filmes de boa qualidade e com espessuras variando em torno de 40 μ m a 80 μ m. Para obtenção dos filmes de PPS+CuPc foram adicionadas porcentagens variadas de 3%, 8%, 13%, 18% e 23% de CuPc a uma massa fixa de PPS, como segue:

- Amostra 1- 0,3g de PPS + 3% (0,009g) de CuPc,
- Amostra 2- 0,3g de PPS + 8% (0,024g) de CuPc,
- Amostra 3- 0,3g de PPS + 13% (0,039g) de CuPc,
- Amostra 4- 0,3g de PPS + 18% (0,054g) de CuPc,
- Amostra 5- 0,3g de PPS + 23% (0,069g) de CuPc,

Ambos os materiais foram colocados em um agitador e batidos juntos durante duas horas, isto para homogeneizar a mistura. Este procedimento foi feito

com todas as amostras. Para obtenção de bons filmes de PPS+CuPc a porcentagem de CuPc não pode ser maior que 25%.

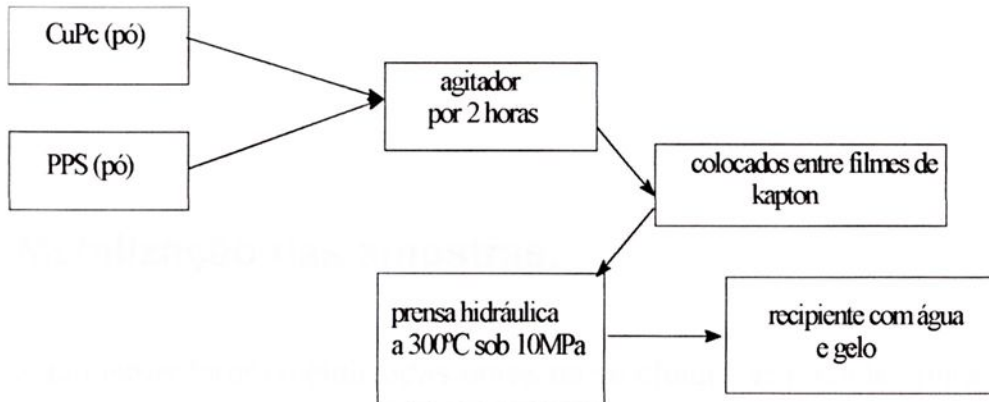


Figura 4.6 - Diagrama esquemático do método de preparação dos filmes de PPS + CuPc.

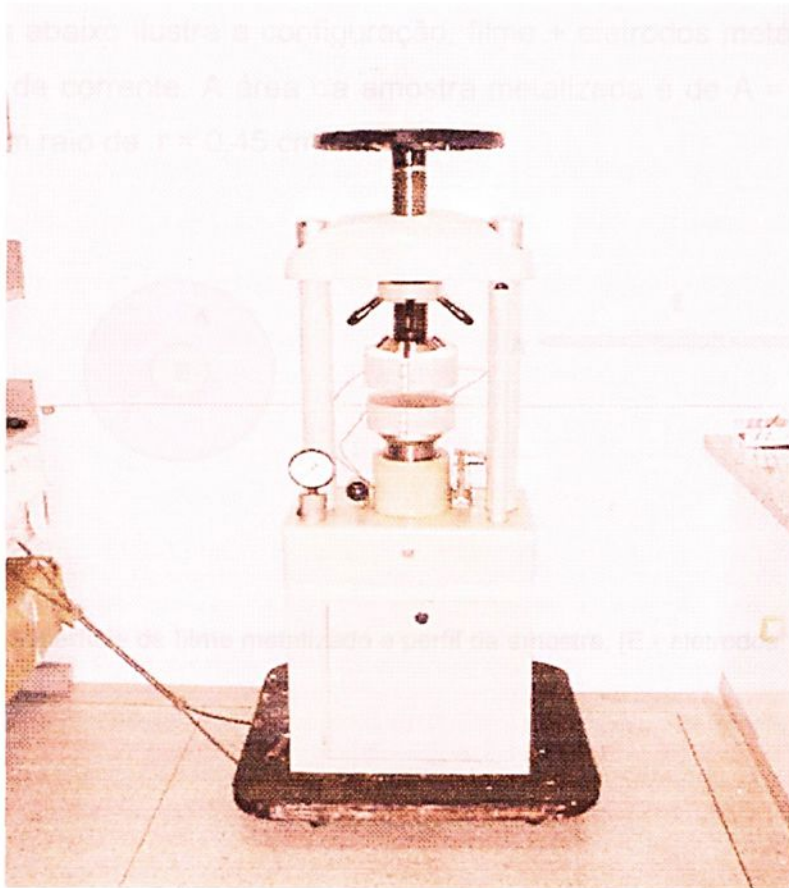


Figura 4.7 - Sistema para Obtenção de Filme em Alta Temperatura e Pressão.

As amostras foram classificadas numericamente para proporções diferentes de CuPc, e para amostras de mesma proporções, empregou-se letras, de forma que amostras designadas como 1a, 1b, etc., possuem a mesma porcentagem de CuPc.

4.8 - Metalização das amostras.

As amostras foram metalizadas antes de se efetuar as medidas para garantir um melhor contato elétrico entre a amostra e a fonte de alimentação, bem como melhorar a distribuição do campo elétrico através do filme. Os filmes foram metalizados com ouro em ambos os lados.

A figura abaixo ilustra a configuração, filme + eletrodos metálicos, utilizada nas medidas de corrente. A área da amostra metalizada é de $A = 6,361 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$, pois possui um raio de $r = 0,45 \text{ cm}$.

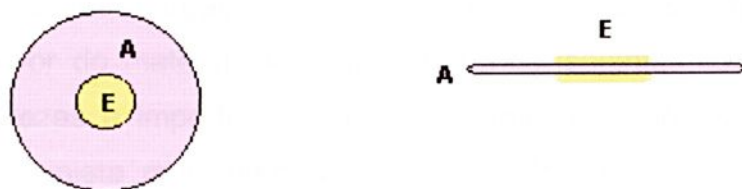


Figura 4.8 - Superfície de filme metalizado e perfil da amostra, [E - eletrodos, A - amostra].

CAPÍTULO V

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Medidas Elétricas

Em muitos polímeros sólidos, quando a corrente predominante é devido ao movimento de dipolos, tem-se obtido experimentalmente que a corrente $i(t)$ que segue a lei das potências, se comporta segundo a expressão $i_p(t) = At^{-n}$, onde A e n são constantes que dependem do dielétrico e da temperatura [25].

Em geral, as medidas elétricas consistem na aplicação de uma perturbação elétrica nas amostras e na conseqüente medida do efeito resultante, as propriedades de condução em isolantes elétricos são fortemente influenciadas pelos contatos e pelas cargas espaciais, livres ou presas em armadilhas existentes no interior do material. As armadilhas nos isolantes são geralmente oriundas de impurezas e imperfeições, tanto no volume como nas superfícies. Quando o eletrodo injeta mais elétrons na banda de condução ou o número buracos na banda de valência é maior que a recombinação, criando uma carga espacial que limita o fluxo de corrente. Assim, estuda-se a grandeza em função de outras como temperatura, modo de preparo das amostras, da atmosfera onde são mantidas, tensão aplicada. Estudos anteriores em filmes finos de ftalocianina de cobre (CuPc) revelaram que a condução elétrica ou é dominada por portadores gerados termicamente ou por cargas injetadas pelo eletrodo[9].

Em um material dielétrico o decaimento da corrente elétrica em função do tempo, após a aplicação de um campo elétrico pode ser atribuído a um ou mais processos básicos: orientação dipolar, injeção de carga com o conseqüente armazenamento e formação de carga espacial, tunelamento pelos eletrodos para



captura em armadilhas vazias e “hopping” de portadores de carga entre estados localizados[12].

Relaxação dipolar fornece uma corrente de absorção que decai com um tempo t^{-n} , com n constantes, desde que o material contenha uma distribuição de tempos de relaxação. A característica observada experimentalmente é que as relaxações são ativadas termicamente, de tal forma que em um gráfico do logaritmo da corrente em função logaritmo do tempo, as curvas ($n \approx 1$) vão sendo transladadas no sentido das temperaturas crescentes. Curvas de corrente em função da temperatura para um dado tempo de polarização constante fornecem uma energia de ativação $E_a(1 - \alpha)$, onde E_a é a energia de ativação térmica e α um parâmetro da distribuição. Isto acontece somente quando $\frac{t}{\tau} \leq 1$, onde τ é o tempo de relaxação. Entretanto quando $\frac{t}{\tau} \geq 1$, que ocorre quando se mede uma corrente de absorção, a corrente decai devido ao aumento da temperatura, com uma energia de ativação negativa $E(1 - \alpha)$. Como a orientação dipolar ocorre no volume do material, a corrente não depende do material dos eletrodos. Caso o material seja homogêneo, a corrente para um campo elétrico constante, deverá ser independente da espessura das amostras. Uma outra característica importante, é que a corrente deverá ser diretamente proporcional ao campo elétrico[43].

5.2 - Correntes isotérmicas

5.2.1.Dependência com o tempo

Para todas as medidas isotérmicas realizadas a variação da corrente em função do tempo, após aplicação de um campo elétrico, apresentou um decaimento característico de corrente de absorção normalmente observada em materiais dielétricos, como pode ser observado na Figura 5.1. A amostra utilizada

foi dopada com 8% de Ftalocianina de Cobre e submetida a uma voltagem de 100V a uma temperatura constante da ordem de 50 °C Figura 5.1.

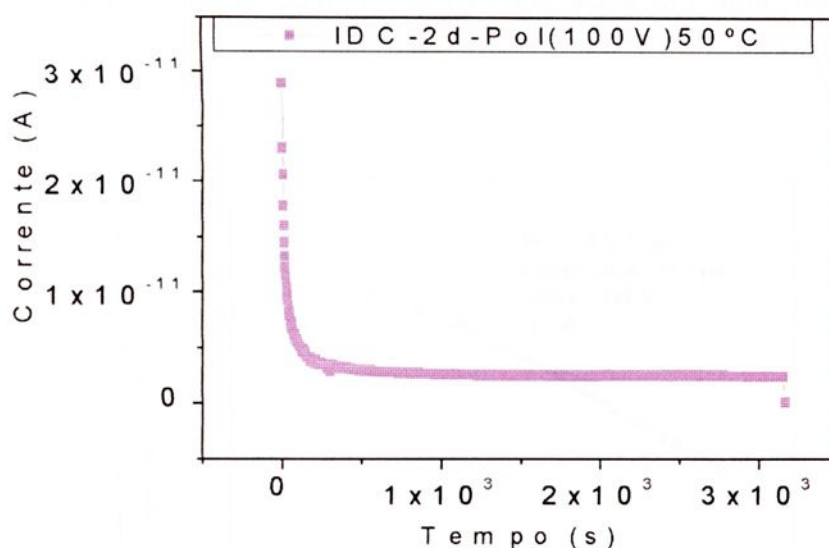


Figura 5.1 - Variação da corrente de polarização em função do tempo, durante aplicação de um campo elétrico de $2,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ em filme de PPS dopado com 8% de CuPc sujeito a temperatura constante de 50 °C.

Entretanto, apesar do decaimento em muitos casos ter sido medido durante cerca de 3000s, o estado estacionário, não foi atingido. Então, foi fixado o tempo de medida para 1000s. Os transientes de corrente através de um material dielétrico, após a aplicação ou remoção de um campo elétrico, para muitos materiais decaem seguindo uma lei da forma $i(t) = At^{-n}$, onde i é a corrente, $A(T)$ um fator dependente da temperatura, t é o tempo após aplicação ou remoção do campo elétrico externo e n é geralmente da ordem de um. Estas correntes como vimos, estão ligadas à relaxação de dipolos sob a ação de um campo elétrico.

Uma outra característica do processo dipolar é que se a amostra for polarizada por um tempo muito maior que o tempo de relaxação dos dipolos naquela temperatura, a corrente de despolarização deverá ser a imagem da corrente de polarização, descontada a corrente estacionária [44].

Podemos observar claramente na Figura 5.2 obtida com a mesma amostra com 8% de CuPc, que a polarização não segue uma única lei t^{-n} , com $n = 0,52$ é seguida até cerca 5 minutos, quando então ocorre um ponto de inflexão. A partir daí temos uma outra função com $n = 0,72$, que sugerem dois mecanismos de condução.

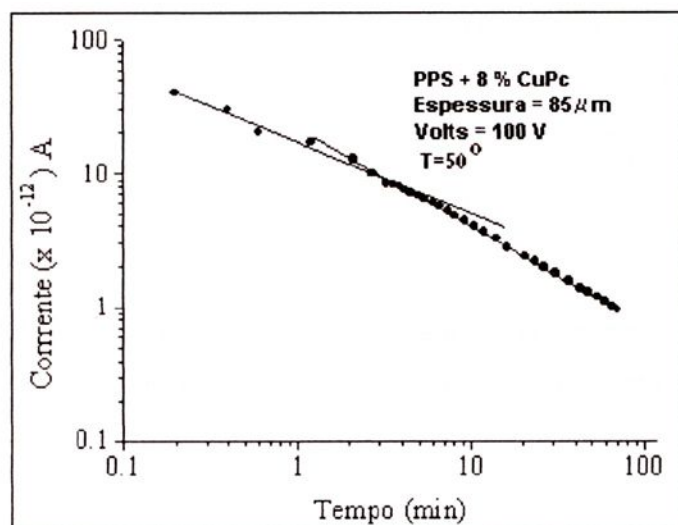


Figura 5.2 - Corrente de Polarização em função do tempo com temperatura constante.

Pode-se ver agora na Figura 5.3 as correntes de polarização e despolarização em função do tempo.

Nota-se através da Figura 5.3 que ocorreu um fato característico do processo dipolar, ou seja, a de que a corrente de despolarização deverá ser a imagem da corrente de polarização, descontada a corrente estacionária que foi de $i_c = 2 \cdot 10^{-12}$ A.

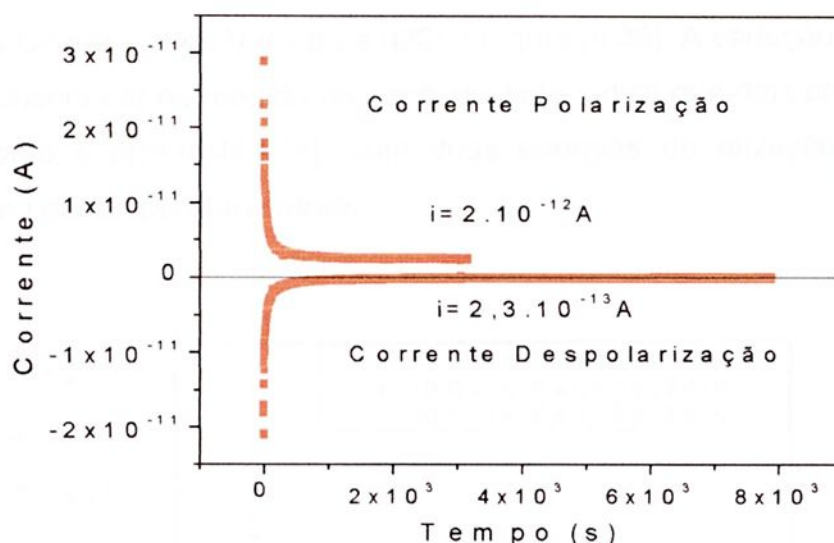


Figura 5.3 - Corrente de polarização e despolarização de um filme de PPS dopado com 8% de CuPc, obtidos a uma temperatura de 50°C e um campo elétrico de $2,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

5.2.2 - Dependência com a Temperatura

Para observar essa dependência foram realizadas medidas isotérmicas da corrente em função do tempo para vários valores de campo elétrico aplicado. Na Figura 5.4, apresentamos uma série de medidas de corrente em função do tempo para diferentes valores de tensão para um filme de PPS dopado com 8% de Ftalocianina de Cobre (temperatura = 50°C). Neste gráfico, observa-se um menor decaimento associado a um tempo maior de retenção de carga a medida em que o valor do campo aplicado é maior. A curva de condutividade elétrica em função da temperatura é mostrada na Figura 5.5. Como era de se esperar, a condutividade apresentou um processo ativado termicamente. Entretanto a energia de ativação do processo varia drasticamente em torno de 86°C , variando de 0,3 para 2,0 eV, com o aumento da temperatura, como pode ser observado na figura 5.5. Esta temperatura é muito próxima da temperatura de transição vítrea do

polímero (86°C) e que foi confirmada por nossas medidas de análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC) Figura [5.39]. A variação da energia de ativação observada na medida da condutividade indica que dois processos de condução estão ocorrendo[44,45], com duas energias de ativação diferentes abaixo e acima da temperatura vítrea.

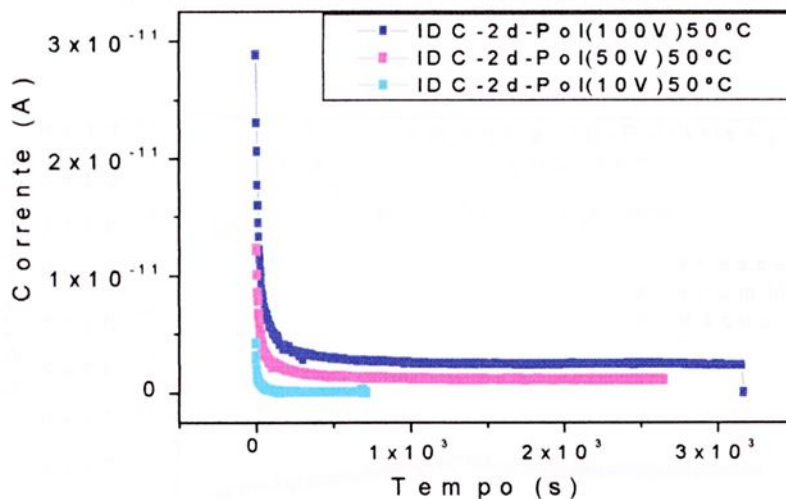


Figura 5.4- Corrente x Tempo - PPS + 8% de dopante

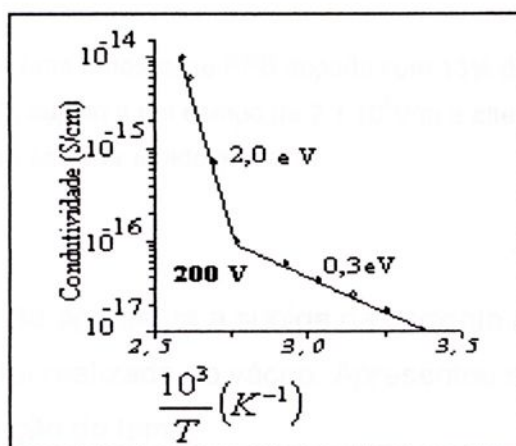


Figura 5.5 - Condutividade elétrica em função da temperatura de medidas de Correntes Termoestimuladas para várias amostras de PPS dopado com 8% de CuPc.

Uma característica dos filmes de CuPc é que o oxigênio incorporado nos filmes afeta a condutividade nas regiões ôhmicas e de corrente limitada por carga espacial (SCLC)[46], isto pode ser notado na Figura 5.6 , onde na presença de ar úmido ou seco a corrente, após o decaimento, volta a subir, e o mesmo não ocorre quando a medida é realizada no vácuo, portanto o filme de PPS dopado com 13% de CuPc apresenta esta característica da Ftalocianina de Cobre (CuPc).

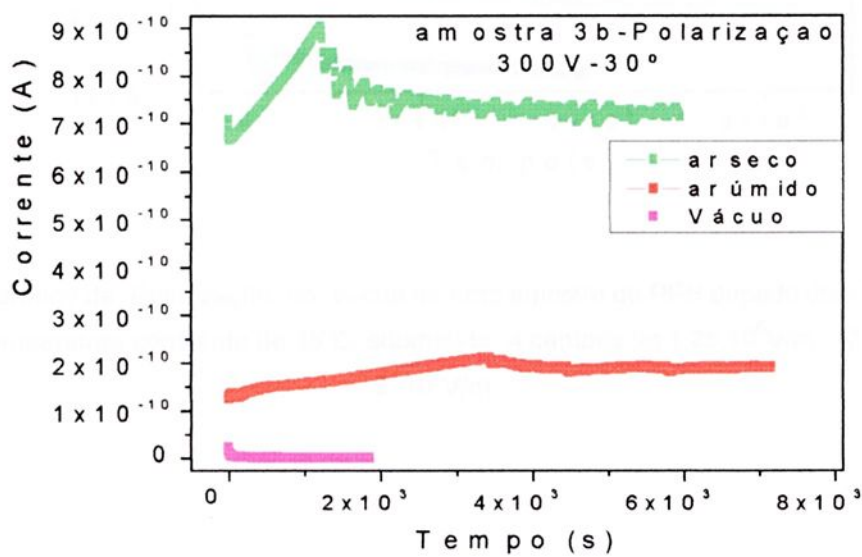


Figura 5.6 - Gráfico Polarização de uma amostra de PPS dopado com 13% de CuPc, mantido a uma temperatura constante de 30°C, sujeito a um campo de $2,7 \cdot 10^6$ V/m e alterando a atmosfera (ar seco, ar úmido e vácuo).

Na figura 5.7 o filme já não apresenta a subida da corrente no decorrer do tempo , já que o experimento foi realizado no vácuo. Apresentou o característico decaimento da corrente em função do tempo.

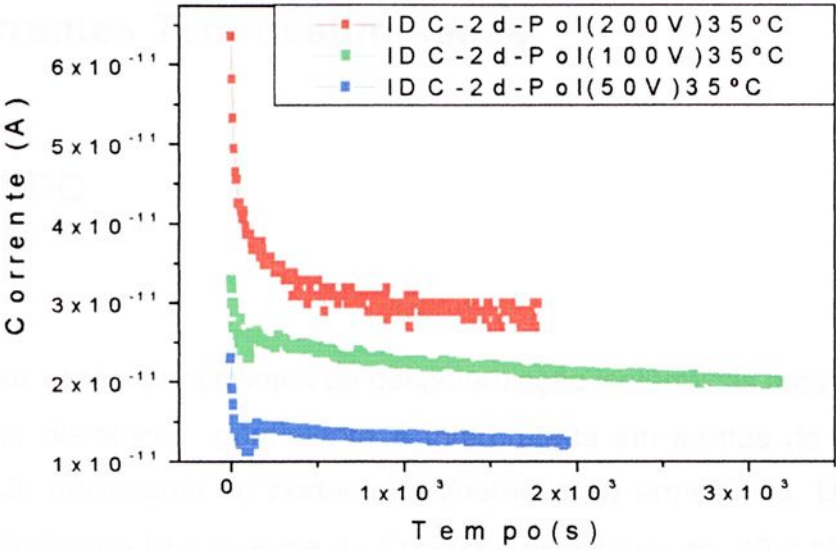


Figura 5.7 - Gráfico de Polarização no vácuo de uma amostra de PPS dopado com 8% de CuPc, mantida a temperatura constante de 35°C, submetida a campos de $1,25 \cdot 10^6 \text{ V/m}$; $2,5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ e $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

5.4 - Correntes Termoestimuladas

5.4.1 - TSDC

A observação de correntes de despolarização isotérmicas e não isotérmicas em materiais dielétricos, geralmente é interpretada em termos de reorientação dipolar ou de movimento de portadores liberados de armadilhas. Utilizando um filme de PPS+8% de Ftalocianina de Cobre de espessura de 40 a 100 μm , foram realizadas medidas de TSDC utilizando-se o esquema da Figura 4.3, onde após tratamento térmico a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 140°C com uma razão de aquecimento de 2°C/mim a 3,4°C/mim. Foram observados picos de corrente bem definidos, cujos máximos ocorreram em aproximadamente 52 °C, 90°C e 125°C. Esse pico, para uma mesma amostra foi bastante reproduzível, tanto em posição (mesma temperatura do máximo) quanto intensidades de corrente. Entretanto depende muito do tratamento térmico realizado na amostra, antes de serem realizadas as medidas.

No gráfico da Figura 5.8, onde se analisou a corrente termoestimulada para uma amostra contendo PPS + 8% CuPc, o pico de corrente não sofreu deslocamento ao variar-se a temperatura de polarização. Nos filmes dopados com CuPc um pico de corrente foi observado em torno de 52°C, enquanto que para os filmes não dopados não foi observado este efeito (Figura 5.9). Para uma pastilha de CuPc feitas com os mesmos parâmetros já aparece um pico nesta temperatura com intensidade bem maior que, comparando com amostras de PPS dopados com porcentagens diferentes de CuPc, nota-se um aumento na intensidade do pico de corrente Figura 5.10 e Figura 5.11.

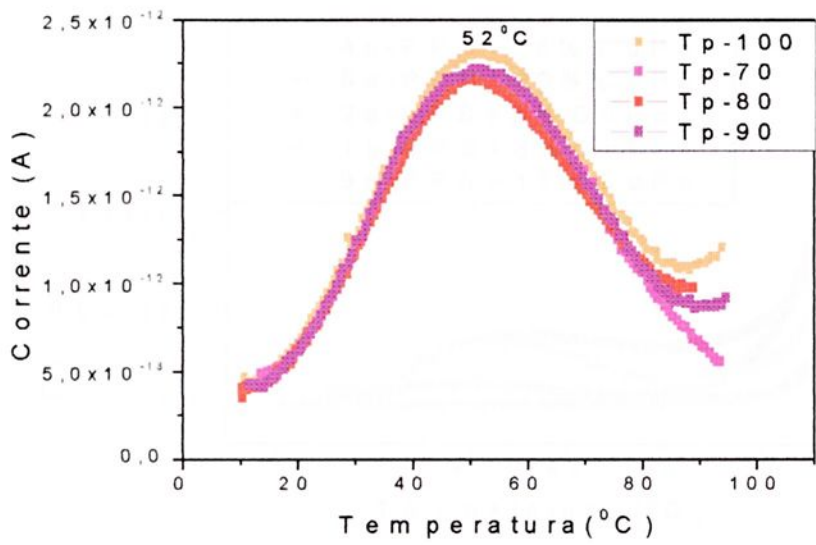


Figura - 5.8 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS+8% de CuPc , com taxa de aquecimento $\beta = 2^\circ\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{V}$, para quatro valores de temperatura de polarização.

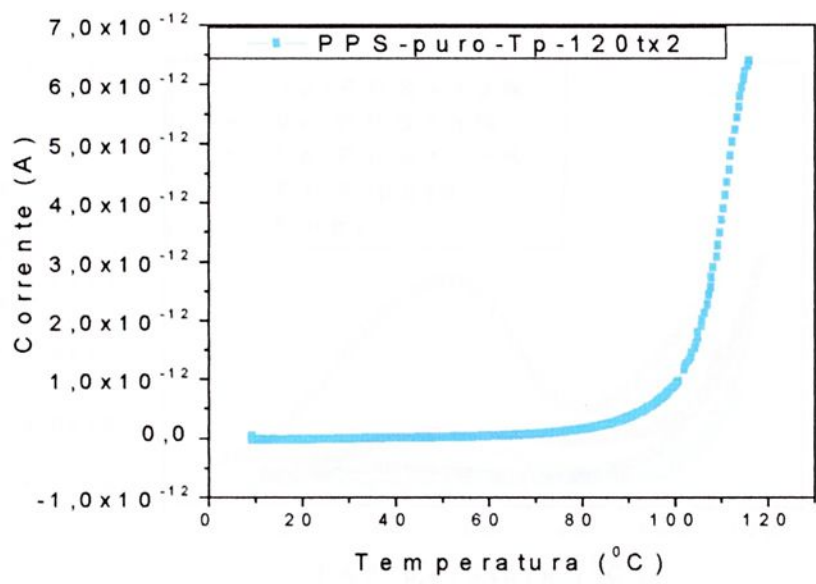


Figura 5.9 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS puro, com taxa de aquecimento $\beta = 2^\circ\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{ V}$ e temperatura de polarização 120°C .

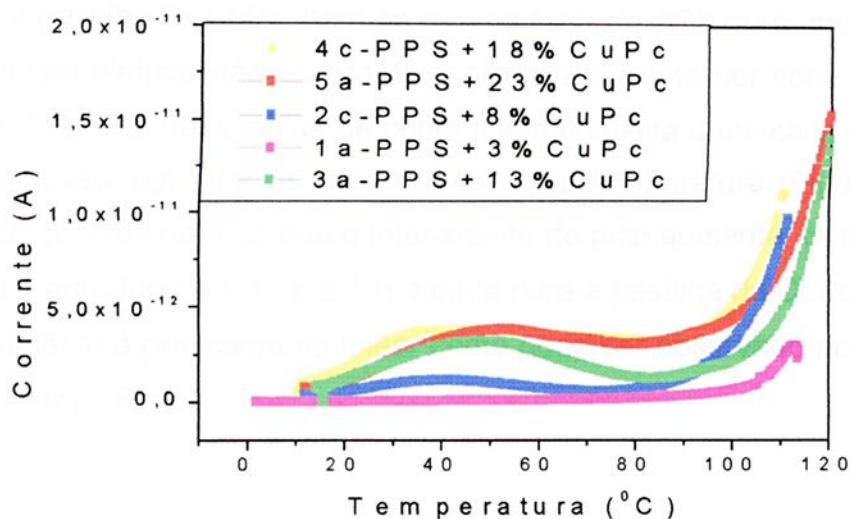


Figura 5.10 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS dopado com várias porcentagens de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{ V}$ e temperatura de polarização de 120°C .

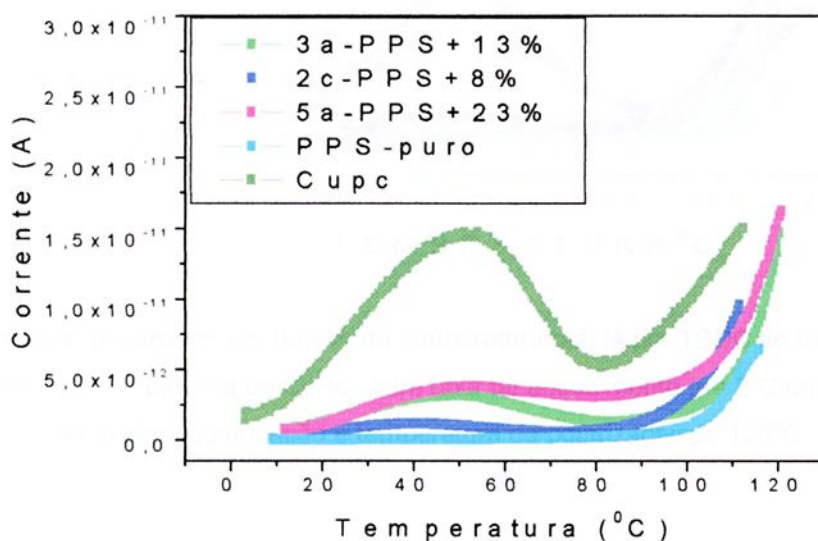


Figura 5.11 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS puro e dopado com várias porcentagens de CuPc e pastilha de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ e $V = 360\text{ V}$ e temperatura de polarização de 120°C .

Variando o campo de polarização para amostra de PPS puro, PPS com 8% de CuPc e para pastilha de CuPc, nota-se que no filme de PPS puro, mesmo com variação do campo elétrico não apresenta o pico de corrente por volta de 50°C (Figura 5.9 e 5.12). Já a ftalocianina de cobre mesmo sujeita a um campo elétrico menos intenso possui um largo e intenso pico nesta temperatura (Figura 5.12). Com campos crescentes nota-se que a intensidade do pico aumenta, tanto para o filme de PPS dopado (Figura 5.12 e 5.13) quanto para a pastilha de CuPc (Figura 5.15) e este aumento é praticamente linear como pode ser observado nos gráficos das Figuras 5.14 e 5.16.

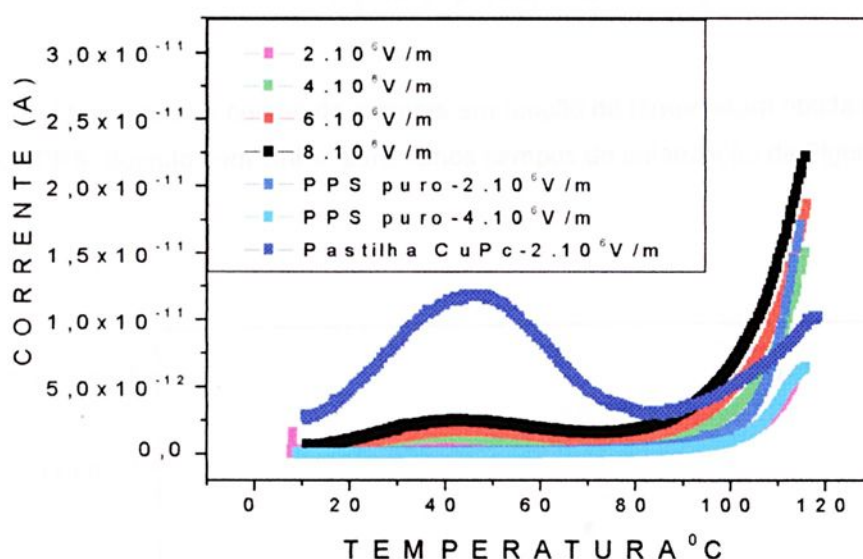


Figura 5.12 - Curva de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS puro e dopado com CuPc e pastilha de CuPc, com taxa de aquecimento $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para vários campos de polarização e temperatura de polarização de 120°C .

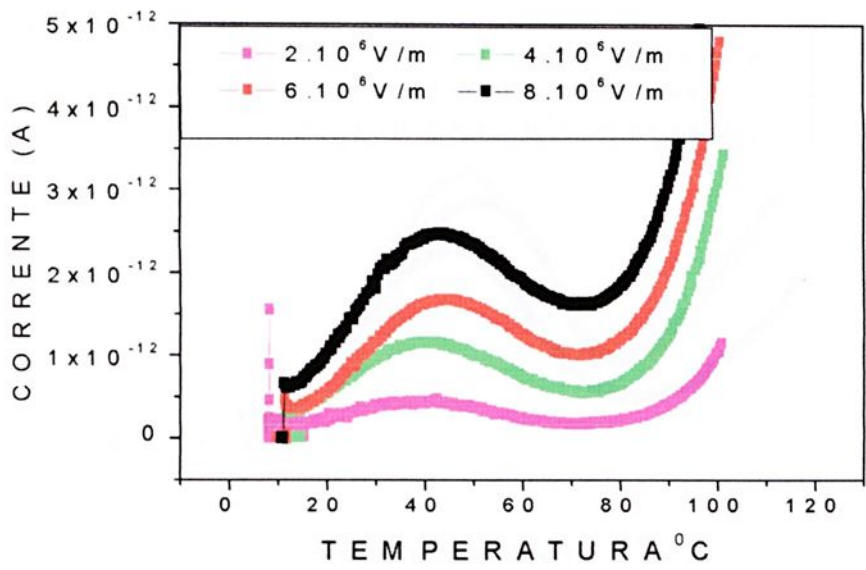


Figura 5.13 - Evidenciando as curvas de corrente em função da temperatura obtida por TSDC do filme de PPS dopado com CuPc para vários campos de polarização da Figura 5.12.

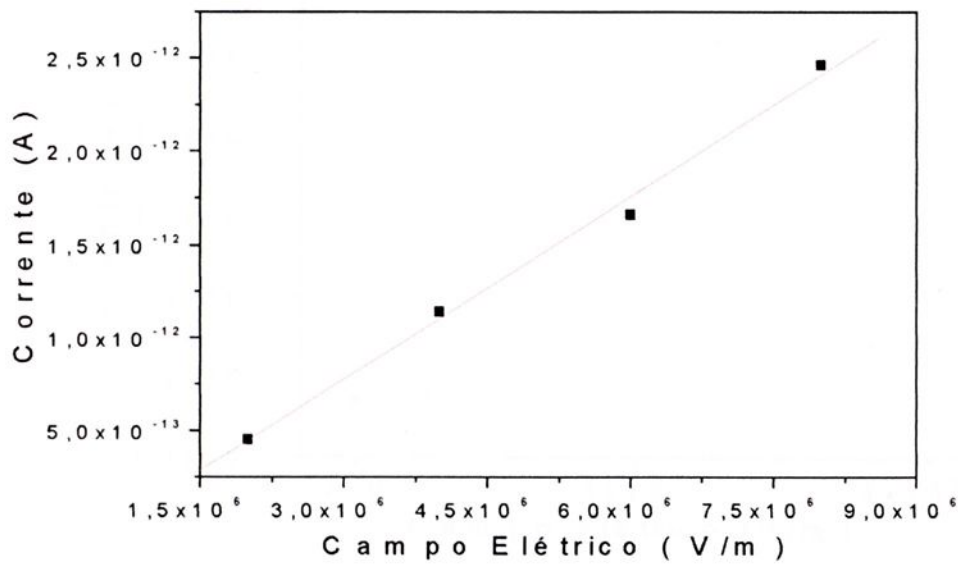


Figura 5.14 – Pico de corrente elétrica a 52°C em função do campo elétrico aplicado em filme de PPS dopado com 8% de CuPc em medida de TSDC mostrada na Figura 5.13.

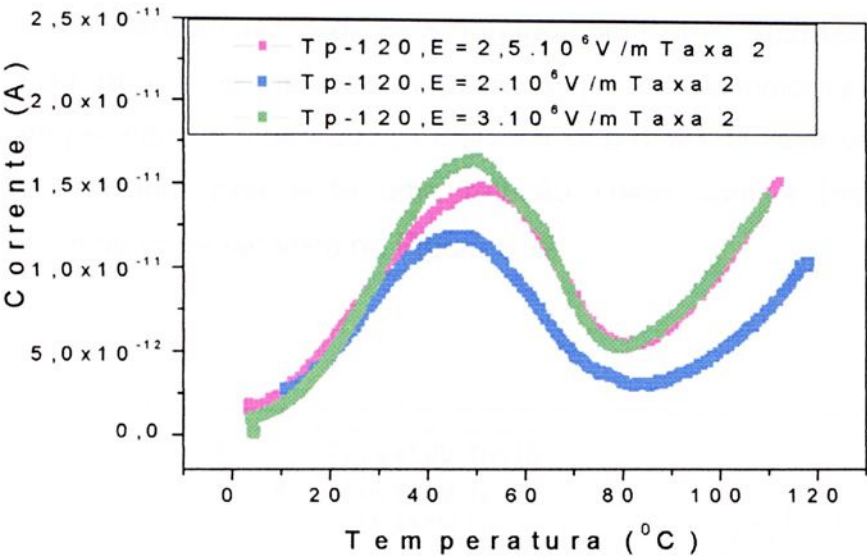


Figura 5.15 - Curva de TSDC da pastilha de CuPc , aquecida a $\beta = 2^{\circ}\text{C/mim}$ até $T_p=120^{\circ}\text{C}$ e polarizada à vários campos.

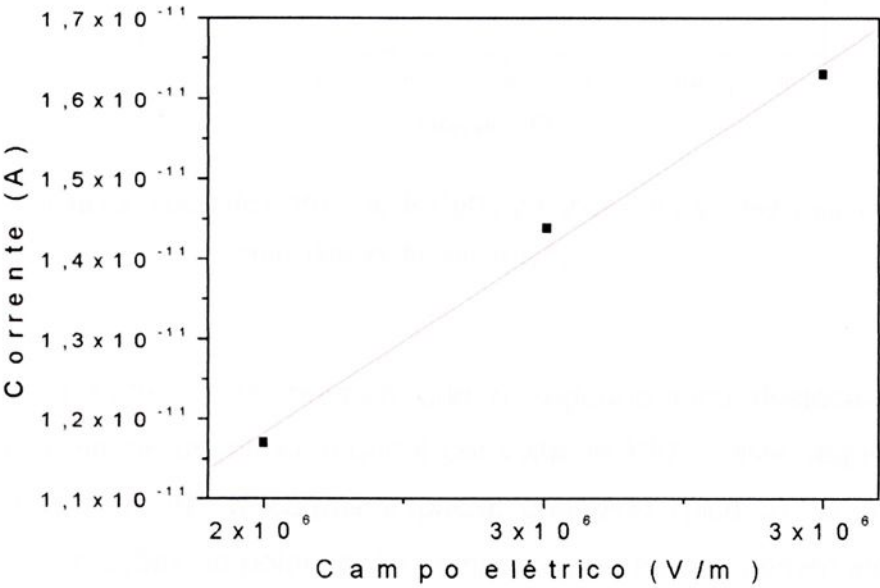


Figura 5.16 - Pico de corrente elétrica a 52°C em função do campo elétrico aplicado na pastilha de CuPc em medida de TSDC mostrada na Figura 5.15.

Com a variação da temperatura de polarização a um campo elétrico fixo, observa-se que, para amostras de PPS dopado com CuPc, aparece um segundo pico de corrente e este desloca-se para temperaturas maiores, enquanto o primeiro pico permanece inalterado (Figuras 5.17 e 5.18). O valor da intensidade do pico de corrente apresenta uma relação linear com a temperatura de polarização, como pode ser visto na Figura 5.19.

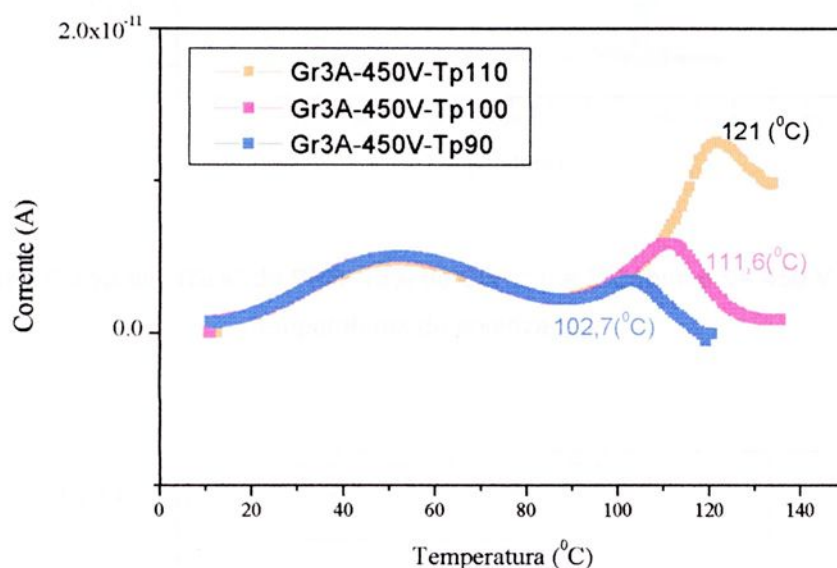


Figura 5.17 - Curva de TSDC do PPS+13% de CuPc ; $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $V = 450 \text{ V}$ para várias temperaturas de polarização.

Através da Figura 5.18 nota-se que o segundo pico desloca-se para temperatura maiores até um máximo que é por volta de 130°C , este segundo pico de corrente ocorre devido a cargas espacial chamado (pico ρ). O pico ρ é estudado pelas condições de polarização, tempo, temperatura e campo elétrico. E estudos prévios relatam que o envelhecimento em amostras de material amorfo provoca uma diminuição no pico α e um aumento do pico ρ devido a cargas espaciais[47].

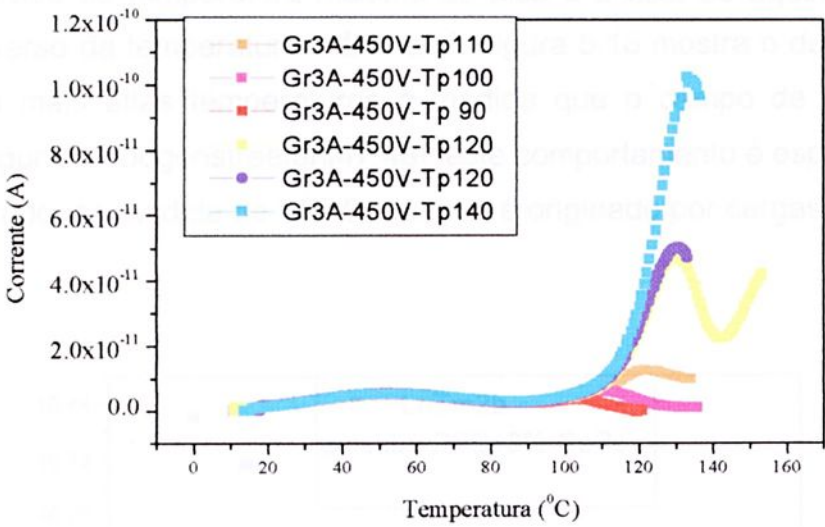


Figura 5.18 - Curva de TSDC do PPS+13% de CuPc; $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $V = 450\text{ V}$ para várias temperaturas de polarização.

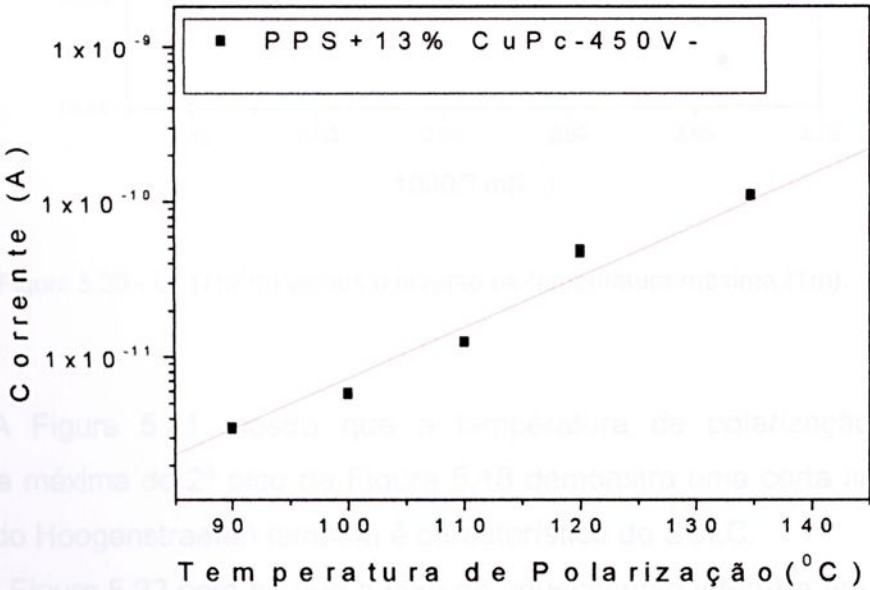


Figura 5.19 - Gráfico da corrente máxima versus a temperatura de polarização.

A Figura 5.20 ilustra o comportamento linear do logaritmo da razão entre o quadrado da temperatura máxima de pico e a taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura máxima. A Figura 5.18 mostra o deslocamento do pico para mais altas temperaturas à medida que o campo de polarização aumenta. Segundo Hoogenstraeten[47,48] este comportamento é esperado, para o pico observado na medida de TSDC, quando é originado por cargas espaciais.

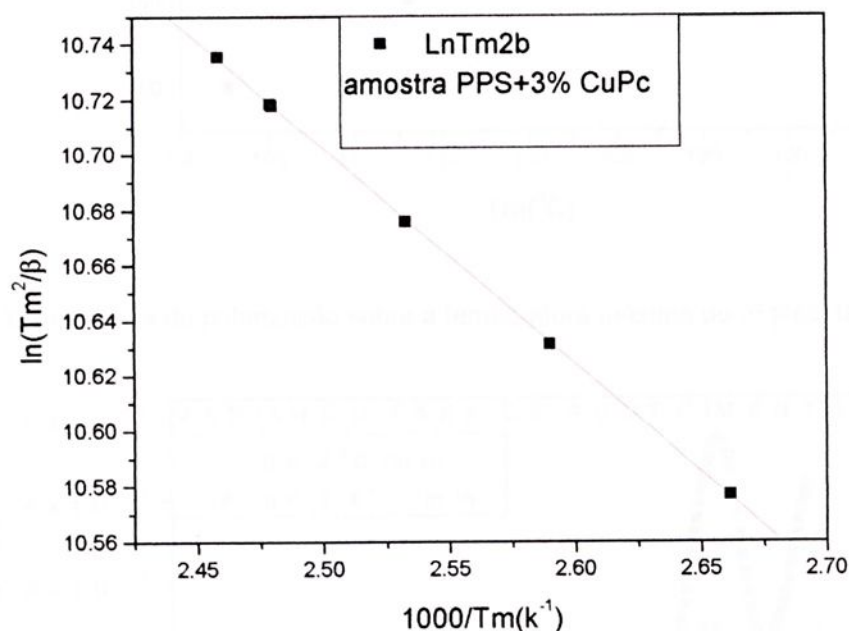


Figura 5.20 - $\ln(T_m^2/\beta)$ versus o inverso da temperatura máxima (T_m).

A Figura 5.21 mostra que a temperatura de polarização sobre a temperatura máxima do 2º pico da Figura 5.18 demonstra uma certa linearidade, que segundo Hoogenstraeten também é característico de SCLC.

Pela Figura 5.22 nota-se que a taxa de aquecimento interfere em ambos os picos que pode ser explicado através da equação 15, onde a densidade de corrente (J) aumenta para taxas de aquecimentos maiores(β).

5.4.2 -TSPC.

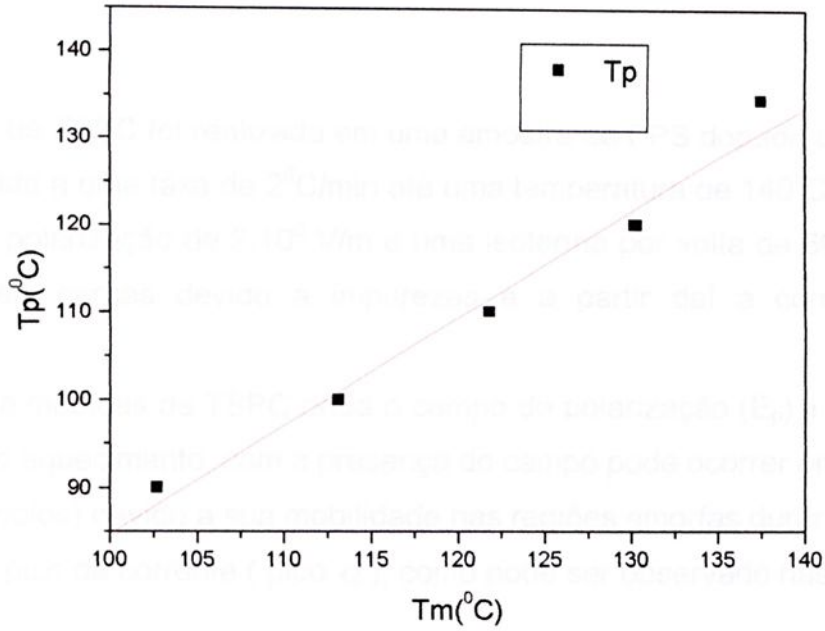


Figura 5.21 - Temperatura de polarização sobre a temperatura máxima do 2º pico da Figura 5.18.

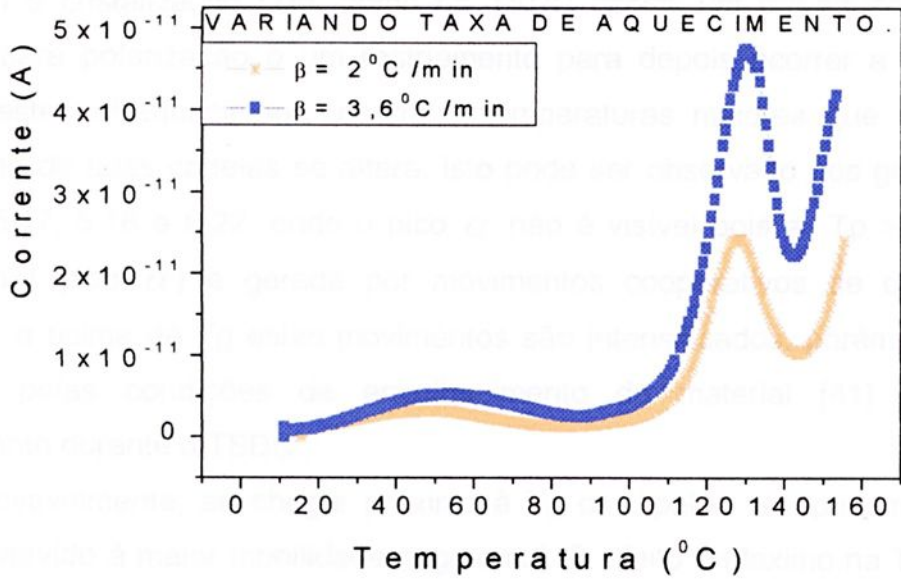


Figura 5.22 – Variação da taxa de aquecimento em medida de TSDC para PPS+8%CuPc, com $T_p = 120^{\circ}\text{C}$ e Campo $E = 6.10^{-8} \text{V/cm}$ e $\beta = 2$ e $3,6^{\circ}\text{C/min}$.

5.4.2 -TSPC.

A medida de TSPC foi realizada em uma amostra de PPS dopado com 13% de CuPc, aquecida a uma taxa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de 140°C , sujeita a um campo de polarização de $2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ e uma isoterma por volta de 60°C para eliminar possíveis cargas devido a impurezas e a partir daí a corrente foi registrada.

Através de medidas de TSPC onde o campo de polarização (E_p) é aplicado desde o início do aquecimento, com a presença do campo pode ocorrer orientação das cadeias (dipolos) devido a sua mobilidade nas regiões amorfas durante a T_g , indicado por um pico de corrente (pico α), como pode ser observado nas Figuras 5.23 e 5.24.

O PPS é um material termoplástico semicristalino, portanto suas cadeias são sensíveis a mudanças de temperaturas próximo a temperaturas de transição vítrea (T_g) e cristalização (T_c), como no TSDC ocorre um pré-aquecimento do material para polarização e um resfriamento para depois ocorrer a medida, e quando este pré-aquecimento ocorre a temperaturas maiores que sua T_g , a mobilidade de suas cadeias se altera, isto pode ser observado nos gráficos das Figuras 5.17, 5.18 e 5.22, onde o pico α não é visível pois a $T_p > T_g$. Esta relaxação (pico α) é gerada por movimentos cooperativos de cadeias do polímero, e acima da T_g estes movimentos são intensificados, porém estes são afetados pelas condições de envelhecimento do material [41] como o aquecimento durante o TSDC.

Provavelmente, ao chegar próximo à T_g os dipolos se aproximam ou se alinham, devido à maior mobilidade segmental. O efeito é Máximo na T_g , porém, acima dela o efeito da temperatura sobre a mobilidade segmental é tal que a vibração das cadeias acaba por destruir o alinhamento dos dipolos fazendo a intensidade da corrente decrescer.



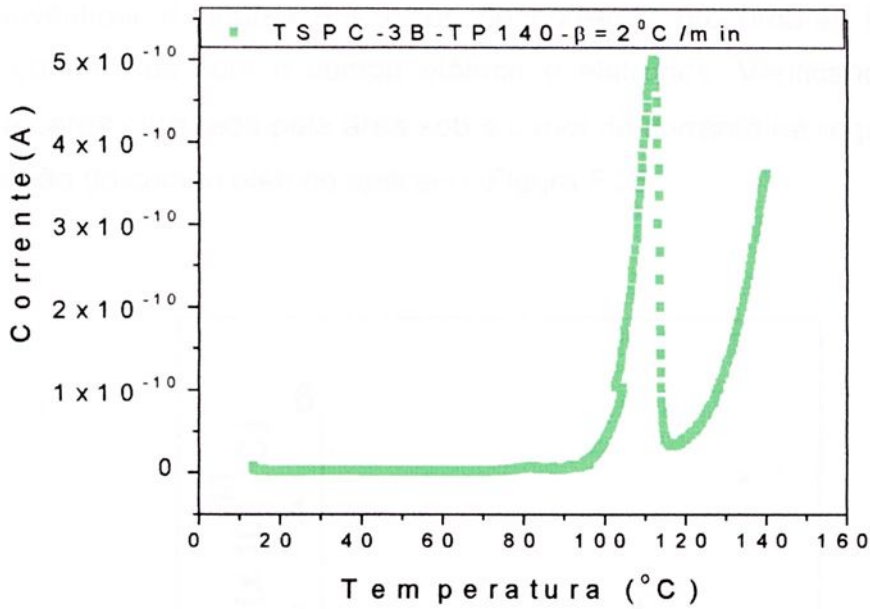


Figura 5.23 - Curva de TSPC do PPS+13% de CuPc; $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$

Para melhor visualizarmos os picos de corrente (Figura 5.23), temos as figuras 5.24.

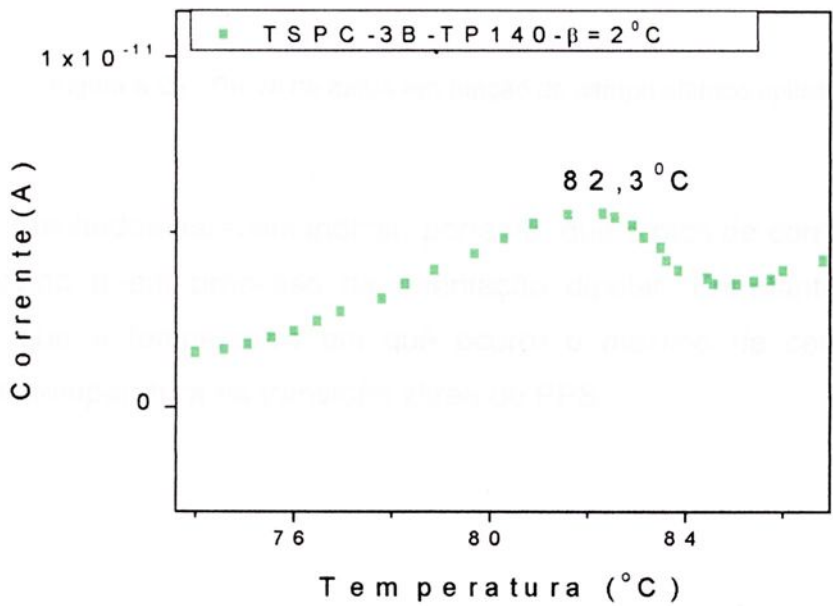


Figura 5.24 – Ampliação do gráfico de corrente versus a temperatura na TSPC do PPS + 13% de CuPc na região entre 74 e 86 $^{\circ}\text{C}$.

Para investigar a origem dos picos de corrente, procurou-se investigar possíveis dependências com o campo elétrico e eletrodos. Verificando o que ocorria com a carga calculada pela área sob a curva de corrente na região acima da T_g , em função do campo elétrico aplicado, Figura 5.25.

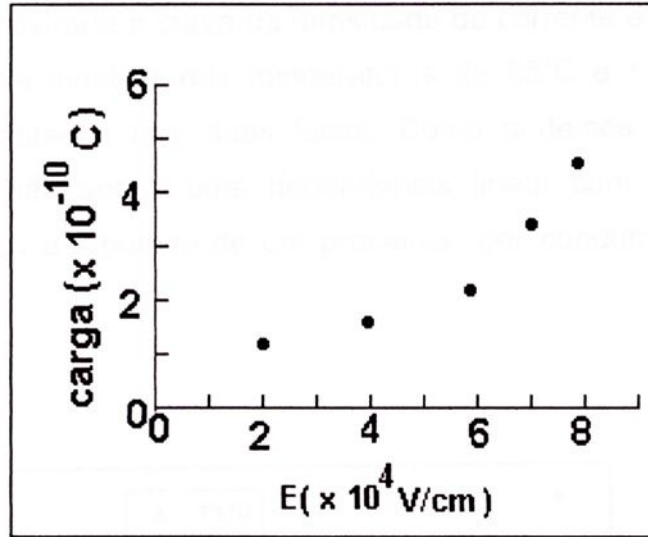


Figura 5.25 - Curva da carga em função do campo elétrico aplicado.

Os resultados parecem indicar, portanto, que o pico de corrente observado não é devido a um processo de orientação dipolar. Entretanto é importante ressaltar, que a temperatura em que ocorre o máximo da corrente, é muito próxima da temperatura da transição vítrea do PPS.

5.5 - Dependência com a Voltagem

Para verificar a dependência da corrente com a tensão, medidas isotérmicas foram realizadas para vários valores de tensão. Para todas as medidas foram considerados os valores da corrente até uma hora após a aplicação do campo elétrico.

Na Figura 5.25 é mostrada a curva da densidade de corrente em função da tensão para uma amostra mantida nas temperaturas de 55°C e 110°C e com eletrodos de ouro depositados nas duas faces. Como podemos observar, a densidade de corrente não segue uma dependência linear com a voltagem, estando portanto excluída a hipótese de um processo por condutividade onde deveríamos ter $J = \sigma E$.

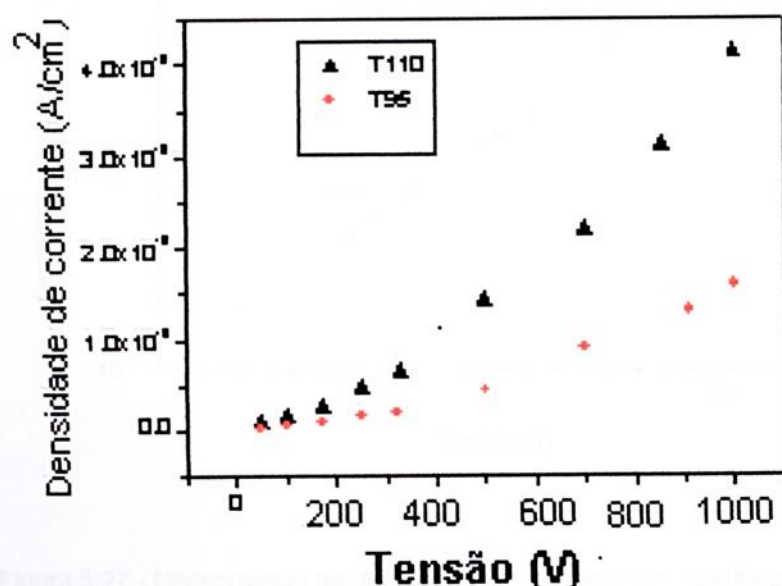


Figura 5.27 - Dependência da densidade de corrente com a tensão

Figura 5.26 - Curva típica da densidade de corrente em função da tensão

Como podemos observar Figura 5.26, para campos elétricos não muito intensos, uma dependência linear foi observada. Entretanto, à medida que a tensão aumenta essa linearidade não é mantida.

Para determinar o possível mecanismo de transporte, na Figura 5.27 lançamos $\log(J)$ em função $\log(V)$ da voltagem. Os resultados mostraram que para campos elétricos não muito intensos, a densidade de corrente J é proporcional a V neste caso, temos uma condução ôhmica. Para campos maiores que a “Voltagem de transição”, a análise dos resultados em função da voltagem, eletrodos e espessura das amostras, mostrou que a densidade de corrente passa a ser limitada por carga espacial (SCLC)[23].

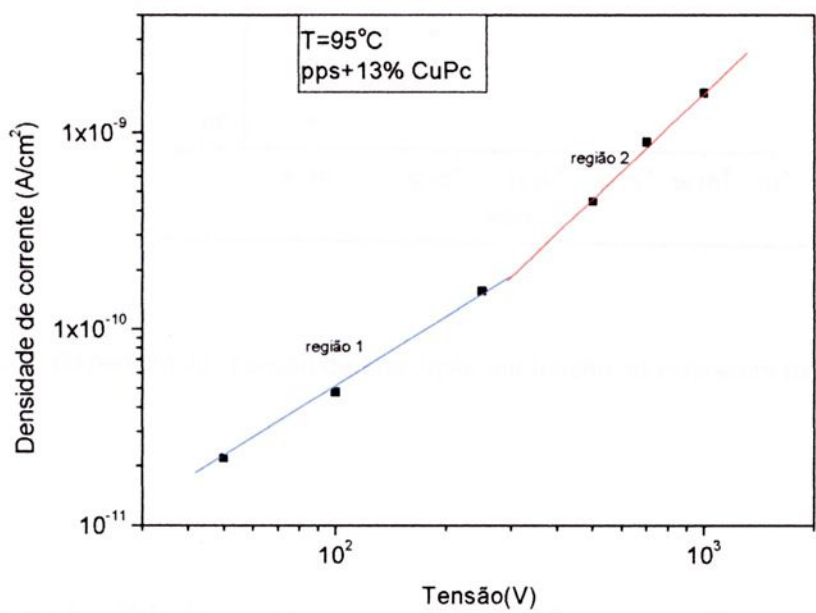


Figura 5.27 - Dependência da densidade de corrente em função de V^n .

Uma característica fundamental a ser seguida é chamada lei de escala, onde a corrente deve depender da espessura das amostras segundo uma expressão da forma: $\frac{i}{\ell} = f\left(\frac{V}{\ell^2}\right)$ onde ℓ é a espessura. Encontrou-se uma dependência muito boa com a espessura das amostras, levando, portanto à

conclusão de que para tensões maiores que a Tensão de Transição (V_t), a corrente é limitada por carga espacial.

Na Figura 5.28 a variação em V_t com l é mostrado. O coeficiente angular é 1,96, o que está em bom acordo com a dependência linear esperado de V_t em função l^2 [25].

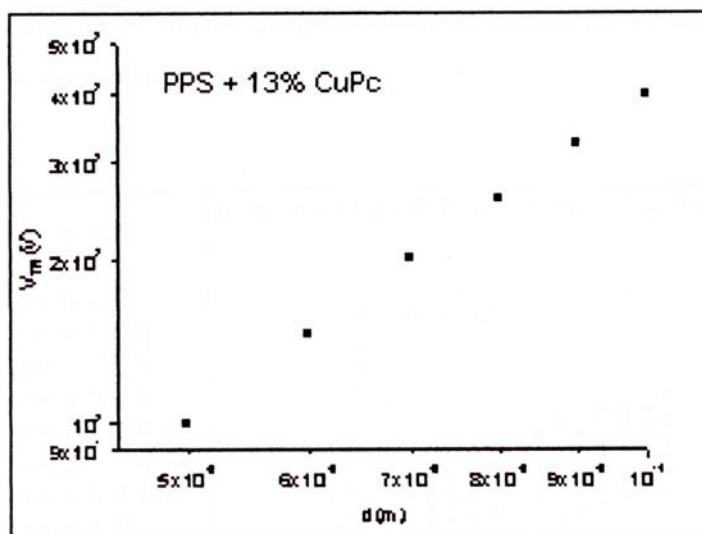


Figura 5.28 - Dependência Tensão de Transição em função da espessura da amostra

5.6 - Resposta Dielétrica para Frequência e Temperatura Dependentes do Tempo.

Os resultados de relaxação dielétricos foram determinados em medidas de Espectroscopia de Impedância com a temperatura variando de 20 - 175°C, em filmes de PPS dopados com 3 e 18% de CuPc. Os valores de ϵ' e ϵ'' foram calculados a partir das equações 38 e 39.

As Figuras 5.29 e 5.30 Mostram ϵ' e ϵ'' para filmes amorfos em frequências que vão de 1kHz a 1MHz. Na Figura 5.29 tem-se ϵ' em função da temperatura, onde observa-se que o valor de ϵ' aumenta fortemente (transição alfa) a partir de 90° C, com um máximo a aproximadamente 105 °C. Uma possível cristalização do filme amorfo acima de 105°C resulta em uma diminuição súbita em ϵ' . A forma da curva de ϵ' contra T sobre o máximo é determinado através de dois fatores: a) mudanças de temperatura dependente da densidades do filme, e b) conversão do material amorfo para material semicristalino [20].

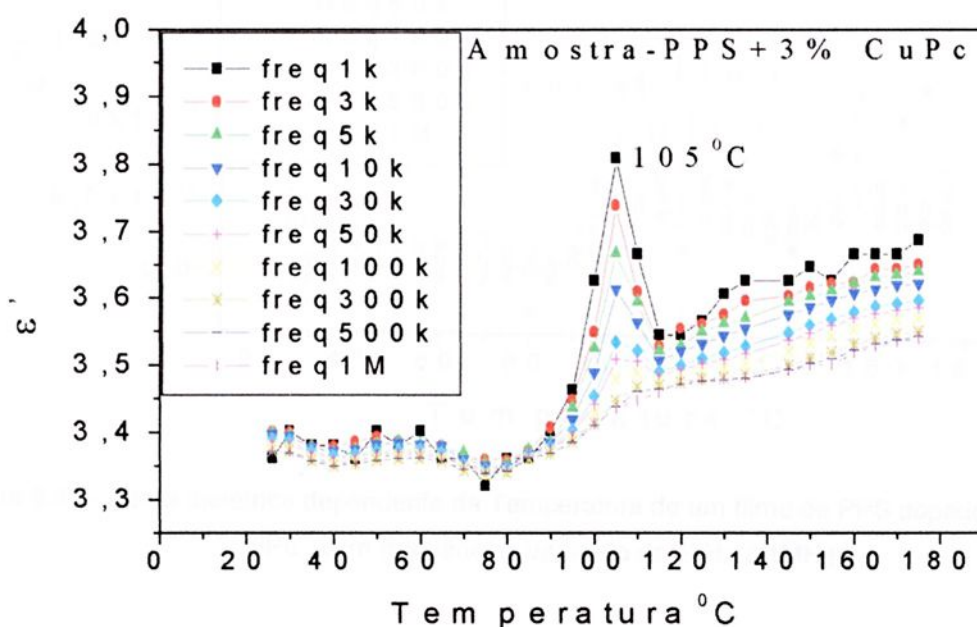


Figura 5.29 - Constante dielétrica dependente da Temperatura de um filme de PPS dopado com 3% de CuPc, com frequências variando de 1kHz a 1MHz.

Nas Figuras 5.29 e 5.31 são mostrados resultados com filmes com porcentagens diferentes de CuPc. Observa-se que na Figura 5.29 com porcentagem menor de CuPc ocorre uma relaxação por volta de 50°C que é característico da CuPc com intensidade bem menor que na Figura 5.31, onde diminui os valores de ϵ' durante todo o intervalo de temperatura, os valores de ϵ' a temperatura ambiente são de 3,4 para amostra com 3% e de 3,2 para amostra com 18%, das Figuras 5.29 e 5.31 respectivamente. Sofrendo alteração também

a faixa de temperatura onde ocorre o pico , ficando este menos largo na Figura 5.31 , isto se deve ao aumento da quantidade de CuPc .

Para uma melhor comparação na Figura 5.32 ambos os resultados foram colocados juntos.

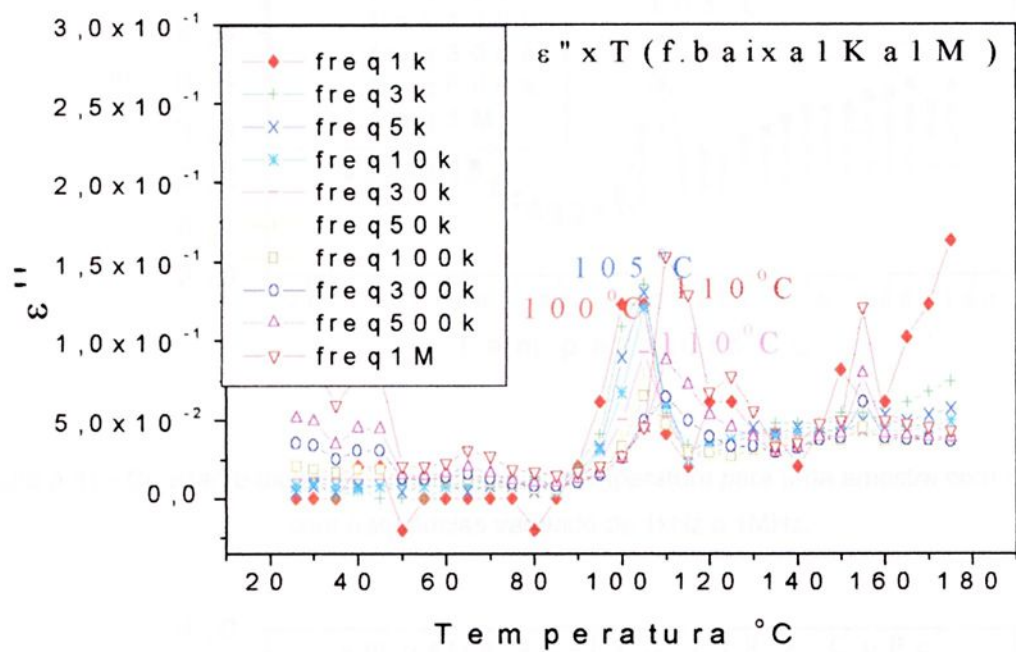


Figura 5.30 - Perda dielétrica dependente da Temperatura de um filme de PPS dopado com 3% de CuPc , com frequências variando de 1kHz a 1MHz.

O fator de perda ϵ'' (Figura 5.30) é semelhantemente afetado pela cristalização. Primeiro, o filme amorfo sofre sua relaxação alfa (transição vítrea) e ϵ'' mostra um forte máximo que desloca para temperatura mais altas com frequência crescentes[13,9], máximo à 100°C para 1kHz, 105°C para 5 a 100kHz e 110°C de 300kHz a 1MHz. O valor de ϵ'' diminui nitidamente devido à cristalização, e ocorre um relaxamento adicional que é visto a uma temperatura mais alta (ao redor 150°C). Isto simplesmente é devido à relaxação da amostra agora semicristalina cuja fase amorfa rígida tem uma temperatura de transição de vítrea mais alta.

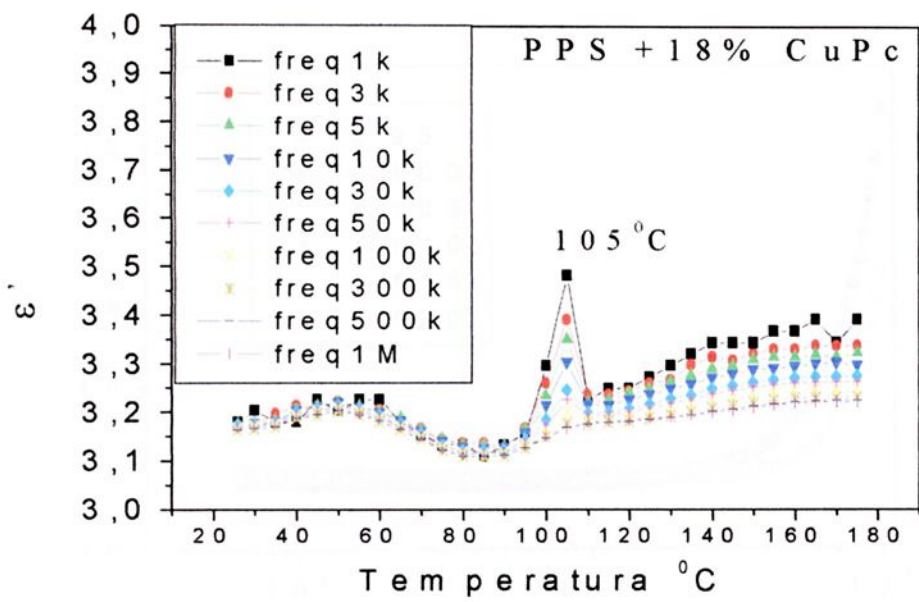


Figura 5.31 - Constante dielétrica dependente da Temperatura para uma amostra com 18% CuPc com frequências variando de 1kHz a 1MHz.

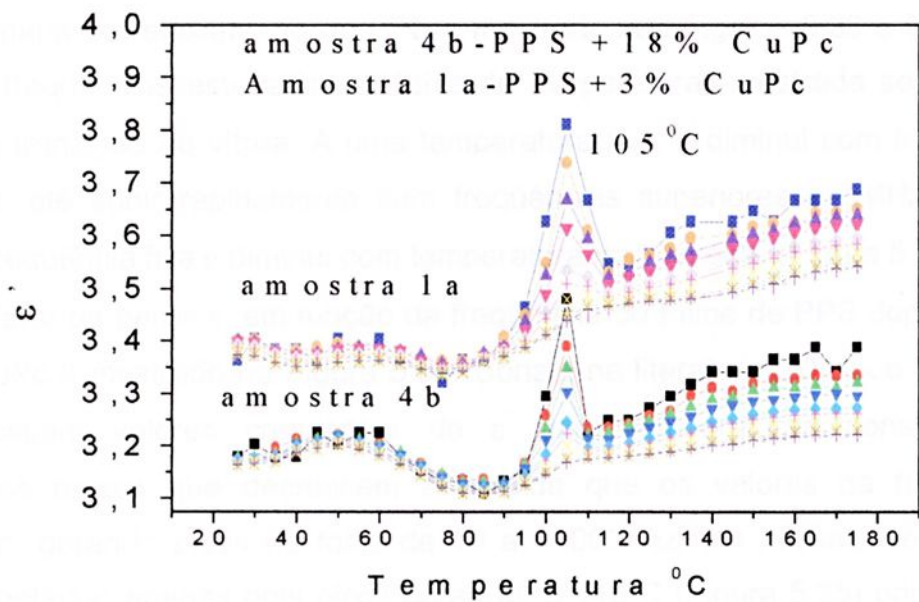


Figura 5.32 - Constante dielétrica dependente da Temperatura para uma amostra com 3% e 18% de CuPc.

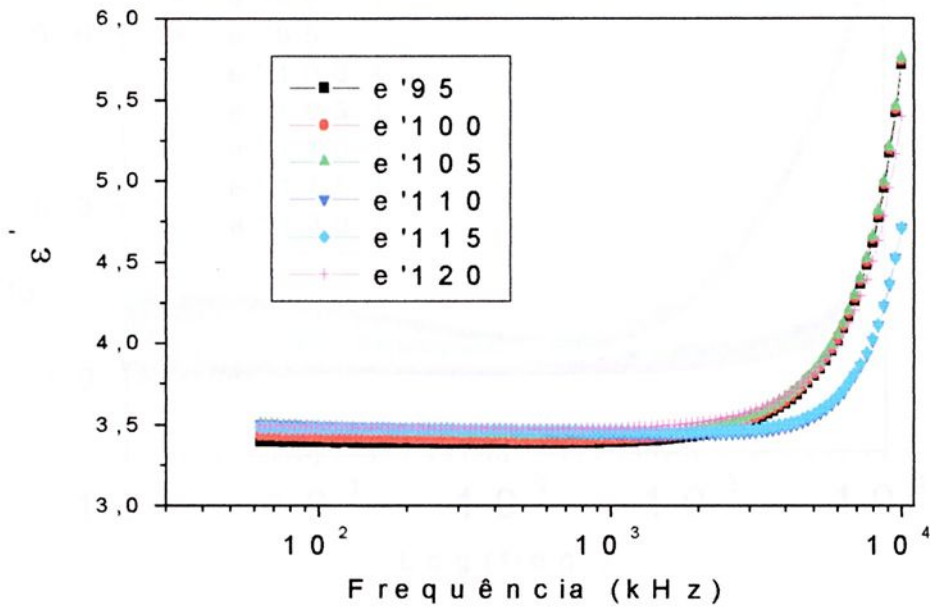


Figura 5.33 - Constante dielétrica dependente da Frequência para uma amostra com 3% de CuPc.

O mapa do relaxamento do PPS é mostrado nas Figuras 5.33 e 5.34 para todas as frequências estudadas. A faixa de temperaturas mostrada se refere à região de transição de vítrea. A uma temperatura fixa, ϵ' diminui com frequência crescente, até subir rapidamente com frequências superiores a 3MHz (Figura 5.33). A frequência fixa ϵ' diminui com temperatura decrescente (Figura 5.32).

O fator de perda ϵ'' em função da frequência do Filme de PPS dopado com 3% de CuPc é mostrado na Figura 5.35. Consta na literatura [20] que filmes de PPS possuem valores crescentes de ϵ'' para temperaturas constantes e frequências baixas que decrescem a medida que os valores da frequência aumentam, gerando picos na faixa de 10 a 10000 Hz, em nossas medidas foi possível detectar apenas dois picos para 105 e 110°C (Figura 5.35) pois nossas medidas foram realizadas com frequências a partir de 1kHz. Assim foi preciso procurar outra forma de obter a energia de ativação destas relaxações dielétricas.

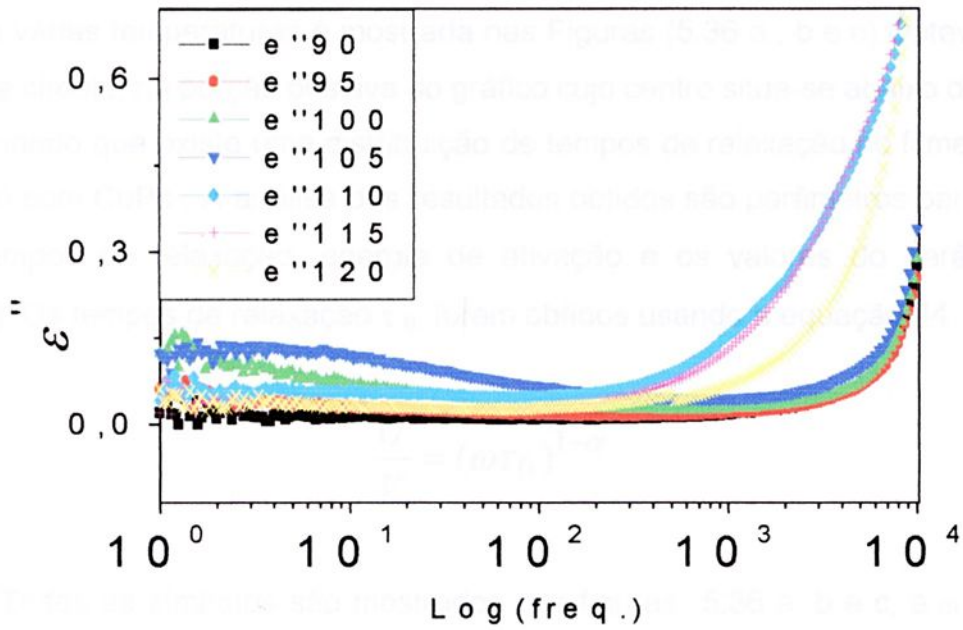


Figura 5.34 - Perda dielétrica dependente da Frequência em kHz, para uma amostra com 3% CuPc.

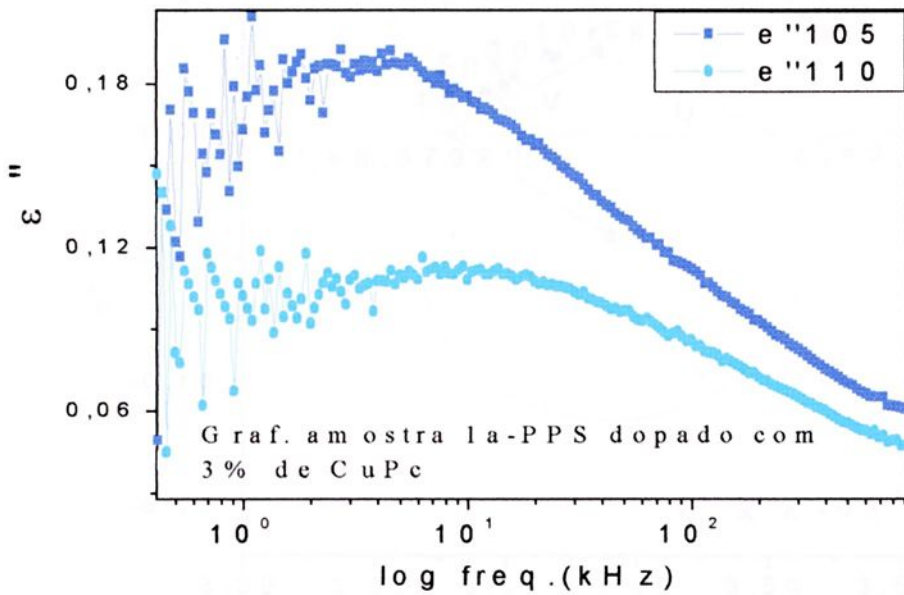


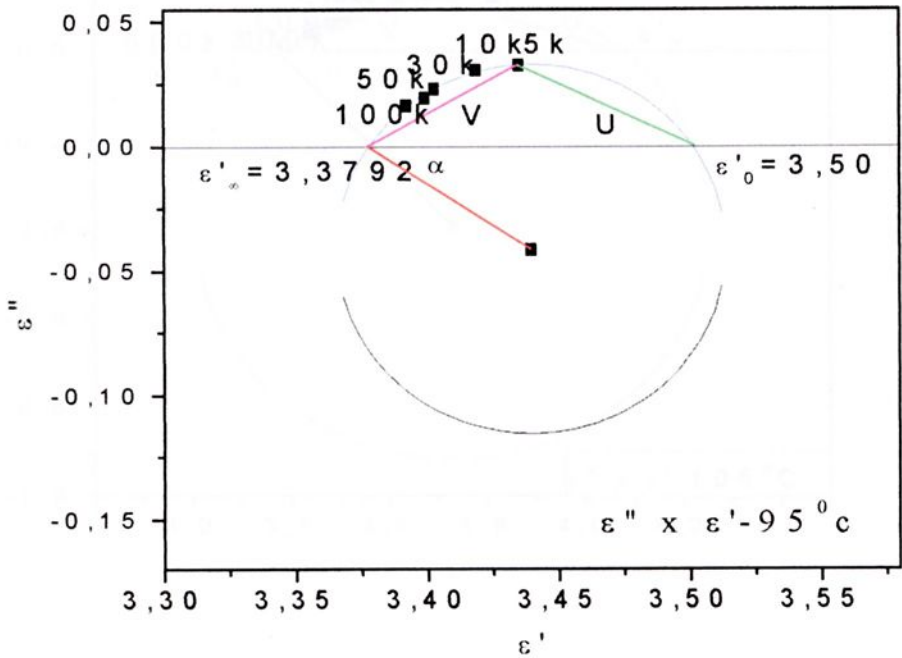
Figura 5.35. Perda dielétrica em função da frequência de uma amostra com 3% CuPc, para baixos valores de frequências.

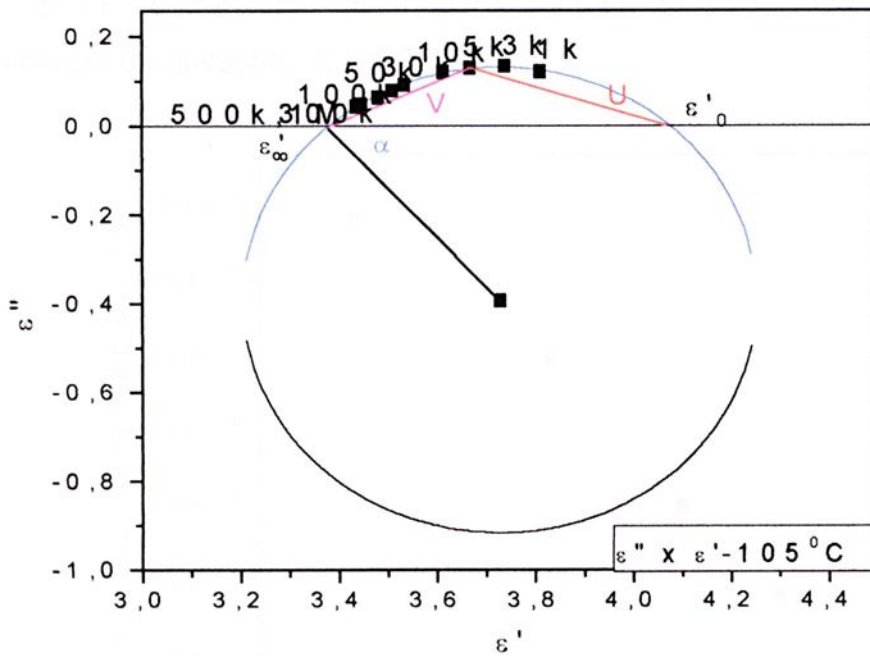
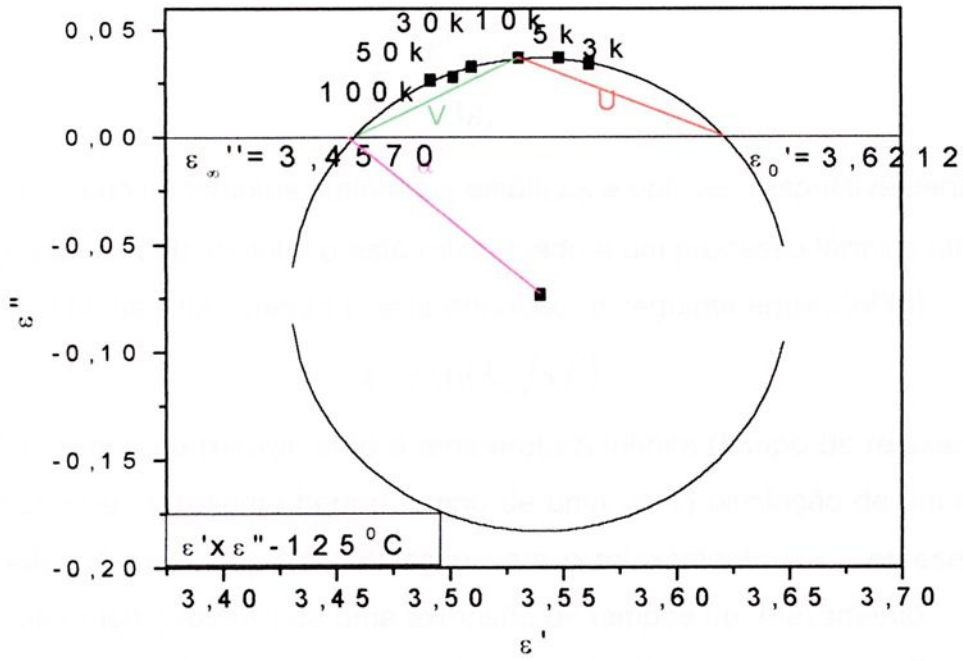
A dependência da constante dielétrica ϵ' com relação a perda dielétrica ϵ'' para várias temperaturas é mostrada nas Figuras (5.36 a , b e c). Obteve-se um arco de círculo, na porção positiva do gráfico cujo centro situa-se abaixo do eixo X, confirmando que existe uma distribuição de tempos de relaxação no filme de PPS dopado com CuPc . A análise dos resultados obtidos são parâmetros para estudo dos tempos de relaxação, energia de ativação e os valores do parâmetro α [49,40]. Os tempos de relaxação τ_0 , foram obtidos usando a equação 44 .

$$\frac{U}{V} = (\omega\tau_0)^{1-\alpha}$$

[44]

Todos os símbolos são mostrados nas figuras 5.36 a ,b e c, e $\omega = 2\pi f$. A extensa distribuição de tempos de relaxação cresce com o aumento dos valores do parâmetro α , enquanto os valores determinados de τ_0 diminuem com o aumento da temperatura.





Figuras 5.36 - a, b e c - dependência da constante dielétrica em relação a perda dielétrica para várias temperaturas.

O tempo de relaxação molecular τ pode ser obtido da equação

$$\tau = \frac{2\varepsilon'_o + \varepsilon'_\infty}{3\varepsilon'_o} \tau_o \tag{45}$$

onde ε'_o e ε'_∞ são constantes dielétricas estáticas e ópticas, respectivamente.

O relaxamento dielétrico está relacionado a um processo térmico ativado, portanto o tempo de relaxamento τ deve obedecer a seguinte equação[38]:

$$\tau = \tau_\infty \exp(E_a/kT) \tag{46}$$

onde τ_∞ é o tempo de relaxamento a temperatura infinita (tempo de relaxamento característico que representa bem o tempo de uma única oscilação de um dipolo no potencial) e E_a a energia de ativação para o relaxamento e τ representa a média ou valor mais provável de uma extensão de tempos de relaxamento.

O tempo de relaxação τ para o filme de PPS dopado com CuPc e as respectivas temperaturas constam na figura 5.37, e observa-se claramente a linearidade de $\ln \tau$ e o inverso da temperatura ($1/T$), de onde pode ser tirado o valor da energia de ativação, $E = 0,25 \text{ eV}$.

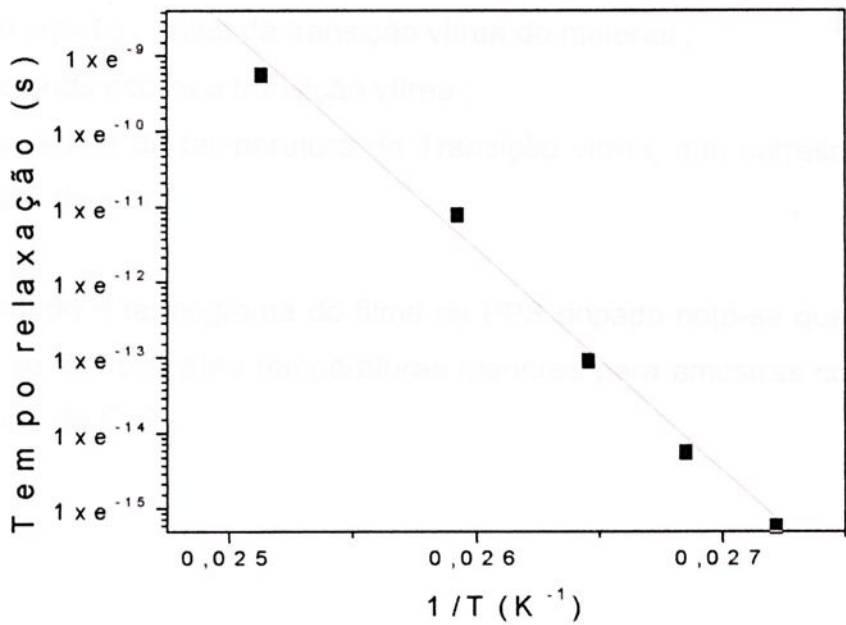


Figura 5.37 - Tempo de relaxação molecular dependente da temperatura.

5.7 -.Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foram feitas medidas de DSC em filmes de PPS com Ftalocianina de cobre usando-se um aparelho DSC 29920 Modulated TA instruments de 22 a 400°C. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente e chegando até 400°C. Os resultado obtidos para o PPS puro e dopado são mostrados nas Figuras 5.38 a 5.41. Observa-se primeiro a inflexão característica da transição vítrea (T_g) logo a seguir o filme polimérico sofre uma cristalização exotérmica (T_c) e a seguir ocorre a fusão (T_m), indicada por um pico endotérmico. Na caracterização das transições de fase observou-se para filmes de PPS puro e dopados respectivamente, a temperatura de transição vítrea $T_g = 87^\circ\text{C}$ e 82°C , a temperatura de cristalização $T_c = 120,9^\circ\text{C}$ e 114°C , indicadas por um pico exotérmico e a de fusão $T_m = 280^\circ\text{C}$ e 283°C , indicadas por um pico endotérmico.

Para análise dos resultados serão consideradas três regiões de temperatura:

- A região sub- T_g , antes da transição vítrea do material ;
- A região onde ocorre a transição vítrea ;
- A região acima da temperatura de Transição vítrea, que corresponde à fase cristalina líquida.

Analisando o termograma do filme de PPS dopado nota-se que o pico de cristalização se desloca para temperaturas menores para amostras com uma porcentagem maior de CuPc .



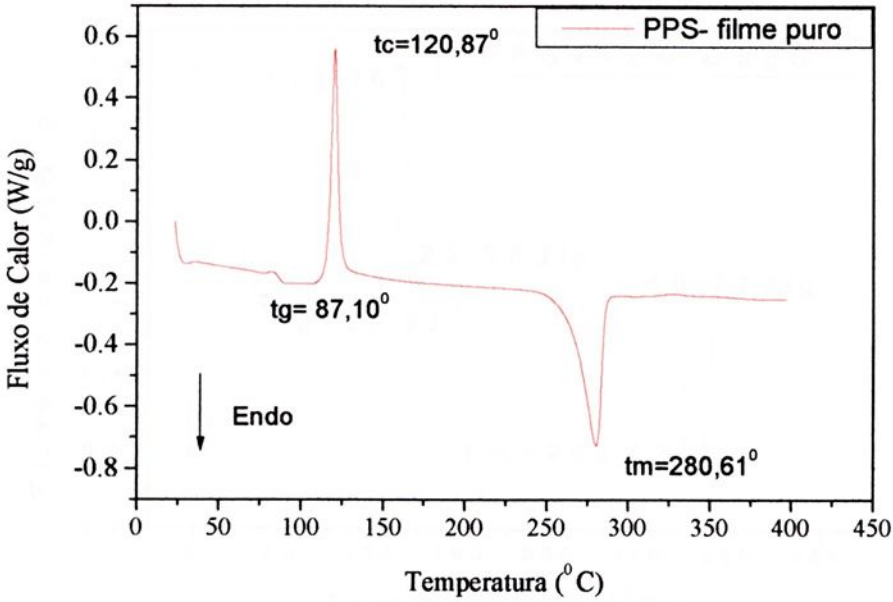


Figura 5.38 – Termograma do filme de PPS puro.

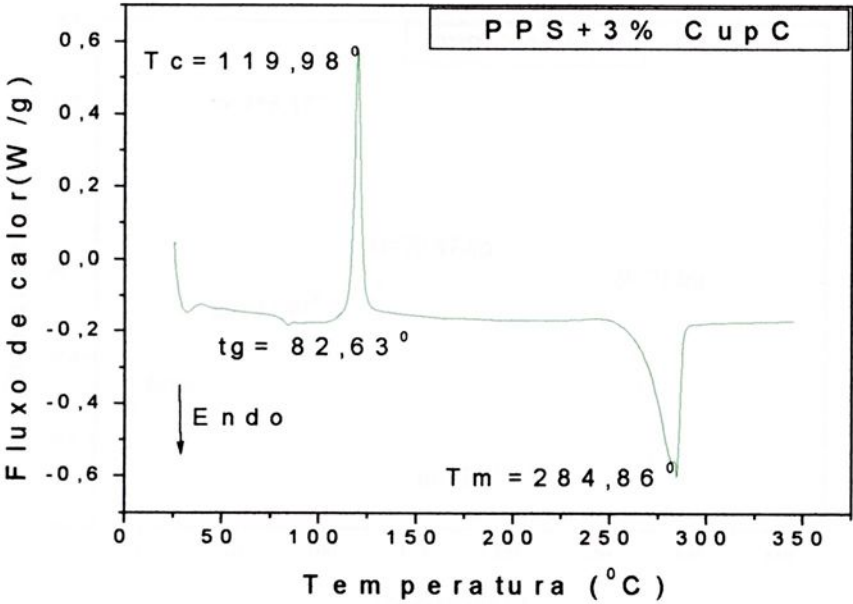


Figura 5.39 - Termograma de um filme de PPS+ 3% CuPc .

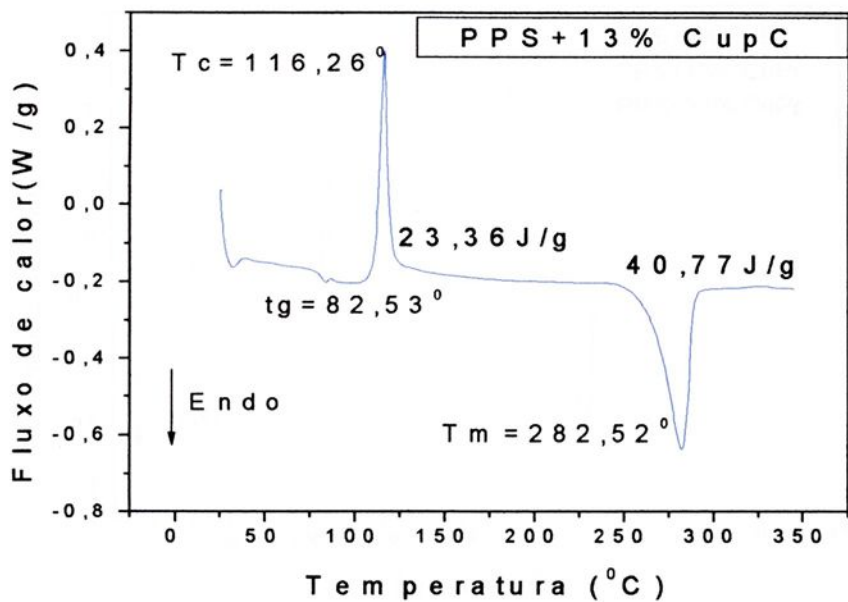


Figura 5.40 - Termograma de um filme de PPS+ 13% CuPc.

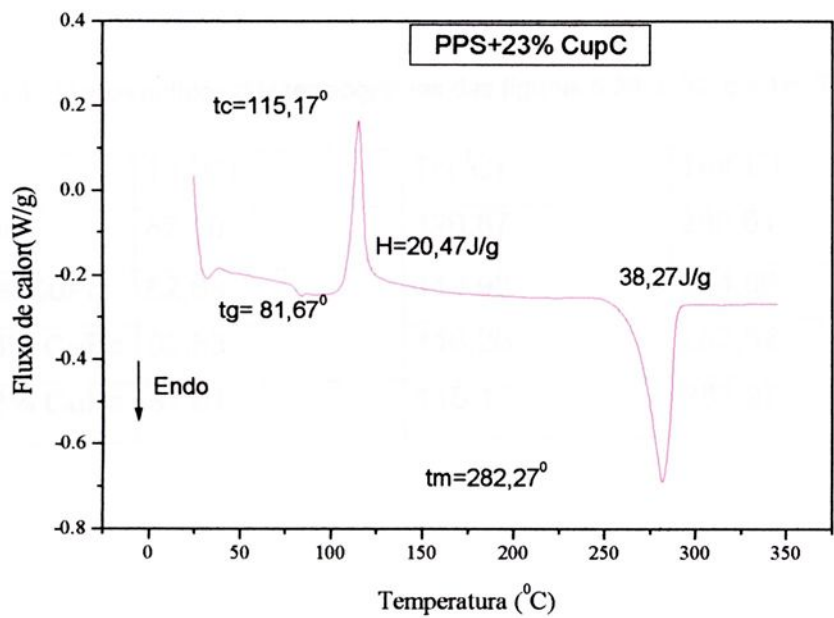


Figura 5.41 - Termograma de um filme de PPS+ 23% CuPc.

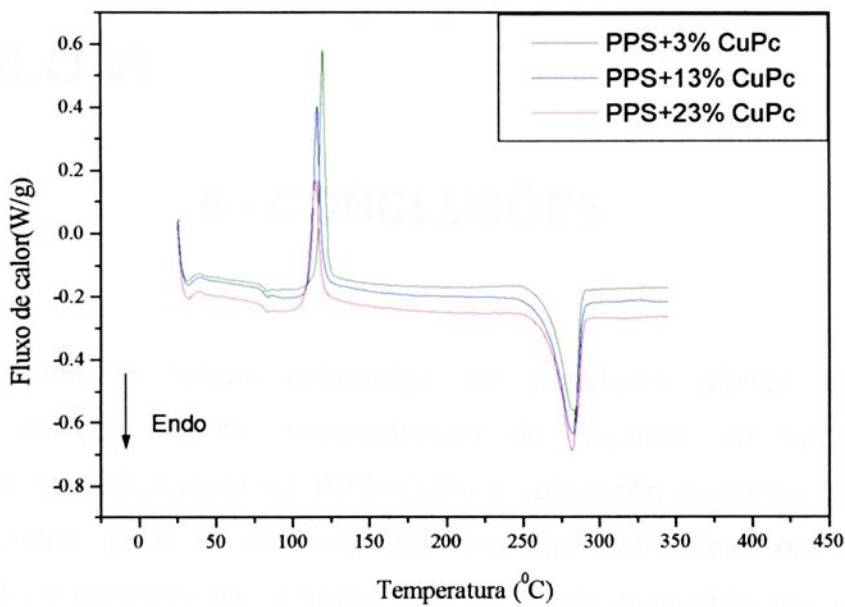


Figura 5.42 –Termograma de filmes PPS com 3, 13 e 23% CuPc.

Tabela 4 - Dados obtidos dos termogramas das figuras 5.38, 5.39, 5.40 e 5.41.

	Tg(°C)	Tc(°C)	Tm(°C)
PPS Filme	87,10	120,87	280,61
PPS +3% CuPc	82,63	119,98	284,86
PPS +13% CuPc	82,53	116,26	282,52
PPS +23% CuPc	81,67	115,17	282,27

CAPÍTULO VI

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os possíveis efeitos do tempo, temperatura, campo elétrico, concentração do dopante no transporte de portadores de carga(buracos) no PPS+CuPu e relaxação dielétrica. Dos vários resultados obtidos, pode-se concluir, das medidas isotérmicas em função do tempo, que o decaimento da corrente não pode ser explicado por uma única função t^{-n} como ocorre em alguns materiais.

Os resultados indicam que a corrente é composta por duas componentes; uma corrente de polarização produzida pela orientação de dipolos e uma corrente de condução causada pelo movimento de portadores de carga livre.

Medidas de corrente termoestimulada mostraram o aparecimento de dois picos, sendo que um foi relacionado com o dopante, e o outro com liberação de cargas espaciais. Na caracterização das transições de fase observou-se para filmes de PPS puro e dopado respectivamente a transição vítrea $T_g=87,05^\circ\text{C}$ e $82,04^\circ\text{C}$, a de cristalização $T_c=120,87^\circ\text{C}$ e $116,47^\circ\text{C}$, indicadas por um pico exotérmico e a de fusão $T_m=280,42^\circ\text{C}$ e $282,32^\circ\text{C}$, indicadas por um pico endotérmico. Da análise dos resultados foram calculadas as constantes dielétricas a partir dos modelos de Debye. Medidas em filmes finos de PPS dopados com ftalocianina de cobre (CuPc) e metalizados com eletrodos de ouro mostraram uma condução ôhmica em baixa tensão e corrente limitada por carga espacial para alta tensão. A subtransição vítrea detectada é atribuída a possíveis movimentos dipolares da cadeia do dopante. O dado experimental na região vítrea ($T < T_g$) mostrou que o mecanismo de condução elétrica devido a cargas espaciais e conforme a literatura é consistente com a lei de Schottky.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. LICHT, S. Solution aspects of photoelectrochemistry -**Solar Energy Materials and Solar Cells** -Volume: 38, Issue: 1-4, August, 1995, pp. 353-354
2. KUDO, KAZUHIRO; DONG XING WANG; IIZUKA, MASAOKI; SHIGEKAZU KUNIYOSHI; TANAKA, KUNIAKI. Schottky gate static induction transistor using copper phthalocyanine films. **THIN SOLID FILMS** 331: (1-2) 51-54 OCT 15 1998.
3. GIANNI ZOTTI , SANDRO ZECCHIN , GILBERTO SCHIAVON , ANNA BERLIN ,LAURENT HUCHET, JEAN RONCALI -Electrochemical synthesis and characterization of poly(4,4'(5')-bis[(3,4-(ethylenedioxy)thien-2-yl] tetrathiafulvalene) films.A new TTF-bithiophene regular copolymer-**Journal of Electroanalytical Chemistry** 504 (2001) 64-70.
4. LORETO BALLESTER , ANGEL GUTIÉRREZ A, M. FELISA PERPINÁN, M. TERESA AZCONDO -Supramolecular architectures in low dimensional TCNQ compounds containing nickel and copper polyamine fragments-**Coordination Chemistry Reviews** 190-192 (1999) 447-470.
5. NANDITA MADHAVAN-Small-Molecule Organic Semiconductors-April 01, 2002.Texto disponível (<http://www.google.com.br>)(12-12-02)
6. COCHRAN, JEFFERY K.; FOWLER, JOHN W. Computers in the semiconductor industry , **Computers in Industry** Volume: 45, Issue: 1, May, 2001, pp. 1



7. AROUTIOUNIAN, V.M.; NERKARARIAN, KH.V.A new type of gas sensor based on the semiconductor-cleft-semiconductor structure **Sensors and Actuators B: Chemical** Volume: 25, Issue: 1-3, April, 1995, pp. 353-356

8. SUBRENAT, A.; BALÉO, J.N.; LE CLOIREC, P.; BLANC, P.E. Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect: **desorption application Carbon** Volume: 39, Issue: 5, April, 2001, pp. 707-716

9. TSUTSUI, T; NAKASHIMA, T; FUJITA, Y; et al. Photovoltaic conversion efficiency in copper-phthalocyanine perylenetetracarboxylic acid benzimidazole heterojunction solar-cells. **SYNTHETIC MET** 71: (1-3) 2281-2282 APR 1 1995 .

10. JIVKOV; T. NEDKOV; S. NESPUREK; G. DANEV; F. SCHAUER- Space-charge effect in vacuum-evaporated phthalocyanine films. **Vacuum**, Varna, Bulgaria.vol. 58 (2000) 340-343.

11. K.P. KHRISHNAKUMAR, C.S. MENON- Determination of the thermal activation energy and grain size of iron phthalocyanine thin films- . **Materials Letters** 48 2001 64-73.

12. CAVALCANTE, E.M.; CAMPOS, M. Determination of density of states in PPS from space-charge-limited current measurements. **SYNTHETIC MET** 84: (1-3) 861-862 JAN 1997 .

13. E.EI SHAFEE- Effects of solvent treatment on glass transition characteristics of treated poly(p-phenylene sulphide). **Polymer** 42 : (8779-8785) May 2001.

14. MARCELO RABELLO -Aditivação de Polímeros –**Editores Artliber** 2000- pag.117.



15. D'ILARIO, L.; LUCARINI, M.; MARTINELLI A. et al. Poly(p-phenylene sulfide) glass transition temperature evidenced by IR spectroscopy. **EUR POLYM J** 33: (10-12) 1809-1811 OCT-DEC 1997.
16. NAPOLITANO, R, PIROZZI, B, IANNELLI, P Influence of the temperature on the crystal structure of poly (p-phenylene sulfide): A study by X-ray measurements and molecular mechanics **MACROMOL THEOR SIMUL** 10 (9): 827-832 2001 .
17. QUAMARA, JK, SINGH, N, SINGH, A ; Temperature and frequency dependent dielectric constant/loss studies in pristine and high temperature annealed poly (p-phenylene sulphide) **INDIAN J PURE AP PHY** 40 (6): 436-441 2002
18. CIANGA, I, HEPUZER, Y, YAGCI, Y- Poly(p-phenylenes) with well-defined side chain polymers **MACROMOL SYMP** 183 (33): 145-157 2002
19. MARCELO RABELLO -Aditivação de Polímeros –**Editora Artliber** 2000-.cap.4
20. PENGTAO HUO ; PEGGY CEBE .Dielectric Relaxation of Poly(Phenylene Sulfide) Containing a Fraction of Rigid Amorphous Phase. **Journal of Polymer Physics**, Vol.30, (239-250) 1992.
21. A.THIELEN; J.NIEZETTE : G.FEYDER; J. VANDERSCHUEREN-Thermally Stimulated Current Study of Space Charge Formation and Contact Effects In Metal-Polyethyleneterephthalate Film-Metal Systems. I.Generalities and Theoretical Model.**J.Physical Chemistry Solids**-Vol.57 ,No. 11- 1567-1580-1996.



22. TANAMURA, Y, UCHIDA, T, TERAMAE, N,. Ship-in-a-bottle synthesis of copper phthalocyanine molecules within mesoporous channels of MCM-41 by a chemical vapor deposition method. **NANO LETTERS** 1 (7): 387-390 2001

23. MAGALHÃES ,ROSIMEIRE A.; Estudo das Propriedades Elétricas e Morfológicas do Poly(sulfeto de p-fenileno) (PPS) dopado com Ftalocianina de Cobre (CuPc).Tese de Mestrado ,**DFQM FEIS-UNESP**,Ilha Solteia; p.5-2001.

24. J.N.HAY; D.A. LUCK- The conformation of crystalline poly(phenylene sulphide).**Polymer** 42 : (8297-8301) May 2001.

25. CAVALCANTE, EDINILTON M.; Propriedades Elétricas e Caracterização do Poly(sulfeto de p-fenileno) (PPS),.Tese de Doutorado –**IFQSC-USP, São Carlos**, p.11- 1993.

26. A.S.KOMOLOV; P.J.MOLLER;- Interface formation between thin Cu-phthalocyanine films and crystalline and oxidized silicon surfaces.-**Synthetic Metals** – 128 p.205-210 (2002).

27. YUH-LANG LEE; WEN-CHING TSAI; JER-RU MAA;- Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films . **Applied Surface Science** - 173(352-361) 2001.

28. KARL MÜNCH, ANDREAS OBERLINNER, HANS-JOACHIM USCHMANN, ROLF WITTLINGER 1 , Copper phthalocyanine pigments: are they eco-efficient?BASF AG, D-67056 Ludwigshafen-(at European Coatings Show, April 2001; Nuremberg, Germany. **International congress for printing ink manufacturers and their suppliers**)-disponível <http://www.google.com>.



29. GOULD, R. D. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. **COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS**, VOL. 156: 237-274 DEC 1996 .
30. SZUBER, J; GRZADZIEL, L.; Electronic properties of the space charge layer of in situ prepared copper phthalocyanine thin films exposed to oxygen. **THIN SOLID FILMS** 376: (1-2) 214-219 NOV 1 2000.
31. N.AMAR; R.D.GOULD; A.M.SALEH;- Space-charge-limited conductivity in evaporated α -form metal-free phthalocyanine thin films. **Vacuun-** vol.50, p.53-56, 1998.
32. RENATE HIESGEN, MATHIAS RAKBISCH , HORST BOKTTCHER ,DIETER MEISSNER -STM investigation of the growth structure of Cu-phthalocyanine films with submolecular-Resolution-**Solar Energy Materials & Solar Cells** 61 (2000) 73-85.
33. BARBARA ADOLPHI; OLENA BERGER, WOLF-JAOCHIM FISCHER- Angle-resolved XPS measurements on copper phthalocyanine thin films., **Applied Surface Science** -v.179-p.102-108 (2001).
34. S.RADHAKRISHANAM; S.D. DESHPANDE.-Electrical properties of conducting polypyrrole films functionalized with phthalocyanine. **Materials Letters**, v.48-p.144-150 (2001).
35. M.GRIMAU; E.LAREDO; A,BELLO; N.SUAREZ- Correlation between Dipolar TSDC and AC Dielectric Spectroscopy at the PVDF glass transition. **Journal of Polymer Science**-Vol. 53-p 2483-2493 (1997).
36. BANDARA, A. J.; CURLEY, J. New electrically conducting polymeric fillers. **POLYM COMPOS** 5: (8) 549-553 1997



37. STEVENSON, J.L, SKAPSK, A. C. J.PHYS. C: **SOLIDS STATES PHYS** 5,1233(1972)
38. JOÃO F. MANO , -The relaxation frequency as observed in thermally stimulated depolarization current experiments in polymers. -**Thermochimica Acta** -V.332- p161-170(1999).
39. F. KREMER- Dielectric spectroscopy – yesterday, today and tomorrow- **Journal of Non-Crystalline Solids** 305 (2002) 1–9.
40. A.K. JONSCHER -**Dielectric Relaxation in Solids** - London-Chelsea Dielectric Press –(1996)-Cap.3– p. 39-50.
41. BOZENA HILCZER ; JERZY MALECHI – Livro Electrets- cap.2 pag.19-41 – **Elsevier** –PWN-Polish Scientific Publishers-Warszawa –(1986)
42. J.C. CANADAS ; J.A.DIEGO; M.MUDARRA ; J.BELANA – Comparative TSPC, TSDC and physical ageing studies on Pet-a. **Elsevier Science Ltda.** (1997)
43. GLORIA I. CARDENAS-JIRON, MIGUEL A. GULPPI, CLAUDIA A. CARO, RODRIGO DEL RYO, MARITZA PAEZ, JOSE H. ZAGAL -Reactivity of electrodes modified with substituted metallophthalocyanines. Correlations with redox potentials, Hammett parameters and donor–acceptor intermolecular hardness-**Electrochimica Acta** 46 (2001) 3227–3235
44. A.THIELEN; J.NIEZETTE; G.FEYDER; J. VANDERSCHUEREN-Thermally Stimulated Current Study of Space Charge Formation and Contact Effects In Metal-Polyethylene terephthalate Film-Metal Systems. III. Influence of heat Treatments. **J.Physical Chemistry Solids**-Vol.58 ,No. 4- 607-622-(1997).



45. J.MENEGOTTO; PH DEMONT; C.LACABANNE- Secondary dielectric β -relaxation in amorphous poly(ethylene terephthalate) : combined thermally stimulated and isothermal depolarization current investigations. **Polymer V.** 42pag. 4375-4383.
46. CAMPOS, M. ; CAVALCANTE, E. M. ; KALINOWSKI, J. Poole-Frenkel effect in amorphous poly(p-phenylene sulfide) **J POLYM SCI POL PHYS** 34: (4) 623-629 MAR 1996..
47. SZUBER, J; GRZADZIEL, L . Photoemission study of the electronic properties of in situ prepared copper phthalocyanine (CuPc) thin films exposed to oxygen and hydrogen. **THIN SOLID FILMS** 391: (2) 282-287 JUL 16 2001.
48. A.THIELEN; J.NIEZETTE; G.FEYDER; J. VANDERSCHUEREN-Thermally Stimulated Current Study of Space Charge Formation and Contact Effects In Metal-Polyethylene terephthalate Film-Metal Systems. II. Influence of polarization Conditions .**J.Physical Chemistry Solids**-Vol.57 ,No. 11- 1581-1591(1996).
49. HOOGENSTRAETEN W., Philips Res. Rep.13, 515 (1958)
50. A.S. RIAD, M.T. KORAYEM, T.G. ABDEL-MALIK- AC conductivity and dielectric measurements of metal-free phthalocyanine thin films dispersed in polycarbonate- **Physica B** 270 (1999) 140-147.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

