
Índice

1. Introdução	1
2. Estado da arte	4
2.1 Nomenclatura.....	4
2.2. Poli(fluoreto de vinilideno).....	4
2.2.1 - Estrutura Molecular e Estrutura Cristalina	5
2.2.2 A fase α	7
2.2.3 A fase β	8
2.2.4 A fase γ	9
2.2.5 Fase δ	11
2.2.6 Interconversão entre as diferentes fases.....	12
2.3 Copolímeros.....	13
2.3.1 Poli(fluoreto de vinilideno trifluoretileno).....	14
2.4 Processo de obtenção de fases do PVDF e do P(VDF-TrFE)	15
2.4.1 Cristalização do PVDF a partir da solução	15
2.4.2 Cristalização do PVDF e do P(VDF-TrFE) a partir da fusão.....	16
2.4.3 Transformação de fase α em β induzida por deformação mecânica	16
3. Propriedades Electroactivas	20
3.1 Introdução – Piro, Piezo e Ferroelectricidade.....	20
3.2 Piroelectricidade.....	21
3.3 Piezoelectricidade.....	22
3.4 Ferroelectricidade.....	23
4. Técnicas experimentais.....	25
4.1 Tensão – Deformação.....	25
4.1.1- Resposta Elástica: A Lei de Hooke	26
4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier.....	28
4.2.1 Introdução.....	28
4.2.2 Análise Quantitativa da Espectroscopia de Infravermelho.....	31
4.2.3 Caracterização do PVDF por Espectroscopia no Infravermelho.....	32
4.2.4 Determinação da Fracção Volumétrica das Fases Cristalinas do PVDF	32
4.2.5 Orientação Molecular	35
4.2.6 Grau de dicroísmo	36

4.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	38
4.3.1 Características Gerais	38
4.3.2 Princípio de Funcionamento	39
4.3.3 Análise dos termogramas.....	40
4.4 Microscopia Electrónica de Varrimento.....	42
4.4.1 Introdução.....	42
4.4.2 Componentes do SEM	43
4.4.3 Princípios Físicos	44
4.5 Procedimento Experimental.....	46
4.5.1 Equipamentos Utilizados	46
4.5.1.1 Ensaios Mecânicos	46
4.5.1.2 Ensaios Térmicos.....	47
4.5.1.3 Ensaios de FTIR	47
4.5.1.4 Ensaios de SEM.....	48
4.5.2 Preparação de Amostras	48
4.5.2.1 Ensaios Mecânicos	48
4.5.2.2 Ensaios de FTIR	48
4.5.2.3 Ensaios de SEM.....	48
5. Materiais e Métodos	50
5.1 Processamento de filmes poliméricos.....	50
5.2 Estiramento dos filmes poliméricos.....	51
5.3 Polarização dos filmes pelo método de corona.....	52
5.3.1 Introdução.....	52
5.3.2 Sistema Ponta-Plano	53
6. Análise e discussão de resultados	55
6.1. PVDF: fases α , β e γ	55
6.1.1 Preparação de filmes de fase α	55
6.1.1.1 Preparação de filmes de fase β por estiramento uniaxial	57
6.1.1.2 Ensaios de FTIR com luz polarizada.....	65
6.1.1.3 Ensaios de SEM.....	69
6.1.1.4 Ensaios de DSC.....	72
6.1.1.5 Polarização de filmes de fase β obtidos por estiramento uniaxial.....	76
6.1.1.6 Conclusões sobre o β -PVDF obtido por estiramento de fase α	78
6.1.2 Preparação de filmes de fase β por solução	79
6.1.2.1 Eliminação de porosidade das amostras de fase β obtidas por solução.....	82
6.1.2.2 Ensaios de SEM.....	84
6.1.2.3 Ensaios de DSC.....	87
6.1.2.4 Estiramento uniaxial de fase β obtida por solução.....	88
6.1.2.4.1 Ensaios de FTIR	88

6.1.2.4.2 Ensaio de SEM	89
6.1.2.4.3 Ensaio de DSC.....	91
6.1.2.4.4 Conclusões sobre o β -PVDF obtido por solução	93
6.1.3 Preparação de Amostras de fase γ	94
6.1.3.1 Identificação das bandas de absorção da fase γ	96
6.1.3.2 Conclusões sobre o γ -PVDF	97
6.2 Copolímeros de PVDF e suas misturas.....	98
6.2.1 Preparação de misturas de PVDF/(PVDF-TrFE)	98
6.3 Conclusões sobre o PVDF/PVDF(PVDF-TrFE)	101
7. Conclusões.....	102
8. Trabalho Futuro	104
9. Bibliografia.....	105

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF.....	4
Figura 2.2 - Estrutura esferulítica do PVDF.....	5
Figura 2.3 - Esquemática dos tipos de conformações estáveis da ligação carbono-carbono.....	6
Figura 2.4 - Conformações mais estáveis para as diferentes fases do PVDF.....	6
Figura 2.5 – Representação esquemática das cadeias de α -PVDF (em cima) e da sua célula unitária (em baixo)	7
Figura 2.6 - Representação da conformação “ <i>trans planar</i> ” fase β	9
Figura 2.7 - Representação da célula unitária da fase.....	9
Figura 2.8 - Representação esquemática do γ -PVDF e respectiva célula unitária.....	10
Figura 2.9 - Representação esquemática da célula unitária da fase δ	11
Figura 2.10 - Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF.....	12
Figura 2.11 - Diagrama fásico para o sistema PVDF – PVDF-TrFE.....	13
Figura 2.12 - Representação das cristalites de um polímero: a) antes de estirar e b) após estiramento.	17
Figura 3.1 – Relação entre a simetria e as propriedades electroactivas dos materiais.	21
Figura 3.2 – Convenção adoptada para os subscritos <i>i</i> e <i>j</i> que aparecem no coeficiente piezoeléctrico dos materiais.....	22
Figura 3.3 - Curva de histerese para o β -PVDF.....	24
Figura 4.1 - Ilustração esquemática de um provete para realizar ensaios de tracção.....	25
Figura 4.2 - Curva resultante de um ensaio $\sigma - \varepsilon$ em tracção.	27
Figura 4.3 - Curvas resultantes de um ensaio $\sigma - \varepsilon$ em tracção.....	28
Figura 4.4 - Vibrações moleculares fundamentais. Movimento simétrico e assimétrico das moléculas.....	30
Figura 4.5 - Modos de vibração comumente assinalados. Os sinais “+” e “-” indicam movimento perpendicular ao plano da página, entrando e saindo respectivamente.	30
Figura 4.6 - Ilustração da lei de <i>Lambert – Beer</i>	31
Figura 4.7 - Construção da linha de base (representada pela recta tracejada), para a determinação dos valores da absorvância a 766 e 840 cm^{-1}	34
Figura 4.8 - Os ângulos de Euler utilizados para especificar a orientação de um conjunto de eixos $\text{OX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ fixados para uma amostra.....	35
Figura 4.9 - Orientação do dipolo na transição no infravermelho em relação ao eixo longo da molécula polimérica e o conjunto de eixos fixados para a amostra $\text{OX}_1\text{X}_2\text{X}_3$. Os eixos OX_1 e OX_3 , assume-se como pertencentes ao plano da amostra.	37

Figura 4.10 - Ilustração de esquemática da constituição de um DSC. O numero 1 representa o sistema de aquecimento e o numero 2 o sistema de medida de temperatura.	39
Figura 4.11 - Ilustração de um termograma de DSC em aquecimento para uma amostra polimérica.	40
Figura 4.12 - Representação esquemática dos componentes principais de um SEM.....	44
Figura 4.13 – Volume de interacção.....	45
Figura 4.14 - Equipamento utilizado nos ensaios de tensão – deformação.	46
Figura 5.1 - Ilustração do extensor utilizado para efectuar o espalhamento da solução DMF-PVDF sobre o substrato de vidro.....	51
Figura 5.2 - Ilustração do equipamento utilizado para estirar os filmes poliméricos.....	51
Figura 5.3 - Sistema Ponta-Plano utilizado para a polarização das amostras pela técnica de corona.....	53
Figura 6.2 - Espectro no infravermelho apresentado pelas amostras cristalizadas a partir de fusão, onde as bandas características da fase α do PVDF são exibidas.....	56
Figura 6.3 - Curva de tensão – deformação para um amostra de α -PVDF estirada uniaxialmente a 80°C.	58
Figura 6.4 - Evolução do E em função da temperatura para as amostras de α -PVDF. A linha a vermelho é para auxiliar na visualização do gráfico.....	59
Figura 6.5 - Espectro de FTIR para amostras de fase α ($R = 1$) deformadas a 80°C, para $R = 1, 2, 3, 4$ e 5	60
Figura 6.6 - Variação da quantidade de fase β e α em função do R a $T = 80^\circ\text{C}$. $F(\alpha)$ em vermelho e $F(\beta)$ em negro.....	61
Figura 6.7 - Variação da fase β em função do estiramento para as diferentes temperaturas.	62
Figura 6.8 - Variação da fase β em função da temperatura de estiramento.	62
Figura 6.9 - Espectro de FTIR para as amostras com $R = 5$ para diferentes temperaturas.	64
Figura 6.10 - Espectros de FTIR obtidos com luz polarizada: a) amostra de fase α com a luz polarizada a 0° , direcção à qual o material vai ser estirado, b) amostra de fase α com a luz polarizada a 90° em relação ao anterior, c) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada paralelamente à direcção de estiramento e d) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada perpendicularmente à direcção de estiramento.	65
Figura 6.11 - Espectros de FTIR obtidos com luz polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm^{-1} : a) amostra de fase α com a luz polarizada a 0° , b) amostra de fase α com a luz polarizada a 90° , c) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada paralelamente à direcção de deformação e d) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada perpendicularmente à direcção de deformação.	66
Figura 6.12 – Evolução de f_i em função da razão de estiramento para a amostra deformada a 80°C. A linha a preto corresponde ao comportamento do modo de vibração 2978 cm^{-1} e a vermelha ao modo de vibração 3016 cm^{-1}	68

Figura 6.13 – Evolução de f_i em função da temperatura para as amostras com $R = 5$. A linha a preto corresponde ao comportamento do modo de vibração 2978 cm^{-1} e a vermelha ao modo de vibração 3016 cm^{-1}	68
Figura 6.14 – Micrografia obtida por SEM para uma amostra de α -PVDF fundida e arrefecida à temperatura ambiente ($R = 1$). Ampliação de 1000X.	69
Figura 6.15 – Microestrutura da amostra deformada a 80°C e $R = 3$. A ampliação é de 8000X.	70
Figura 6.16 - Microestrutura da amostra deformada a 80°C e $R = 4$. A ampliação é de 8000X.	71
Figura 6.17 – Microestrutura da amostra deformada a 80°C e $R = 5$. A ampliação é de 8000X.	72
Figura 6.18 – Curvas de DSC para as amostras deformadas a 80°C e para vários valores de R	73
Figura 6.19 – Evolução do grau de cristalinidade em função do aumento da deformação para a temperatura de 80°C . A linha a vermelho é para auxiliar na visualização do gráfico.	75
Figura 6.20 - Espectros de FTIR para as amostras deformadas a 80°C e $R = 5$. a) amostra não polarizada; amostra polarizada com b) $E = 100\text{MV/m}$; c) $E = 150\text{MV/m}$ e d) $E = 200\text{MV/m}$	76
Figura 6.21 – Variação da transformação de fase α em β com a aplicação dos diferentes campos de polarização.....	77
Figura 6.22 - Ciclo térmico que leva a obtenção de β - PVDF.	79
Figura 6.23 - Espectro de infravermelho característico do β -PVDF.	80
Figura 6.24 - Espectro de FTIR de uma amostra de fase β obtida por solução.	81
Figura 6.25 - Aspecto geral da topografia de uma amostra antes de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.	81
Figura 6.26 – Aspecto geral de uma amostra sujeita ao ensaio de compressão.	83
Figura 6.27 – Espectros de FTIR para uma amostra sujeita a ensaio de compressão (curva a vermelho). A curva a preto é o espectro para a amostra antes do ensaio de compressão.....	84
Figura 6.28 – Aspecto geral da superfície de uma amostra antes de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.	85
Figura 6.29 – Aspecto geral da superfície de uma amostra depois de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 16000X.....	85
Figura 6.30 – Aspecto geral da secção transversal de uma amostra antes de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.....	86
Figura 6.31 – Aspecto geral da secção transversal de uma amostra depois de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.....	86
Figura 6.32 – Termogramas de DSC para a amostra: a) porosa e b) não porosa.....	87
Figura 6.33 – Espectro de FTIR para as amostras não porosas e sujeitas a estiramento.	89

Figura 6.34 – Aspecto geral da topografia de uma amostra de fase β depois de ser estirada com $R = 3$ a 90°C . Ampliação de 8000x.....	89
Figura 6.35 – Aspecto geral da topografia de uma amostra de fase β depois de ser estirada com $R = 4$ a 90°C . Ampliação de 8000x.....	90
Figura 6.36 – Aspecto geral da topografia de uma amostra de fase β depois de ser estirada com $R = 5$ a 90°C . Ampliação de 8000x.....	90
Figura 6.37 – Termogramas de DSC para as amostras estiradas a $T = 90^{\circ}\text{C}$	91
Figura 6.38 – Ciclo térmico aplicado para a obtenção de γ - PVDF	94
Figura 6.39 – Espectro de infravermelho característico do γ -PVDF.....	95
Figura 6.40 – Imagem obtida por microscopia óptica para uma amostra de fase γ cristalizada por 36h.....	96
Figura 6.41 – Espectros obtidos no IV para as diferentes fases do PVDF: fase a) α , b) β e c) $\gamma + \alpha$	97
Figura 6.42 – Ciclo térmico aplicado para a obtenção das misturas PVDF/P(VDF-TrFE).....	99
Figura 6.43 – Curvas de DSC obtidas a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a mistura PVDF - PVDF-TrFE (70/30): a) 1 ^o aquecimento, b) 2 ^o aquecimento, c) 1 ^o arrefecimento e d) 2 ^o arrefecimento.....	99
Figura 6.44 – Curvas de DSC obtidas a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a mistura PVDF - PVDF-TrFE (50/50): a) 1 ^o aquecimento, b) 2 ^o aquecimento, c) 1 ^o arrefecimento e d) 2 ^o arrefecimento.....	100

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Comparação dos valores de permissividade relativa de alguns materiais poliméricos.....	2
Tabela 2.1 - Modos de vibração característicos das fases cristalinas α e β	18
Tabela 2.2 - Bandas de absorção no infravermelho características da fase β do PVDF.....	19
Tabela 2.3 - Bandas de absorção no infravermelho características da fase α do PVDF.	19
Tabela 2.4 - Bandas de absorção no infravermelho características da fase γ do PVDF.	19
Tabela 3.1 - Propriedades físicas de alguns materiais ferroelétricos comerciais.....	23
Tabela 6.1 - Entalpia e respectivo grau de cristalinidade para as amostras deformadas a 80°C	74
Tabela 6.2 - Entalpia de fusão para as amostras de fase β não porosas.....	92

1. Introdução

Nas últimas décadas os materiais orgânicos apenas foram importantes na indústria electrónica como isoladores. Investigações das propriedades electroactivas eram quase exclusivamente limitadas aos materiais inorgânicos, tais como o titanato de bário, titanato de zircónio, titano-zirconato de chumbo, quartzo, silício, sulfato de cadmium, entre outros [Nalwa, 1991].

No início dos anos 80 os polímeros orgânicos emergiram como uma nova classe de materiais para a indústria electrónica, desafiando as tecnologias baseadas em materiais inorgânicos. A superioridade dos materiais poliméricos reside na sua versatilidade e na possibilidade de fabricar dispositivos com formas e talhes bastantes singulares dependendo da aplicação para a qual se destina [Nalwa, 1991].

Os polímeros oferecem vantagens quando comparado com os materiais inorgânicos:

- São leves, flexíveis e robustos.
- São obtidos na forma de filmes finos ou ultra finos, fibras ou mesmo como cristais líquidos.
- São facilmente transformados na configuração desejada.
- As suas propriedades físicas podem ser controladas num amplo intervalo, através de apropriadas modificações químicas.
- Alguns deles são biocompatíveis.

Contudo os materiais poliméricos também possuem algumas desvantagens como a baixa temperatura de fusão o que restringe imenso a aplicação destes materiais [Nalwa, 1991].

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os copolímeros de vilinideno (VDF) com trifluoretileno (TrFE) destacam-se dos restantes materiais poliméricos devido à elevada permissividade relativa que possuem (muito superior aos restantes polímeros), é inerte quimicamente e possui propriedades mecânicas interessantes para algumas aplicações. A tabela 1.1 apresenta o valor da permissividade relativa para alguns materiais poliméricos.

Tabela 1.1 – Comparação dos valores de permissividade relativa de alguns materiais poliméricos [Ueno, 1999].

Polímero	ϵ'_r (1kHz)
Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF	8-13
Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) – P(VDF-TrFE)	15-20
Polipropileno – PP	2,2
Politereftalato de etileno – PET	3,5
Policarbonato – PC	2,9
Poliestireno – PS	2,8

O PVDF e os copolímeros P (VDF-TrFE) seus copolímeros têm atraído a atenção de inúmeros investigadores, conseqüentemente esse interesse provocou um incremento substancial no número de publicações existentes. Esse facto deve-se às extraordinárias propriedades piezoelétricas e piroelétricas que estes materiais apresentam derivadas da sua polarização macroscópica. Tais propriedades acompanhadas de elevada elasticidade, fácil processamento e de propriedades elétricas extraordinárias, permitiram a esses materiais inúmeras aplicações tecnológicas desde os simples condensadores a sensores e actuadores.

Desde um ponto de vista fundamental o PVDF e os copolímeros P (VDF-TrFE) constituem um sistema rico para o estudo de transições de fase, processos de relaxação e ferroelectricidade, pois eles exibem todos os fenômenos físicos interessantes associados aos inorgânicos ferroelétricos e para além disso, possuem diferentes interações microscópicas fundamentais dominadas pelas ligações por pontes de hidrogénio e pelas forças de Van der Waals [Lanceros-Méndez *et al*, 2003].

O PVDF possui no mínimo quatro fases cristalinas conhecidas por α , β , γ e δ [Lovinger, 1982]. Devido a este polimorfismo pouco comum entre os materiais poliméricos o PVDF apresenta uma morfologia muito variada, que depende fortemente das condições de processamento [Cestari *et al*, 1994]. Contudo a principal fase cristalina do PVDF é a β , pois esta apresenta propriedades ferro, piro e piezoelétricas interessantes.

O principal objectivo deste trabalho será compreender a influência das condições de processamento na formação das fases α , β e γ do PVDF. A influência das condições de estiramento

(temperatura e razão de estiramento) e da aplicação de um campo de polarização na conversão de fase α em β também foi estudada.

A fase apolar α é a mais comum, normalmente obtida por fusão. A partir desta é possível obter a fase β orientada efectuando um estiramento aos filmes de fase α num intervalo de temperaturas compreendido entre os 70°C e os 100°C [Lovinger, 1982]. Neste trabalho pretende-se estudar de uma forma sistemática as condições de processamento que levam à obtenção de fase β por estiramento uniaxial, compreender a influência das condições de estiramento na obtenção de fase β , estudar o grau de orientação das cadeias, a evolução do grau de cristalinidade e da microestrutura microestrutura dos materiais em função da razão de estiramento.

A fase β não orientada pode ser obtida por cristalização a partir de solução de dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA), para temperaturas abaixo dos 70°C [Cestari *et al*, 1994].

As propriedades dos filmes de PVDF dependem fortemente do grau de cristalinidade (que pode variar entre os 40% a 55% de material cristalino [Lovinger, 1982] e da morfologia, estando estes factores intimamente relacionados com as condições de processamento.

O PVDF possui uma temperatura de fusão, T_f , que varia entre os 160 e os 190°C, dependendo da fase cristalina, que é inferior à temperatura de Curie, T_c , calculada como estando entre os 205 e os 208°C [Capitão *et al*, 2000].

Por outro lado, o diagrama de fases do P(VDF-TrFE) ilustra que este material é um sistema rico e interessante para o estudo das transições de fase por simples variação da percentagem de VDF.

Foi verificado que o P(VDF-TrFE) após irradiação com electrões de alta energia exhibe várias características semelhantes às observadas nos sistemas “*relaxor ferroeléctricos*” [Kim *et al*, 1997]. Anteriormente este fenómeno apenas tinha sido encontrado em sistema inorgânicos.

O objectivo fundamental deste trabalho consiste em estudar de forma sistemática as condições de processamento que optimizam a quantidade e qualidade da fase β presente nos filmes de PVDF, assim como condições de processamento e a caracterização microestrutural do PVDF e das misturas PVDF/P(VDF-TrFE).

2. Estado da arte

Neste capítulo serão descritas as características mais relevantes dos materiais em estudo, focando as diversas formas cristalinas e as propriedades físicas mais importantes do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os copolímeros de vinilideno (VDF) com trifluoretileno (TrFE).

2.1 Nomenclatura

Encontra-se na literatura três formatos distintos para a nomenclatura das diferentes fases cristalinas apresentadas pelo PVDF. A mais comum é a representação através das letras gregas: α , β , γ e δ . Uma outra forma de representação consiste em atribuir numeração romana: II, I, III e IV, ou mesmo algarismos arábicos: 2,1,3 e 4, havendo correspondência entre as fases nos três formatos em relação à ordem em que estão dispostos [Lovinger, 1982].

A única representação utilizada nos artigos publicados recentemente é a que recorre à utilização de letras gregas.

2.2. Poli(fluoreto de vinilideno)

O monómero fluoreto de vinilideno (VDF) ilustrado na figura 2.1 foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado. Este monómero é um gás a condições normais de pressão e temperatura sendo o seu ponto de ebulição de $\approx -85^\circ\text{C}$.

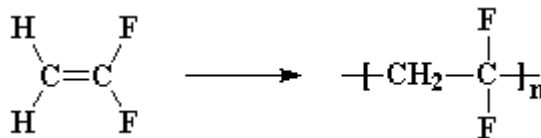


Figura 2.1 – Representação esquemática do monómero VDF e da unidade repetitiva do PVDF.

O fluoreto de vinilideno é relativamente estável e não há a necessidade de um inibidor químico para prevenir uma possível polimerização instantânea. A solubilidade do fluoreto de vinilideno é menor que 0,02g por cada 100g de água a uma temperatura de 25°C e 1 atmosfera de pressão e possui uma baixa toxicidade.

A síntese comercial deste monómero envolve reacções de pirólise gasosa. O polímero PVDF é preparado por reacção de adição, isto é, o polímero é formado por adição do monómero a outras unidades monoméricas.

O PVDF apresenta um processo de relaxação e uma transição de fase. A relaxação ocorre por volta dos -34°C e é denominada por transição vítrea, a temperatura em que esta ocorre chama-se temperatura de transição vítrea, T_g . A transição de fase ocorre a mais elevada temperatura é designada por temperatura de fusão, T_f e situa-se entre 160 e 190°C , uma vez que esta transição depende fortemente das condições de processamento e da fase cristalina presente no material [Capitão *et al*, 2000].

2.2.1 - Estrutura Molecular e Estrutura Cristalina

O PVDF é um polímero semicristalino que cristaliza geralmente numa estrutura esferulítica. As esferulites são constituídas por um conjunto de lamelas que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum.

Na figura 2.2 está esquematizado uma esferulite e no destaque estão representadas duas lamelas, que constituem a região cristalina, entre as quais localiza-se a região amorfa do material.

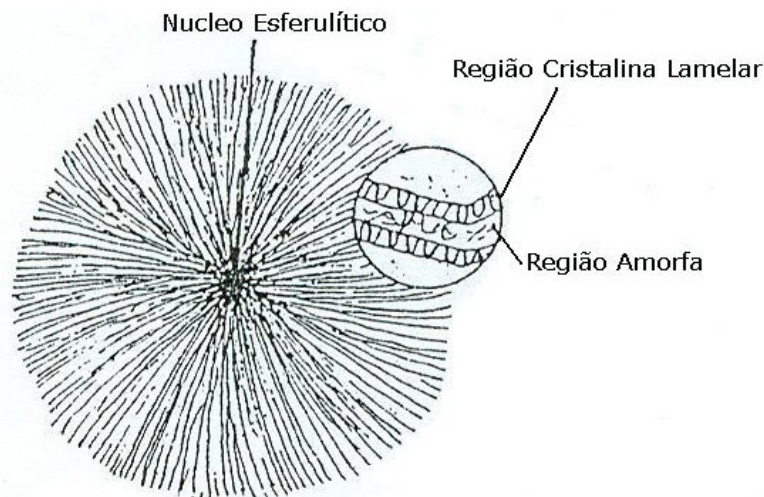


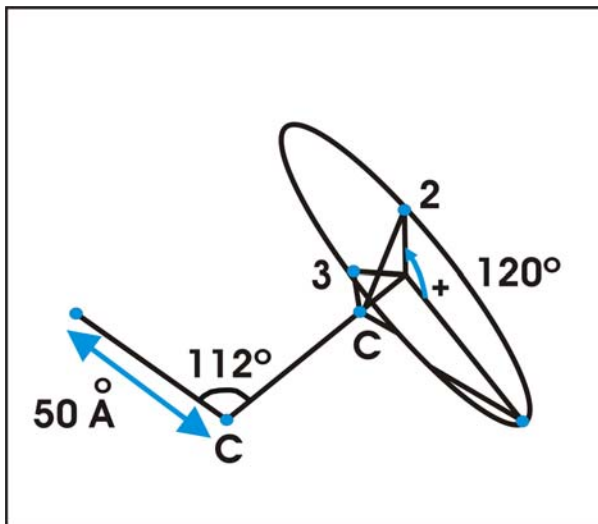
Figura 2.2 – Estrutura esferulítica do PVDF [Davies *et al*, 1978].

Quanto à polaridade o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção das suas cadeias. Estes dipolos são formados diferença de eletronegatividades entre os átomos de flúor e carbono.

O pequeno raio atômico do flúor não oferece impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e consequentemente diferentes estruturas cristalinas. Os cristais presentes no polímero são os grandes responsáveis pela estabilização dos dipolos eléctricos formados no processo de polarização [Cestari *et al*, 1995].

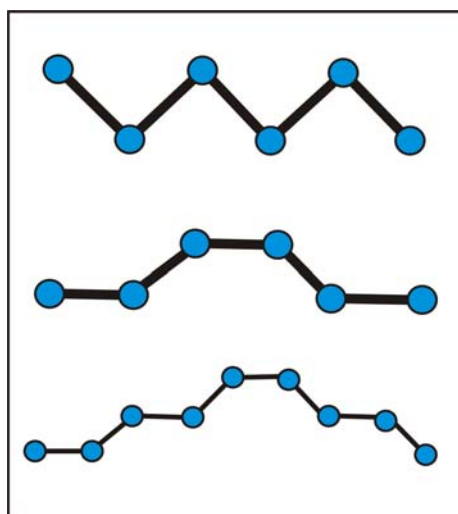
As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações. Estas referem-se ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia polimérica, os quais podem ser alterados por rotações das ligações químicas.

As possíveis conformações das ligações carbono-carbono são a conformação trans (T), a conformação cis⁺ (C) e a conformação cis⁻ (C⁻), as quais são esquematizadas na figura 2.3. Na figura 2.4 estão representados os arranjos moleculares das conformações das fases β, α e γ respectivamente.



- 1: Conformação Trans (T)
- 2: Conformação Cis (C)
- 2: Conformação Cis⁻ (C⁻)

Figura 2.3 – Esquematização dos tipos de conformações estáveis da ligação carbono-carbono [Sinézio, 1990].



Conformação TCTC⁻ da fase α

Conformação TT da fase β

Conformação T₃CT₃C⁻ da fase γ

Figura 2.4 – Conformações mais estáveis para as diferentes fases do PVDF [Sinézio, 1990].

Em adição a essas propriedades este polímero também é conhecido pelo seu polimorfismo. Dependendo das condições de processamento encontram-se pelo menos quatro estruturas cristalinas diferentes, comumente denominadas por α , β , γ e δ [Lovinger, 1982]

Transições estruturais entre as várias fases podem ocorrer dependendo dos métodos de processamento, do tratamento térmico e mecânico, da pressão e polarização realizados no material [Capitão *et al*, 2000].

2.2.2 A fase α

O polimorfo mais comum do PVDF é a fase α apolar obtida por arrefecimento a partir do fundido a velocidades moderadas ou mesmo elevadas. É a fase termodinamicamente mais estável também na cristalização a partir da solução, quando a temperatura de remoção do solvente é superior a 100°C. [Lovinger, 1982 e Cestari *et al*, 1994].

Nesta fase as cadeias organizam-se numa estrutura conformacional do tipo trans-cis (TCTC-) onde as moléculas estão dispostas numa configuração helicoidal, permitindo assim um maior afastamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia [Lovinger, 1982].

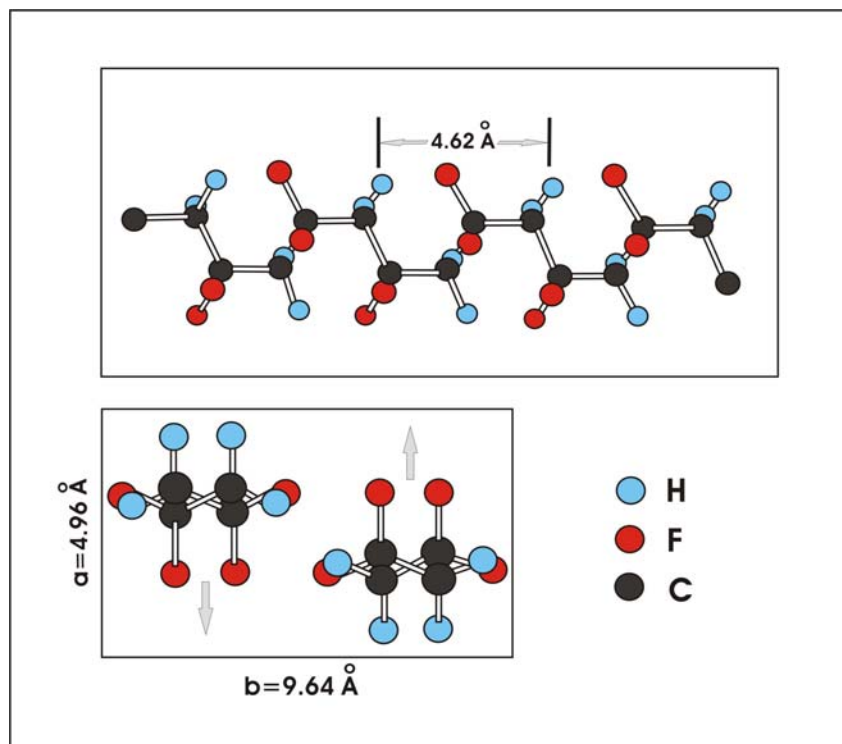


Figura 2.5 – Representação esquemática das cadeias de α -PVDF (em cima) e da sua célula unitária (em baixo) [Huang *et al*, 2004].

Consequentemente esta fase apresenta a menor energia potencial em relação às outras fases cristalinas deste polímero [Sperling, 1986]. A figura 2.5 ilustra a configuração das cadeias do PVDF na fase α , bem como a célula unitária desta fase.

As moléculas da fase α são polares sendo o momento dipolar (representado na figura pelas setas) do monómero normal às cadeias poliméricas de $4,0 \times 10^{-28}$ Ccm, enquanto que ao longo das cadeias é de $3,4 \times 10^{-28}$ Ccm. A célula unitária é constituída por duas macromoléculas e é apolar devido ao empacotamento das cadeias que resulta em momentos dipolares dispostos em arranjos antiparalelos.

A célula unitária da fase α ilustrada na figura 2.5 possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, pertencendo ao grupo espacial P2cm com dimensões $\mathbf{a} = 4,96\text{Å}$, $\mathbf{b} = 9,64\text{Å}$ e $\mathbf{c} = 4,62\text{Å}$ e apresenta uma densidade de $1,92 \text{ g.cm}^{-3}$ e um valor de entalpia de fusão, ΔH_f de $93,07\text{J/g}$ [Lovinger, 1982].

2.2.3 A fase β

A fase β é o polimorfo que possui melhores propriedades electroactivas, sendo a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico para aplicações como sensor, actuador e transdutor. Normalmente é obtida por estiramento mecânico da fase α a temperaturas inferiores a 100°C e com razão de estiramento (relação entre o comprimento final e o inicial da amostra) maior ou igual a 4. [Nalwa, 1991].

A configuração desta fase caracteriza-se por todos os átomos de flúor estarem no mesmo lado da cadeia e os átomos de hidrogénio no outro como ilustrado na figura 2.6. Esta estrutura é a chave para as propriedades piezo e piroeléctricas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monómero é bastante elevado ($7,0 \times 10^{-28}$ Ccm) e é essencialmente normal à direcção das cadeias poliméricas [Gupta, 1981].

Na fase β as cadeias possuem uma conformação “*all-trans*” planar do tipo zig-zag (TT), com um pequeno desvio na planaridade causado por uma deflexão de 7° entre as ligações carbono-flúor adjacentes [Lovinger, 1982].

A célula unitária desta fase é polar constituída por duas macromoléculas numa estrutura ortorrômbica com dimensões $\mathbf{a}=8,58\text{Å}$, $\mathbf{b}=4,91\text{Å}$ e $\mathbf{c}=2,56\text{Å}$, ilustrado na figura 2.6, pertence ao grupo espacial Cm2m apresentando uma densidade de $1,97\text{g.cm}^{-3}$ e um valor de entalpia de fusão, ΔH_f de $103,4\text{J/g}$ [Lovinger, 1982].

A figura 2.6 ilustra a configuração das cadeias do PVDF na fase β e na figura 2.7 é representada a célula unitária desta fase.

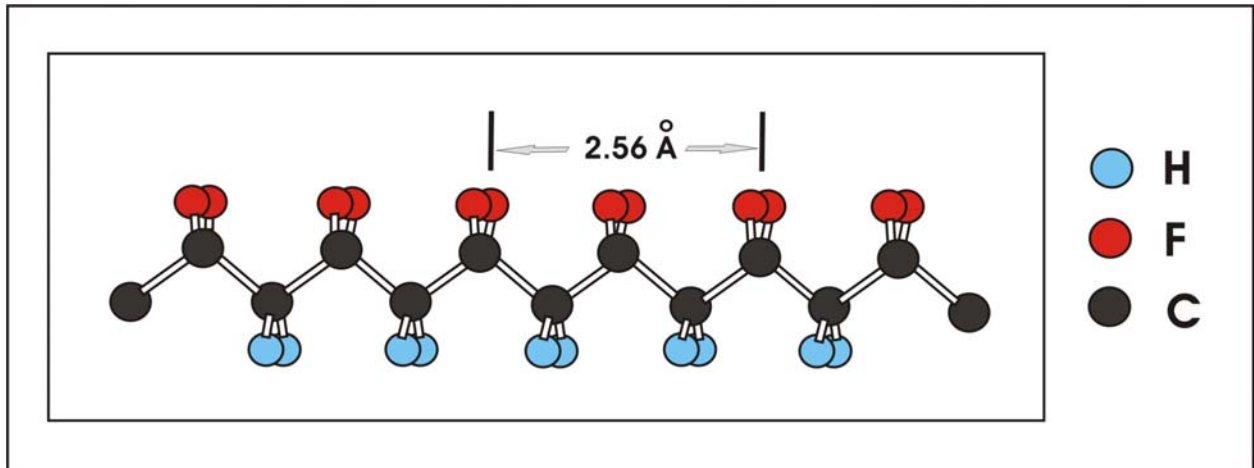


Figura 2.6 – Representação da conformação "trans planar" fase β [Huang *et al*, 2004].

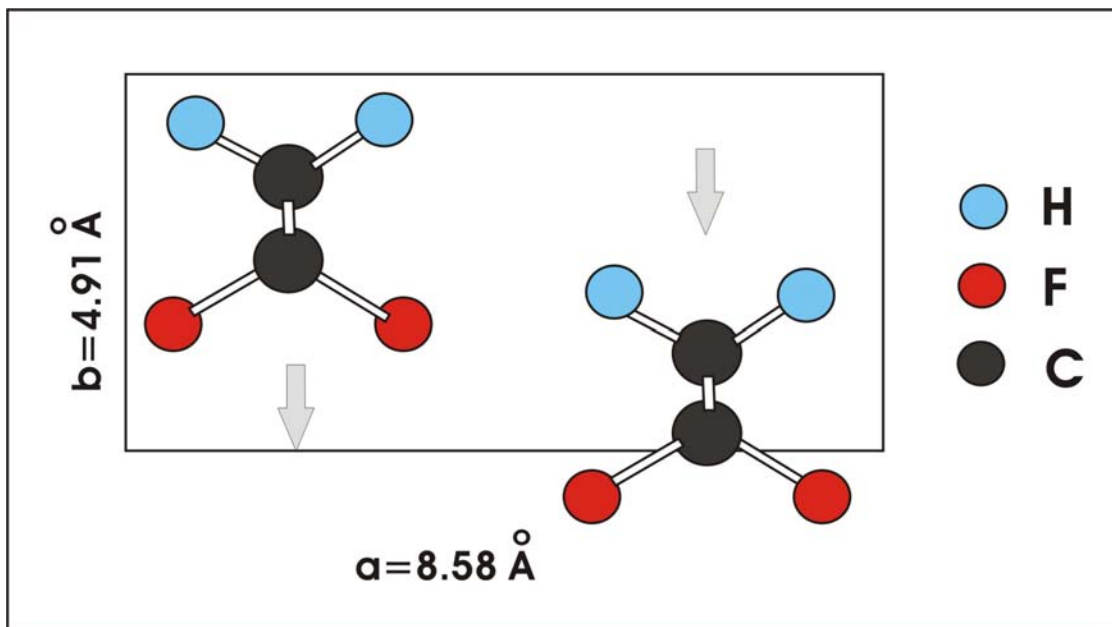


Figura 2.7 – Representação da célula unitária da fase [Huang *et al*, 2004].

2.2.4 A fase γ

Um dos aspectos mais interessantes do PVDF concerne à elucidação da estrutura cristalina da fase γ , por esta ser muito semelhante a uma mistura de fases α e β [Nalwa, 1990].

Esta fase é obtida pela cristalização em solução com DMF (dimetilformamida) ou DMA (dimetilacetamida) num substrato de KBr ou a partir do material fundido fazendo um estágio relativamente longo ($t_{\text{crist}} > 6\text{h}$) a temperatura elevada ($T_{\text{crist}} > 160^\circ\text{C}$) para o caso de um substrato amorfo [Ueno, 1995].

Existem dois tipos de fase γ : cristalizada directamente do fundido a temperatura superiores a 160°C e formam esferulites não anelados (a taxa de formação aumenta com a temperatura) e a formada a partir da transição de fase α em γ , que ocorre nas esferulites aneladas e cuja taxa de transformação aumenta com o aumento da temperatura [Capitão *et al*, 2000].

Esta fase exhibe as cadeias poliméricas dispostas em um arranjo conformacional $T_3CT_3C^-$ (a cada três conformações *trans* existe uma conformação *cis*), sendo a célula unitária polar empacotada numa estrutura monoclinica com $a = 4,96\text{Å}$, $b = 9,58\text{Å}$ e $c = 9,23\text{Å}$ e um ângulo $\beta=93^\circ$, pertencente ao grupo espacial $C2cm$ [Lovinger, 1982].

Possui uma densidade de $1,95\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e a temperatura de fusão desta fase depende das condições de processamento do material.

Existem duas temperaturas de fusão para esta fase, dependendo de como ela foi formada, pela cristalização directa ou a partir da transformação α em γ . Esta última tem o maior valor de T_m [Capitão *et al*, 2000]. A figura 2.8 ilustra a conformação desta fase e a respectiva célula unitária.

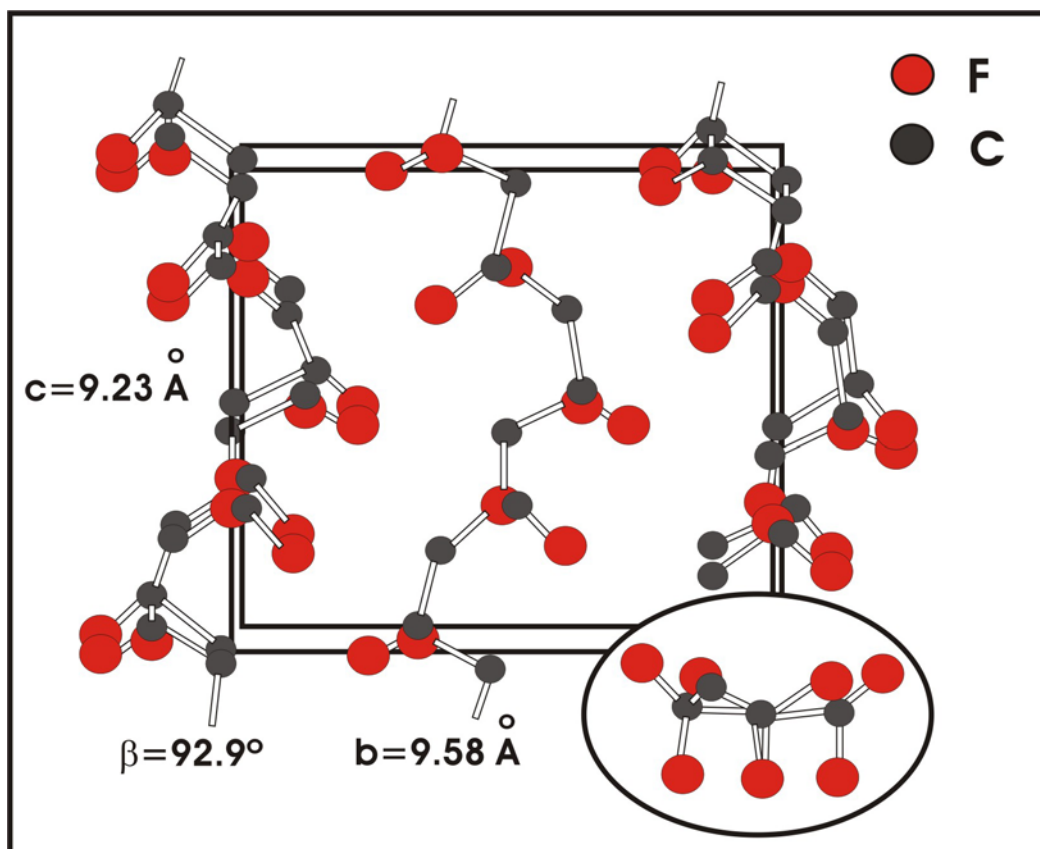


Figura 2.8 – Representação esquemática do γ -PVDF e respectiva célula unitária [Lovinger, 1982].

2.2.5 Fase δ

Um importante desenvolvimento no que diz respeito ao PVDF foi a descoberta de que uma nova fase que é obtida submetendo a fase α a um campo eléctrico elevado (fenómeno de polarização), induzindo uma inversão do momento dipolar normal à direcção das cadeias, resultando assim numa versão polar do α -PVDF [Lovinger, 1982].

Estudos de difracção de raios-X revelaram que as reflexões da fase δ ocorrem nos mesmos espaçamentos interplanares que os da fase α , mas que diferem na intensidade.

Consequentemente estes dois polimorfos possuem as mesmas dimensões de célula unitária e conformação das cadeias (*trans-cis*), a principal diferença reside no modo de empacotamento entre as cadeias (fase com momento dipolar não nulo).

A célula unitária possui uma estrutura ortorrômbica com as dimensões $a = 4,96\text{\AA}$, $b = 9,64\text{\AA}$ e $c = 4,62\text{\AA}$. A figura 2.9 representa esquematicamente a célula unitária da fase δ [Lovinger, 1982].

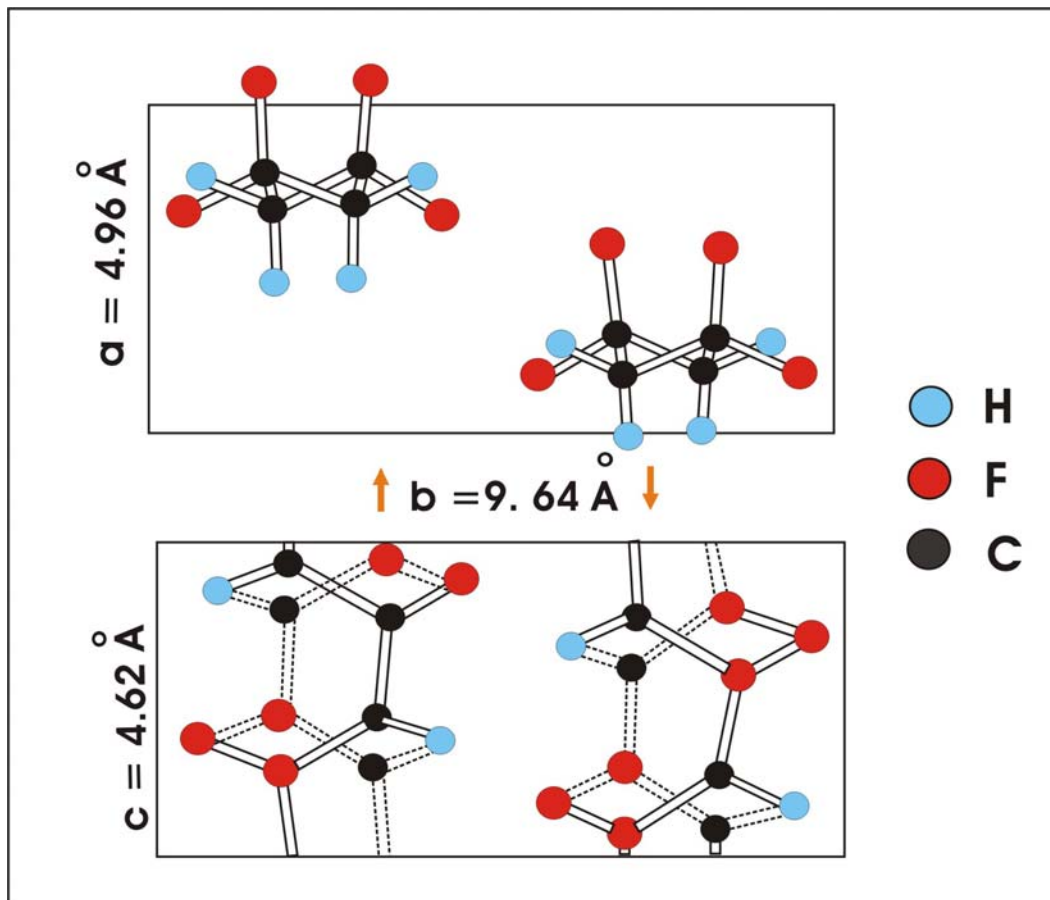


Figura 2.9 – Representação esquemática da célula unitária da fase δ [Lovinger, 1982]

2.2.6 Interconversão entre as diferentes fases

O PVDF pode ser obtido nas mais variadas formas cristalinas. No entanto é possível converter sob determinadas condições, uma fase em outra. Por exemplo, a fase β pode ser obtida a partir do α -PVDF por estiramento uniaxial ou biaxial dos filmes ou também pela aplicação de um campo eléctrico elevado ($E \geq 100$ MV/cm) [Lovinger, 1982].

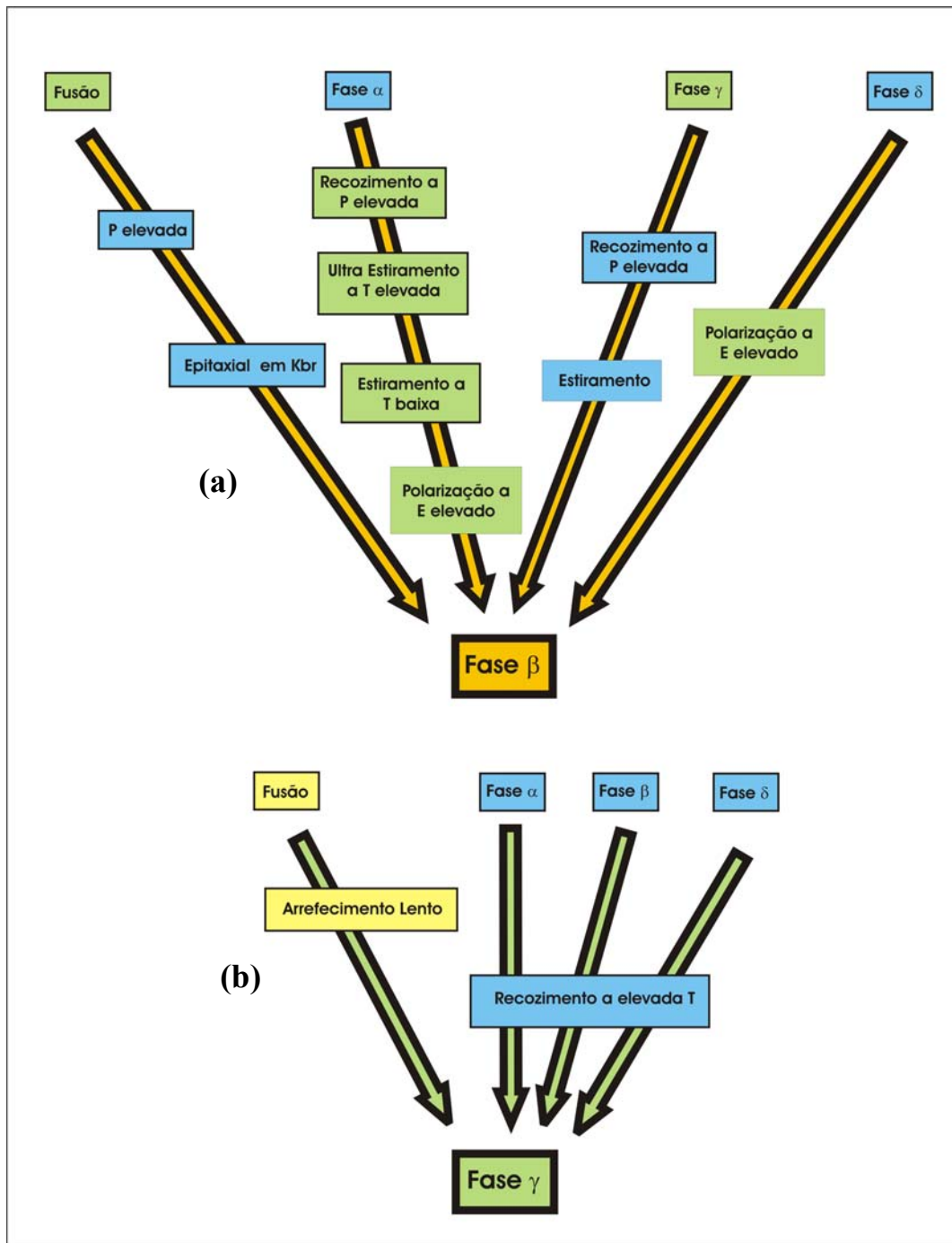


Figura 2.10 – Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF.

(T = temperatura, P = pressão e E = campo eléctrico) [Heymans *et al*, 2001].

É possível obter fase β directamente da solução quando a temperatura de cristalização é inferior a 70°C, para temperaturas de cristalização superiores a 120°C praticamente só se obtêm fase α e temperaturas de cristalização intermédias a estas, origina uma mistura de fases $\alpha + \beta$ [Ueno *et al*, 1999].

A figura 2.10 ilustra os processos para a cristalização e interconversão que levam à obtenção da fase β (a) e da fase γ (b) do PVDF.

2.3 Copolímeros

O interesse no PVDF ultrapassou o puro homopolímero e alargou-se a um sem número dos seus copolímeros de VDF com outros fluorocarbonos. Além do mais, ele é compatível com uma grande variedade de outros compostos macromoleculares como o trifluoretileno (TrFE) e o tetrafluoretileno (TFE) [Capitão *et al*, 2000].

A copolimerização do VDF com outros fluorocarbonos como os acima mencionados introduz mais átomos de flúor na cadeia do polímero. As propriedades eléctricas destes copolímeros podem variar dentro de um intervalo amplo por simples variação das percentagens de VDF. A figura 2.11 mostra o diagrama fásico para as misturas de VDF com TrFE.

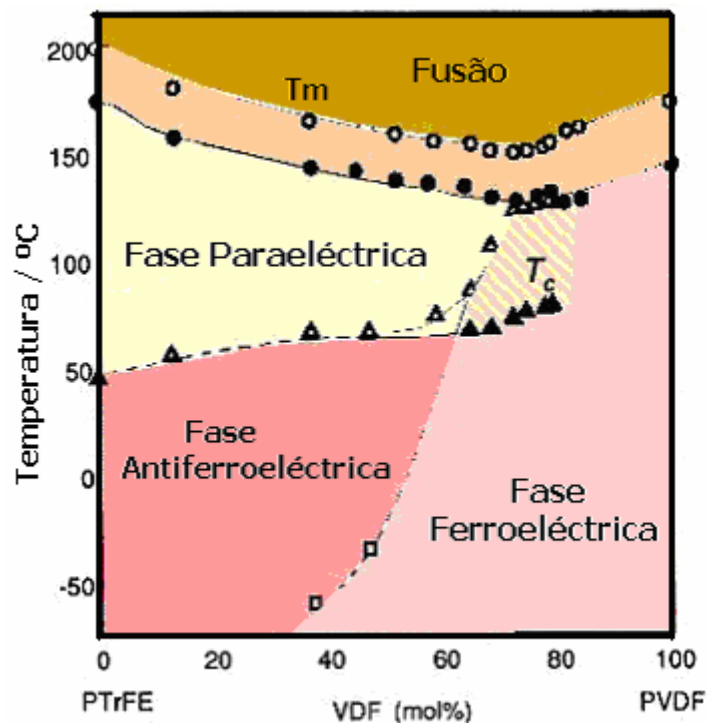


Figura 2.11 – Diagrama fásico para o sistema PVDF – PVDF-TrFE [Bauer, 2004].

Os copolímeros suscitam interesse numa tentativa de estabelecer uma relação entre a estrutura e as propriedades desses materiais e também devido às transições de fase que eles apresentam. Estes materiais também possuem a vantagem de cristalizarem directamente na configuração planar em zig-zag (*all-trans*), similar à estrutura da fase β do PVDF devido ao maior de volume dos átomos de flúor possuem em relação aos de hidrogénio [Nalwa, 1991].

A copolimerização do VDF com macromoléculas ricas em monómeros de flúor ajuda a conseguir a configuração do cristal mais desejável, que herda assim propriedades piezo-, piro- e ferroeléctricas interessantes [Nalwa, 1991].

2.3.1 Poli(fluoreto de vinilideno trifluoretileno)

Os copolímeros de fluoreto de vinilideno com trifluoretileno quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE, cristalizam a partir da fusão ou por solução directamente numa fase polar e ferroeléctrica constituída por cadeias transplanares (TT) semelhante à fase β do PVDF. Nestas condições apresentam propriedades piroeléctricas e piezoeléctricas semelhantes às do β – PVDF [Nalwa, 1990 e Huang *et al*, 2004].

Sob o ponto de vista científico estes copolímeros são particularmente interessantes por apresentarem a transição FE-PE abaixo da sua temperatura de fusão (o que não ocorre com o PVDF), permitindo o estudo dos principais mecanismos responsáveis pelo comportamento ferroeléctrico destes materiais.

Além disso quando encontrados na fase polar, estes copolímeros possuem polarizabilidade de 2ª ordem apresentando propriedades ópticas não lineares, o que possibilita a sua utilização como modelador e comutador para comunicação óptica [Capitão, 1998].

Do ponto de vista tecnológico destacam-se as aplicações do P(VDF-TrFE) como isolante activo em estruturas metal-isolante-semicondutor (MIS) de memórias não voláteis, transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras, sensores de temperatura, células solares, etc. [Capitão, 1998].

Em determinadas condições de cristalização e de relação molar o P(VDF-TrFE) apresenta uma variedade de transições de fase, tanto em número como na natureza dessas transições como pode ser observado no diagrama de fases representado na figura 2.11.

Na literatura existem controvérsias sobre as possíveis causas dessas transições. Elas poderiam ocorrer devido a uma mudança estrutural de uma fase transplanar para outra 3/1 helicoidal [Capitão, 1998] ou apenas devido a existência de duas fases ferroeléctricas com diferentes graus de organização

[Capitão, 1998] Recentemente verificou-se que na cristalização dos copolímeros P(VDF-TrFE) a partir de solução a temperatura de cristalização possui influência directa nessas transições [Capitão, 1998].

Um estudo sistemático através de caracterizações térmicas (DSC), dieléctricas e por difracção de raios-x de amostras com diferentes relações molares de TrFE e cristalizadas em distintas condições, permitiu verificar a influência da temperatura de cristalização e da razão molar de TrFE na formação das fases ferroeléctricas e nas temperaturas de Curie dos copolímeros com razões molares 60/40, 70/30 e 80/20 [Capitão, 1998].

Copolímeros com uma relação molar de 75/25 por exemplo, apresentam duas transições entre 130°C e o 147°C no processo de aquecimento verificadas por DSC e medidas dieléctricas. A transição que ocorre a mais baixa temperatura está relacionada com a transição FE – PE, enquanto que transição que ocorre a temperatura mais elevada é devida à fusão da parte cristalina do material. Dependendo da temperatura de cristalização, podem surgir duas ou três transições de fase FE-PE [Botta, 1998].

O intervalo de temperaturas em que estas transições ocorrem e a intensidade de cada transição depende fortemente da relação molar de VDF e das condições de processamento das amostras [Ohigashi *et al*, 2001].

2.4 Processo de obtenção de fases do PVDF e do P(VDF-TrFE)

2.4.1 Cristalização do PVDF a partir da solução

Gregório Filho e Cestari [Cestari *et al*, 1994] demonstraram que a cristalização de uma solução de PVDF com dimetilacetamida (DMA) pode ocorrer em qualquer uma das três fases α , β , γ ou numa mistura delas, sendo o tempo e a temperatura de cristalização que determinam a fase predominante.

A obtenção das fases α e β foi observada utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente do PVDF. Gregório Filho [Cestari *et al*, 1994] demonstrou que se a cristalização ocorrer a temperaturas inferiores a 70°C a amostra será praticamente composta por β -PVDF. Com o aumento da temperatura surge uma diminuição da fracção volumétrica da fase β e conseqüentemente um aumento da quantidade de fase α presente no filme polimérico. A percentagem de cristalinidade total permanece sempre entre 45 e 60%.

Os resultados obtidos em [Cestari *et al*, 1994] evidenciam que o tipo de solvente utilizado não possui influência sobre o tipo de estrutura cristalina a obter, sendo os factores realmente determinantes,

para a obtenção de uma determinada fase durante o processo de cristalização sobre um substrato amorfo, são a temperatura e o tempo.

Foi observado que as amostras de fase β obtidas por solução possuem elevada porosidade, sendo o tamanho dos poros directamente relacionado com a temperatura de cristalização [Ueno *et al*, 1999].

2.4.2 Cristalização do PVDF e do P(VDF-TrFE) a partir da fusão

A cristalização do PVDF a partir do fundido para temperaturas abaixo dos 160°C resulta predominantemente em fase α com uma estrutura esferulítica anelada e o tamanho das esferulites está directamente relacionado com a temperatura de cristalização. Assim o tamanho das esferulites diminui com o decréscimo da temperatura de cristalização [Capitão *et al*, 2000].

A cristalização de fase γ a partir do fundido ocorre a temperaturas acima dos 160°C e tempos de cristalização muito longos. É também possível obter γ -PVDF a temperaturas mais baixas através da cristalização do fundido sobre substratos como KBr e NaCl ou pela acção de um campo eléctrico elevado durante a cristalização. No primeiro caso a polaridade dos substratos promove a orientação dos dipolos de forma preferencial, enquanto que o campo eléctrico aplicado fomenta a reorientação destes [Cestari, 1995]. O recozimento de uma amostra originalmente na fase α , a temperatura acima de 155°C também causa a formação da fase γ , devido a transformação de fase α em γ que ocorre nos esferulitos anelados [Capitão *et al* 2000].

O P(VDF-TrFE) obtido por cristalização a partir do fundido apresenta uma estrutura similar à fase β do PVDF, independentemente da temperatura de cristalização. Esta última apenas influencia T_c [Botta, *et al*, 1998].

2.4.3 Transformação de fase α em β induzida por deformação mecânica

A deformação uniaxial ou biaxial de filmes de PVDF provoca uma das mais importantes transições de fase deste polímero. Esta mudança de estrutura consiste na obtenção de filmes de fase β por deformação mecânica de filmes de α -PVDF.

As cristalites são reorientadas devido à tensão mecânica e simultaneamente produz-se uma destruição da conformação TCTC da fase α , transformando-se numa conformação TT da fase β . Estudos

teóricos revelaram que associado à transformação da configuração das cadeias está associado um aumento de 37% do comprimento das mesmas [Correia *et al*, 2005].

É importante salientar que as cadeias que se encontram na região amorfa do polímero também são orientadas, o que pode levar a um arranjo mais regular das cadeias provocando desta forma um aumento da cristalinidade do material (fenômeno denominado como cristalização induzida por orientação) [Sperling, 1986].

O processo de deformação mecânica dos filmes de PVDF tem como principais variáveis a temperatura e a razão de estiramento (**R**):

$$R = \frac{L}{L_0} \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde L é o comprimento final do filme estirado e L_0 é o comprimento inicial do filme estirado.

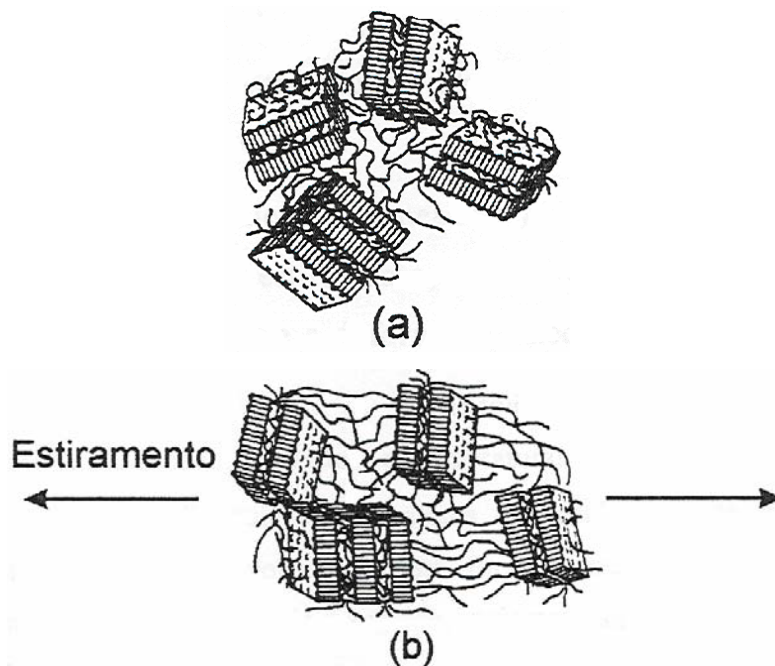


Figura 2.12 – Representação das cristalitas de um polímero: a) antes de estirar e b) após estiramento [Ueno, 1995].

O estiramento de filmes de α -PVDF a temperaturas inferiores a 90 °C leva a uma transformação de fase de α em β quase completa, enquanto que para temperaturas mais elevadas é obtido uma mistura de α e β no filme estirado. Assim quanto maior for a temperatura de estiramento menor é a quantidade de fase β presente no filme. Para temperaturas superiores a 120 °C praticamente só se obtém fase α orientada, isto dentro do mesmo intervalo de razão de estiramento.

Os mecanismos de transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ não são totalmente conhecidos. Alguns autores [Nagata *et al* 1980] concluíram que a transformação ocorre no momento que se inicia o empescoamento, ou seja, quando ocorre a formação de microfibrilos na estrutura do polímero. Estiramentos realizados a temperaturas abaixo dos 100°C resultam sempre em transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

Uma das técnicas experimentais mais utilizadas como rotina para a identificação das fases presentes nos filmes de PVDF é a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier. A tabela 2.1 ilustra os principais picos associados às fases β e α do PVDF.

Tabela 2.1 – Modos de vibração característicos das fases cristalinas α e β e respectivos números de onda para o PVDF [Mano *et al*, 2001].

Numero de onda (cm ⁻¹)	Fase	Ligação
490	α	Dobra CF ₂
510	β	Dobra CF ₂
530	α	Dobra CF ₂
600	β	
615	α	Dobra CF ₂ e dobra da cadeia polimérica C-C-C
677		Defeitos da cadeia do polímero devido a ligações H-H e T-T
766	α	Dobra CF ₂ e dobra da cadeia polimérica C-C-C
840	β	Balanço CH ₂ e estiramento assimétrico CF ₂
855	α	Deformação fora do plano CH
1335		Dobra fora do plano CH ₂
1453		Dobra ou deformação angular no plano CH ₂
2978		Estiramento assimétrico CH ₂
3016		Estiramento simétrico CH ₂

Nas tabelas 2.2 a 2.4 estão enumeradas as bandas de absorção no infravermelho para as três fases cristalinas do PVDF: β , α e γ , respectivamente, que serão estudadas no âmbito deste trabalho, bem como os respectivos modos de vibração.

Tabela 2.2 – Bandas de absorção no infravermelho características da fase β do PVDF e respectivos modos de vibração [Ueno, 1995].

Numero de onda	Vibração
442	$R(CF_2) + r(CH_2)$
468	$\delta(CF_2)$
510	$\delta(CF_2) - \delta(CCC)$
840	$\delta(CF_2) + \delta(CCC)$

Tabela 2.3 – Bandas de absorção no infravermelho características da fase α do PVDF e respectivos modos de vibração [Ueno, 1995].

Numero de onda	Vibração
410	$r(CF_2) + r(CH_2)$
531	$\delta(CF_2)$
615	$\delta(CF_2) - \delta(CCC)$
765	$\delta(CF_2) + \delta(CCC)$
795	$r(CH_2)$
855	$r(CH_2)$
976	$r(CH_2)$

Tabela 2.4 – Bandas de absorção no infravermelho características da fase γ do PVDF e respectivos modos de vibração [Ueno, 1995].

Numero de onda	Vibração
432	$r(CF_2) + r(CH_2)$
512	$\delta(CF_2)$
776	$\delta(CF_2) - \delta(CCC)$
833	$r(CH_2)$

3. Propriedades Electroactivas

Neste capítulo irão ser descritas as propriedades electroactivas mais importantes do PVDF e do P(VDF-TrFE).

3.1 Introdução – Piro, Piezo e Ferroelectricidade

As propriedades eléctricas tais como a piro-, piezo- e ferroelectricidade estão intimamente associadas às estruturas cristalinas e químicas dos materiais [Nalwa, 1990].

Dos 32 diferentes grupos de simetria em que os materiais cristalinos foram classificados onze possuem centro de simetria e são designados por centrossimétricos. Os vinte e um que não possuem centro de simetria são chamados de não centrossimétricos [Nalwa, 1990].

Da classe dos não centrossimétricos vinte exibem piezoelectricidade e destes apenas dez permitem a existência de piroelectricidade.

Uma vez que eles possuem um único eixo polar estes cristais polares são espontaneamente polarizados na direcção desse eixo. A magnitude da polarização espontânea e as variações eléctricas que ocorrem com a alteração da temperatura é designada por efeito piroeléctrico.

Nos piroeléctricos conhecidos como ferroeléctricos a aplicação de um campo eléctrico externo consegue reverter a direcção da polarização espontânea. Assim todos os ferroeléctricos são piroeléctricos, mas nem todos os piroeléctricos são ferroeléctricos. Muitos piroeléctricos são ambos ferroeléctricos e piezoeléctricos. Contudo enquanto que todos os ferroeléctricos são piezoeléctricos, apenas alguns piezoeléctricos são ferroeléctricos [Nalwa, 1990].

A figura 3.1 ilustra a relação entre a simetria e as propriedades físicas dos materiais.

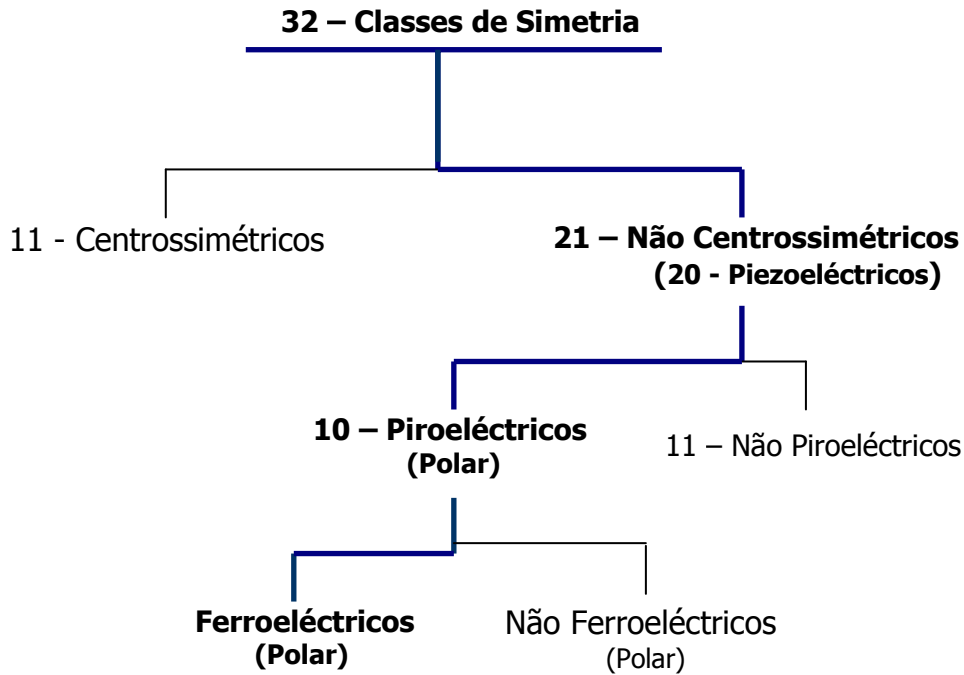


Figura 3.1 – Relação entre a simetria e as propriedades electroactivas dos materiais [Nalwa, 1990].

3.2 Piroelectricidade

Um material que herda uma polarização espontânea e que varia com a temperatura devido à sua morfologia e estrutura química pertence à classe dos piroelétricos [Nalwa, 1990].

Se os dipolos estão alinhados de tal forma que a auto anulação não ocorre então o material exibe polarização espontânea. À variação da polarização com a temperatura dá-se o nome de piroelectricidade. A grandeza que mede esta propriedade eléctrica é chamada de coeficiente piroelétrico, p e é definido por:

$$p = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde P é a polarização e T a temperatura.

A polarização será maximizada pela aplicação de um campo eléctrico, mas essa polarização é diferente da polarização que o material possui sem a aplicação do campo eléctrico [Nalwa, 1990].

Se a magnitude da polarização espontânea é dependente da temperatura então a sua variação depende de um efeito primário e secundário [Nalwa, 1990]. No efeito primário a dimensão e a forma da amostra são mantidas constantes para evitar a contracção ou a expansão térmica. No efeito piroelétrico secundário é permitido à amostra expandir ou contrair termicamente variando assim as dimensões desta.

Assim o efeito secundário piroeléctrico é gerado por um efeito piezoeléctrico. A separação destes efeitos é difícil e o efeito piroeléctrico total observado é a soma destes dois factores [Sinézio, 1990].

3.3 Piezoelectricidade

Um material piezoeléctrico desenvolve uma diferença de potencial, V quando sujeito a uma força mecânica. O aparecimento de V causada pela aplicação de uma força mecânica é denominada de piezoelectricidade e ao material dieléctrico que exhibe este efeito chama-se piezoeléctrico. A polarização eléctrica é directamente proporcional à tensão aplicada [Nalwa, 1990].

A grandeza que mede esta propriedade eléctrica é designada de coeficiente piezoeléctrico, d e é definido por:

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{j,i,j=1,2,3}} \right)_{E,T} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde E é o campo eléctrico induzido pela tensão mecânica, σ e T a temperatura a que o material se encontra.

Os subscritos i e j na equação 3.2 são necessários porque a tensão mecânica, X é um tensor consequentemente o coeficiente d também será um tensor. Para o caso do PVDF e copolímeros de (VDF) com (TrFE) os coeficientes da matriz de d que resultam diferentes de zero são d_{31} , d_{32} e d_{33} . O primeiro subscrito define a direcção da polarização eléctrica aplicada ao material e o segundo a direcção da tensão mecânica [Sinézio, 1990]. A figura 3.2 mostra a convenção adoptada para os subscritos $i, j = 1, 2, 3$.

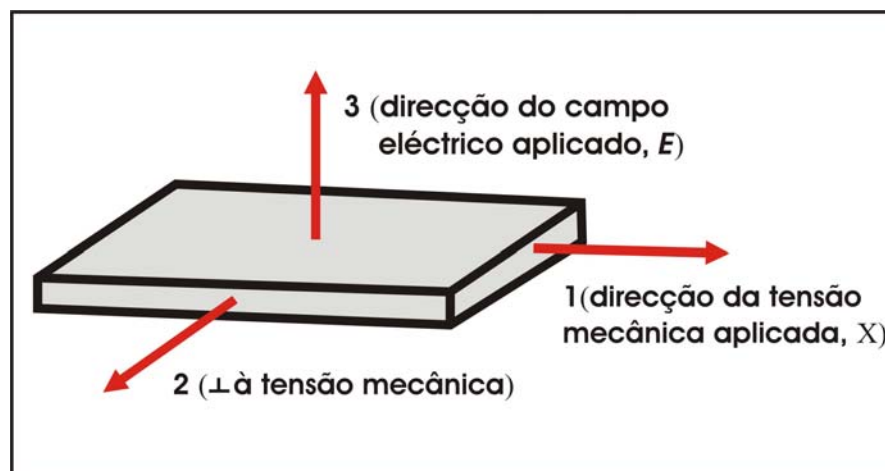


Figura 3.2 – Convenção adoptada para os subscritos i e j que aparecem no coeficiente piezoeléctrico dos materiais [Sinézio, 1990].

Em resumo a piezoelectricidade e a piroelectricidade referem-se às modificações da polarização eléctrica em relação à tensão mecânica e à temperatura respectivamente. Ambas dependem das propriedades dieléctricas do material, mas o efeito piroeléctrico também depende das propriedades térmicas, enquanto que o efeito piezoeléctrico depende das propriedades elásticas do material. A tabela 3.1 apresenta os valores dos principais coeficientes piezoeléctricos para vários materiais.

Tabela 3.1 – Propriedades físicas de alguns materiais ferroeléctricos [Sinézio, 1990].

Material	ρ (g.cm ⁻³)	ϵ'_r (1kHz)	d_{31} (pC.N ⁻¹)	p (mC.m ⁻² K ⁻¹)	k (%)
PVDF	1,76	8-13	20	40	6
P(VDF-TrFE)	1,9	15 – 20	15 – 30	30 - 40	20
Nylon 11	1,1	4	3	3	---
PZT-5	7,75	700	171	60-500	34
BaTiO ₃	5,7	1700	78	200	21
Quartzo	2,86	4,5	2	---	9

3.4 Ferroelectricidade

Um ferroeléctrico é um material piroeléctrico cuja aplicação de um campo eléctrico pode inverter a direcção da polarização espontânea. As características mais importantes de um ferroeléctrico incluem [Nalwa, 1990]:

- Uma curva de histerese eléctrica,
- Uma constante dieléctrica geralmente elevada,
- A presença de uma polarização espontânea sem a presença de um campo eléctrico externo,
- Os parâmetros dieléctricos dependem da temperatura,
- Estruturas polares e por domínios.

As primeiras indicações da ferroelectricidade do β -PVDF foram descobertas por Bergman *et al*, Nakamura e Wada [Nalwa, 1990]. No entanto foi Buchman quem primeiro observou o fenómeno de

reorientação dipolar no PVDF, medindo a corrente piroelétrica em função do campo eléctrico aplicado, E . A confirmação da ferroelectricidade do PVDF foi realizada por Furukawa mostrando a histerese do deslocamento eléctrico, D em função de E [Sinézio, 1990].

A figura 3.3 ilustra a curva de histerese do deslocamento em função de E obtida para o β -PVDF por Wang *et al* [Sinézio, 1990].

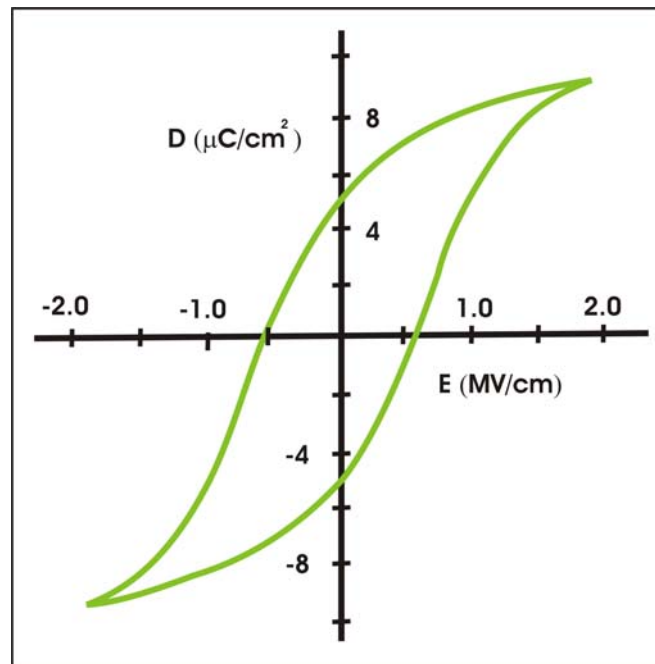


Figura 3.3 – Curva de histerese para o β -PVDF.

Esta figura retrata que o sentido de polarização é invertido (fenómeno de rotação) quando o E atinge o valor do campo coercivo, E_c . Furukawa *et al* observaram que E_c aumenta rapidamente com a diminuição da temperatura, sendo de 30 MV/m a 100°C e 180 MV/m a -100°C [Sinézio, 1990]. O tempo, τ de rotação dos dipolos depende também de E , sendo descrito por:

$$\tau = BE^{-n} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde B e n são constantes e E o campo eléctrico aplicado.

Experiências sobre a rotação dos dipolos revelaram que τ é da ordem de micro segundos para E da ordem de 100 MV/m [Sinézio, 1990].

É importante referir que o valor da polarização permanente, P que o PVDF adquire após submetido a um processo de polarização. Na literatura encontram-se valores que variam entre 20 e os 200 mC/m^2 . [Sinézio, 1990].

4. Técnicas experimentais

Neste capítulo irá ser apresentada uma breve descrição das principais técnicas experimentais utilizadas na elaboração deste trabalho, nomeadamente ensaios de tensão – deformação para estirar os materiais em estudo; a espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier, FTIR para estudar a evolução da transformação de fase com o aumento da razão de estiramento, da temperatura e com a variação do campo de polarização; a calorimetria diferencial de varrimento, DSC para estudar a evolução do grau de cristalinidade, pois este parâmetro tem influência directa nas propriedades piezo e piroeléctricas que são importantes para a aplicação tecnológica destes materiais. Foi também utilizado o microscópio electrónico de varrimento, SEM para analisar a morfologia apresentada pelas amostras.

4.1 Tensão – Deformação

As propriedades mecânicas de um material são usualmente medidas por meio de *ensaios de tracção quasi-estáticos*. O provete de ensaio, uma pequena chapa rectangular como é ilustrado na figura 4.1 é apertada ou amarrada nas extremidades as quais são geralmente de maior secção (cabeças de amarração), para aumentar a sua resistência e é seguidamente solicitado axialmente por uma força de tracção crescente.

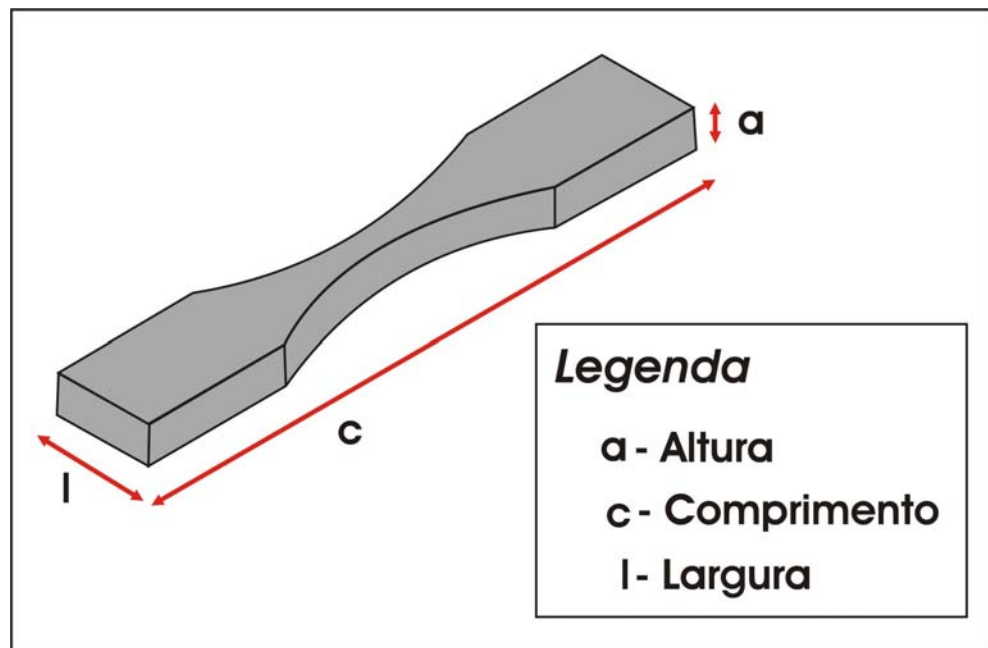


Figura 4.1 – Ilustração esquemática de um provete para realizar ensaios de tracção.

As cabeças de amarração vão adelgaçando gradualmente desde as amarras até à região central, mais fina e geometricamente uniforme do provete de ensaio. Nesta parte central marca-se um *comprimento de referência* (ou «base do extensómetro»), cujo alongamento na tracção é medido por meio de um extensómetro, ou seja, um instrumento de medida da deformação [Smith, 1998].

Medem-se os incrementos Δl do alongamento sofrido pelo comprimento de referência e resultante dos aumentos sucessivos de carga total de tracção F .

A partir destes valores definem-se a tensão (de tracção):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. 4.1}$$

e o incremento da extensão:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Utilizam-se os valores *iniciais* da área da secção recta A e do comprimento de referência l , obtendo-se então a tensão e a extensão *nominais*, ou os valores *correntes* de A e l relativos a um instante particular do ensaio a que se referem os valores F e Δl , resultando neste caso a tensão e extensão *reais* [Menard, 1999].

4.1.1- Resposta Elástica: A Lei de Hooke

Teoricamente idealiza-se que a curva tensão – deformação aproxima-se a um sistema massa/mola, como tal torna-se possível aplicar a lei de Hooke que enuncia que a tensão é proporcional à deformação.

Ao considerar que a força aplicada é constante então na curva tensão-deformação o declive inicial também é constante. Sendo este declive designado por módulo de *elasticidade* ou de *Young* e é uma medida da dureza do material.

O módulo de Young, E também é matematicamente descrito como:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde σ é a tensão e ε a deformação. Sendo válido apenas para sistemas em extensão.

A figura 4.2 ilustra uma curva típica de tensão – deformação, $\sigma - \varepsilon$. Para um material ensaiado em extensão a curva $\sigma - \varepsilon$ possui uma forma específica, dividindo-se em duas regiões distintas: a região elástica (linear) e a região não linear [Menard, 1999].

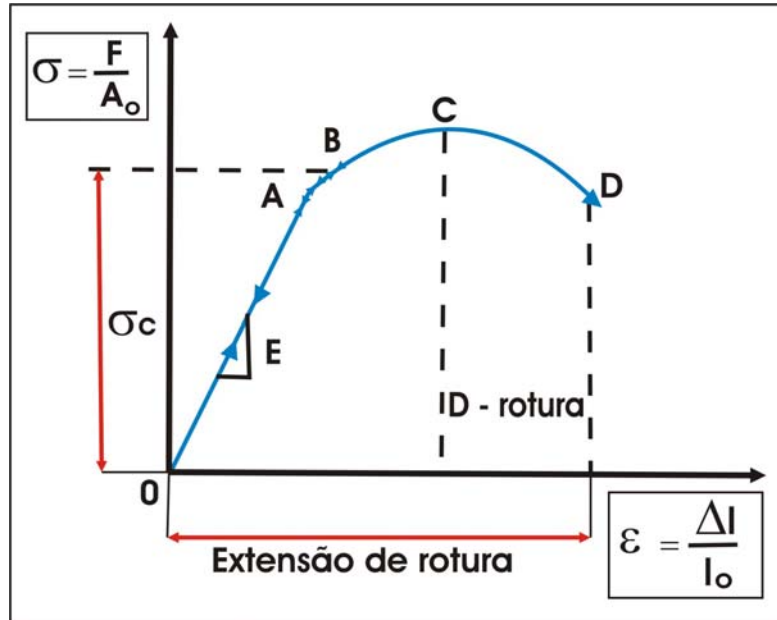


Figura 4.2 - Curva resultante de um ensaio $\sigma - \varepsilon$ em tracção [Menard, 1999].

Na zona linear o material possui um comportamento elástico (região AO), isto significa que a aplicação de uma tensão mecânica ao material provoca uma deformação, mas ao deixar de aplicar essa tensão, o material é capaz de voltar às suas dimensões iniciais. É nesta região que se determina o módulo de Young para o material [Menard, 1999].

A partir do ponto A o material adquire um comportamento plástico (região não linear), ou seja, o material já não é capaz de voltar ao seu comprimento inicial após retirar a força aplicada. Neste caso o comprimento inicial é diferente do final o que implica uma deformação permanente no material. O ponto onde o material passa da região linear para a não linear é designado como ponto de cedência σ_c [Menard, 1999].

O formato das curvas $\sigma - \varepsilon$ depende da estrutura do material a ensaiar, do tipo de ligações químicas do material, do grau de cristalinidade, do processamento, etc.

A figura 4.3 ilustra curvas típicas obtidas através desta técnica.

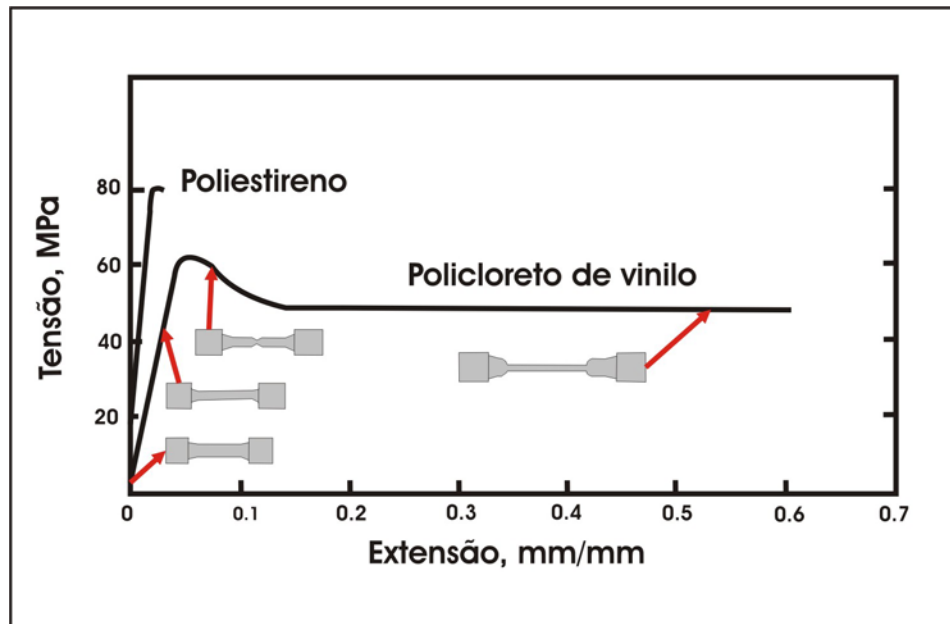


Figura 4.3 – Curvas resultantes de um ensaio $\sigma - \epsilon$ em tracção [Menard, 1999].

4.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier

4.2.1 Introdução

A radiação do infravermelho é uma radiação electromagnética de comprimentos de onda aproximadamente compreendidos entre os $0.7\mu\text{m}$ e os $500\mu\text{m}$, que correspondem a radiações com número de onda que variam entre os 1.4×10^4 e 20 cm^{-1} . A absorção desta radiação por uma molécula corresponde a variações dos movimentos vibracionais e/ou rotacionais dessa mesma molécula.

A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência do campo eléctrico alternado, associado à radiação incidente, coincide com uma possível mudança da frequência de vibração ou da rotação da molécula que está a absorver essa radiação. Assim quando a correspondência acontece a radiação electromagnética é absorvida provocando uma alteração na amplitude da vibração ou no valor da rotação da ligação. Para que a radiação electromagnética seja absorvida pela molécula é necessário que esta sofra uma alteração do seu momento dipolar durante a absorção [Maddams *et al*, 1992].

Os aspectos qualitativos da espectroscopia de infravermelho são um dos mais poderosos atributos desta versátil técnica analítica.

Em termos básicos o espectro de infravermelho é formado pela absorção da radiação electromagnética a frequências que estão correlacionadas com grupos específicos de ligações químicas de

uma molécula. Algumas destas vibrações são a chave para compreender as relações *estrutura – espectro*, principalmente as vibrações que ocorrem entre 400 a 1000 cm⁻¹, ou seja, na zona da impressão digital.

O requisito fundamental para a actividade na região do infravermelho, conduzindo à absorção de radiação, é uma mudança da direcção do momento dipolar durante a vibração para a molécula ou grupo funcional em estudo [Maddams, 1992].

Uma molécula de um material polimérico, em geral contém milhares de átomos, assim sendo o polímero pode conter milhares de modos de vibração. O número de modos normais de uma molécula é determinado pelas equações 4.4 e 4.5:

$$\text{Número de modos normais} = 3N - 6 \quad (\text{não linear}) \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$\text{Número de modos normais} = 3N - 5 \quad (\text{linear}) \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde N é o dos átomos componentes da molécula.

Na prática com excepção dos compostos simples, a maioria das moléculas possui estruturas não lineares excepto quando um grupo funcional específico ou grupos geram um arranjo linear predominante dos átomos componentes, como é o caso do PVDF e do copolímero PVDF-TrFE).

Experimentalmente surgem vários outros movimentos de deformação (variações angulares), tais como dobra e torção relativos a certos centros dentro de uma molécula, também têm impacto e contribuem para o espectro de absorção global. Racionalizando o esforço necessário para movimentar os átomos relativamente uns aos outros, conclui-se que dispende menos energia dobrar uma cadeia do que a estirar. Consequentemente as absorções por estiramento da vibração de uma ligação química ocorrem a frequências mais elevadas do que a correspondente dobra ou deformação das ligações por vibração [Coates, 2000].

Um bom exemplo é o conjunto de vibrações da ligação C – H observado nos compostos orgânicos, onde a vibração por estiramento da ligação C – H para espécies alifáticas ocorre entre os 3100 e os 2800 cm⁻¹ e a correspondente vibração por dobra que ocorre entre 1500 e 1300 cm⁻¹.

Contudo é necessária mais energia para excitar uma molécula para uma vibração assimétrica do que para uma vibração simétrica. A figura 4.4 ilustra a vibração por estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente para uma molécula que contenha um átomo central como por exemplo o carbono para o PVDF e seus copolímeros.

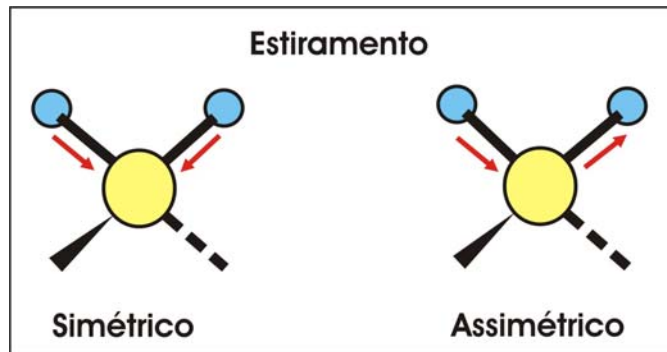


Figura 4.4 – Vibrações moleculares fundamentais. Movimento simétrico e assimétrico das moléculas [Harrison, 2001].

Existem outros cenários de distribuição espacial que tendem a seguir padrões conhecidos como as vibrações em plano e fora de plano, as diferenças entre as relações *cis* e *trans* e uma variedade de vibrações multicentradas que são definidas como modos de vibração de torção ou de balanço [Maddams *et al*, 1992].

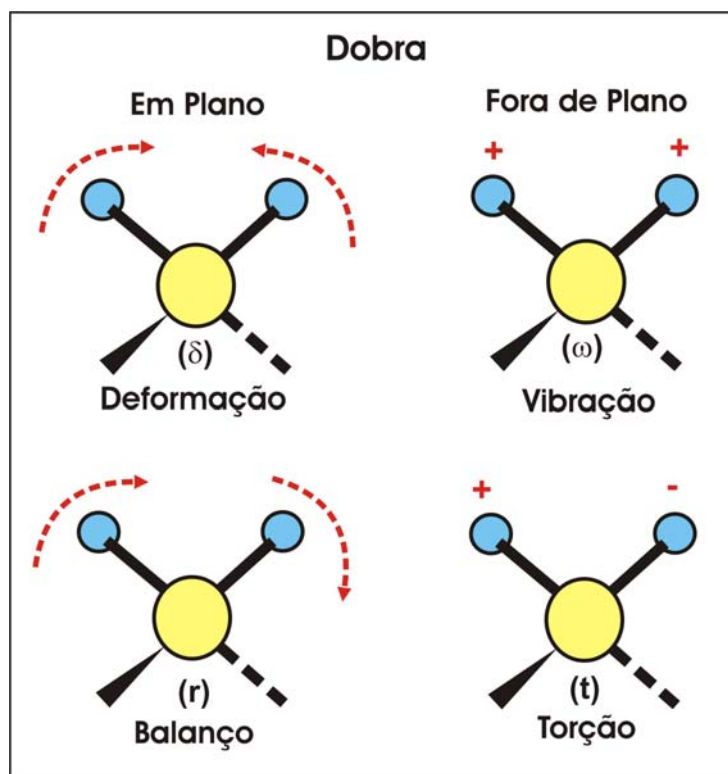


Figura 4.5 – Modos de vibração comumente assinalados. Os sinais “+” e “-” indicam movimento perpendicular ao plano da página, entrando e saindo respectivamente [Harrison, 2001].

A simetria molecular da molécula estática ou dinâmica (durante a vibração) tem grande influência no espectro em comparação com factores como a electronegatividade relativa, a ordem das ligações ou

massa relativa dos respectivos dos átomos da molécula. A figura 4.5 representa esquematicamente as ligações por dobra quando um átomo central está ligado a outros quatro.

4.2.2 Análise Quantitativa da Espectroscopia de Infravermelho

Assumindo que a absorção de infravermelho, IR obedece à lei de *Lambert-Beer*, a intensidade decai exponencialmente e, se esse decaimento for devido apenas a absorção em vez de difusão e absorção, então:

$$I = I_0 e^{-ax \ln 10} = I_0 10^{-ax} \quad \text{Eq. 4.6}$$

onde, x é a distância percorrida pela radiação dentro da substância, I_0 é a intensidade à superfície da referência e a é o coeficiente de absorção.

A figura 4.6 ilustra esquematicamente a passagem de radiação IR através de uma amostra.

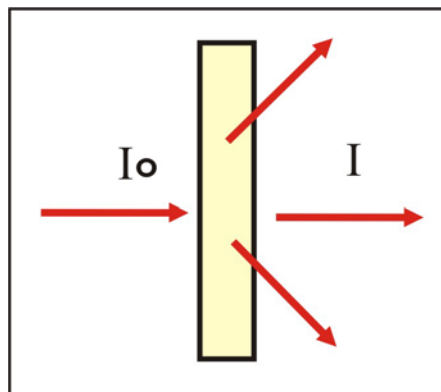


Figura 4.6 – Ilustração da lei de *Lambert-Beer* [Harrison, 2001].

A quantidade I/I_0 é a transmitância, T , de uma amostra. Então a absorvância, A , pode ser determinada por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Eq. 4.7}$$

Nos espectros de absorção ou transmissão no infravermelho de uma substância obtemos a transmitância ou absorvância em função do comprimento de onda da radiação de infravermelho.

4.2.3 Caracterização do PVDF por Espectroscopia no Infravermelho

No caso do PVDF as fases cristalinas têm modos de vibração molecular característicos por possuírem diferentes conformações moleculares e simétricas cristalinas distintas em cada fase que podem favorecer ou restringir determinados modos de vibração dos grupos de átomos constituintes das cadeias poliméricas. Assim sendo cada fase cristalina apresenta bandas de absorção características que permitem a sua identificação.

O espectro vibracional do PVDF está bem caracterizado e várias bandas de absorção identificam as fases α e β do polímero e a orientação das cadeias.

4.2.4 Determinação da Fracção Volumétrica das Fases Cristalinas do PVDF

O método que a seguir se descreve foi apresentado pela primeira vez por Osaki e Ishida em 1975 e R. Gregório Jr [Cestari *et al*, 1994].

Será assumindo que a absorção de infravermelho (IR) obedece à lei de *Lambert-Beer*, expressa na equação 4.6. Para as amostras de PVDF a absorvância A_α (absorvância de um pico característico da fase α) e A_β (absorvância de um pico característico da fase β) a 766cm^{-1} e a 840cm^{-1} , respectivamente, é dado por:

$$A_{\alpha,\beta} = \log \frac{I_{\alpha,\beta}^0}{I_{\alpha,\beta}} = K_{\alpha,\beta} \cdot C_{\alpha,\beta} \cdot L \quad \text{Eq. 4.8}$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente na amostra, I a intensidade de radiação transmitida, K é o coeficiente de absorção em um dado número de onda, C é a concentração molar de cada fase e L é a espessura da amostra [Cestari *et al*, 1994].

A fracção volumétrica de fase β , $F(\beta)$ presente na amostra de PVDF será dado por:

$$F(\beta) = \frac{C_\beta}{C_\beta + C_\alpha} \quad \text{Eq. 4.9}$$

em que C_α é a concentração molar de fase α e C_β é a concentração molar de fase β . Substituindo a equação 4.8 na equação 4.9, chega-se à equação 4.10:

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(K_\beta / K_\alpha)A_\alpha + A_\beta} \quad \text{Eq. 4.10}$$

A obtenção dos valores de K_α e K_β é realizada reescrevendo a equação 4.8 na forma:

$$A_\alpha = \log \frac{I_\alpha^0}{I_\alpha} = K_\alpha C_\alpha X_\alpha L \quad \text{Eq. 4.11}$$

$$A_\beta = \log \frac{I_\beta^0}{I_\beta} = K_\beta C_\beta X_\beta L \quad \text{Eq. 4.12}$$

onde C_β é a concentração molar de fase β de uma amostra contendo 100% dessa fase e X_β é o seu grau de cristalinidade.

A determinação de K_β foi realizada através do valor de absorvância para a banda localizada a 840cm^{-1} em uma amostra contendo exclusivamente fase β (cristalizada a 60°C), enquanto que para o cálculo de K_α foi utilizado o valor da banda a 766cm^{-1} em uma amostra contendo apenas fase α , obtida a partir do fundido e cristalizada à temperatura ambiente [Cestari *et al*, 1994].

O valor de C_β é obtido a partir da densidade média da célula unitária da fase correspondente. Divide-se a densidade pela massa molar do monómero (unidade de repetição) do PVDF ($64\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Para o β -PVDF o valor encontrado foi de $0,0308\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, já para a fase α o valor de C_α é de $0,0301\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$.

O grau de cristalinidade de cada fase, X_β e X_α , pode ser calculado através da medida de entalpia de fusão cristalina obtida por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) ou por difracção de raios-X (XRD) [Cestari *et al*, 1994].

Assim sendo os valores de K_α e K_β obtidos foram de $6,1 \times 10^{-4}$ e $7,7 \times 10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente e a relação K_β/K_α resultou em 1,26. Substituindo este valor na equação 4.10 obtém-se a seguinte relação:

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(K_\beta / K_\alpha)A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1.26A_\alpha + A_\beta} \quad \text{Eq. 4.13}$$

Existem alguns métodos matemáticos para a obtenção do valor da absorvância [Maddams *et al*, 1992]. Uma forma simples para lidar com o problema de sobreposição de picos quando se determina a absorvância é recorrer ao método da linha de base.

O método está ilustrado na figura 4.7 para um hipotético espectro de infravermelho. A linha de base é escolhida para determinar a absorvância do pico 766 e 840 cm^{-1} com recurso às equações 4.16 e 4.15, respectivamente.

$$A_{\alpha} = \log\left(\frac{AC}{BC}\right) \quad \text{Eq. 4.14}$$

$$A_{\beta} = \log\left(\frac{DF}{EF}\right) \quad \text{Eq. 4.15}$$

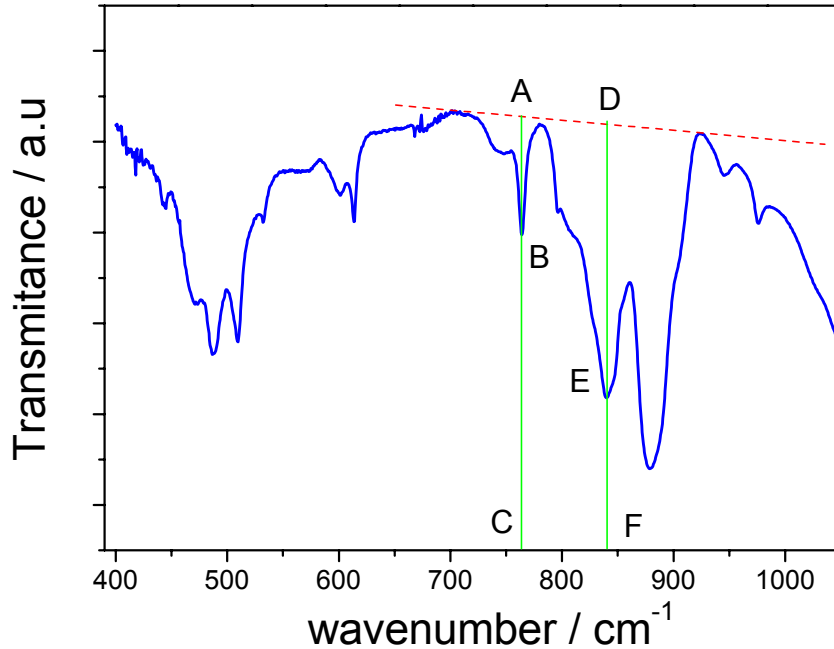


Figura 4.7 – Construção da linha de base (representada pela recta tracejada), para a determinação dos valores da absorvância a 766 e 840 cm^{-1} .

4.2.5 Orientação Molecular

Os materiais poliméricos são compostos por um elevado número de unidades estruturais idênticas.

Assumindo que a simetria de orientação do polímero tem simetria ortotrópica, isto é, contém um sistema de três direcções mutuamente perpendiculares de tal maneira que se existir uma rotação de 180° sobre qualquer uma destas direcções, a distribuição da orientação permanece inalterada relativamente a um observador fixo. Os eixos $OX_1X_2X_3$ são escolhidos paralelamente a estas três direcções simétricas da amostra [Bower *et al*, 2002].

A orientação de cada unidade estrutural particular pode ser especificada em termos dos três ângulos de Euler, θ , ϕ e ψ representados na figura 4.8.

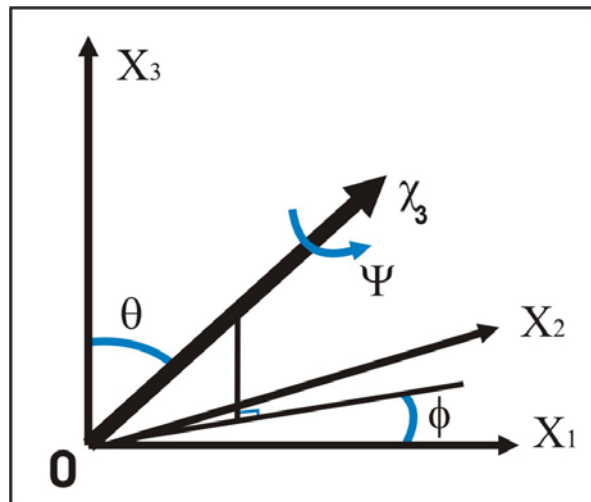


Figura 4.8 – Os ângulos de Euler utilizados para especificar a orientação de um conjunto de eixos $OX_1X_2X_3$ fixados para uma amostra [Bower *et al*, 2002].

Se o material possui orientação uniaxial então as seguintes condições podem ser aplicadas:

- ϕ é aleatório em torno de OX_3 , isto é, se a distribuição não se alterar por rotação da molécula. Esta é a definição para a orientação uniaxial, por vezes denominada de *simetria cilíndrica* ou *isotropia transversal*.
- ψ é aleatório, isto é, não existe orientação preferencial das unidades estruturais em torno do eixo $O\chi_3$ [Bower *et al*, 2002].

4.2.6 Grau de dicroísmo

Um pico de infravermelho está associado a um modo de vibração particular da cadeia do polímero. Para cada um destes modos existe uma direcção particular dentro da cadeia do polímero denominado por dipolo de transição de infravermelho ou eixo do momento de transição, que é a direcção do dipolo de absorção, μ [Bower *et al*, 2002].

A radiação de infravermelho é absorvida por uma cadeia particular do polímero apenas se duas condições são satisfeitas:

- A frequência da radiação tem de corresponder à frequência de absorção.
- Tem que existir a componente do vector eléctrico, E , da radiação incidente paralelo ao eixo do momento de transição.

A caracterização da orientação molecular envolve experiências em que a medida de transmitância ou absorvância de uma amostra é sujeita a uma radiação de infravermelho em que o vector campo eléctrico da luz é polarizado na direcção da deformação da amostra, aqui chamada de direcção paralela e, na direcção normal ao estiramento chamada de direcção perpendicular [Bower *et al*, 2002].

Define-se o grau de dicroísmo, D para um determinado modo de vibração por:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad \text{Eq. 4.16}$$

Onde A_{\parallel} é a absorvância da amostra quando o vector campo eléctrico da luz está polarizado na direcção paralela às cadeias do material e A_{\perp} é a absorvância da amostra quando o vector campo eléctrico da luz é normal às cadeias da amostra [Bower *et al*, 2002].

Se $D > 1$ então o dipolo desse modo vibracional é paralelo à direcção do vector campo eléctrico da luz, caso contrário o dipolo é perpendicular.

As absorvâncias A_{\parallel} e A_{\perp} definidas para as duas direcções de polarização, no caso específico de uma amostra com orientação definida podem ser descritas da seguinte forma:

$$A_{\parallel} = k_{\parallel} nL \quad \text{Eq. 4.17}$$

$$A_{\perp} = k_{\perp} nL \quad \text{Eq. 4.18}$$

onde k_{\parallel} e k_{\perp} são proporcionais à fracção média de energia incidente por unidade de área absorvida para a radiação polarizada nas direcções paralela e normal ao estiramento das cadeias respectivamente, n é o número de unidades estruturais por unidade de volume e L é a espessura da amostra [Bower *et al*, 2002].

A absorção acontece quando existe um dipolo a oscilar, μ associado à vibração. Assim $A_{\parallel} \propto \langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$ e $A_{\perp} \propto \langle \mu_{\perp}^2 \rangle$, onde no caso particular deste trabalho, μ_{\parallel}^2 é a componente paralela à direcção de estiramento e μ_{\perp}^2 é a componente perpendicular à direcção de deformação no plano da amostra, isto é, paralelo ao eixo OX_1 , representado na figura 4.9.

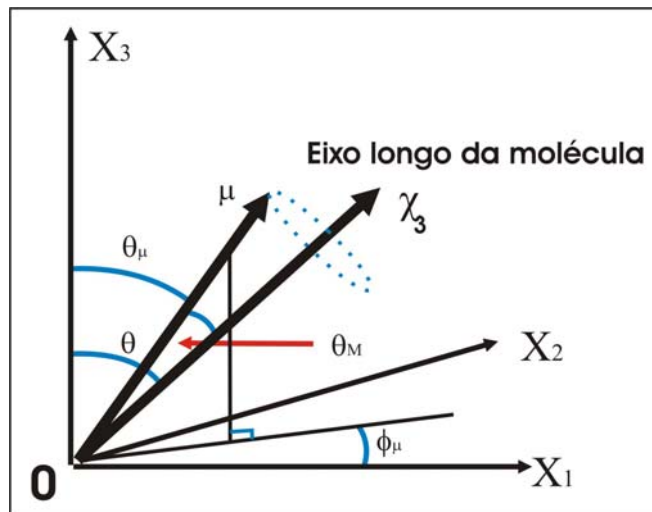


Figura 4.9 – Orientação do dipolo na transição no infravermelho em relação ao eixo longo da molécula polimérica e o conjunto de eixos fixados para a amostra $OX_1X_2X_3$. Os eixos OX_1 e OX_3 , assume-se como pertencentes ao plano da amostra [Bower *et al*, 2002].

Sendo a energia absorvida para uma unidade estrutural proporcional ao quadrado da componente do vector eléctrico paralelo ao momento dipolar de oscilação, então:

$$K_{\parallel} = 3k \langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle \quad \text{Eq. 4.19}$$

$$K_{\perp} = 3k \langle \sin^2 \theta_{\mu} \cos^2 \phi_{\mu} \rangle \quad \text{Eq. 4.20}$$

Assim,

$$A_{\parallel} = C \langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle \quad \text{Eq. 4.21}$$

E assumindo simetria uniaxial:

$$A_{\perp} = C \langle \sin^2 \theta_{\mu} \cos^2 \phi_{\mu} \rangle = \frac{1}{2} C \langle \sin^2 \theta_{\mu} \rangle \quad \text{Eq. 4.22}$$

onde:

$$C = A_{\parallel} + 2A_{\perp} = 3A_{iso} \quad \text{Eq. 4.23}$$

e

$$\langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle = \frac{A_{\parallel}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad \text{Eq. 4.24}$$

Consequentemente A_{iso} é a absorvância de um polímero isotrópico da mesma espessura, devido à orientação aleatória à volta do eixo OX_3 [Bower *et al*, 2002].

Substituindo a equação 4.16 que nos fornece o D , na equação 4.26 obtêm-se:

$$\langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle = \frac{D}{D + 2} \quad \text{Eq. 4.25}$$

$$\langle P_2(\cos \theta_{\mu}) \rangle = \frac{D - 1}{D + 2} \quad \text{Eq. 4.26}$$

O valor de $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ e $\langle \cos^2 \theta \rangle$ é calculado através de $\langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle$, isto se o ângulo θ_M que o dipolo faz com a direcção da cadeia seja conhecido. $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ é a distribuição das cadeias na amostra.

O ângulo θ_M é a única quantidade relacionada com a orientação molecular e pode ser determinada directamente através da espectroscopia de infravermelho [Bower *et al*, 2002].

4.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento

4.3.1 Características Gerais

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma técnica experimental analítica, directa e quantitativa da medição de fluxo de calor, dq/dt e mudança de entalpia em função da temperatura.

A análise térmica não é um método experimental passivo já que a estrutura de alta ordem de uma amostra (por exemplo cristalinidade, morfologia, formação de rede) pode mudar durante a avaliação, podendo as amostras serem recozidas, envelhecidas, curadas e terem histórias térmicas prévias apagadas utilizando um instrumento de análise térmica [Kampf, 1986].

4.3.2 Princípio de Funcionamento

A instrumentação deste aparelho é constituída por um forno com atmosfera controlada, onde dois cadinhos com dimensões equivalentes entram em contacto com dois termopares. Um dos cadinhos é a referência e o outro o local onde se coloca a amostra a ensaiar. Este forno é submetido a um programa de temperatura com taxa de aquecimento ou arrefecimento controlada [Kampf, 1986].

Durante o ensaio mede-se a diferença de temperatura entre os dois cadinhos sendo que um deles contem a amostra a ensaiar e o outro contem o material de referência (usualmente utiliza-se o cadinho vazio como referência) sujeitos a um fluxo de calor semelhante. Na figura 4.10 está representado um sistema de fornos.

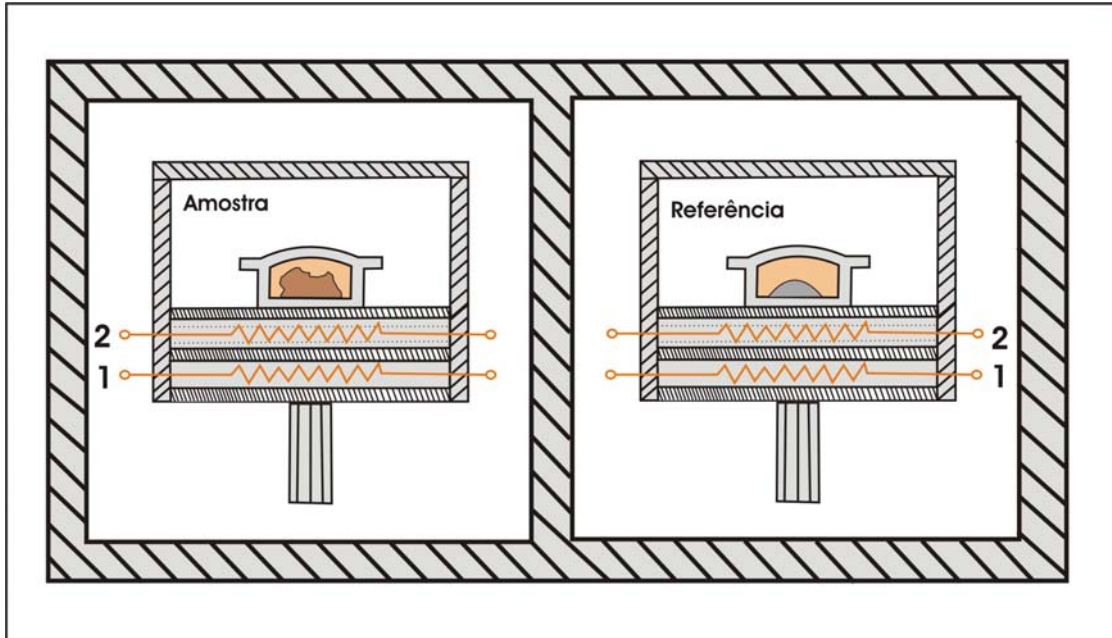


Figura 4.10 – Ilustração de esquemática da constituição de um DSC. O numero 1 representa o sistema de aquecimento e o numero 2 o sistema de medida de temperatura [Kampf, 1986].

A diferença de temperatura deve-se basicamente à resistência térmica da amostra que sofre variações com: a mudança no calor específico, as transições de fase, as reacções químicas endotérmicas ou exotérmicas ou ainda com variações de massa da amostra.

A calibração da temperatura e do fluxo de calor é realizada utilizando material de referência padrão como Hg, In, Bi, Zn, CsCl, etc., pois os valores da temperatura e entalpia de fusão destes materiais são bem conhecidos [Kampf, 1986].

A massa da amostra utilizada para este tipo de ensaio é pequena (tipicamente, alguns miligramas) e a amostra deve estar em bom contacto térmico com a base do cadinho.

4.3.3 Análise dos termogramas

Se a massa da amostra é aquecida a uma velocidade de varrimento controlada e a pressão constante, então a capacidade calorífica da amostra a pressão constante pode ser calculado por:

$$C_p = \frac{dq}{dT} = \frac{dq/dt}{dT/dt} \quad \text{Eq. 4.27}$$

Uma curva típica de aquecimento de um material polimérico semicristalino registrada num DSC está representada na figura 4.11.

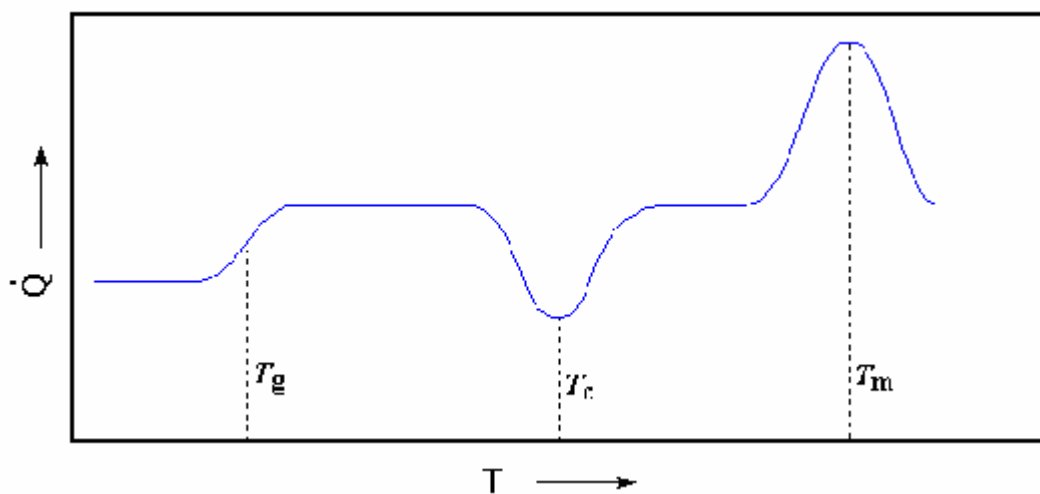


Figura 4.11 – Ilustração de um termograma de DSC em aquecimento para uma amostra polimérica [Kampf, 1986].

Através da análise desta curva é possível determinar as seguintes temperaturas: T_g , considerada a meia altura entre a linha base da amostra extrapolada antes e após a transição e T_m , considerada como a intercepção da extrapolação da curva no início de fusão e uma recta que intercepta o termograma antes e após a fusão.

A transição vítrea (localizada a mais baixa temperatura na figura 4.10) manifesta-se em polímeros amorfos ou regiões amorfas de polímeros semicristalinos quando um estado viscoso ou tipo borracha é transformado num estado duro, frágil, vítreo ou vice-versa.

A temperatura de transição vítrea de um polímero vulgarmente referenciada por T_g é a temperatura à qual, durante um arrefecimento, as cadeias macromoleculares constituintes do material perdem praticamente toda a mobilidade (pelo menos para tempos curtos) [Nairn, 2005].

Esta depende da velocidade de varrimento do ensaio. Um aumento da taxa de aquecimento origina um deslocamento para valores superiores a temperatura de transição vítrea.

Durante o aquecimento de polímeros semicristalinos é possível ocorrer a cristalização de material originando um pico exotérmico na curva de DSC. À temperatura a que este fenómeno acontece dá-se o nome de temperatura de cristalização, T_{cris} . Este processo ocorre entre a transição vítrea e a fusão do material. O valor de T_{cris} depende da velocidade de varrimento [Nairn, 2005].

A temperatura de cristalização é medida no início da cristalização e o calor total envolvido, q_c ou ΔH_c pode ser determinado pela área sob o pico.

O pico representado à temperatura mais elevada está associado à fusão do material cristalino da amostra e à temperatura a que tal acontece é designada por temperatura de fusão, T_f .

A fusão é uma transição de 1ª ordem, endotérmica como é observado pelo pico positivo na curva de DSC [Nairn, 2005].

A área da curva da transição de fusão é proporcional à quantidade total de calor absorvido pela amostra durante o processo de fusão. O recurso a esta área é essencial para calcular o grau de cristalinidade do material.

Como o DSC mede $dq/dt = aC_p$, onde $a = dT/dt$, então calculando o valor da área abaixo do pico de fusão e dividindo por a (velocidade de varrimento) obtêm-se a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f [Nairn, 2005].

$$\Delta H = \int_{T_0}^T aC_p dT \quad \text{Eq. 4.28}$$

O grau de cristalinidade da amostra pode então ser obtido a partir da equação 4.29, conhecendo o valor da entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} * 100 \quad \text{Eq. 4.29}$$

onde:

ΔX_c = grau de cristalinidade (%)

ΔH_f = entalpia de fusão de cada amostra registrada pelo DSC

ΔH_c = entalpia de cristalização de cada amostra registrada pelo DSC

ΔH_{100} = entalpia de fusão de uma amostra de polímero totalmente (100%) cristalina

4.4 Microscopia Electrónica de Varrimento

4.4.1 Introdução

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é importante pois permite:

- I. Entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- II. Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas;
- III. Modificar a microestrutura para obtenção de novas propriedades.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a *Microscopia Óptica* e *Electrónica* [Kampf, 1986]. No caso da microscopia óptica, o contraste da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e pelo sistema de lentes. Para materiais opacos à luz visível, como é o caso de alguns polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma necessita ser cuidadosamente preparada de modo a revelar os detalhes da sua microestrutura [Smith, 1999].

A microscopia electrónica de varrimento, *SEM* pode atingir até 900 000X., mas para o caso dos materiais poliméricos o aumento é da ordem dos 5 000 a 20 000X [Smith, 1999].

No SEM a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um feixe fino de electrões ao em vez da radiação da luz. Como resultado da interacção do feixe de electrões com a superfície da amostra uma série de radiações são emitidas, tais como: electrões secundários, electrões retrodifundidos, raios-X característicos, electrões Auger, etc. Estas radiações quando captadas correctamente irão fornecer informações características sobre a amostra como a topografia da superfície, a composição, a estrutura cristalográfica, etc [Smith, 1999].

No SEM os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os electrões secundários e os retrodifundidos. À medida que o feixe de electrões primários varre a amostra estes sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os electrões secundários fornecem a imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retrodifundidos fornecem a imagem característica de variação de composição [Smith, 1999].

O SEM aumenta consideravelmente o potencial com a adaptação na câmara da amostra de detectores que permitam a caracterização da amostra com recurso a outras técnicas como difracção de raios-X, electrões *Auger*, fluorescência de raios -X, etc.

4.4.2 Componentes do SEM

O SEM, ilustrado na figura 4.12 é basicamente constituído por uma coluna óptico-electrónica (canhão de electrões e sistema de redução do diâmetro do feixe de electrões), unidade de varrimento, câmara de vazio onde está situado o porta amostras, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem [Smith, 1999].

O canhão de electrões é utilizado na produção do feixe de electrões com uma distribuição de energias. Esse feixe electrónico é então reduzido em diâmetro através da passagem por várias lentes electromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de electrões focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

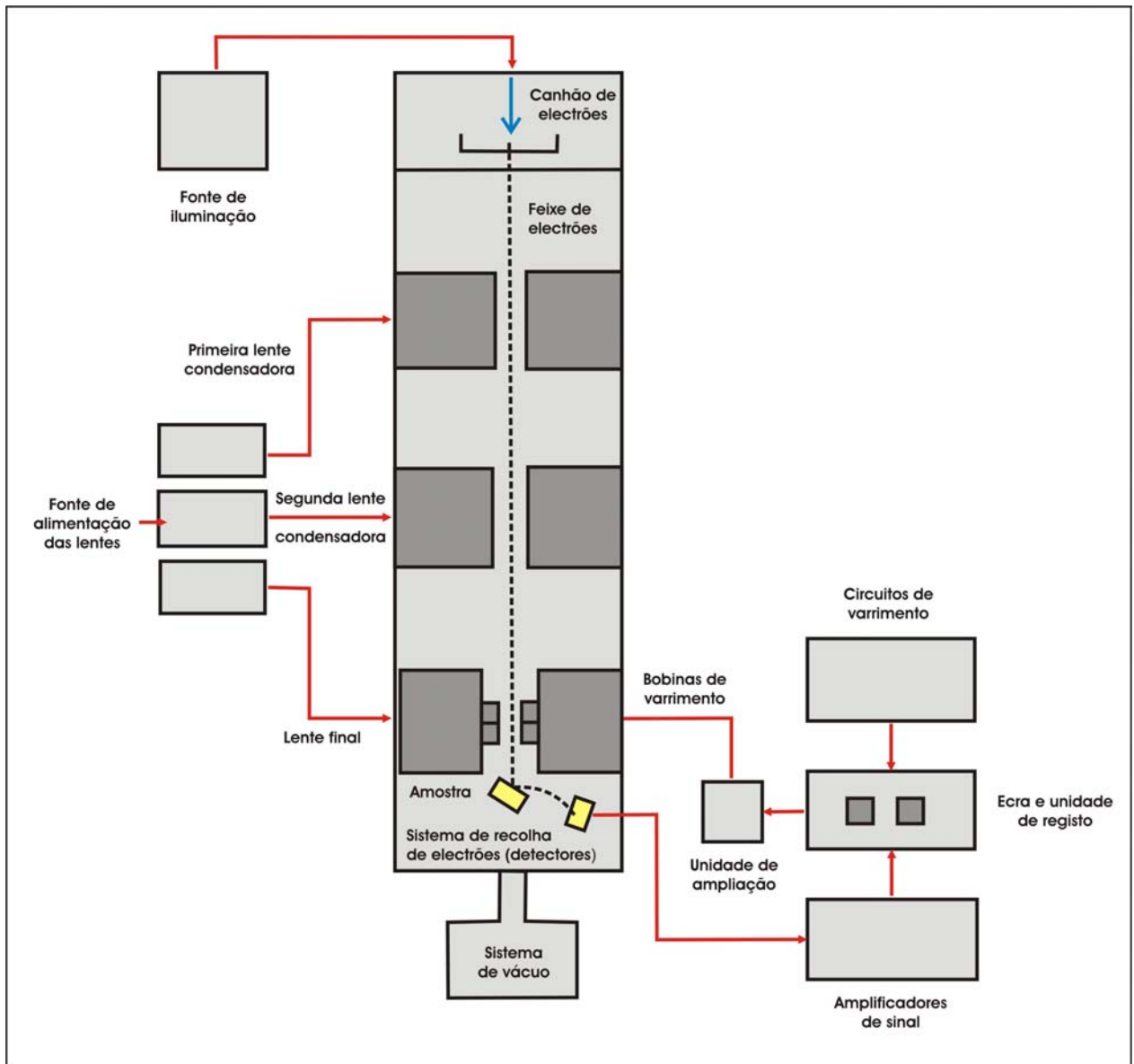


Figura 4.12 - Representação esquemática dos componentes principais de um SEM [Smith, 1999].

4.4.3 Princípios Físicos

Os electrões são bombardeados através de um feixe incidente sobre a amostra e penetram na sua superfície com uma energia variável.

Tal como ilustra a figura 4.13, os electrões podem provocar diferentes produtos na colisão. As partículas que são projectadas no sentido inverso aos electrões de bombardeamento (lado superior da amostra) servem para medições da superfície, contudo existe electrões que atravessam a amostra que permitem outro tipo de caracterização.

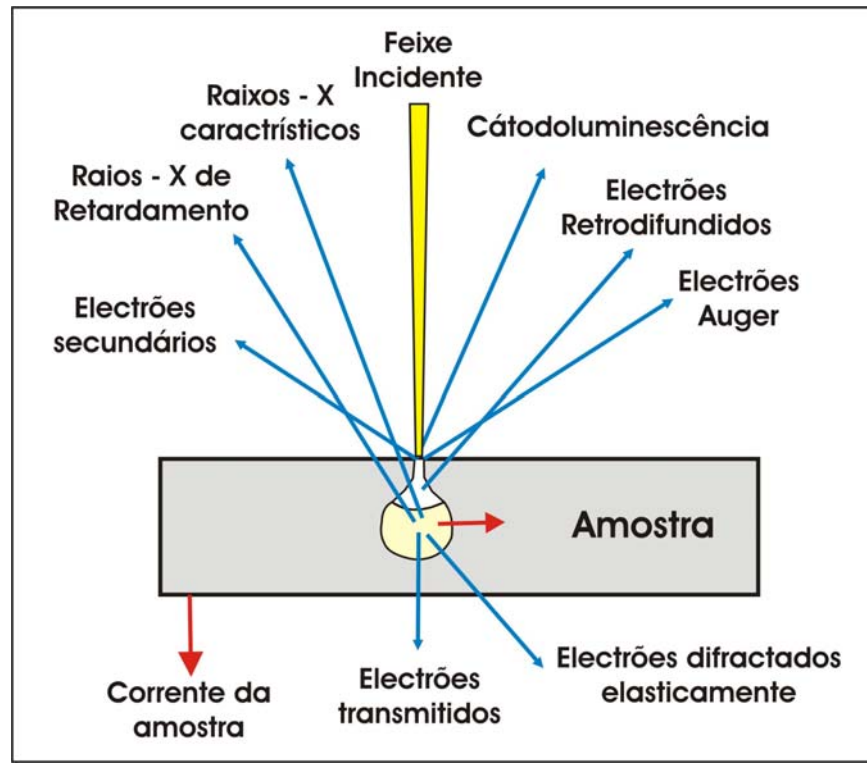


Figura 4.13 – Volume de interacção.

Os electrões retrodifundidos são electrões causados por interacção elástica onde o electrão sofre um forte desvio angular (cerca de 180°), com perdas de energia reduzidas. Possuem energias próximas do feixe incidente (10 a 20 kV) e são originários da superfície da amostra.

O coeficiente de retrodifusão é a divisão do número de electrões retrodifundidos pelo número de electrões incidentes e aumenta com o número atómico médio do material e o ângulo de incidência. Devido a serem provocados por interacção com os átomos da amostra, fornecem informações sobre o contraste baseado no número atómico dos átomos presentes no material e sobre as variações microscópicas da composição química da amostra e também sobre a topografia.

Os electrões secundários resultam da transferência de energia entre os electrões bombardeados e os electrões das camadas exteriores da amostra. O electrão escapa do átomo com energia de aproximadamente 50 eV, sendo estes electrões provenientes de uma interacção inelástica [Kampf, 1986].

Devido ao facto de esta reacção ocorrer à superfície do material e a intensidade dos electrões ser influenciada pela topografia da amostra, os electrões secundários são úteis para a obtenção da imagem topográfica do material a analisar.

4.5 Procedimento Experimental

Aqui serão enumerados os instrumentos de medida utilizados, assim como a preparação das amostras para cada uma das técnicas utilizadas.

4.5.1 Equipamentos Utilizados

4.5.1.1 Ensaios Mecânicos

As curvas de tensão deformação foram obtidas através da realização de ensaios mecânicos no equipamento universal de ensaios MINIMAT (*Miniature Materials Tester*, da *Polymer Laboratories*).

Este equipamento permite realizar ensaios de tensão – deformação, tensão – relaxação e ensaios de fluência.

A velocidade a que estes ensaios são realizados pode variar, bem como a temperatura do mesmo. A figura 4.14 retrata uma fotografia do equipamento utilizado.

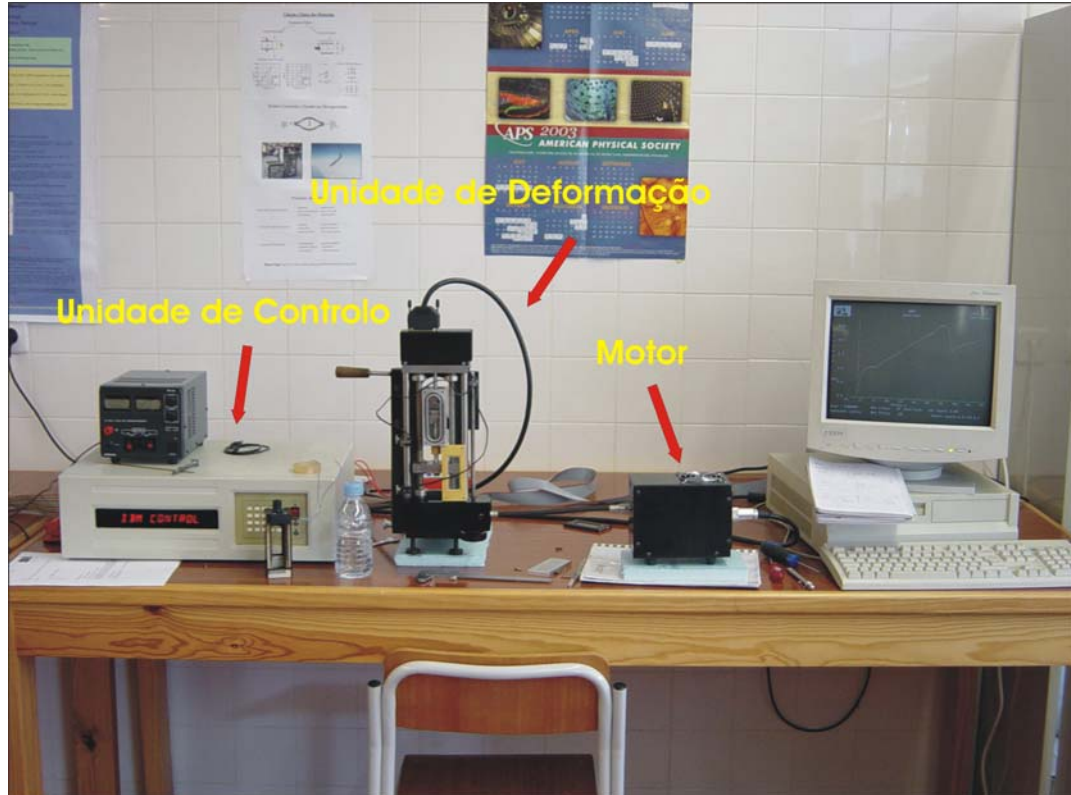


Figura 4.14 – Equipamento utilizado nos ensaios de tensão – deformação.

O equipamento é constituído por três componentes:

- Unidade de controlo;
- Motor;
- Unidade de deformação.

A unidade de controlo permite manipular as variáveis experimentais como a velocidade, a força e a temperatura de ensaio. A unidade de deformação é constituída por um forno, um termopar e duas garras que fixam a amostra a ser sujeita a ensaio mecânico. A garra superior deste equipamento é fixa, sendo a deformação provocada pelo deslocamento da garra inferior.

A velocidade de ensaio é imprimida por um motor externo à unidade de deformação e encontra-se ligado a esta por uma manga flexível de modo a minimizar o ruído provocado pelo do funcionamento deste. A velocidade de ensaio pode variar desde uma velocidade mínima de $0.01 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ até uma velocidade máxima de $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Possui três células de carga, de 20, 200 e 1000N, o que permite adquirir sensibilidade no resultado experimental, através da correcta selecção de uma das células de carga, avaliando qual a que possui características semelhantes às do material a ensaiar.

A temperatura do forno varia desde a temperatura ambiente até os 200°C , com um erro de experimental de 0.5°C .

4.5.1.2 Ensaios Térmicos

Ensaios de calorimetria diferencial de varrimento, DSC foram efectuados no equipamento *DSC 7* da *Perkin-Elmer*, a uma velocidade de varrimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ numa atmosfera de azoto.

4.5.1.3 Ensaios de FTIR

Espectros de infravermelho foram obtidos recorrendo a um espectrómetro *Perkin-Elmer Spectrum 1000*, utilizando luz polarizada e não polarizada, com uma resolução de 2 cm^{-1} . Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

4.5.1.4 Ensaios de SEM

As imagens de SEM foram obtidas num microscópio XL30 – FEG da Philips com a energia a variar entre de 10 a 20kV.

4.5.2 Preparação de Amostras

4.5.2.1 Ensaios Mecânicos

As amostras utilizadas para deformação foram cortadas a partir de um filme com uma espessura típica de 20 a 35 μm , medida com um equipamento *Permascope MPO (S)* da *Ficher*, com precisão (de 0 a 50 μm) de 1 μm , o comprimento da amostra é tipicamente de 12 mm e largura de 10 mm, medido com um paquímetro que possui um erro de 25 μm .

Os ensaios de tensão – deformação foram efectuados na MINIMAT e realizados a uma velocidade de $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. A mesma velocidade de deformação foi controlada de modo a ser constante para o equipamento de deformação manual da figura 5.2.

O valor do módulo de elasticidade ou Young foi obtido pelo método da tangente a uma deformação de 4,0% para o PVDF.

4.5.2.2 Ensaios de FTIR

As amostras submetidas a FTIR foram cuidadosamente limpas com álcool e secas à temperatura ambiente para um tempo de 60 minutos.

4.5.2.3 Ensaios de SEM

Nesta técnica as amostras foram preparadas de duas formas distintas. Para a obtenção de imagens da topografia, as amostras foram simplesmente cortadas e depois foi depositado um revestimento muito fino de ouro. Para as imagens na direcção da espessura do material foi necessário colocar a amostra dentro de um banho de azoto e aí permanecer por 10 minutos, tempo este suficiente para que o filme atinja uma temperatura inferior à temperatura de transição vítrea. Posteriormente retirou-se a amostra do banho

e quebrou-se rapidamente a amostra. Com este procedimento foi possível visualizar a microestrutura real do material sem que esta fosse deformada pela acção de corte da amostra.

5. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e os métodos utilizados para a obtenção dos filmes de PVDF nas diferentes fases cristalinas. O equipamento utilizado para efectuar o estiramento e a polarização das amostras também será referido.

5.1 Processamento de filmes poliméricos

Os filmes poliméricos foram produzidos a partir de uma solução da resina de PVDF com o nome comercial *Foraflon® 4000HD* comercializada pela *Elf Atochem* em dimetilformamida, DMF, com uma concentração de massa inicial de 20% de PVDF, espalhados sobre um substrato de vidro.

Elegeu-se o vidro como substrato por este material ser amorfo, não favorecendo desta forma a cristalização preferencial de qualquer umas das fases do PVDF.

Um copo contendo o preparado DMF / PVDF foi colocado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética, numa câmara fechada com exaustão a uma temperatura de 60 °C durante 200 minutos. Esse tempo foi suficiente para que todos os grânulos de polímero fossem completamente dissolvidos pelo DMF.

O controlo da velocidade de agitação é importante, pois se esta for demasiado elevada faz com que surjam bolhas de ar na solução que depois são difíceis de eliminar e podem mesmo transferirem-se para os filmes, provocando defeitos nestes. Para uma velocidade de agitação demasiado lenta os grãos da resina aglomeram-se e por sua vez o tempo de dissolução torna-se maior. Uma velocidade de agitação ideal localiza-se no intervalo compreendido entre as 60 a 100 rotações por minuto.

Uma vez dissolvido completamente o PVDF, espalha-se a solução sobre os substratos de vidro, recorrendo-se à ajuda do extensor representado na figura 5.1 para espalhar a solução por todo o substrato. A velocidade a que se espalha a solução pelo substrato deve ser mantida praticamente constante, para que a espessura do filme seja uniforme.

Terminado a fase de espalhamento, remove-se o extensor e coloca-se o substrato com a solução espalhada dentro de uma estufa (fabricada no departamento) que se encontra previamente à temperatura desejada, para efectuar a remoção do solvente.

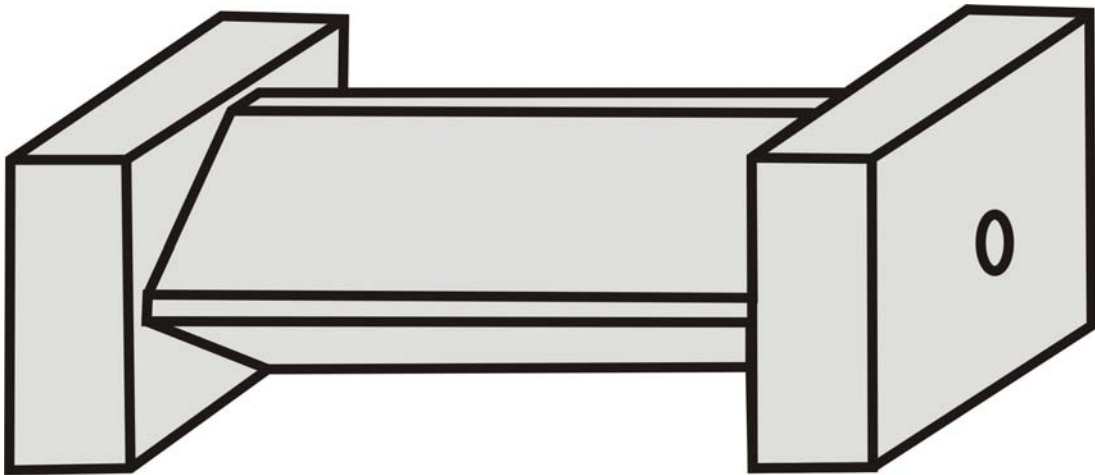


Figura 5.1 – Ilustração do extensor utilizado para efectuar o espalhamento da solução DMF-PVDF sobre o substrato de vidro [Ueno, 1995].

5.2 Estiramento dos filmes poliméricos

O equipamento utilizado para a deformação das amostras com diferentes razões de estiramento, R encontra-se ilustrado na figura 5.2.

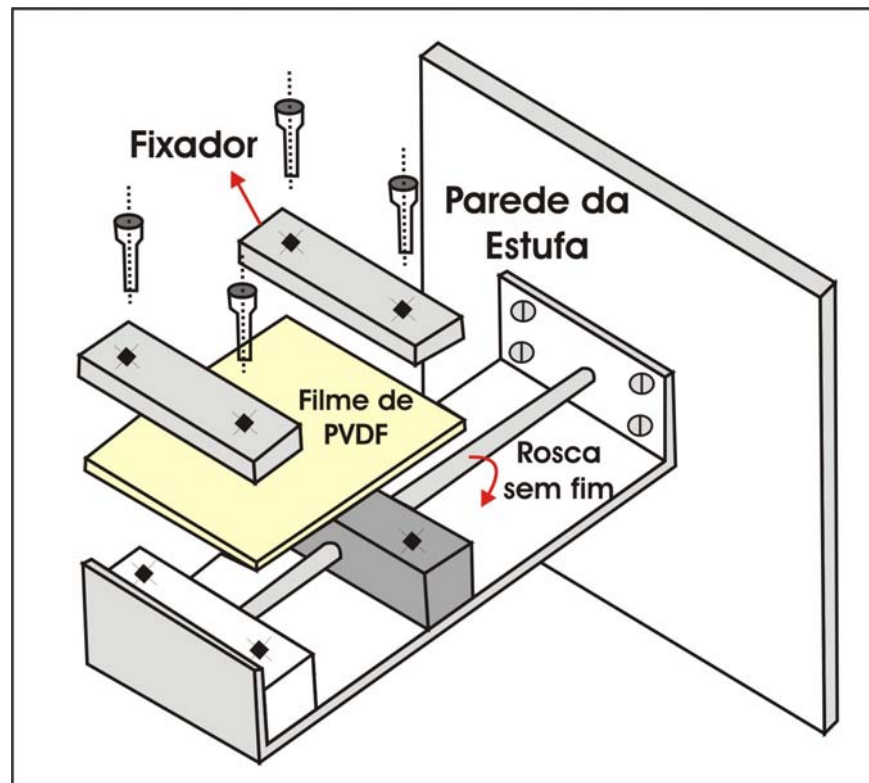


Figura 5.2 – Ilustração do equipamento utilizado para estirar os filmes poliméricos [Ueno, 1995].

A colocação de dois termopares em pontos diferentes da vizinhança permitiu manter a temperatura constante durante todo o processo de estiramento com um erro associado de 1°C.

5.3 Polarização dos filmes pelo método de corona

5.3.1 Introdução

A descarga de corona é produzida em um gás quando um potencial eléctrico elevado (da ordem de alguns kilovolts) é aplicado entre dois eléctrodos assimétricos, tais como uma ponta ou um fio e um plano ou um cilindro [Oliveira, 1984].

A secção de ionização da descarga por corona está confinada a uma pequena região perto da ponta ou do fio onde se carrega electricamente as moléculas de ar, produzindo assim iões e moléculas excitadas, iniciando também movimento do gás que gera numerosas colisões entre partículas carregadas e as moléculas neutras.

Uma outra região que se estende desde a ponta ou fio até ao plano ou cilindro (zona de vento de corona) é caracterizada pela presença de portadores de carga de apenas uma polaridade, com mobilidade da ordem de alguns $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Fedosov *et al*, 1999 e Fukada, 2000]. Dependendo da polaridade de corona são produzidos iões positivos ou negativos.

A interacção entre os iões produzidos por corona com a superfície é considerada como uma adsorção assistida pelo campo eléctrico. Os iões de corona não penetram no interior mas transferem a sua carga para a superfície. O excesso de carga fornecido pelos iões de corona ou reside na superfície em defeitos que se encontram ao longo desta, ou é injectada e aprisionada em defeitos que se encontram no interior do material [Oliveira, 1984].

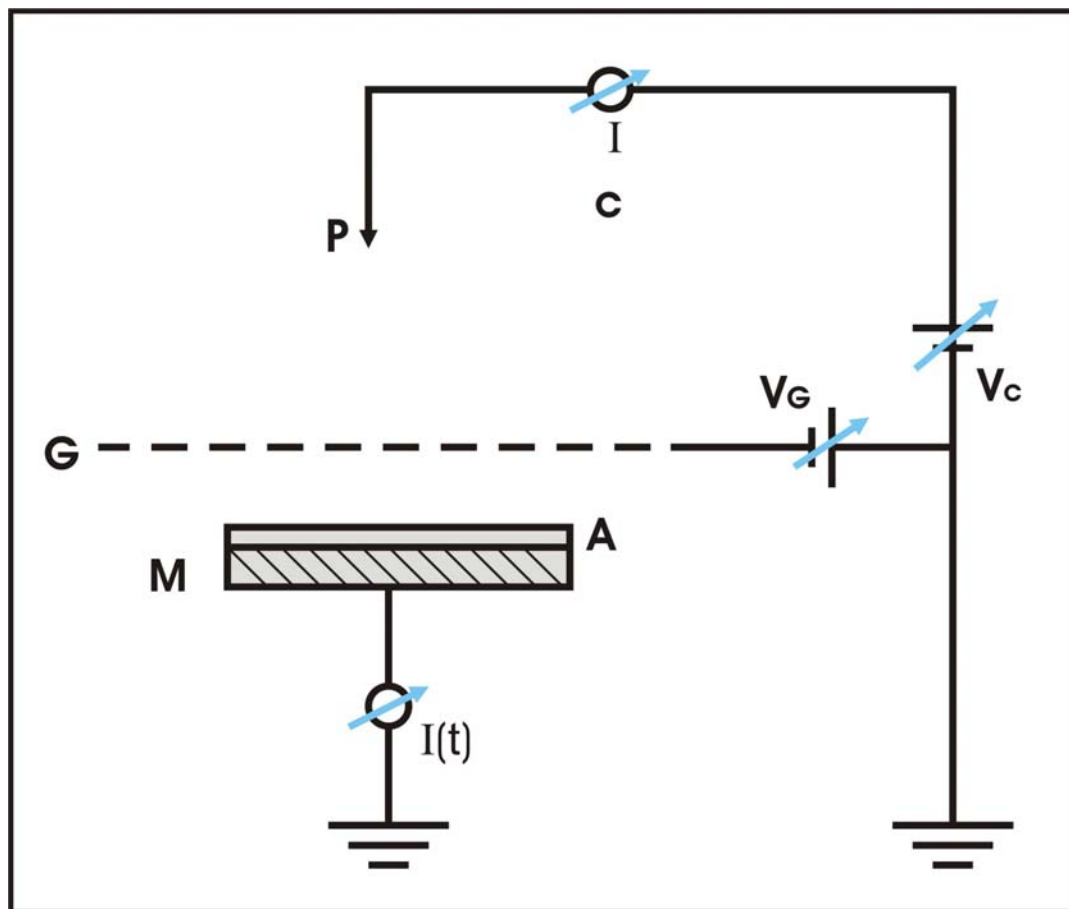
Este método possui várias vantagens quando comparado com a técnica de polarização por eléctrodos metálicos:

- a) A polarização pode ser realizada sem a deposição de eléctrodos, ou apenas um eléctrodo em uma das superfícies,
- b) São conseguidos campos eléctricos mais elevados do que no caso da polarização por contactos tipo *sandwich*,
- c) Filmes finos são polarizados mesmo que estes contenham defeitos, porque o fenómeno destrutivo de rotura eléctrica está limitado a pequenas áreas da amostra [Fedosov *et al*, 1999].

5.3.2 Sistema Ponta-Plano

A figura 5.3 representa um sistema ponta plano que é composto por uma ponta de corona (P), uma placa plana (M), duas fontes de alta tensão DC ajustável e medidores de corrente de corona (I_c) e descarga ($I(t)$).

A fonte V_c polariza a ponta (P) produzindo a descarga corona. Os iões gerados seguem em direcção ao porta amostras (M) e se uma amostra de um material isolante for colocado em cima de M os iões serão depositados sobre a sua superfície.



Legenda:

- | | |
|---------------------|--|
| A – Amostra | I_c – Amperímetro para ler a corrente de corona |
| M – Porta Amostras | $I(t)$ – Amperímetro para ler a corrente de descarga |
| G – Grade | V_c – Fonte de tensão de corona |
| P – Ponta de corona | V_g – Fonte de tensão da grade |

Figura 5.3 – Sistema Ponta-Plano utilizado para a polarização das amostras pela técnica de corona.

No começo da utilização deste método, uma ponta ou fio foi colocado acima da superfície do material dielétrico mas este procedimento permitia um controlo muito pobre do potencial da superfície carregada e sobre a uniformidade da distribuição da carga [Fedosov *et al*, 1999]. A inserção da grade metálica, como mostra a figura 5.3, entre a ponta e a amostra a ser carregada, permite o controlo desses parâmetros. Assim o máximo de potencial da superfície está limitado pela tensão da grade, sendo que esta permite uma melhor homogeneização da distribuição de carga sobre a superfície [Fedosov *et al*, 1999].

6. Análise e discussão de resultados

Neste capítulo será analisado e discutido o processo de preparação e caracterização das diferentes fases do PVDF com recurso às técnicas de caracterização descritas no capítulo 4. O processamento geral dos filmes poliméricos encontra-se descrito no capítulo 5.

6.1. PVDF: fases α , β e γ

6.1.1 Preparação de filmes de fase α

Filmes com espessuras entre os 20 a 35 μm foram obtidos pela técnica descrita no capítulo anterior. A solução PVDF/DMF após ser espalhada no substrato de vidro permaneceu a 120°C por 120 minutos, tempo suficiente para a completa evaporação do solvente. Estas amostras ainda agarradas ao substrato, foram colocadas no interior de uma estufa a uma temperatura de 230°C para que fossem fundidas. O tempo de residência a essa temperatura foi de 30 minutos de modo a que todo o material fosse fundido e para que toda a memória deste fosse completamente removida, sem que ocorresse a degradação térmica do material. Findo este tempo os filmes foram retirados da estufa e arrefecidos à temperatura ambiente.

Uma vez ocorrida a cristalização do material mergulhou-se o substrato com o filme agarrado em água destilada com o intuito de destacar os filmes do substrato sem os danificar. Esta etapa é importante pois possibilita a remoção de qualquer resíduo de solvente que a amostra possa conter na superfície, para além de permitir o fácil destacamento dos filmes.

O ciclo térmico a que as amostras foram sujeitas encontra-se ilustrado na figura 6.1.

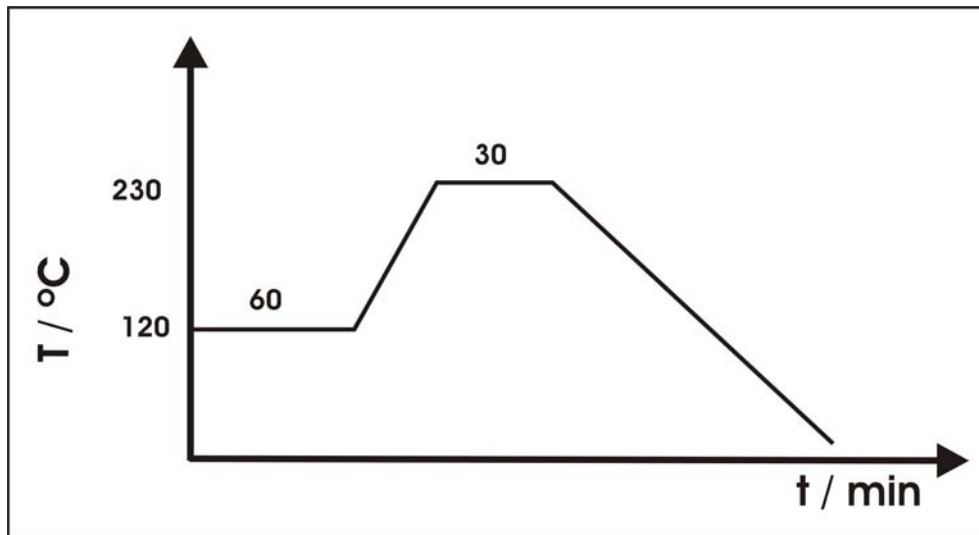


Figura 6.1 – Ciclo térmico que dá origem a amostras de α - PVDF: O filme foi cristalizado a partir de solução de DMF a 120°C por 60 min. e em seguida, foi aquecido até 230°C onde permaneceu por 30 min. e posteriormente foi arrefecido à temperatura ambiente.

Recorreu-se à técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) para identificar as fases cristalinas presentes no material obtido pelo processo acima descrito, através da existência de picos característicos das diferentes fases, cujos as bandas de absorção estão enumeradas nas tabelas 2.1 a 2.4 do capítulo 2. A figura 6.2 ilustra o espectro de infravermelho das amostras obtidas por fusão.

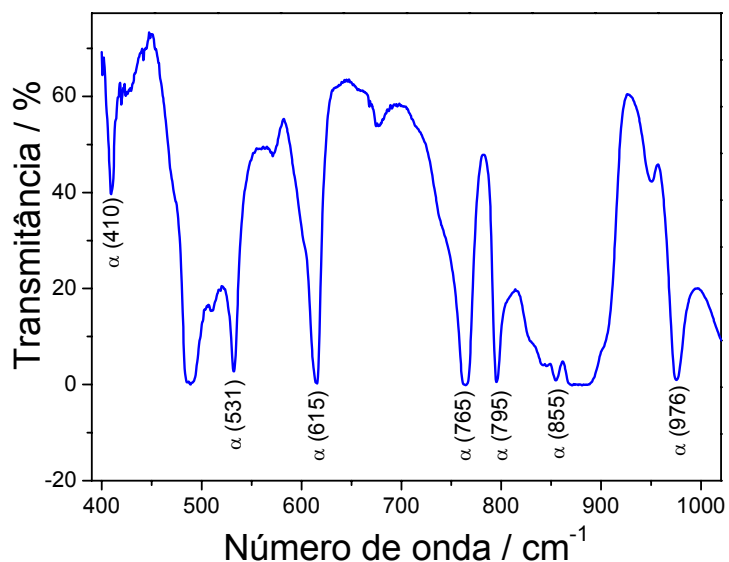


Figura 6.2 – Espectro no infravermelho apresentado pelas amostras cristalizadas a partir de fusão, onde as bandas características da fase α do PVDF são exibidas.

A análise do espectro da figura 6.2 quando comparada com os picos característicos da fase α que se encontram listado na tabela 2.2, permite concluir que as amostras obtidas por fusão são constituídas apenas por fase α ($\alpha = 531, 766$ e 855cm^{-1}). Nenhum dos picos característicos das fases β ou γ (tabela 2.2 e 2.4) são obtidos nos espectros.

6.1.1.1 Preparação de filmes de fase β por estiramento uniaxial

A partir destes filmes obtidos pelo procedimento descrito no item 6.1.1, efectuou-se o estiramento uniaxial a temperaturas compreendidas entre os 80 e 140°C para várias razões de estiramento ($R = 1, 2, 3, 4$ e 5), cujo objectivo é estudar e compreender as condições que optimizam a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Para temperaturas inferiores a 80°C a deformação das amostras não foi possível, porque rotura dos filmes ocorria para deformações pequenas ($R < 1,5$).

O recurso aos filmes obtidos por fusão para efectuar o estiramento deve-se ao facto de estes serem apenas constituídos exclusivamente por fase α , não possuindo qualquer outra fase cristalina dissimilada no interior do material.

Verificou-se experimentalmente que os filmes obtidos por fusão e que seriam submetidos a estiramento uniaxial teriam que apresentar espessuras superiores a 10 μm , uma vez que durante o processo de deformação ocorre uma sensível diminuição da espessura destes.

A figura 6.3 mostra a curva de tensão – deformação obtida para uma amostra deformada à temperatura de 80°C. As marcas colocadas junto à curva mostram os pontos em cujos estiramentos foram interrompidos em cada razão de estiramento.

Os ensaios de tensão – deformação realizados para as temperaturas de 70, 90 e 100°C mostram um comportamento análogo ao observado para a amostra ensaiada à temperatura 80°C. Para todas as temperaturas a tensão máxima é $\approx 15\text{MPa}$, todas as curvas possuem cedência e zona de pescoço, como acontece para o caso da amostra ensaiada a 80°C.

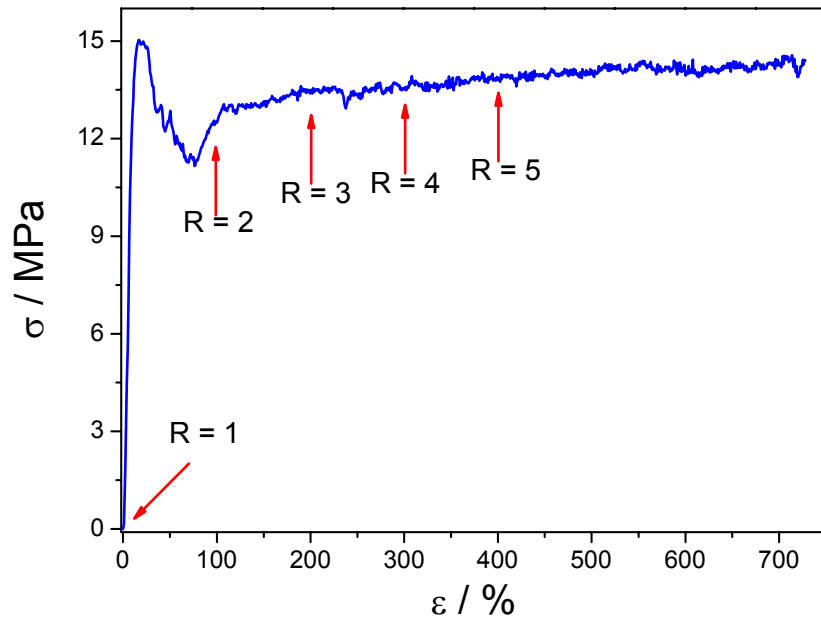


Figura 6.3 – Curva de tensão – deformação para um amostra de α -PVDF estirada uniaxialmente a 80°C.

As amostras sujeitas a ensaios mecânicos a diferentes temperaturas apresentam uma região elástica inicial, sendo que para deformações ligeiramente superiores o material possui ponto de cedência das cadeias e ocorre formação de pescoço. Na região plástica o material tem um comportamento típico de estiramento a frio. A figura 6.4 mostra a evolução do módulo de Young, E em função da temperatura de estiramento.

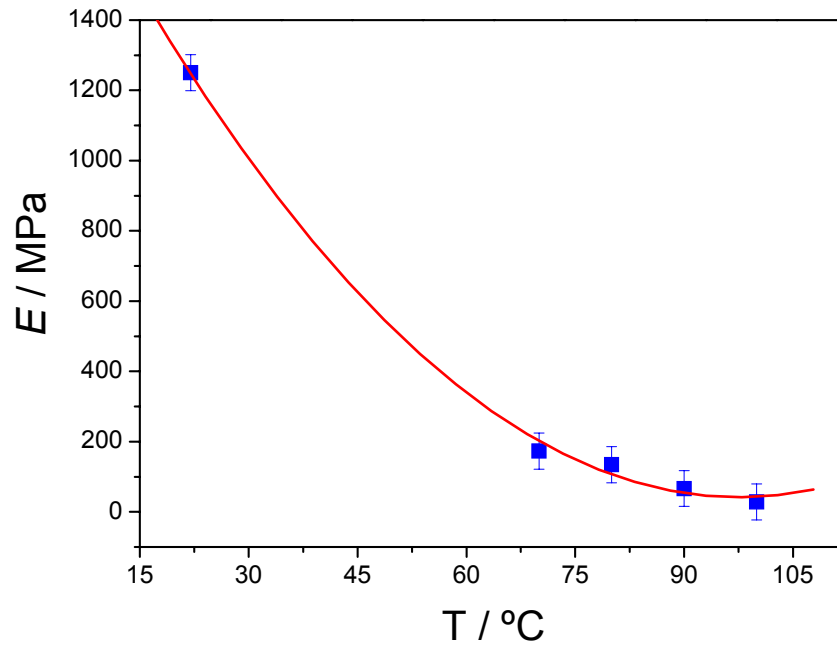


Figura 6.4 – Evolução do E em função da temperatura para as amostras de α -PVDF. A linha a vermelho é para auxiliar na visualização do gráfico.

O valor do E obtido para a temperatura ambiente (1,25 GPa) é similar aos filmes de fase β comerciais [Lanceros-Mendéz *et al*, 2004]. Observa-se que E diminui drasticamente com o aumento da temperatura. Este comportamento deve-se ao facto de que um aumento da temperatura provocar uma diminuição da viscosidade do material devido a uma maior mobilidade das cadeias do polímero.

Várias amostras foram deformadas a 80°C com razões de estiramento que variaram de 1 a 5. Estas amostras foram sujeitas a ensaios de FTIR para avaliar a ocorrência de transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ a essa temperatura. Os espectros de FTIR obtidos encontram-se representados na figura 6.5.

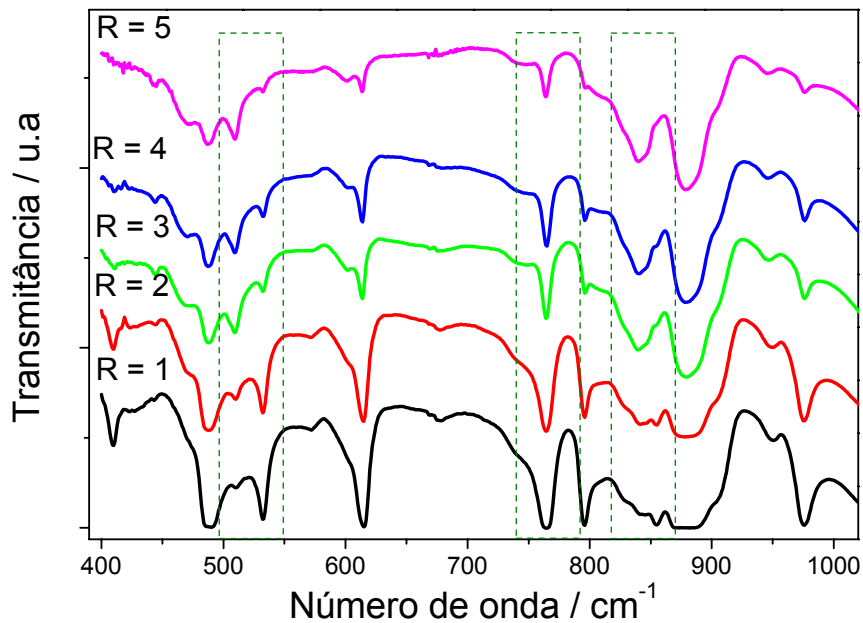


Figura 6.5 – Espectro de FTIR para amostras de fase α ($R = 1$) deformadas a 80°C , para $R = 1, 2, 3, 4$ e 5 .

Nesta figura é possível observar a evolução dos picos característicos de cada fase. Para uma amostra obtida por fusão ($R = 1$) o espectro mostra que não existem picos representativos característicos da fase β ($840, 509$ e 468 cm^{-1}), apenas existindo picos referentes à presença de fase α ($855, 766, 615$ e 531 cm^{-1}). Com o aumento da razão de estiramento, a absorvância dos picos de fase β aumentam enquanto que os de fase α diminuem.

Recorrendo ao método da linha de base, descrito no capítulo 4, determina-se o valor da absorvância para o pico em 766 cm^{-1} (fase α) e para o pico em 840 cm^{-1} (fase β). Com o auxílio da equação 4.13 do capítulo 4, calcula-se a evolução da fase α transformada em β com o aumento de deformação mecânica.

A figura 6.6 retrata a evolução da quantidade de fases α e β , para o estiramento realizado à temperatura de 80°C .

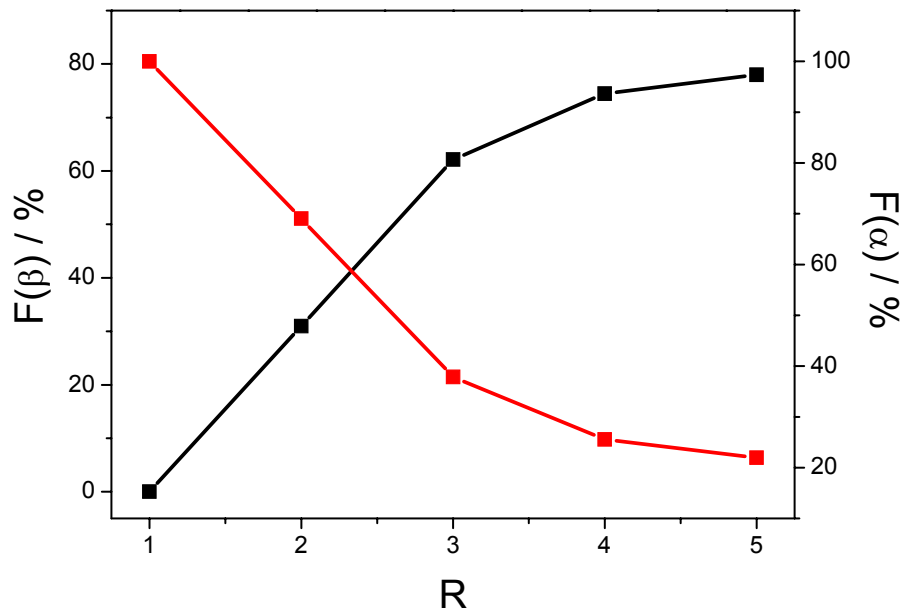


Figura 6.6 – Variação da quantidade de fase β e α em função do R a $T = 80^{\circ}\text{C}$. $F(\alpha)$ em vermelho e $F(\beta)$ em negro.

Esta representação permite observar que tal como verificado qualitativamente na figura 6.5, o aumento da razão de estiramento incrementa a quantidade de fase β presente na amostra, contudo esse aumento cresce muito rapidamente para as primeiras razões de estiramento ($R = 2$ e 3) e depois aumenta de uma forma mais lenta para razões de estiramento superiores, até um limite de saturação de 80%. Esta fracção de fase β obtida por estiramento uniaxial é superior ao observado por Yousefi *et al.* [Yousefi *et al.*, 2003].

Tal como era esperado a presença de fase α , que inicialmente era de 100% (como pode ser verificado no espectro da amostra não deformada, $R = 1$), diminui seguindo um comportamento inverso ao observado para a fase β . Isto comprova a ocorrência da conversão de fase $\alpha \rightarrow \beta$ por deformação uniaxial à temperatura de 80°C .

É possível observar que para a amostra com $R = 4$, a fracção de fase β presente é de 74%. Para $R = 5$ essa fracção é ligeiramente superior ao verificado para $R = 4$, sendo que esse aumento resultante da deformação resultou numa transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ de $\approx 6\%$.

A partir dos resultados obtidos para a amostra deformada mecanicamente a 80°C , várias amostras foram estiradas com R a variar de 1 até 5 para as temperaturas de 90, 100 e 140°C . A quantidade de fase transformada ($\alpha \rightarrow \beta$) foi calculada com recurso ao método de linha de base e à equação 4.13. A figura 6.7

e 6.8 ilustram a evolução da quantidade fase α convertida em β em função da razão de estiramento. Na figura 6.8 encontra-se uma outra representação dos resultados obtidos, em que se procura evidenciar a influência da temperatura na conversão de fase $\alpha \rightarrow \beta$.

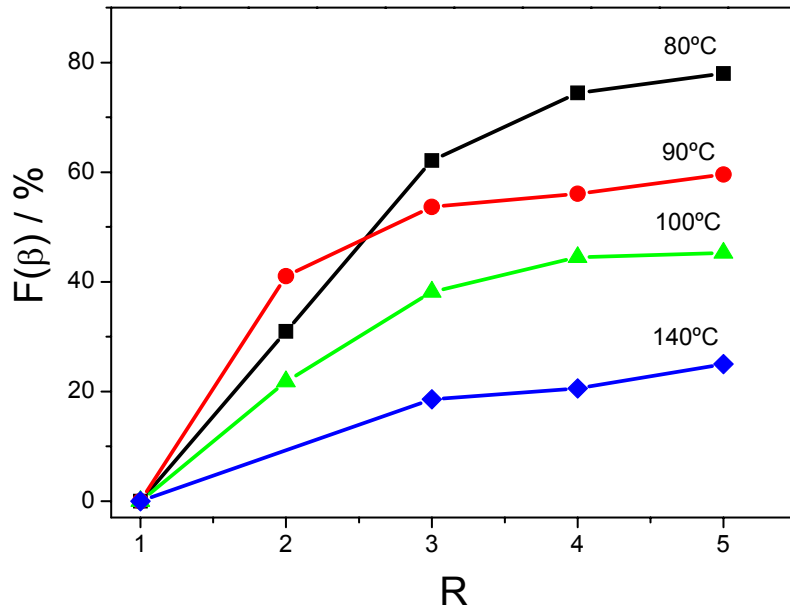


Figura 6.7 – Variação da fase β em função do estiramento para as diferentes temperaturas.

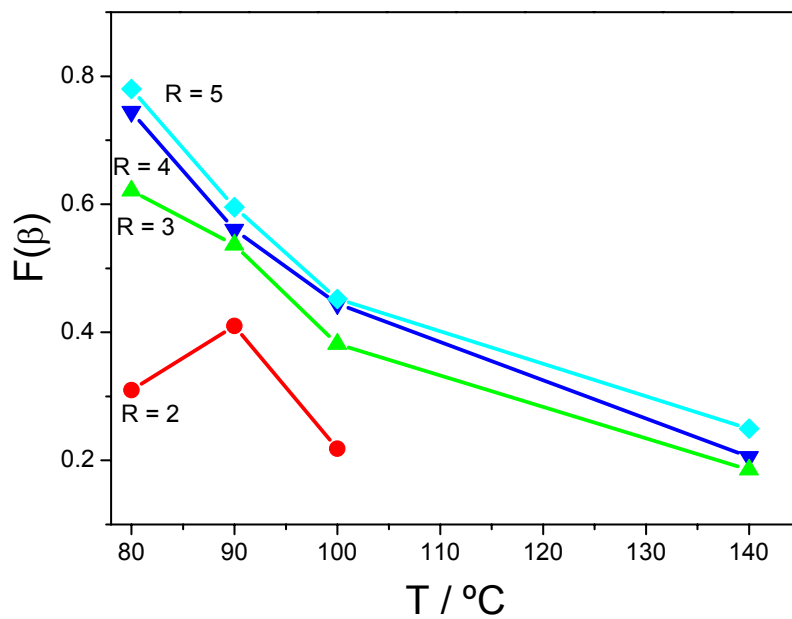


Figura 6.8 – Variação da fase β em função da temperatura de estiramento.

Em ambas as figuras é possível observar que, para razões de estiramento igual a 5, o máximo de fase β , $F(\beta)$, que se obtêm por estiramento mecânico é de 80%. Essa quantidade de fase β presente no material acontece para a temperatura de estiramento de 80°C e $R = 5$.

O comportamento da transformação de fase α em β em função do estiramento segue um padrão semelhante para todas as temperaturas.

A figura 6.8 sugere que um aumento da temperatura reduz a eficácia da conversão de fase α em β . Isso deve-se ao facto de que um aumento da temperatura corresponde a um aumento da energia térmica fornecida ao material, o que se traduz numa diminuição da viscosidade e consequentemente num aumento da mobilidade das cadeias do polímero. Desta forma a quantidade de fase α convertida em β será menor, pois as cadeias possuem mobilidade suficiente para se reorientarem no sentido da força aplicada. Esta conclusão pode é retirada da análise das figuras 6.7 e 6.8, onde se exhibe claramente que um aumento da temperatura induza diminuição da quantidade de fase α transformada em β .

Estes resultados sugerem que o estiramento destrói as cristalites, que em seguida recristalizam na fase mais estável a essa temperatura. Quando a temperatura de estiramento é de 80°C a formação de fase β é favorecida. Com o aumento da temperatura, a formação de fase α torna-se cada vez mais favorável e a recristalização nessa fase aumenta, diminuindo a conversão de fase.

À temperatura de 140°C a mobilidade das cadeias é muito elevada, o que faz com que os cristais se reorientarem na direcção de estiramento, permanecendo na fase original α .

Os espectros no infravermelho para as amostras com razões de estiramento de 5, deformadas às temperaturas de 80, 90, 100 e 140°C foram obtidos. A representação gráfica dos resultados alcançados é ilustrada na figura 6.9.

O estiramento mecânico das amostras para temperaturas superiores a 80°C reduz a quantidade de fase α convertida em fase β , pois a absorvância dos picos característicos da fase β ($\beta = 510$ e 840 cm^{-1}) diminui com o aumento da temperatura. Comportamento inverso é verificado para os picos de fase α ($\alpha = 532, 766 \text{ cm}^{-1}$)

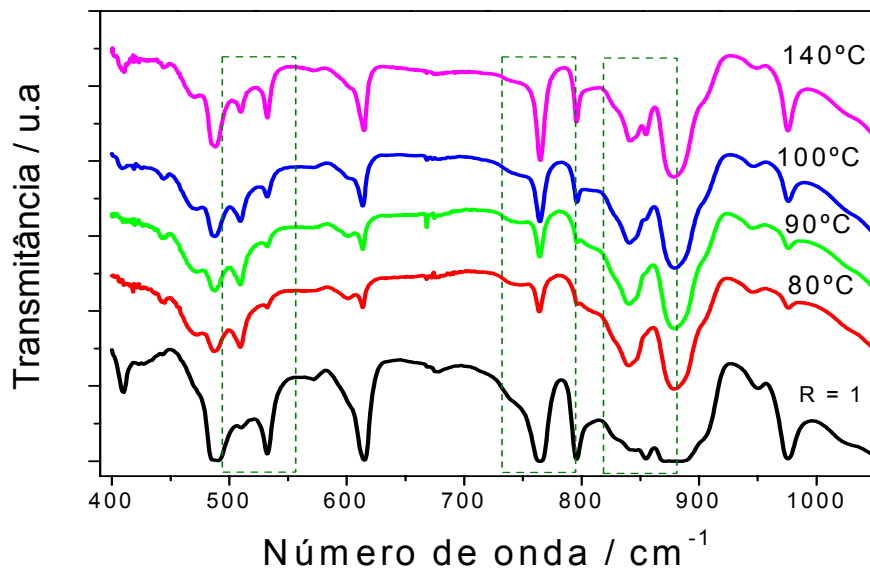


Figura 6.9 – Espectro de FTIR para as amostras com R = 5 para diferentes temperaturas.

Para temperaturas igual ou superiores a 100°C praticamente não existe transformação de fase α em β através deste processo como é confirmado pela análise dos picos característicos das duas fases cristalinas do PVDF (α = 531, 763 e 855, β = 510 e 840 cm^{-1}). É de salientar que o espectro de FTIR obtido para a amostra deformada com R = 5 à temperatura de 140°C é similar ao da amostra obtida por fusão com R = 1, como se observa pela presença dos picos a 532, 763 e 855 cm^{-1} característicos da fase α como se pode observar pelas intensidades de todos os picos característicos da fase α .

Um aumento da temperatura faz com que a absorvância dos picos característicos da fase α (532 e 763 cm^{-1}) aumente, como é observado nas regiões delimitadas por um rectângulo a tracejado na figura 6.7. Por sua vez a intensidade dos picos de fase β (510 e 840 cm^{-1}) diminui à medida que a temperatura aumenta.

Segundo alguns autores [Nagata *et al*, 1981] deformar o material a temperaturas superiores a 120°C praticamente não induz conversão de fase de α em β , acontecendo apenas reorientação das cadeias na direcção da deformação aplicada. Porém, é possível observar a presença de uma pequena fracção de fase β mesmo nos filmes estirados a 140°C, evidenciada pelos picos em 510 e 840 cm^{-1} . A percentagem de fase β presente na amostra com R = 5 à temperatura de 140°C foi de $\approx 22\%$.

6.1.1.2 Ensaios de FTIR com luz polarizada

Foram obtidos espectros de infravermelho com luz polarizada para as amostras de PVDF obtidas por fusão (fase α) e para as amostras deformadas a partir das anteriores com $R = 5$ à temperatura de 80°C ao longo da direcção longitudinal ou paralela e normal ou transversal em relação à direcção de estiramento do polímero com o intuito de verificar a presença de anisotropia causada pelo processamento do material.

A direcção longitudinal significa que o vector campo eléctrico da luz é paralelo à direcção de deformação do material, geralmente representada pelo símbolo, \parallel e a direcção transversal significa que o vector campo eléctrico da luz é normal à direcção de estiramento do polímero, representado pelo símbolo, \perp .

A figura 6.10 exhibe o aspecto geral dos espectros de infravermelho obtidos com luz polarizada para as várias amostras.

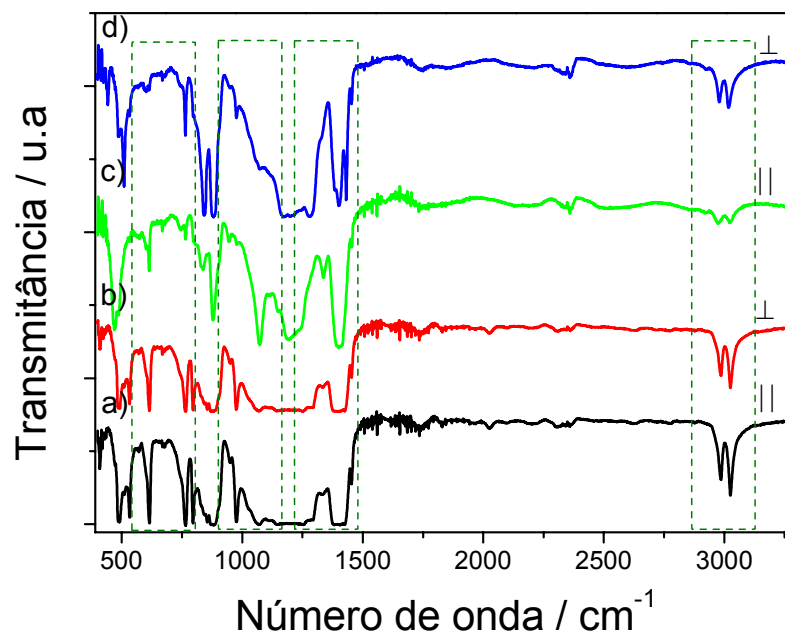


Figura 6.10 - Espectros de FTIR obtidos com luz polarizada: a) amostra de fase α com a luz polarizada a 0° , direcção à qual o material vai ser estirado, b) amostra de fase α com a luz polarizada a 90° em relação ao anterior, c) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada paralelamente à direcção de estiramento e d) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada perpendicularmente à direcção de estiramento.

O aspecto geral dos espectros de infravermelho obtidos com luz polarizada para a amostra de fase α obtida por fusão, como ilustra a figura 6.10 a e c, é bastante similar, demonstrando que as amostras assim obtidas não possuem qualquer tipo orientação preferencial.

Os espectros de FTIR com luz polarizada para a amostra estirada à temperatura de 80°C com $R = 5$ evidenciam um comportamento anisotrópico da amostra devido ao estiramento da amostra efectuado durante o processamento.

A produção de um alinhamento preferencial do eixo da cadeia do polímero através do estiramento da amostra também produz um certo grau de alinhamento preferencial dos momentos dipolares. A absorção da amostra para a radiação polarizada paralelamente à direcção de deformação da amostra, $A_{//}$ será em geral diferente da radiação polarizada na direcção normal à direcção de estiramento, A_{\perp} para qualquer modo de vibração.

Na figura 6.11 estão representados os modos de vibração 2978 e 3016 cm^{-1} correspondentes à ligação CH₂ com vibração com estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, recolhidos por FTIR de luz polarizada para a amostra de fase α obtidas por fusão e para a amostra de fase β processada por estiramento ($R = 5$) à temperatura de 80°C.

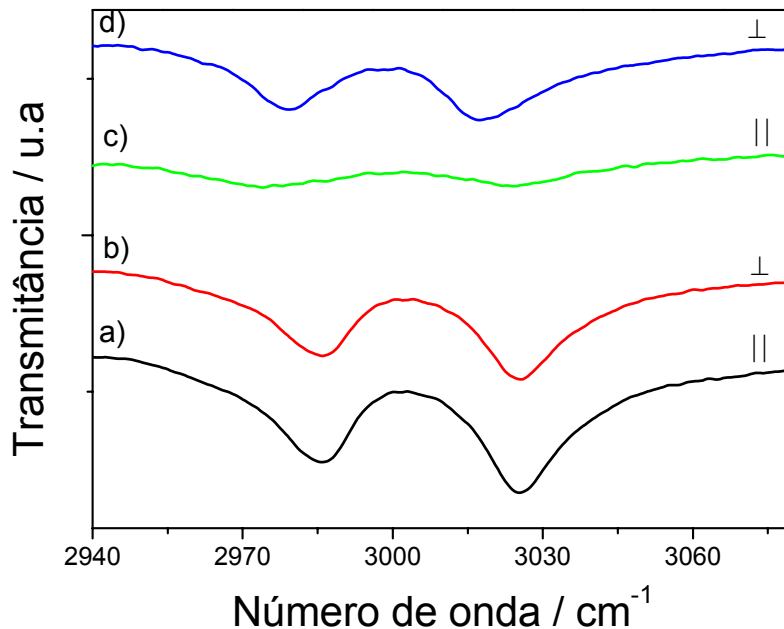


Figura 6.11 - Espectros de FTIR obtidos com luz polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm^{-1} : a) amostra de fase α com a luz polarizada a 0°, b) amostra de fase α com a luz polarizada a 90°, c) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada paralelamente à direcção de deformação e d) amostra deformada com $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$ com a luz polarizada perpendicularmente à direcção de deformação.

A escolha destes modos de vibração deve-se ao facto do comportamento destes modos específicos estarem identificados com ligações bem definidas (CH₂) (estiramento assimétrico = 2978 e estiramento simétrico = 3016 cm⁻¹) em relação à direcção da cadeia principal.

A quantidade D definida no capítulo 4 como raio dicróico foi calculada recorrendo à equação 4.16 para os modos de vibração que ocorrem a 2978 e 3016 cm⁻¹. Os valores obtidos para 2978 cm⁻¹ foi de 0.49 e de 0.39 para o modo 3016 cm⁻¹.

Estes valores mostram que o dipolo μ é preferencialmente perpendicular à direcção da cadeia. O recurso à equação 4.25 permite calcular o ângulo que o dipolo μ faz com a direcção de estiramento, designado por θ_M . Os valores obtidos de θ_M para os dois modos de vibração acima mencionados foram de 63.67° e de 66.17°, respectivamente.

O raio dicróico da amostra com $R = 1$ para os modos de vibração acima mencionados é 1, o que comprova a natureza da organização aleatória das cadeias do polímero.

Em termos de da função de orientação de Herman's (f_i) [Harrison, 2001], a função de orientação do dipolo relativamente à direcção da cadeia, neste caso direcção de estiramento, é dado por:

$$f_i = \frac{D - 1}{D + 2} \quad \text{Eq. 6.1}$$

onde D é o raio dicróico.

A figura 6.12 exhibe a evolução da função de orientação de Herman's para as amostras estiradas deste $R = 1$ até 5 para a temperatura de 80 °C.

Esta representação ilustra a disposição dos dipolos para os modos de vibração 2978 e 3016 cm⁻¹ em relação à direcção de estiramento, neste caso particular é a direcção de estiramento do material.

Na figura 6.13 encontra-se a representação da evolução da função de orientação de Herman's para as amostras com $R = 5$ em função da temperatura.

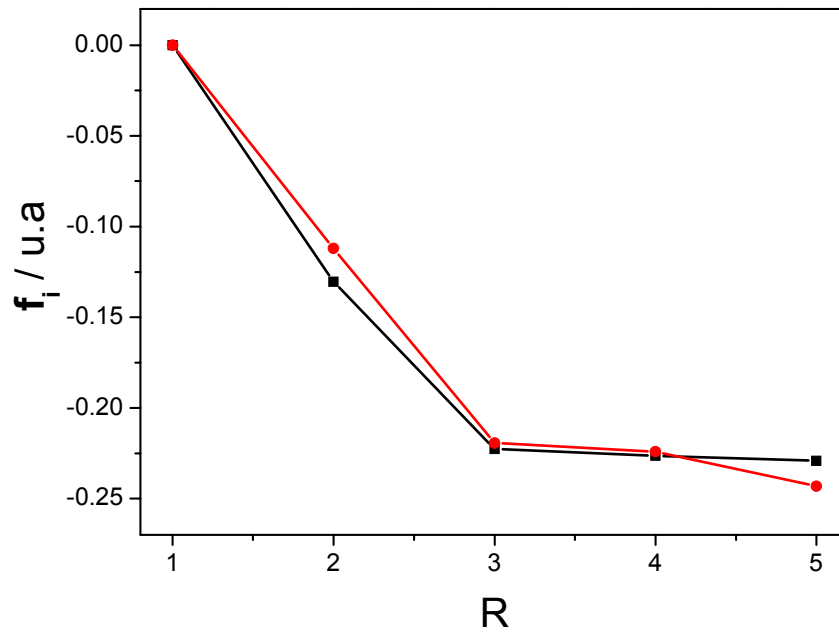


Figura 6.12 – Evolução de f_i em função da razão de estiramento para a amostra deformada a 80°C. A linha a preto corresponde ao comportamento do modo de vibração 2978 cm^{-1} e a vermelha ao modo de vibração 3016 cm^{-1} .

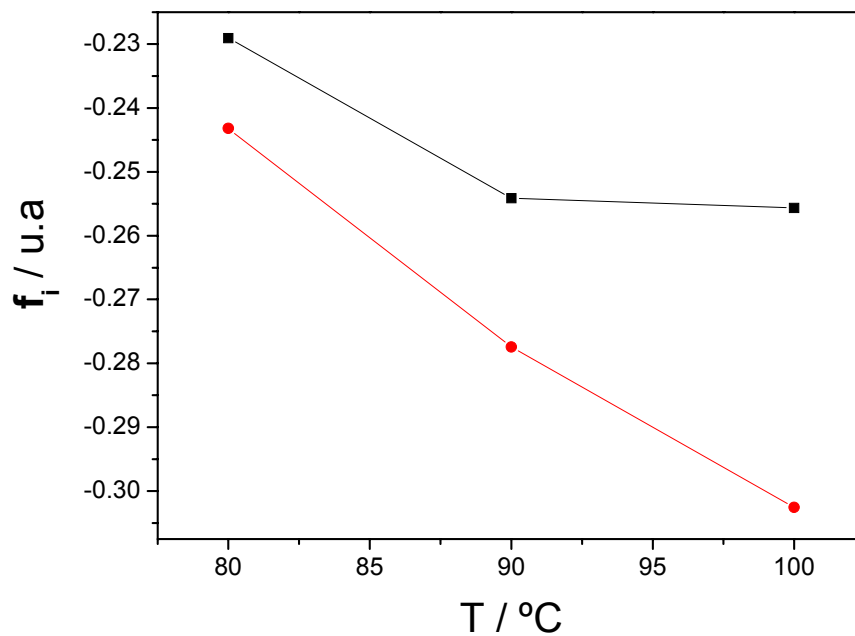


Figura 6.13 – Evolução de f_i em função da temperatura para as amostras com $R = 5$. A linha a preto corresponde ao comportamento do modo de vibração 2978 cm^{-1} e a vermelha ao modo de vibração 3016 cm^{-1} .

A figura 6.12 sugere que os dipolos, que inicialmente se encontram organizados numa distribuição aleatória, têm um movimento de rotação com o aumento do estiramento e tendem a dispor-se perpendicularmente à direcção de estiramento. Essa rotação está associada à destruição da estrutura esferulítica anelar e formação de uma estrutura microfibrilar que origina uma orientação das cadeias do polímero no sentido da deformação aplicada, como será mais tarde discutido.

Se o dipolo é perpendicular e sabendo que o ângulo do momento dipolar da vibração CH₂ é de 63,67° e de 66,17° (para as bandas de absorção no infravermelho 2978 e 3016 cm⁻¹, respectivamente) com a direcção principal da cadeia, então pela observação das figuras 6.12 e 6.13 conclui-se as cadeias estão a orientar-se na direcção do estiramento.

Na figura 6.13 o aumento da temperatura sugere que os dipolos orientam-se ainda mais perpendicularmente em relação à direcção de estiramento.

Se for considerado que o aumento da temperatura faz com que a viscosidade do material diminua e conseqüentemente o material possua um comportamento mais dúctil, então deverá ser mais fácil para os dipolos orientarem-se na direcção de estiramento.

6.1.1.3 Ensaios de SEM

A evolução da microestrutura das amostras uniaxialmente estiradas com R a variar de 1 até 5 foi observada recorrendo à técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM). O resultado obtido encontra-se ilustrado nas figuras 6.14 e 6.15.

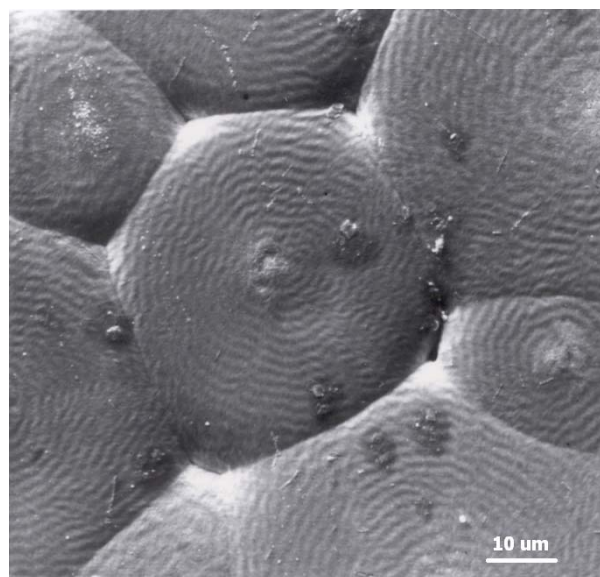


Figura 6.14 – Micrografia obtida por SEM para uma amostra de α -PVDF fundida e arrefecida à temperatura ambiente (R = 1). Ampliação de 1000X.

A figura 6.14 mostra que a morfologia do α -PVDF é do tipo esferulítico, sendo que as esferulites apresentam uns círculos em forma de anéis a partir do seu centro. Anéis estes que tornam-se maiores à medida que nos afasta-mos do centro. A este tipo de esferulites dá-se o nome de *esferulites aneladas*. De salientar que nesta imagem as esferulites possuem dimensões superiores a cerca de 30 μm de diâmetro.

Estas amostras foram deformadas para várias razões de estiramento e a evolução da microestrutura foi avaliada por SEM. A figura 6.15 ilustra a topografia de uma amostra com $R = 3$ deformada a 80°C.

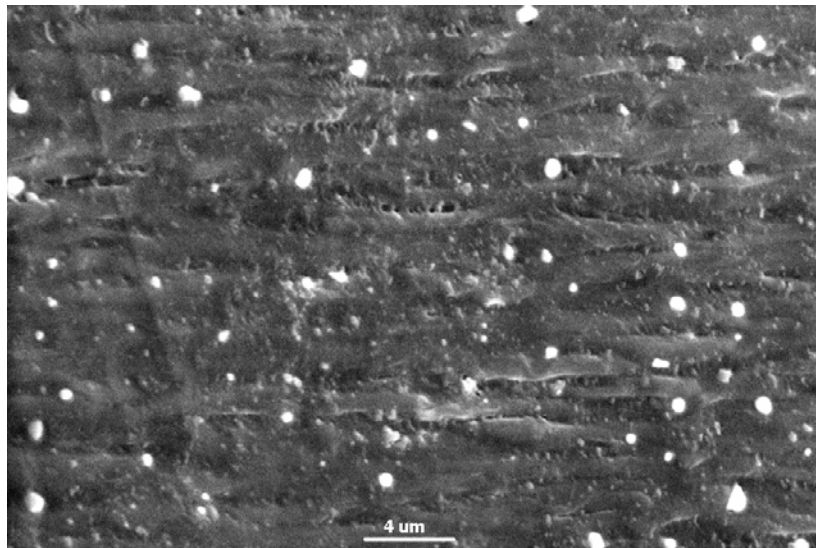


Figura 6.15 – Microestrutura da amostra deformada a 80°C e $R = 3$. A ampliação é de 8000X.

A morfologia esferulítica anelar observada nas amostras de fase α pura (figura 6.14) é destruída sendo esta substituída por microfibrilos tal como pode ser observado na figura 6.15.

Durante a etapa de estiramento das amostras, ocorre um “*esbranquiçamento*” das mesmas devido ao efeito da tensão aplicada ao polímero. Uma região de empescoçamento e uma redução parcial da espessura surgem no filme e propagam-se ao longo das regiões não estiradas nos dois lados da amostra durante todo o processo de estiramento.

O empescoçamento marca a transformação de uma estrutura esferulítica anelar, retratada na figura 6.14, para uma estrutura microfibrilar, ilustrada na figura 6.15, onde pequenos blocos de lamelas são arrastados no sentido da deformação para formar uma estrutura fibrilar de cristalites. Este mecanismo induz uma conformação “*all-trans*” planar zig-zag típica da fase β [Nagata *et al*, 1981 e Sajkiewicz, 1999].

A amostra estirada com $R = 4$ possui uma microestrutura similar ao observado para a amostra deformada com $R = 3$, como é retratado na figura 6.16.

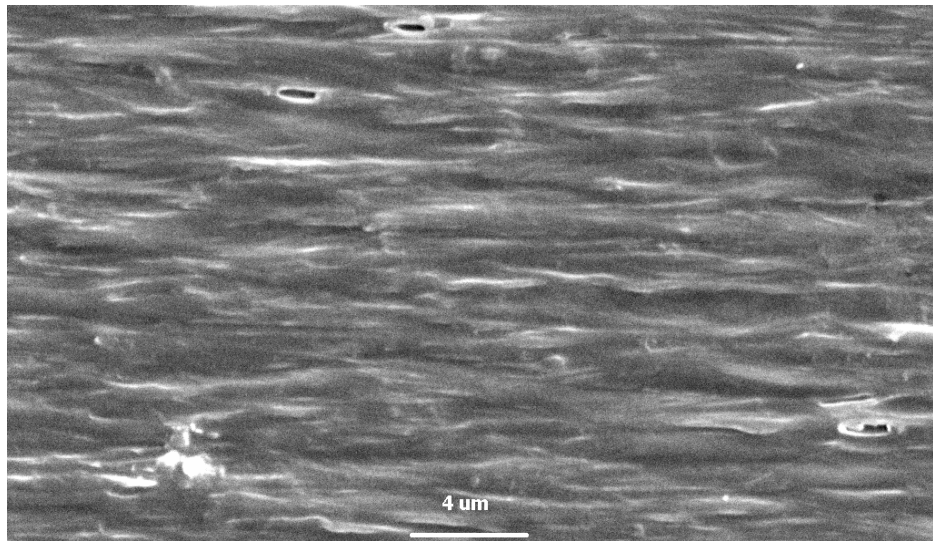


Figura 6.16 – Microestrutura da amostra deformada a 80°C e $R = 4$. A ampliação é de 8000X.

Nesta imagem, presente na figura 6.16, é possível observar a microestrutura fibrilar presente na amostra com $R = 4$ obtida a 80°C, contudo também é possível observar que os microfibrilos estão mais próximos uns dos outros, obtendo-se assim uma estrutura mais orientada, densa e compacta no sentido da deformação.

A presença de micro furos é visível nesta imagem, estes surgem na amostram durante o processo de deformação.

A amostra deformada com $R = 5$ para a mesma temperatura possui o mesmo comportamento, representado na figura 6.17, mas os microfibrilos estão mais próximos uns dos outros do que no caso anterior, dando a sensação de se obter uma microestrutura mais orientada e compacta.

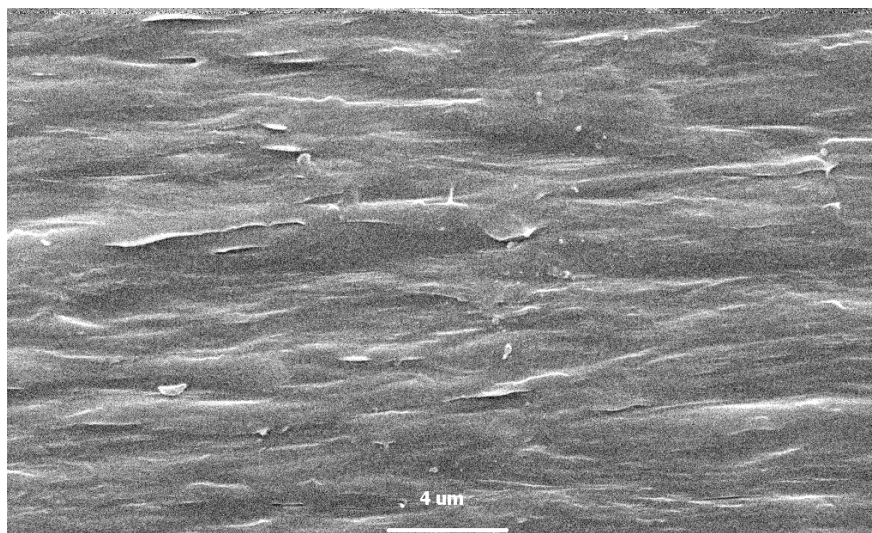


Figura 6.17 – Microestrutura da amostra deformada a 80°C e R = 5. A ampliação é de 8000X.

6.1.1.4 Ensaios de DSC

As amostras estiradas a 80°C e com R = 5 foram submetidas a ensaios de DSC com uma velocidade de varrimento de 10°Cmin⁻¹ para aferir o comportamento térmico do material e eventuais variações no grau de cristalinidade, pois este parâmetro tem influência directa nas propriedades do material.

A figura 6.18 mostra os termogramas obtidos para as amostras estiradas à temperatura de 80°C com R a variar de 1 até 5.

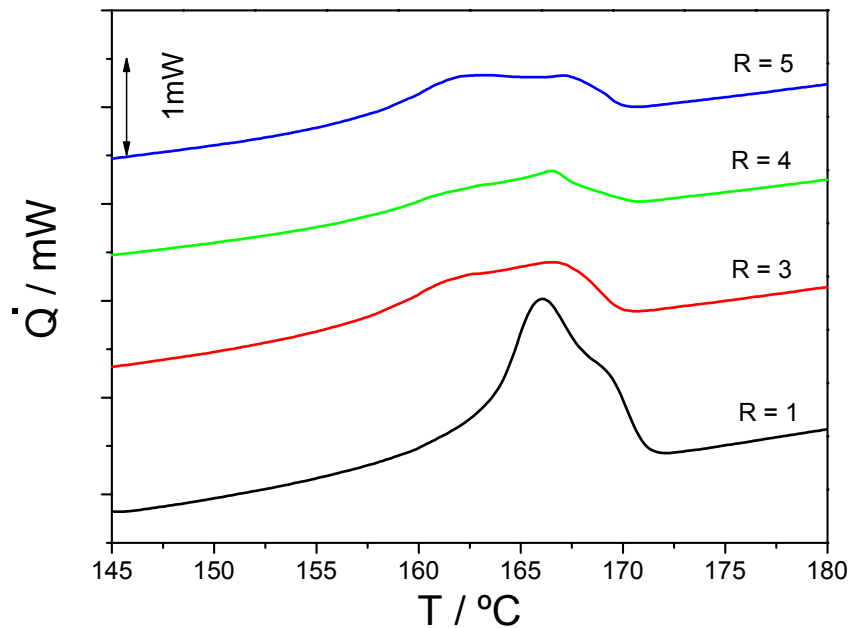


Figura 6.18 – Curvas de DSC para as amostras deformadas a 80°C e para vários valores de R.

As curvas de DSC apresentam um duplo pico para as diferentes razões de estiramento. A principal razão para justificar este facto deve-se às condições de processamento do material. Até $R = 2$ inclusive, a presença de fase α é elevada e portanto deverá ser a fusão desta fase a originar o aparecimento do pico a mais baixa temperatura, sendo o pico a mais alta temperatura correspondente à fusão dos cristais da fase β .

Para deformações superiores a $R = 2$ a quantidade de fase α é reduzida quando comparada com a fase β presente no material e como o mecanismo de transformação de fase é o estiramento das amostras, que provoca a destruição e fragmentação das cristalites que se encontram presentes no material. Assim estes fragmentos possuem uma maior energia superficial do que os cristais que se encontram numa estrutura cristalina ordenada e perfeita, portanto necessitam que lhes seja fornecida menos energia térmica para que a fusão ocorra, ou seja, a fusão desses fragmentos começa a acontecer antes da fusão dos cristais ordenados do restante material [Moreira *et al*, 2005]. Também a presença de uma fracção de fase α , que possui uma temperatura de fusão inferior à fase β , nas amostras contribui para o aparecimento deste duplo pico nas curvas de DSC mas de uma forma muito menos significativa para $R > 2$.

Da observação das curvas de DSC, conclui-se que o pico de fusão é cada vez mais amplo com o aumento da deformação e que o início da fusão do material também diminui em temperatura com o aumento da razão de estiramento. Isto evidencia que o aumento da deformação provoca uma maior quantidade de cristalites fragmentadas.

A evolução da entalpia de fusão em função da razão de estiramento encontra-se representada na tabela 6.1.

Por FTIR foi calculado a quantidade de fase β e α que cada amostra possui, então re-arranjando a equação 4.29 é possível calcular o verdadeiro grau de cristalinidade das amostras:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \quad \text{Eq. 6.2}$$

onde x é a fracção de fase α e y a fracção de fase β presente na amostra e são calculadas por FTIR anteriormente, ΔH_α e ΔH_β são as entalpias de fusão para um material 100% cristalino da fase α e β , respectivamente.

Tabela 6.1 - Entalpia e respectivo grau de cristalinidade para as amostras deformadas a 80°C com vários valores de R.

R	ΔH (J/g)	Δ_{crist} (%)	$\Delta_{\text{crist}} - \beta$ (%)	$\Delta_{\text{crist}} - \alpha$ (%)
1	42.6	45.5	0	45.5
3	42.5	42.7	26.5	16.2
4	41.3	41	30.3	10.7
5	40.6	40.1	32.1	8

A representação gráfica da evolução do grau de cristalinidade em função do aumento da razão de estiramento, encontra-se ilustrado na figura 6.19. O grau de cristalinidade do material diminui de uma forma praticamente linear com o aumento da deformação mecânica.

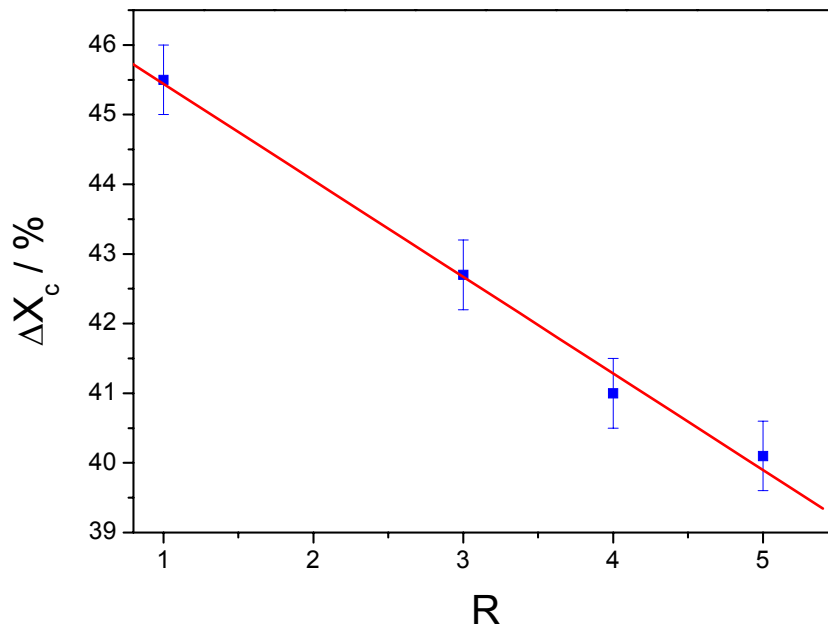


Figura 6.19 – Evolução do grau de cristalinidade em função do aumento da deformação para a temperatura de 80°C. A linha a vermelho é para auxiliar na visualização do gráfico.

A figura 6.19 evidencia que o grau de cristalinidade diminui com o aumento da razão de estiramento, isso poderá indicar que a transformação da microestrutura esferulítica anelar da fase α em microfibrilos orientados correspondente à conversão de fase α em β seja provocado pela destruição e posterior recristalização das cadeias no sentido de estiramento, em vez de reorientação das mesmas, tal como foi observado pelo FTIR na secção 6.1.2.

A transformação de fase implica o re-arranjo estrutural da conformação TCTC⁻ em TT. Se algumas cadeias TCTC⁻ não se transformarem em TT e ficarem num estado intermédio, não conseguindo a transformação de fase, então ficam num estado mais amorfo, contribuindo para a diminuição do grau de cristalinidade.

6.1.1.5 Polarização de filmes de fase β obtidos por estiramento uniaxial

A aplicação de um campo eléctrico de polarização maximiza as propriedades electroactivas da fase β do PVDF. É também conhecido [referencias] que o processo de polarização aumenta a eficácia da transformação de fase α em β .

Procedeu-se à polarização destas amostras pelo método de corona descrito no capítulo 4 para a maximização dessas propriedades.

Uma vez conhecidas as condições de estiramento que maximizam a presença de fase β no material e tendo em consideração que a fase mais importante do ponto de vista das propriedades electroactivas é a fase β , várias amostras foram preparadas à temperatura de 80°C com $R = 5$.

Essas amostras foram submetidas a vários campos eléctricos de polarização na direcção 3 à temperatura ambiente com o objectivo de estudar a influência do campo eléctrico na transformação de fase α em β . As amostras a polarizar estiveram sujeitas a uma exposição de 7 minutos ao campo de corona.

Os espectros de FTIR das amostras antes e depois de serem sujeitas à aplicação do eléctrico, para diferentes intensidades de campo, encontram-se representados na figura 6.20.

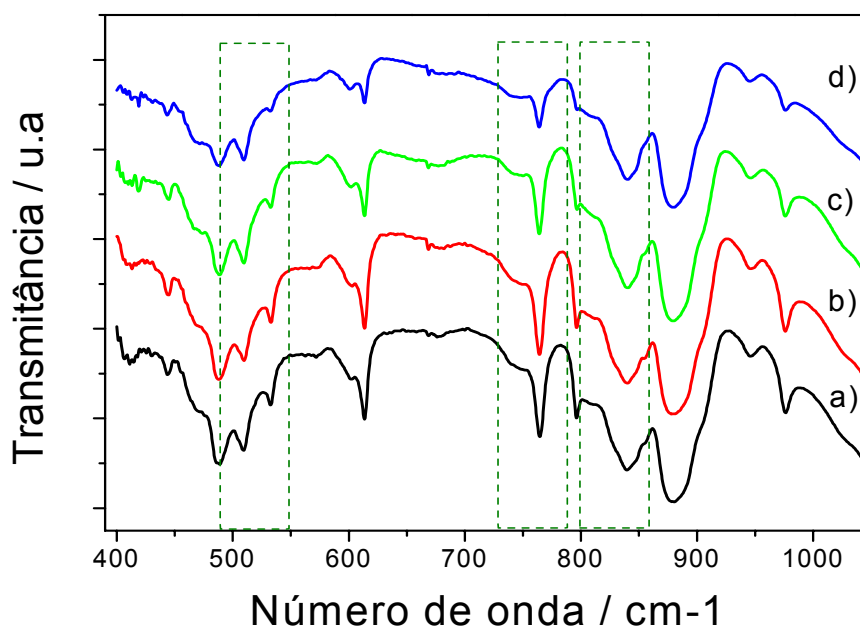


Figura 6.20 – Espectros de FTIR para as amostras deformadas a 80°C e $R = 5$. a) amostra não polarizada; amostra polarizada com b) $E = 100\text{MV/m}$; c) $E = 150\text{MV/m}$ e d) $E = 200\text{MV/m}$.

Os espectros de FTIR para a amostra não polarizada e para as amostras polarizadas com vários campos eléctricos são bastante semelhantes: nenhum modo de vibração é totalmente suprimido nem novos modos parecem surgir devido ao processo de polarização por corona.

A observação das áreas delimitadas pelos rectângulos a tracejado, representadas na figura 6.20, que assinalam os picos característicos das fases α (531, 763 cm^{-1}) e β (510 e 840 cm^{-1}) do PVDF, permitem verificar que o aumento do campo eléctrico de polarização aumenta a conversão de fase α em β . Essa transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ induzida por um campo eléctrico já é descrita na literatura [Costa *et al*, 2005].

Procedeu-se à quantificação do acréscimo de fase α transformada em β pela aplicação do campo de corona. Os valores obtidos encontram-se representados na figura 6.21.

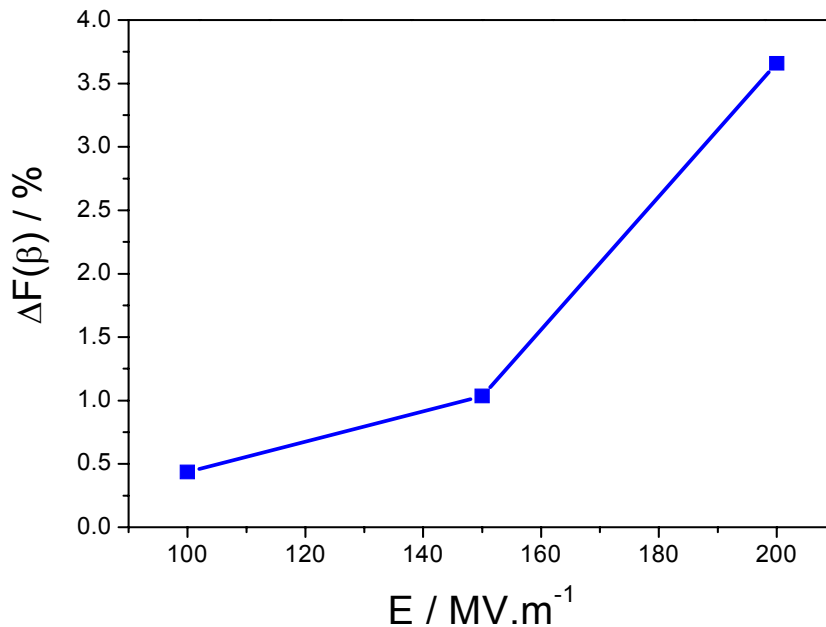


Figura 6.21 – Variação da transformação de fase α em β com a aplicação dos diferentes campos de polarização.

A aplicação de um campo eléctrico ao β -PVDF obtido por estiramento da fase α a uma temperatura de 80°C e com $R = 5$ faz com que os dipolos presentes no polímero se orientem no sentido do campo eléctrico aplicado [Costa *et al*, 2005]. Além dessa orientação dipolar, ocorre uma transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ induzida pelo campo eléctrico, conforme verificado por FTIR e ilustrada na figura 6.21.

Estes resultados indicam que a aplicação na direcção 3 (perpendicular à superfície do filme) de um campo de corona elevado pelo método de corona, origina uma maior presença de fase β na amostra do

que antes da aplicação do mesmo. Portanto, pode-se otimizar a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ que ocorre por estiramento a 80°C e R = 5 por posterior aplicação de campo de polarização.

Estudos de espectroscopia de infravermelho com luz polarizada foram realizados em amostras de β -PVDF polarizados e não polarizados electricamente [Costa *et al*, 2005]. Nesse trabalho ficou demonstrado que a polarização eléctrica otimiza conversão de fase α em β , bem como a aplicação de um campo eléctrico ao material faz com que os dipolos associados aos modos de vibração 2978 e 3016 cm^{-1} disponham-se na direcção perpendicular às cadeias do material.

6.1.1.6 Conclusões sobre o β -PVDF obtido por estiramento de fase α

Filmes de fase α pura foram obtidos a partir de fusão com espessuras de 20 a 35 μm . Em seguida estes filmes foram estirados a várias temperaturas e para várias razões de deformação, R.

Foi verificado que a transformação de fase α em β só tem início após a formação de pescoço no material durante o processo de deformação.

As condições de processamento que maximizam a transformação de fase α em β por estiramento uniaxial foram obtidas., sendo que o máximo de fase β alcançado por este processo foi de aproximadamente 80%. Isto aconteceu para as amostras deformadas com R = 5 à temperatura de 80°C.

O estiramento a temperaturas superiores a 80°C reduz a eficácia da transformação de fase α em β , sendo que a quantidade de fase α convertida em β diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas superiores a 100°C, a quantidade de fase α transformada em β é de $\approx 20\%$.

O estiramento das amostras provoca uma anisotropia no material, pois as cadeias do polímero orientam-se na direcção da deformação. Essa orientação provoca a destruição de uma microestrutura esferulítica anelar típica da fase α e a consequente formação de uma microestrutura microfibrilar.

A alteração de microestrutura do material origina a perda de material cristalino sendo que o grau de cristalinidade diminui linearmente com o aumento da razão de estiramento.

Várias amostras foram deformadas à temperatura de 80°C e com R = 5 para depois serem sujeitas a uma polarização por corona. As amostras polarizadas mostraram uma quantidade de fase β presente no material maior do que o material não polarizado.

Verificou-se que um aumento do campo de polarização origina uma maior quantidade de fase α transformada em β por este processo, ou seja, a polarização eléctrica do material otimiza a transformação de fase α em β .

Esse trabalho revela que a polarização eléctrica do material não influencia a quantidade de fracção cristalina presente no material antes e após polarização eléctrica.

6.1.2 Preparação de filmes de fase β por solução

As amostras na fase β obtidas por estiramento ainda possuem baixa cristalinidade, para além de ainda possuírem mais de 20% de fase α e as suas propriedades eléctricas são, conseqüentemente mais baixas do que as dos copolímeros de fluoreto de vinilideno (VDF) e trifluoretileno (TrFE) com elevadas percentagens de VDF, que comumente cristalizam directamente na fase β com elevada cristalinidade. Contudo o PVDF possui algumas vantagens em relação aos copolímeros com TrFE, porque possui um elevado momento dipolar intrínseco, bem como melhores propriedades mecânicas e estabilidade térmica [Nakamura *et al*, 2003].

As amostras que possuem exclusivamente fase β foram obtidas seguindo o procedimento descrito no capítulo 5, ou seja, pela cristalização a partir da solução de DMF. A solução PVDF/DMF após ser espalhada no substrato de vidro permaneceu a 60°C por 120 minutos, tempo suficiente para a completa evaporação do solvente. A figura 6.22 ilustra o ciclo térmico aplicado para a obtenção das amostras de fase β .

Após a evaporação do solvente o conjunto substrato-filme foi mergulhado em água destilada, permitindo a fácil remoção do filme e de algum resíduo de solvente que a amostra poderia conter na sua superfície.

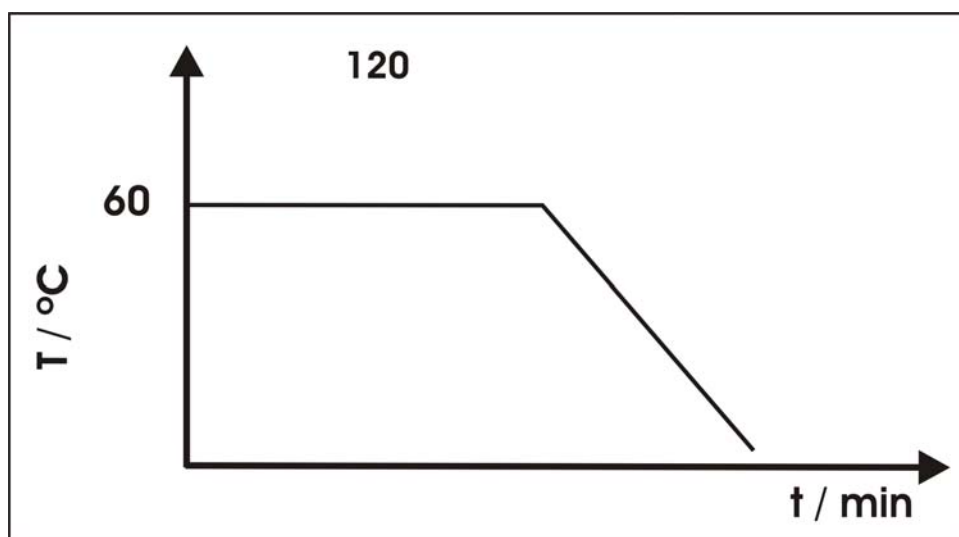


Figura 6.22 – Ciclo térmico que leva a obtenção de β - PVDF.

Os espectros de infravermelho obtidos para estas amostras demonstraram que este procedimento origina filmes de PVDF constituídos exclusivamente por fase β , como pode ser observado pelos picos característicos dessa fase que se encontram numerados na tabela 2.2.

A figura 6.23 ilustra o espectro de FTIR para as amostras obtidas por solução a 60°C.

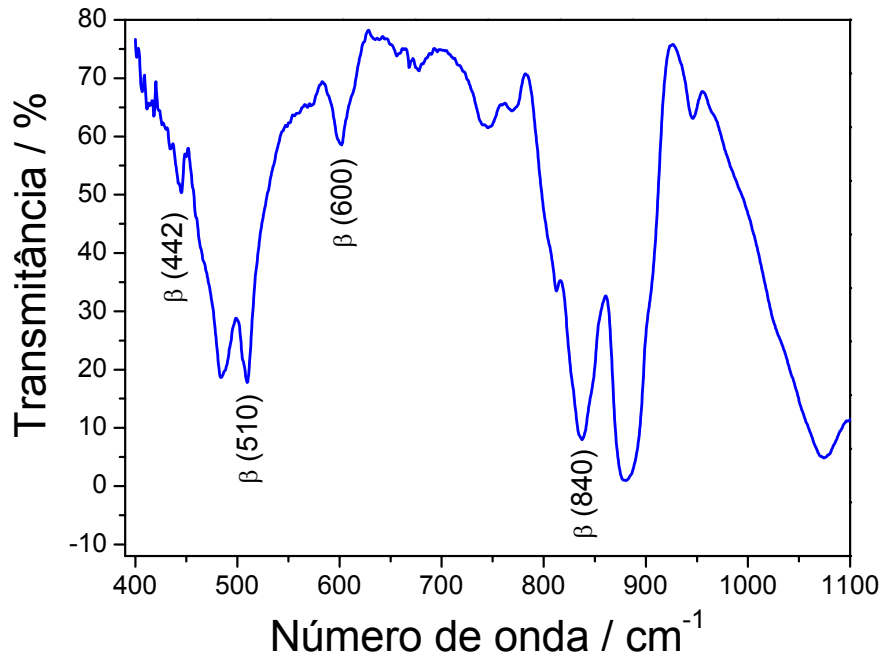


Figura 6.23 – Espectro de infravermelho característico do β -PVDF.

A elevada porosidade presente nestas amostras está presente nos espectros de FTIR como pode ser observado na região de comprimentos de onda compreendida entre 1500 e os 3200 cm^{-1} . Nesta zona do espectro é possível observar refração/reflexão da radiação de infravermelho pela porosidade, que inclina a linha base como é possível observar na zona a tracejado na figura 6.24.

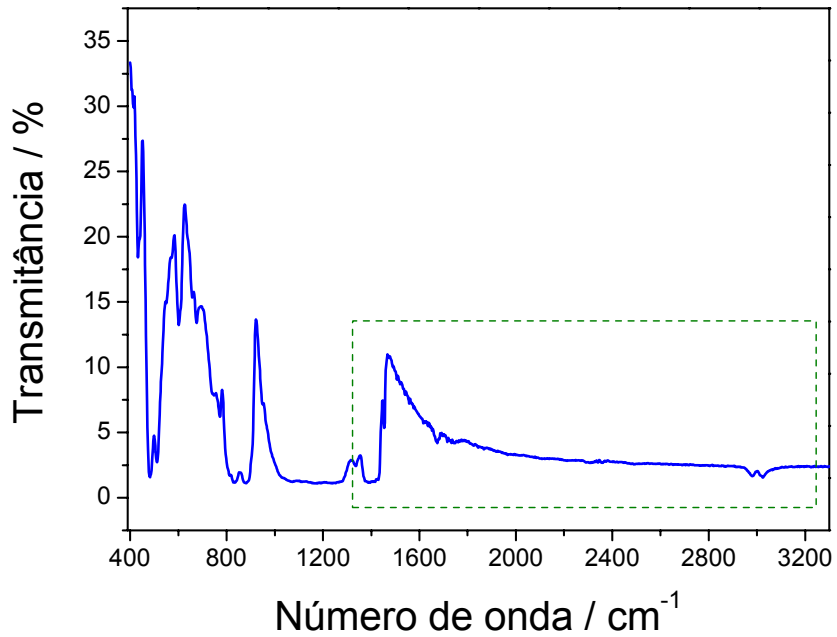


Figura 6.24 – Espectro de FTIR de uma amostra de fase β obtida por solução.

As micrografias obtidas por SEM confirmam a elevada porosidade observada por FTIR nas amostras obtidas por solução, prejudicando enormemente as propriedades mecânicas e eléctricas do material. A figura 6.25 mostra uma imagem de SEM da topografia de uma amostra de fase β obtida por solução.

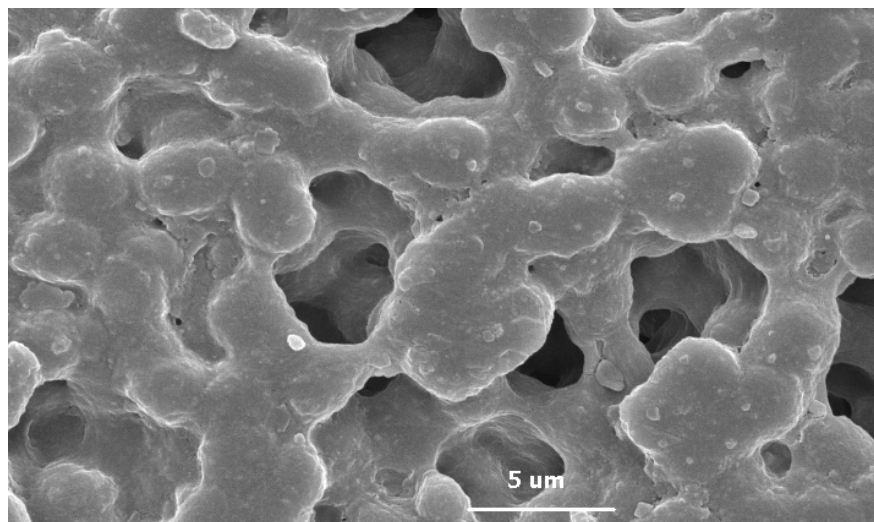


Figura 6.25 – Aspecto geral da topografia de uma amostra antes de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.

Esta porosidade confere à amostra um aspecto translúcido esbranquiçado e para filme mais espessos, até mesmo opaco leitoso, Isto ocorre porque as cavidades entre as esferulites produzem interfaces sólido/ar que reflectem e refractam a radiação visível e até mesmo a infravermelha na faixa entre 2000 e 3300 cm^{-1} .

6.1.2.1 Eliminação de porosidade das amostras de fase β obtidas por solução

Com o intuito de resolver o problema da porosidade amostras de fase β foram colocadas entre duas placas com controlo de temperatura e submetidas a compressão uniaxial na direcção 3.

Foram estudadas as condições que maximizam a eliminação da porosidade das amostras obtidas por solução. Para isso fixou-se a temperatura das placas em 140°C e fez-se variar a força de compressão de 0,5 até 10 toneladas numa área de 19,6 cm^2 para um tempo de ensaio de 10 minutos. Verificou-se que para forças superiores a 7 toneladas o aspecto visual da amostra praticamente permaneceu inalterado. Assim sendo, fixou-se a força de compressão em 7 toneladas e fez-se variar a temperatura até 160°C.

As amostras obtidas a 140°C ainda apresentavam regiões com dimensões consideráveis de aspecto branco leitoso igual ao da amostra antes de ser prensada. Amostras obtidas a 160°C, apresentavam regiões amareladas, típicas da degradação térmica do material, provavelmente devido a esta temperatura estar bastante próxima da temperatura de fusão da fase β .

Foi verificado que para uma força de compressão igual ou superior a 7 toneladas à temperatura de 150°C as amostras ficavam transparentes sem ocorrer degradação do material. Após permanecer nessas condições por 10 minutos, as amostras foram retiradas da prensa e verificou-se que estas passaram de uma cor branca leitosa para uma completa transparência.

A figura 6.26 ilustra o aspecto de uma amostra antes e depois de ser submetida ao ensaio de compressão. A fotografia da amostra permite identificar inequivocamente duas regiões: uma zona circular e transparente, que foi submetida à compressão e uma outra de aspecto branco leitoso. Esta última região corresponde à amostra que se obtém directamente da solução e que não é sujeita ao ensaio de compressão. A cor opaca é devido à enorme quantidade de poros que difracta a luz, assim com a redução da espessura da amostra sujeita a compressão. Já a outra zona transparente é o resultado da aplicação da tensão de compressão nas condições acima mencionadas.

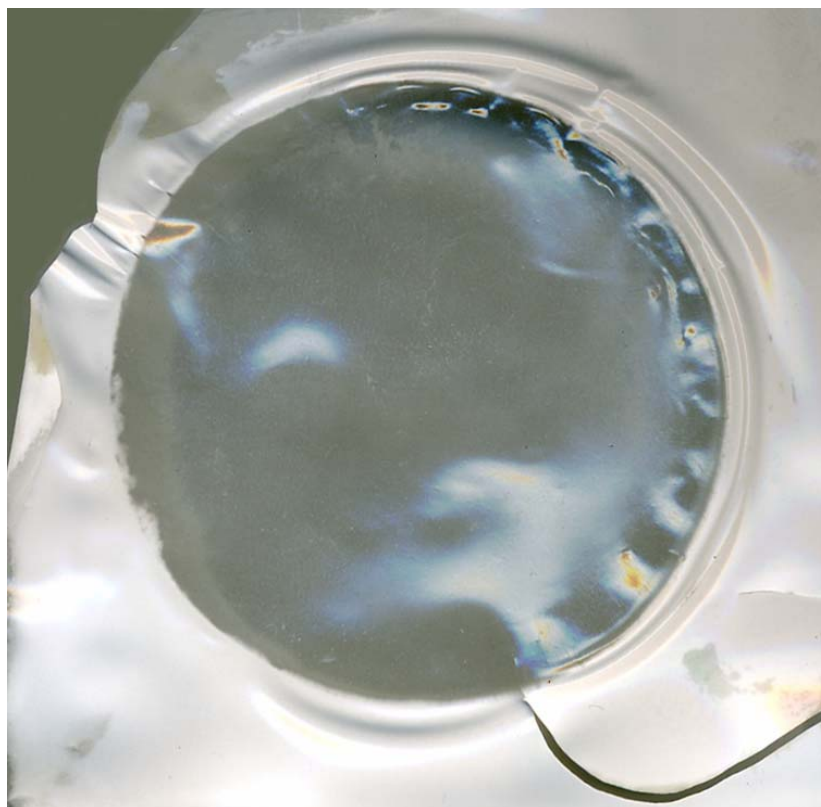


Figura 6.26 – Aspecto geral de uma amostra sujeita ao ensaio de compressão.

Os ensaios de FTIR na região da impressão (400 a 1000 cm^{-1}) digital realizados para a amostra antes e após sujeitar esta à força de compressão estão ilustrados na figura 6.27.

Os espectros obtidos para a amostra antes e após compressão indica que este ensaio não afecta a quantidade de fase β presente no material, como pode ser observado na figura 6.27.

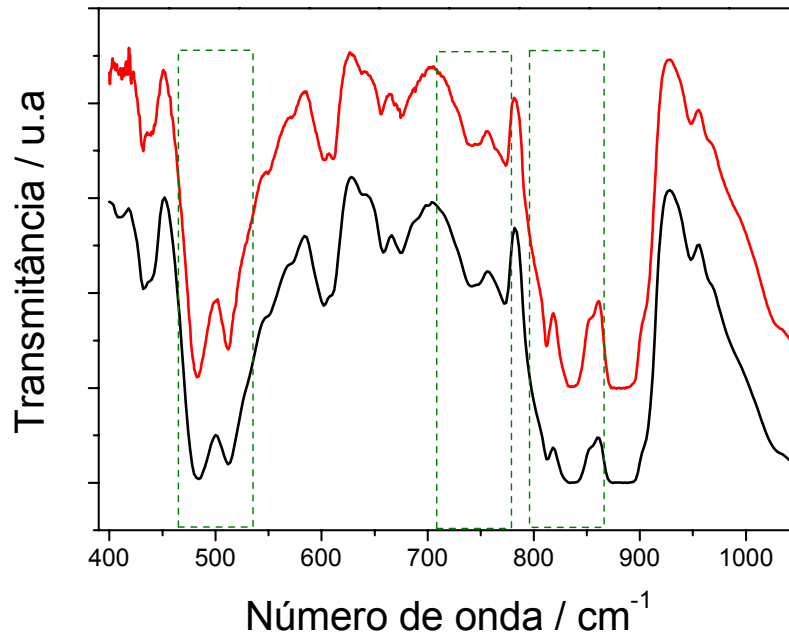


Figura 6.27 – Espectros de FTIR para uma amostra sujeita a ensaio de compressão (curva a vermelho). A curva a preto é o espectro para a amostra antes do ensaio de compressão.

6.1.2.2 Ensaios de SEM

Como as amostras não possuem diferenças significativas em termos da variação de quantidade de fase β presente na amostra antes e após o ensaio de compressão, submeteram-se as mesmas a ensaios de SEM para verificar se a transparência que se obteve após o ensaio de compressão se deve ou não à eliminação dos poros presentes inicialmente na amostra.

As figuras 6.28 e 6.29 mostram as micrografias da superfície para uma amostra, antes e após compressão, respectivamente. Já as figuras 6.30 e 6.31 foram obtidas para uma amostra fracturada na secção transversal.

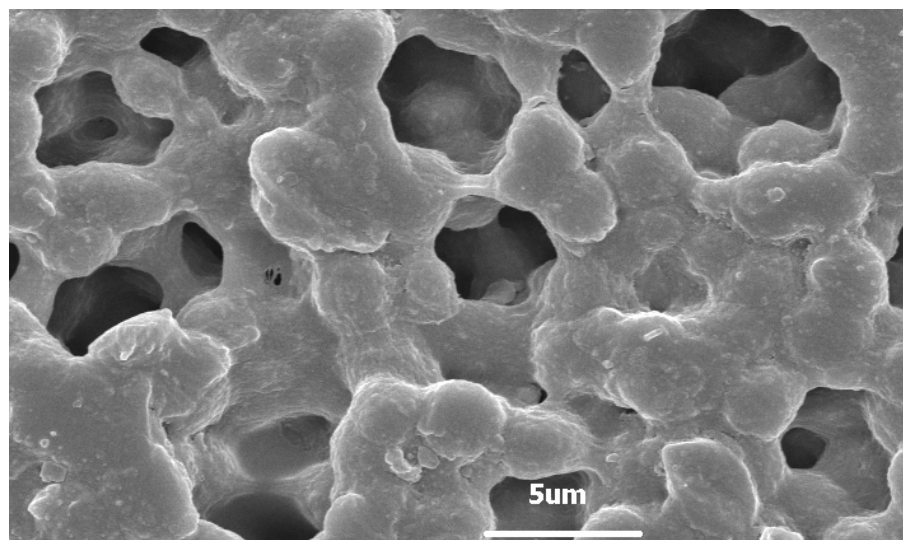


Figura 6.28 – Aspecto geral da superfície de uma amostra antes de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.

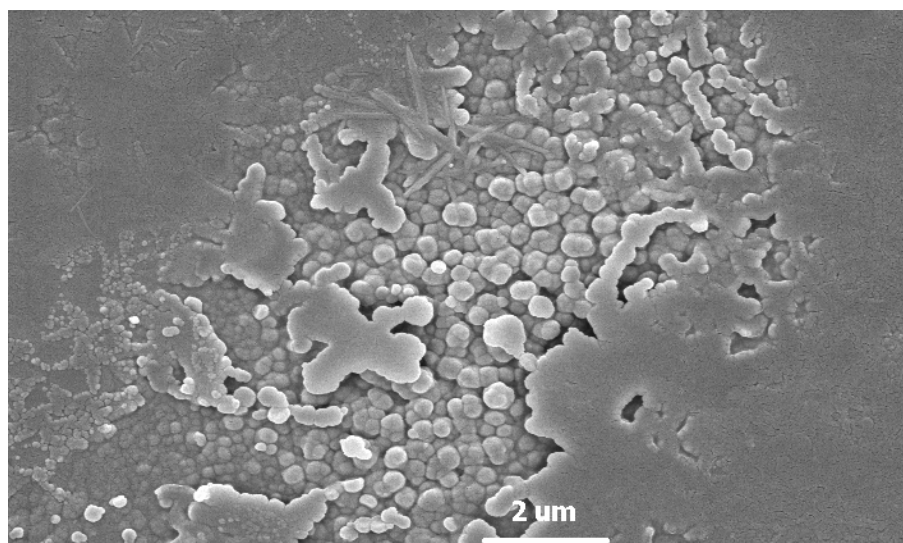


Figura 6.29 – Aspecto geral da superfície de uma amostra depois de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 16000X.

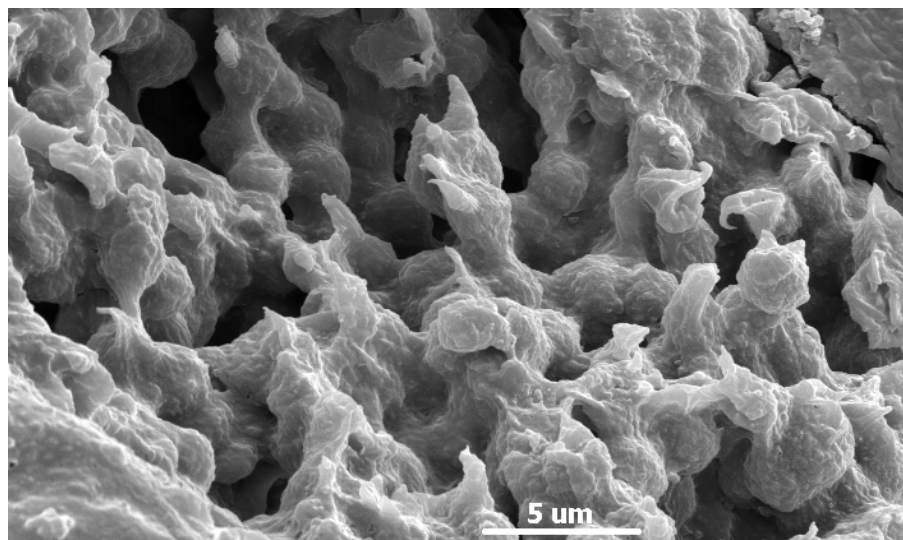


Figura 6.30 – Aspecto geral da secção transversal de uma amostra antes de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.

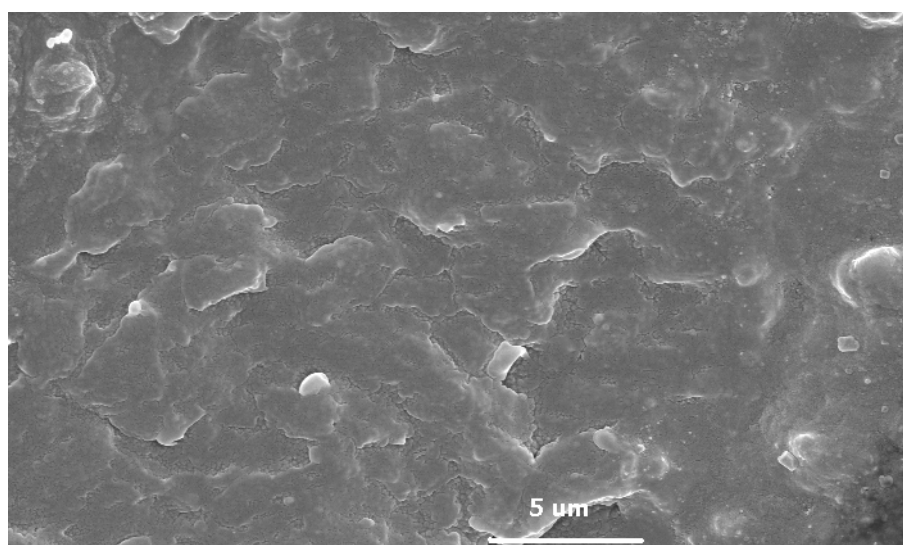


Figura 6.31 – Aspecto geral da secção transversal de uma amostra depois de ser submetida ao ensaio de compressão. A ampliação é de 8000X.

As micrografias obtidas para as amostras antes e após o ensaio de compressão revelam que a microestrutura da amostra, quer na superfície quer no interior é modificada após o processo de compressão.

As imagens de SEM, quer da superfície quer da secção transversal, evidenciam que a porosidade foi eliminada mas as esferulites presentes na amostra porosa não são eliminadas, continuando presentes

nesta após o ensaio de compressão. Contudo o seu aspecto não é mais esférico e bem definido como no caso da amostra porosa, mas de aspecto circular devido ao esmagamento destes que ocorre ao longo da direcção 3.

É possível observar a presença de pequenas partículas na superfície das amostras comprimidas. Estas partículas são o resultado do ensaio de compressão, pois este provoca a fragmentação de pequenos pedaços de esferulites do PVDF.

6.1.2.3 Ensaios de DSC

Efectuaram-se ensaios de DSC com uma velocidade de varrimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ nas amostras porosa e não porosa, de modo a avaliar a fase presente no material e quantidade de fase cristalina presentes nos filmes poliméricos. Os resultados obtidos estão ilustrados na figura 6.32.

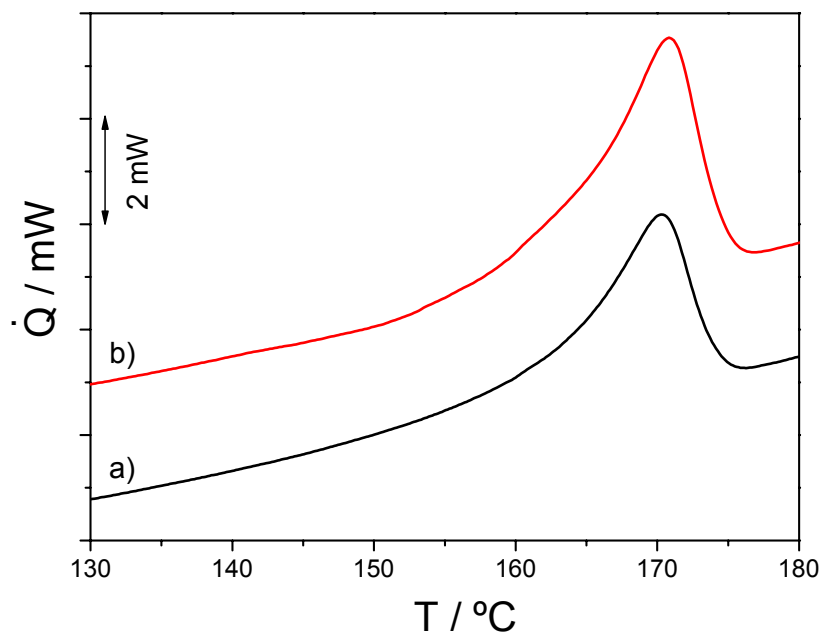


Figura 6.32 – Termogramas de DSC para a amostra: a) porosa e b) não porosa.

O valor da entalpia de fusão para a amostra porosa é de $50,3\text{Jg}^{-1}$, já para a amostra não porosa esse valor é de $52,3\text{Jg}^{-1}$. Recorrendo à equação 4.29 determina-se o grau de cristalinidade, ΔX_c destas amostras.

O ΔX_c calculado para a amostra porosa é de 50,3% e para a amostra porosa 52,3%. Esta ligeira diferença de fracção cristalina presente no material está directamente relacionada com o ensaio de compressão.

A amostra foi comprimida a uma temperatura perto de T_f , durante um período de dez minutos, ou seja, a amostra sofreu um tratamento de recozimento. Este processo provavelmente terá induzido o aumento da espessura das lamelas nas regiões cristalinas e a cristalização de parte da amostra, que não cristalizou durante o processo de remoção de solvente [Marigo *et al*, 2003].

6.1.2.4 Estiramento uniaxial de fase β obtida por solução

6.1.2.4.1 Ensaio de FTIR

Uma vez resolvido o problema da porosidade deveria ser mais fácil estirar as amostras, pois as amostras porosas submetidas a estiramento quebraram facilmente, mesmo para $R \leq 1.5$ à temperatura de 90°C. Esta temperatura foi escolhida tendo em conta os resultados obtidos para a transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ que mostra que a fase β é estável a temperaturas inferiores a 100°C.

As amostras cuja porosidade foi eliminada pelo método supra mencionado foram deformadas mecanicamente até $R = 5$ à temperatura de 90°C.

A figura 6.33 mostra os espectros de FTIR para as amostras estiradas a 90°C a várias razões de estiramento.

Os resultados de FTIR para as amostras estiradas a 90°C revelam que não existem alterações na fase cristalina presente nos filmes poliméricos. A zona a tracejado exhibe os picos principais para as fases α e β , como pode ser observado não existe evidências da presença de fase α nestas amostras (532, 765 e 855 cm^{-1}). Assim conclui-se que as amostras estiradas a 90°C são 100% fase β e sem porosidade.

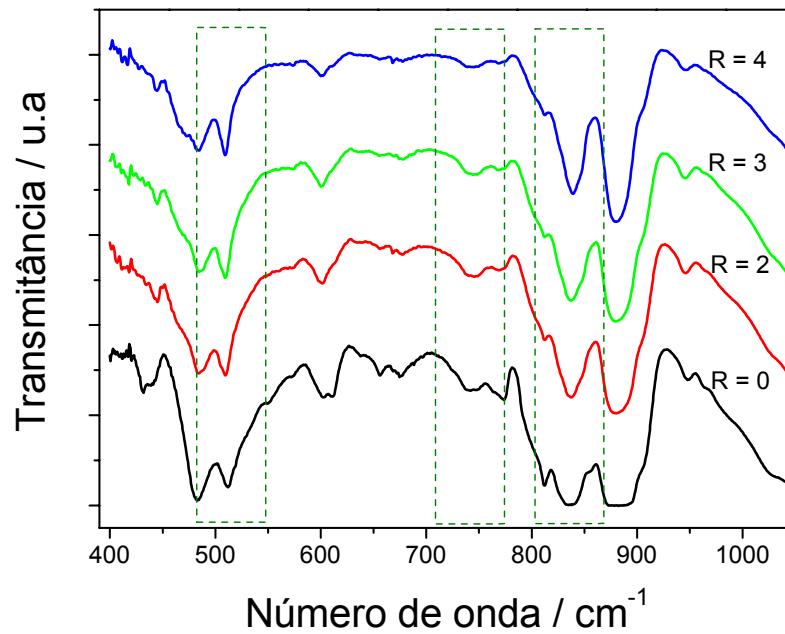


Figura 6.33 – Espectro de FTIR para as amostras não porosas e sujeitas a estiramento.

6.1.2.4.2 Ensaios de SEM

Micrografias da topografia das amostras submetidas a estiramento foram obtidas por SEM e estão ilustradas nas figuras 6.34 a 6.36.

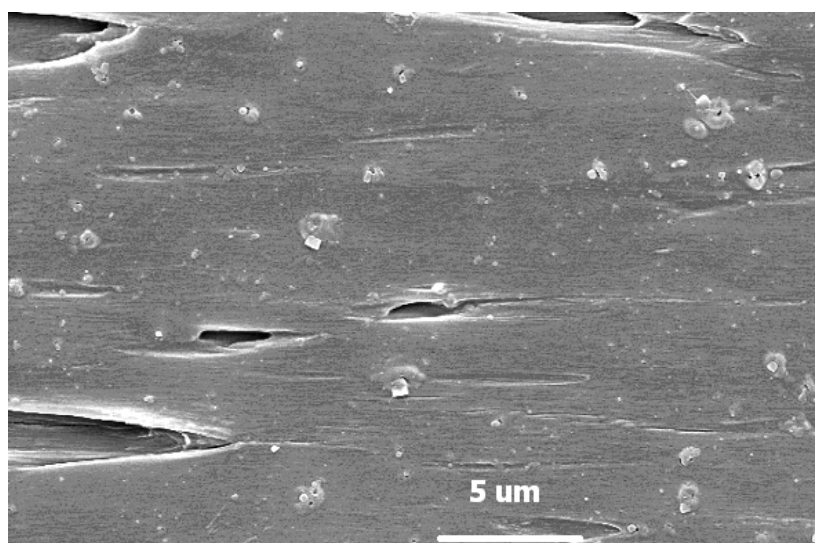


Figura 6.34 – Aspecto geral da topografia de uma amostra de fase β depois de ser estirada com $R = 3$ a 90°C . Ampliação de 8000x.

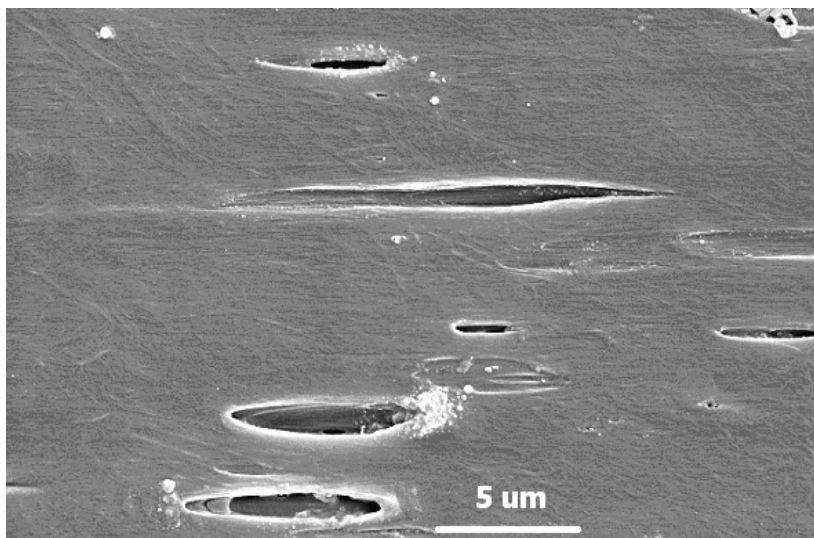


Figura 6.35 – Aspecto geral da topografia de uma amostra de fase β depois de ser estirada com $R = 4$ a 90°C . Ampliação de 8000x

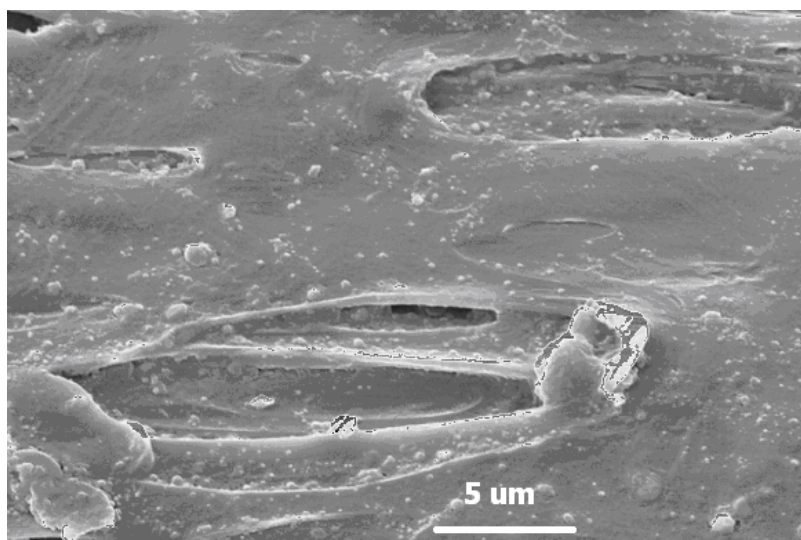


Figura 6.36 – Aspecto geral da topografia de uma amostra de fase β depois de ser estirada com $R = 5$ a 90°C . Ampliação de 8000x.

As micrografias das amostras obtidas por solução de fase β deformadas para R a variar de 3 até 5 mostram a presença de alguns sulcos na superfície das amostras, que deverão estar relacionados com o arraste e posterior despegamento de algumas partículas esféricas que se encontram na sua superfície do material antes de ser estirado. A presença destas partículas antes da deformação pode ser observada na figura 6.29.

A deformação das amostras obtidas por solução e cuja porosidade foi eliminada exibem um comportamento mecânico semelhante ao observado nas amostras de fase β obtidas por estiramento uniaxial de fase α .

O aumento da deformação faz com que apareça uma região de empescoçamento tal como no caso do estiramento de fase α em β . Esta propaga-se ao longo das zonas não estiradas em ambos os lados da amostra com o aumento da razão de estiramento.

O empescoçamento marca a transformação da estrutura esferulítica para uma estrutura microfibrilar, em que pequenos pedaços de lamela são afastados da lamela original para formar uma estrutura fibrilar de cristalites que dão origem à orientação das cadeias no sentido do estiramento.

6.1.2.4.3 Ensaios de DSC

As amostras não porosas e deformadas com R a variar de 1 até 5, foram submetidas a ensaios de DSC com uma velocidade de varrimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para avaliar a evolução do grau de cristalinidade em função da razão de estiramento. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na figura 6.37.

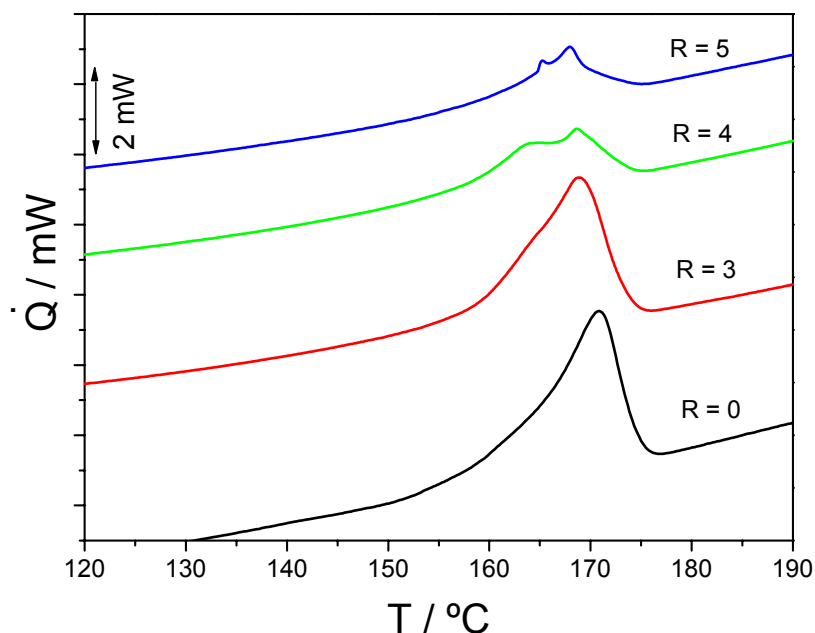


Figura 6.37 – Termogramas de DSC para as amostras estiradas a $T = 90^{\circ}\text{C}$.

Nos termogramas de DSC é possível observar a formação de um duplo pico sendo que este aumenta com a razão de estiramento. Tal como foi verificado para as amostras de fase β obtidas por estiramento da α -PVDF, este duplo pico deve-se à destruição e fragmentação de cristalites. Estes fragmentos possuem maior energia superficial e portanto necessitam que lhes seja fornecida uma menor energia térmica para que a fusão ocorra. É de salientar que o aumento da razão de estiramento origina um início de fusão a mais baixa temperatura.

A entalpia de fusão para as diferentes amostras foi calculada e o resultado encontra-se exposto na tabela 6.4. O grau de cristalinidade para as mesmas amostras foi calculado recorrendo à equação 4.29 e os valores também se apresentam na mesma tabela.

A observação da tabela 6.5 permite concluir que o grau de cristalinidade diminui com o aumento da deformação, contudo a percentagem de material cristalino presente nestas amostras é significativamente superior ao das amostras de fase β obtidas por solução das α -PVDF (tabela 6.2).

Tabela 6.2 - Entalpia de fusão para as amostras de fase β não porosas.

R	ΔH (J/g)	ΔX_c (%)
1	52.3	50.6
3	51.5	49.8
4	49.6	45.4
5	49.6	45.4

A figura 6.38 mostra evolução do grau de cristalinidade em função da razão de estiramento para as amostras de fase β não porosas.

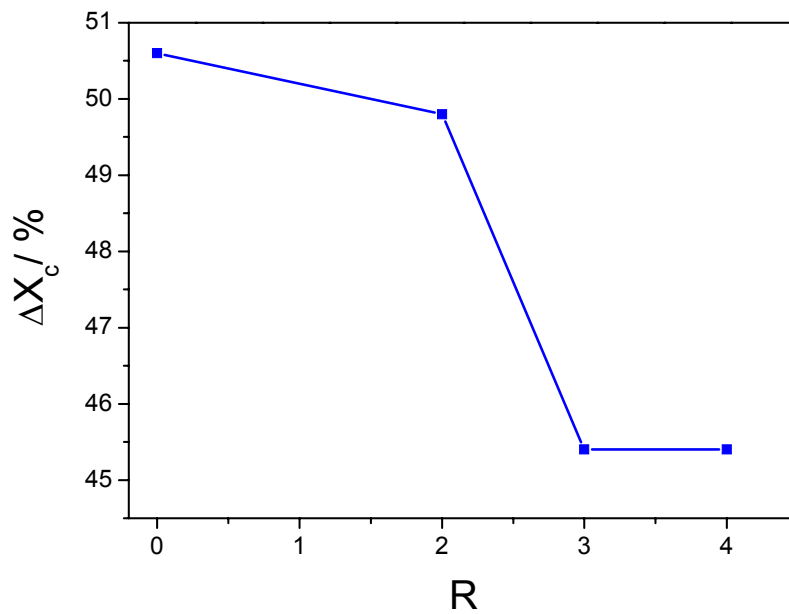


Figura 6.38 – Evolução do grau de cristalinidade em função de R para as amostras de fase β não porosas.

Novamente verifica-se que o aumento da deformação provoca uma diminuição do grau de cristalinidade. Este comportamento poderá indicar que a orientação das cadeias ao longo da direcção da deformação se deve ao fenómeno de fusão das cristalites e recristalização das cadeias moleculares na direcção de estiramento, tal como já se tinha verificado para as amostras de fase β obtido por estiramento uniaxial de fase α .

6.1.2.4.4 Conclusões sobre o β -PVDF obtido por solução

A cristalização de filmes obtidos por solução à temperatura de 60°C dá origem a filmes de 100% fase β . Os filmes assim produzidos apresentam uma elevada porosidade que inviabiliza qualquer tentativa de estiramento.

A eliminação de porosidade presente neste tipo de filmes foi conseguida sem que isso afecta-se a fase cristalina presente no material. O processo de eliminação de porosidade faz com que o grau de cristalinidade presente nestes filmes seja ligeiramente superior ao dos filmes porosos.

Os filmes de fase β sem poros foram estirados à temperatura de 90°C desde $R = 1$ até 5. O processo de deformação dos filmes não alterou a fase cristalina presente no material.

As imagens obtidas por SEM para os filmes estirados revelam uma estrutura microfibrilar similar ao observado para os filmes de fase α obtidos por estiramento uniaxial de filmes de fase α mesma estrutura dos filmes.

Os ensaios de DSC efectuados às amostras deformadas mostram o mesmo comportamento verificado para as amostras de fase β obtidas por estiramento uniaxial de filmes originalmente na fase α , ou seja, um aumento da deformação provoca uma diminuição do grau de cristalinidade, destruição da estrutura esferulítica e orientação das cadeias.

6.1.3 Preparação de Amostras de fase γ

Filmes de fase γ foram obtidos a partir de fusão. A solução PVDF/DMF após ser espalhada no substrato de vidro permaneceu a 120°C por 60 minutos, tempo suficiente para a completa evaporação do solvente. Estas amostras ainda agarradas ao substrato, foram colocadas no interior de uma estufa a uma temperatura de 230°C para que fossem fundidas. O tempo de residência a essa temperatura foi de 30 minutos de modo a que todo o material fosse fundido e para que toda a memória deste fosse completamente removida, sem que ocorresse a degradação térmica do material. Findo este tempo os filmes foram arrefecidos até à temperatura de 165°C e aí permaneceram durante várias horas para que a cristalização das amostras seja completa. Após esse tempo as amostras foram retiradas da estufa e arrefecidas até à temperatura ambiente. A figura 6.38 ilustra o ciclo térmico a que as amostras foram sujeitas.

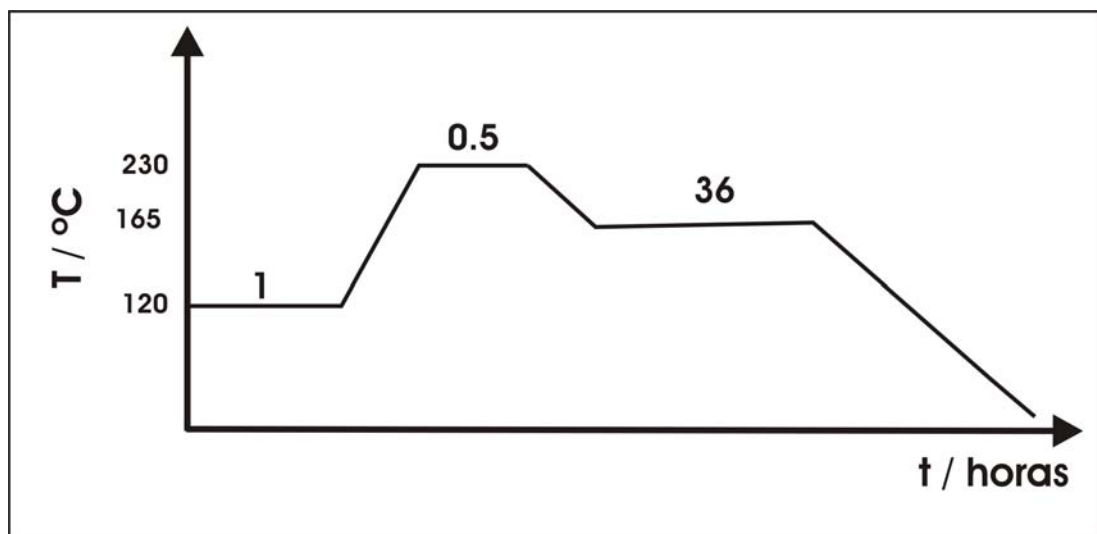


Figura 6.38 – Ciclo térmico aplicado para a obtenção de γ - PVDF

As amostras obtidas por este método não são constituídas exclusivamente por fase γ , mas também possuem ainda fase α como pode ser observado pelo espectro de FTIR representado na figura 6.39. A tabela 6.5 contém os picos característicos da fase γ .

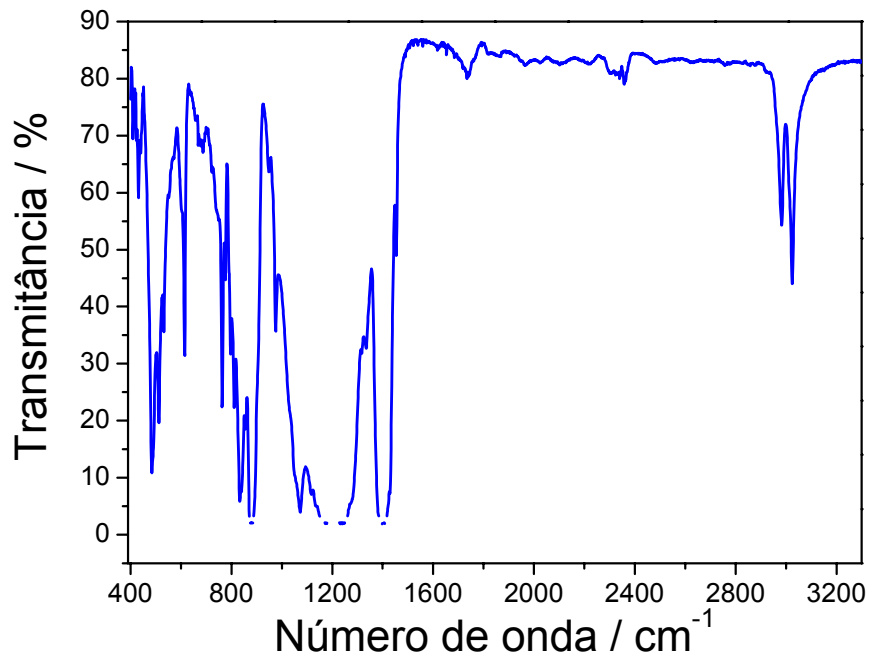


Figura 6.39 – Espectro de infravermelho característico do γ -PVDF.

O recurso à microscopia óptica de luz polarizada (Wild M32 C, *Leica*) permitiu observar a microestrutura destas amostras. A figura 6.40 ilustra a microestrutura dos filmes de fase γ .

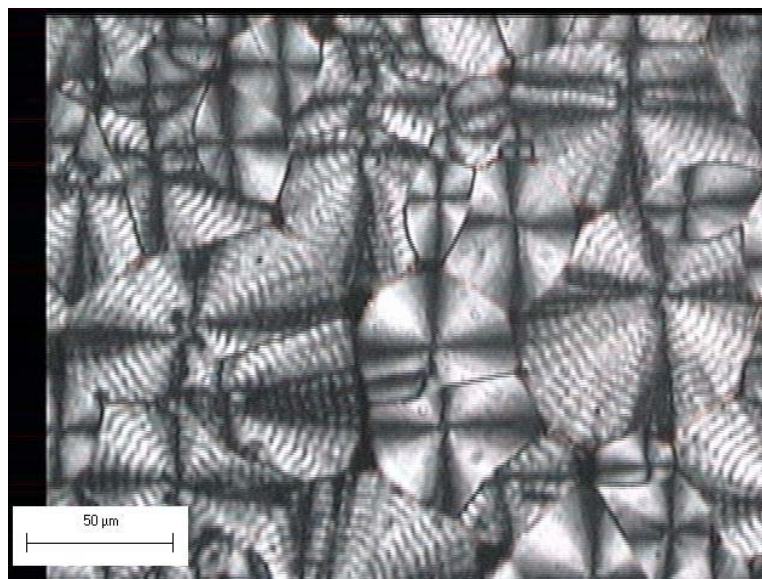


Figura 6.40 – Imagem obtida por microscopia óptica para uma amostra de fase γ cristalizada por 36h.

É possível observar na figura 6.40 que a amostra é constituída por dois tipos distintos de esferulites. Um dos tipos de esferulites identificados nas amostras é anelar, característico da fase α como já foi observado nas imagens obtidas por SEM na figura 6.14 dos filmes obtidos a partir de fusão. O outro tipo de esferulite é do tipo não anelado e corresponde à presença de fase γ na amostra, como pode ser observado no espectro de FTIR da figura 6.39.

6.1.3.1 Identificação das bandas de absorção da fase γ

Um elevado número de trabalho foi publicado acerca da preparação e obtenção das diferentes fase do PVDF. Alguns trabalhos recentes mostraram que a cristalização por solução a baixa temperatura ($T < 70^\circ\text{C}$) resulta em qualquer uma das fases α ou γ ou até mesmo numa mistura de ambas, dependendo do tipo de solvente utilizado [Hlavata *et al*, 2001, Botino *et al*, 2002, Yousefi *et al*, 2003, Euler *et al*, 2002], contradizendo os resultados obtidos por outros autores que afirmam que sob estas condições a fase β deveria ser predominante [Cestari *et al*, 1994, Ueno *et al*, 1999].

Estes resultados divergentes ocorrem devido ao facto que a técnica de caracterização principal aplicada é o FTIR e algumas bandas de absorção características da fase β e γ coincidem ou estão muito próximas umas das outras que não podem ser distinguidas. A figura 6.41 mostra os espectros de FTIR para amostras para as diferentes fases do PVDF.

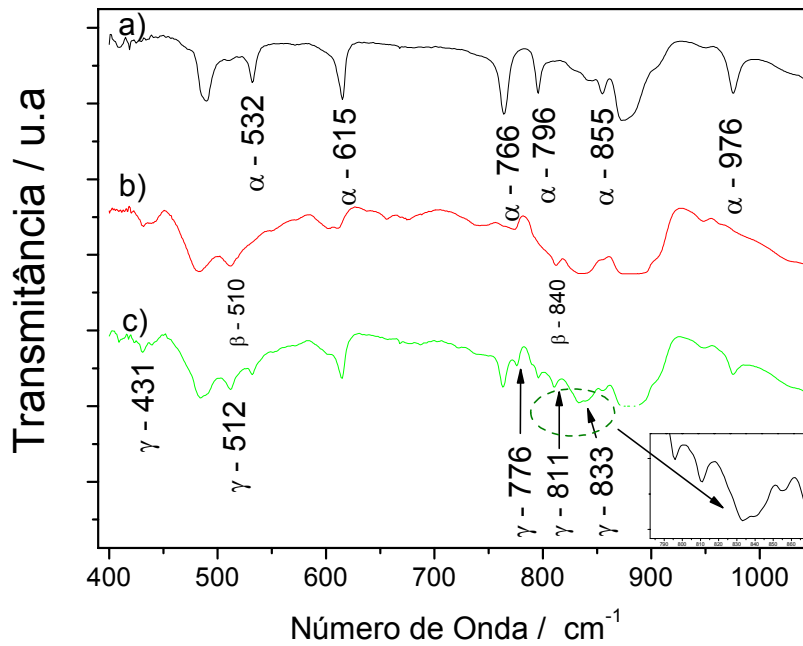


Figura 6.41 – Espectros obtidos no IV para as diferentes fases do PVDF: fase a) α , b) β e c) $\gamma + \alpha$.

É importante salientar que a fase β e γ apresentam bandas de absorção comuns com a que acontece a 840 cm^{-1} e a banda 512 cm^{-1} da fase γ é muito próxima da banda 510 cm^{-1} da fase β . Contudo as bandas a 431 , 776 , 811 e 833 cm^{-1} são exclusivas da fase γ e a banda 445 cm^{-1} da fase β .

6.1.3.2 Conclusões sobre o γ -PVDF

Assim, para distinguir inequivocamente a diferença entre fase β e γ na amostra, deverá ser procurado a existência ou não das bandas 431 , 776 , 811 e 833 cm^{-1} que são exclusivas da fase γ .

Em adição à diferença entre as bandas de absorção da fase β e γ , deverá ser levado em consideração o seguinte: A fase β é formada a partir da cristalização por solução a baixa temperatura ($T \leq 90^\circ\text{C}$), sendo predominante para temperaturas de cristalização inferiores a 70°C . Poderá ser obtida por estiramento de filmes originalmente de fase α a temperaturas inferiores a 90°C ou por arrefecimento muito rápido de filmes ultra finos.

Por outro lado, a fase γ é apenas formada por cristalização ou recozimento a elevadas temperaturas, próximas de T_m da fase α . Assim sendo, é impossível a formação destas duas fases simultaneamente a partir da cristalização que acontece a partir da fusão ou por a partir da solução.

6.2 Copolímeros de PVDF e suas misturas

Neste capítulo será apresentado uma caracterização básica das misturas de PVDF com o copolímero P(VDF-TrFE) (72/28).

Uma vez dominado o processamento do PVDF, obter filmes de P(VDF-TrFE) por solução não apresenta um desafio especial. A falta de literatura sobre o processamento e caracterização de misturas de PVDF/P(VDF-TrFE) despertou o interesse pelo estudo destas.

6.2.1 Preparação de misturas de PVDF/(PVDF-TrFE)

As misturas de PVDF/P(VDF-TrFE) preparadas para a execução deste trabalho foram obtidas por solução de PVDF com P(VDF-TrFE), utilizando como solvente o DMF, tal como aconteceu nos casos anteriores.

A mistura foi obtida de acordo com o procedimento descrito no capítulo 5. A solução (PVDF/PVDF-TrFE)/DMF após ser espalhada no substrato de vidro permaneceu a 120°C durante 60 minutos, tempo suficiente para a completa evaporação do solvente. Estas amostras ainda ligadas ao substrato, foram colocadas no interior de uma estufa a uma temperatura de 230°C para que fossem fundidas. O tempo de residência a essa temperatura foi de 30 minutos de modo a que todo o material fosse fundido e para que toda a memória deste fosse completamente removida, sem que ocorresse a degradação térmica do material. Por fim os filmes foram retirados do forno e arrefecidos à temperatura ambiente. A figura 6.42 mostra o ciclo térmico aplicado a estas amostras.

As misturas assim preparadas foram (70/30) e (50/50), sendo que o copolímero utilizado P(VDF-TrFE) foi o (72/28) (72% em mol de VDF).

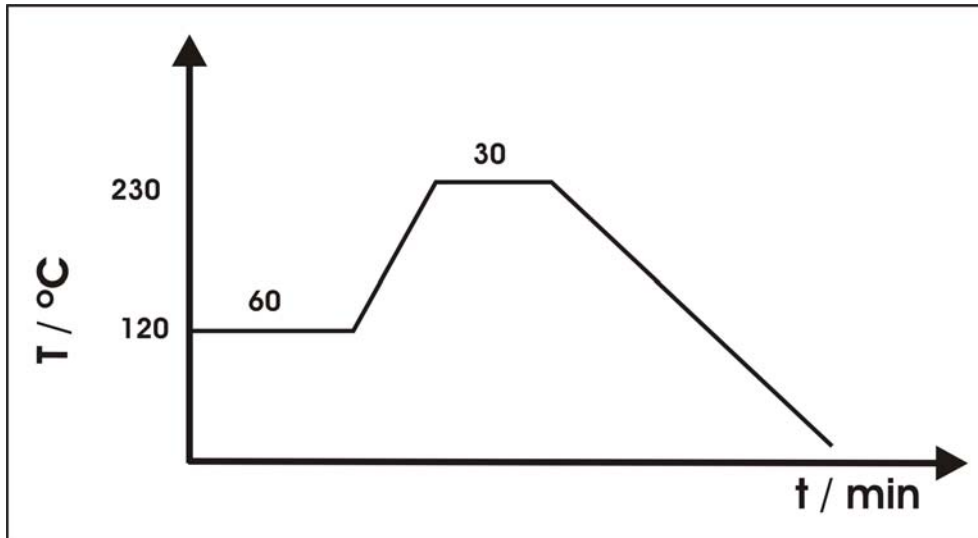


Figura 6.42 – Ciclo térmico aplicado para a obtenção das misturas PVDF/P(VDF-TrFE).

Ensaio de DSC foram realizados numa amostra de PVDF/P(VDF-TrFE) (70/30) a uma velocidade de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e o resultado encontra-se representado na figura 6.43.

É possível observar que estes filmes possuem três picos. O pico que ocorre a mais baixa temperatura corresponde à transição FE-PE do P(VDF-TrFE) (72/28), o segundo pico corresponde à fusão da fase paraeléctrica do mesmo copolímero, já o terceiro pico corresponde à fusão do PVDF.

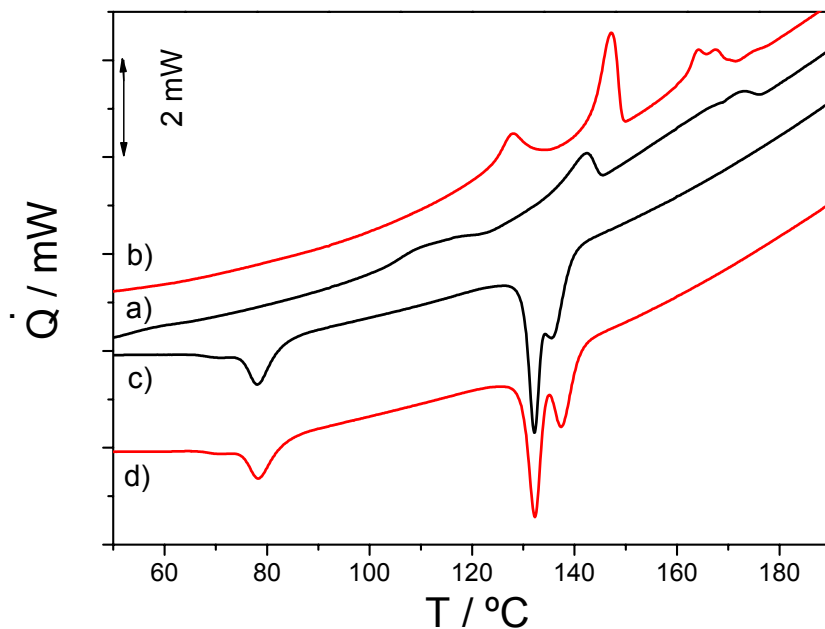


Figura 6.43 – Curvas de DSC obtidas a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a mistura PVDF - PVDF-TrFE (70/30): a) 1º aquecimento, b) 2º aquecimento, c) 1º arrefecimento e d) 2º arrefecimento.

O termograma de DSC mostra que esta mistura de PVDF com o copolímero P(VDF-TrFE) (72/28) na proporção 70/30 é uma mistura imiscível, pois é possível observar dois picos de fusão que ocorrem separadamente, o pico de fusão a mais baixa temperatura à fusão do copolímero e o pico a mais elevada temperatura corresponde à fusão do homopolímero.

As amostras obtidas por fusão e arrefecidas à temperatura ambiente devem apresentar uma pequena espessura de lamela e uma região cristalina bastante imperfeita, pois o pico de transição FE-PE e o pico de fusão ocorre de uma forma bastante ampla.

No segundo varrimento é possível observar mais nitidamente os três picos separados. De salientar que os picos agora apresentam uma forma mais triangular, típica de uma estrutura cristalina melhor organizada que se deve ao arrefecimento mais lento do material, pois permite uma cristalização mais completa e uma espessura de lamelas mais elevada do que no caso de arrefecimento à temperatura ambiente.

De salientar que para o segundo varrimento a quantidade de fase FE presente no material é maior devido a uma melhor organização da fracção cristalina do material.

O mesmo ensaio de DSC foi realizado para uma amostra com 50 % de PVDF e 50 % de P(VDF-TrFE) (72/28) a uma velocidade de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. O resultado obtido para este material encontra-se ilustrado na figura 6.44.

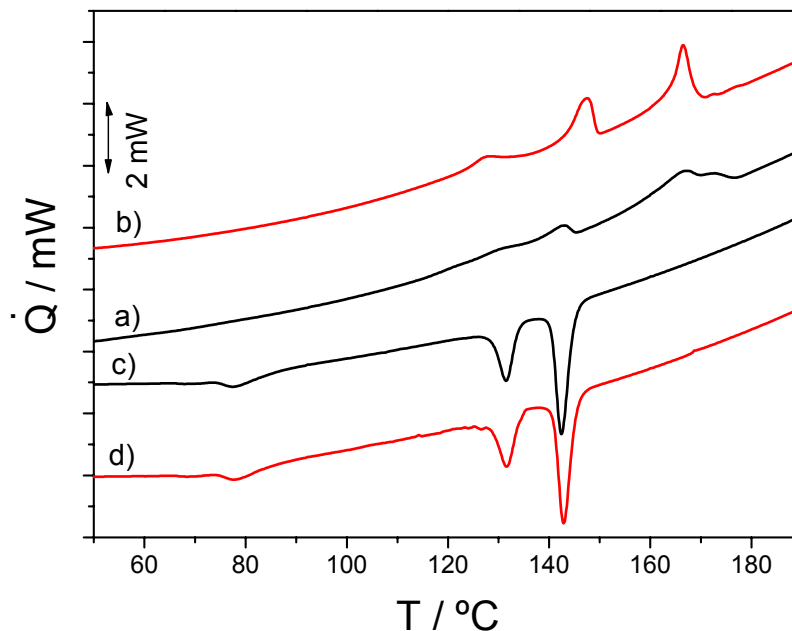


Figura 6.44 – Curvas de DSC obtidas a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ para a mistura PVDF - PVDF-TrFE (50/50): a) 1º aquecimento, b) 2º aquecimento, c) 1º arrefecimento e d) 2º arrefecimento.

Esta mistura é imiscível, tal já tinha acontecido para a amostra PVDF/P(VDF-TrFE) (70/30). Também aqui é possível observar distintamente a ocorrência de três picos. Os dois primeiros correspondem à transição FE-PE e fusão do copolímero respectivamente, já o pico que surge a mais elevada temperatura relacionado com a fusão do material do homopolímero PVDF.

É possível observar que o arrefecimento rápido provocado durante o processamento do material produz imperfeições cristalinas e possivelmente lamelas mais finas, ou mesmo não deixando o material cristalizar na totalidade.

Uma vez obtida a amostra completamente fundida elimina-se a história térmica do material. Ao efectuar-se o arrefecimento a $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, provoca-se um arrefecimento mais lento, o que origina uma estrutura cristalina mais ordenada.

O segundo varrimento mostra mais nitidamente a três transições presentes no material, sendo que o aspecto da curva mostra uma maior perfeição da estrutura cristalina do material e uma maior quantidade de fase FE presente na amostra.

6.3 Conclusões sobre o PVDF/PVDF(PVDF-TrFE)

As misturas PVDF/P(VDF-TrFE) aqui estudadas mostram que o PVDF é imiscível quando misturado com o P(VDF-TrFE) (72/28). Assim sendo, como o filme foi obtido por fusão e arrefecido à temperatura ambiente, conclui-se que a fase cristalina do PVDF presente nos filmes é a fase α , enquanto que o copolímero (VDF-TrFE) cristaliza sempre numa fase “*all-trans*” planar zig-zag típica da fase β do PVDF, ou seja, cristaliza directamente na fase polar.

7. Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são sumariadas de seguida:

- ✓ As condições de processamento influenciam profundamente a morfologia e a fase presente no PVDF.
- ✓ A transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ por estiramento mecânico ocorre para temperaturas superiores a 70°C. Esta transformação de fase inicia depois da tensão de cedência, ou seja, depois de começar a surgir o empescoamento do material.
- ✓ O empescoamento marca a destruição da morfologia esferulítica, dando origem a uma microestrutura fibrilar. Temperaturas abaixo de 90°C resulta predominantemente na fase β . Com o aumento da temperatura a fase α torna-se mais estável e passa a dominar acima de 100°C.
- ✓ Quando o estiramento ocorre a $T < 90^\circ\text{C}$, a tensão aplicada induz uma configuração preferencial do tipo planar zig-zag (TT). Isto permite o alinhamento dos dipolos na direcção perpendicular ao da orientação das cadeias.
- ✓ O valor máximo de fase β obtido por transformação de fase por estiramento foi de 80%, para uma razão de estiramento igual a 5 e $T = 80^\circ\text{C}$.
- ✓ Para razões de estiramento mais elevadas as cadeias do polímero sugerem uma maior orientação e uma estrutura cristalina mais empacotada. A percentagem de cristalinidade presente no material diminui com o aumento do estiramento, contrariamente ao que em geral ocorre nos polímeros semicristalinos.
- ✓ A polarização eléctrica das amostras traduz-se num aumento da quantidade de fase α transformada em β . Verificou-se que é possível obter um máximo de transformação de fase apenas por estiramento nas condições $R = 5$ e $T = 80^\circ\text{C}$. Porém, essa conversão pode ainda ser otimizada pela aplicação de um campo eléctrico perpendicular à superfície da amostra.

- ✓ Foi conseguido obter amostras 100% de fase β a partir de solução com DMF, contudo essas amostras apresentam uma elevada porosidade, sendo a fracção de material cristalino presente de 50,3%
- ✓ A aplicação de uma força de compressão na direcção 3 das amostras permitiu a eliminação completa da porosidade deste tipo de amostras, sendo o material ainda constituído por 100% fase β .
- ✓ As amostras obtidas por solução e cuja porosidade é eliminada apresentam um grau de cristalinidade superior ao das restantes amostras (obtidas por solução ou por estiramento), o que poderá ser importante para aplicações tecnológicas, pois esta propriedade está directamente relacionada com as propriedades electroactivas do material.
- ✓ A eliminação da porosidade e a consequente melhoria das propriedades mecânicas permitiu o estiramento das amostras e a consequente orientação das cadeias nas cristalites. Conseguiu-se deformar o material até $R = 5$ à temperatura de 90°C .
- ✓ Os resultados de DSC para as amostras de fase β sem porosidade e deformadas até $R = 5$ a $T = 90^{\circ}\text{C}$ evidenciam um grau de cristalinidade 5% superior ao das amostras de fase β obtidas por estiramento uniaxial de amostra de fase α .
- ✓ Estão claramente identificadas as bandas de absorção características de absorção no infravermelho para as diferentes fases cristalinas do PVDF. A fase γ , distingue-se de todas as outras fases porque os as bandas de absorção características no infravermelho são: $431, 776, 811$ e 833 cm^{-1} . Já as bandas absorção da fase β no infravermelho são: 510 e 840 cm^{-1} e as da fase α são: $532, 766$ e 855cm^{-1} .
- ✓ As misturas de PVDF com o copolímero PVDF-TrFE (72/28) são imiscíveis como fica demonstrado pela presença de dois picos de fusão nas curvas de DSC.
- ✓ A fase cristalina do PVDF presente na mistura e a transformação de fase do copolímero dependem fortemente das condições de processamento. Assim sendo, a fase cristalina do PVDF presente em amostras obtidas por fusão é a fase α .

8. Trabalho Futuro

Esta dissertação de mestrado é um trabalho inicial que visa o processamento e a caracterização das diferentes fases cristalinas do PVDF. No decorrer deste fica por investigar dois assuntos:

- Desde um ponto de vista experimental, falta caracterizar as diferentes fases e a sua evolução em termos estruturais (difracção de raios-X), das suas propriedades mecânicas, das propriedades eléctricas e piezoeléctricas.
- A avaliação dos mecanismos subjacentes à transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e a sua influência nas propriedades mecânicas, electromecânicas e eléctricas nestes materiais.

De igual modo, falta fazer um estudo da transição de fase FE – PE nos copolímeros e misturas de PVDF/P(VDF-TrFE).

9. Bibliografía

- 1 A. A. Yousefi, A. Salami, *Polymer Testing* **22**, 699 (2003).
- 2 N. Heymans, B. E. ElMohajir, *Polymer* **42**, 5661 (2001).
- 3 David I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*. (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- 4 A. Marigo, C. Marega, *European Polymer Journal* **39**, 1713 (2003).
- 5 J. Coates, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, edited by R. A. Meyers (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2000), pp. 10815.
- 6 B. J. Love, D. M. Esterly, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **42**, 91 (2004).
- 7 W. F. Maddams, David I. Bower, *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- 8 E. Fukada, *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* **47**, 1277 (2000).
- 9 D. K. Gupta, *Ferroelectrics* **3**, 75 (1981).
- 10 S. Fedosov, J. A. Giacometti, M. M. Costa, *Brazilian Journal of Physics* **22** (2), 269 (1999).
- 11 V. Sencadas, J. F. Mano, A. M. Costa, s. Lanceros-Mendéz, *Materials Science and Engineering A* **370** (1-2), 336 (2004).
- 12 G. B. Kim K. J. Kim, *Polymer* **38** (4881) (1997).
- 13 K Nagata, K. Matsushige, S. Imada, T. Takemura, *Polymer* **21**, 1391 (1980).
- 14 G. Kampf, *Characterization of Plastics by Physical Methods*. (Hanser Publishers, Viena, 1986).
- 15 X. Huang, L. Tyan, X. Z. Tang, *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 3839 (2004).
- 16 A. J. Lovinger, *Developments in Crystalline Polymers*. (D. C. Basset, London, 1982).
- 17 H. Ohigashi, M. A. Barique, *Polymer* **42**, 4981 (2001).
- 18 W. Euler, M. Benz, O. Gregory, *Journal of Macromolecular Science - Physics* **35**, 2682 (2002).
- 19 G. T. Davies, M. G. Broadhurst, J. E. Mckinney, R. E. Collins, *Journal of Applied Physics* **49** (10), 4992 (1978).
- 20 H. M. G. Correia, M. M. D. Ramos, S. Lanceros-Mendéz, *Computational Materials Science* **33**, 230

- (2005).
- 21 Kevin P. Menard, *Dynamical Mechanical Analysis: a practical introduction*. (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999).
 - 22 J. A. Nairn, *Polymer Characterization*. (2005).
 - 23 H. S. Nalwa, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **C13 (4)**, 341 (1991).
 - 24 O. N. Jr. Oliveira, Master, S. Carlos, Brasil, 1984.
 - 25 A. Wasiak, P. Sajkiewicz, Z. Gocłowski, *European Polymer Journal* **35**, 423 (1999).
 - 26 C. Huang, QM. Zhang, F. Xia, J. Su, in *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, edited by Yoseph Bar-Cohen (SPIE--The International Society for Optical Engineering, 2004).
 - 27 E. M. Ueno, R. Gregório Jr., *Journal of Materials Science* **34**, 4489 (1999).
 - 28 M. Cestari, R. Gregório Jr., *Journal of Materials Science: Part B: Polymer Physics* **32**, 859 (1994).
 - 29 M. M. Botta, R. Gregório Jr., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 403 (1998).
 - 30 R. C. Capitão, R. Gregório Jr., *Journal of Materials Science* **35**, 299 (2000).
 - 31 R. C. Capitão, Master, S. Carlos, Brasil, 1998.
 - 32 K. Tashiro R. Tanaka, M. Kobayashi, *Polymer* **40**, 3855 (1999).
 - 33 J. F. Mano, S. Lanceros-Méndez, A. M. Costa, V. H. Schmit, *Journal of Macromolecular Science - Physics* **B40**, 517 (2001).
 - 34 M. V. Moreira, S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, V. H. Schmit, G. Bohannan, *Ferroelectrics* **273**, 2393 (2002).
 - 35 D. Hlavata, S. Plestil Abbrent, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, A. Wendsjö, *Polymer* (42), 1407 (2001).
 - 36 P. Sajkiewicz, *Polymer* **40**, 1433 (1999).
 - 37 W. F. Smith, *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, 3ª ed. (McGraw-Hill, Amadora, 1998).
 - 38 J. C. C. Sinézio, PhD, USP, 1990.

- 39 L. H. Sperling, *Introduction to Polymer Science*. (John Wiley & Sons, 1986).
- 40 A. Bottino, T. Boccaccio, G. Capannelli, P. Piaggio, *Journal of Membrane Science* **210** (315) (2002).
- 41 R. Nath, T. Kaura, M. M. Perlman, *Journal of Physics D: Applied Physics* **24**, 1848 (1991).
- 42 E. M. Ueno, Master, UFSCar, 1995.
- 43 Q. M. Zhang V. Bharti, *Polymer* **40**, 200 (1999).
- 44 Q. M. Zhang, V. Bharti, *Physics Review B* **63**, 184103 (2001).
- 45 C. M. Costa, V. Sencadas, V. M. Moreira, Jorge Monteiro, Sushil K. Mendiratta, J. F. Mano and S. Lanceros-Mendéz, *e-Polymers* **002** (2005).
- 46 S. Lanceros-Mendéz, V. Sencadas, J. F. Mano, *Solid State Communications* **129**, 5 (2004).
- 47 S. Lanceros-Mendéz, V. Sencadas, J. F. Mano, *Ferroelectrics* **304**, 853 (2004).
- 48 S. Lanceros-Mendéz, V. Sencadas, J. F. Mano, *Thermochimica Acta* **424 (1-2)**, 201 (2004).
- 49 S. Bauer, *in* PCMR 2004.
- 50 V. M. Moreira V. Sencadas, S. Lanceros-Mendéz, A. S. Pouzada, R. Gregório Jr., *Materials Science Forum* (2005).
- 51 I. R. Harrison, <http://www.personal.psu.edu/faculty/i/r/irh1/>.
- 52 K. Nakamura, D. Sawai, Y. Watanabe, D. Taguchi, Y. Taklahashi, *Journal of Materials Science: Part B: Polymer Physics* **41**, 1701 (2003).