

---

## **Resumo**

Dentro dos polímeros o poli (fluoreto de vinilideno), PVDF e os copolímeros de (fluoreto de vinilideno) (VDF) com trifluoretileno (TrFE) e misturas a partir destes materiais reúnem as propriedades piezo, piro e ferroeléctricas mais interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Assim sendo, o objectivo deste trabalho é otimizar as condições de processamento das diferentes fases cristalinas do PVDF. Será estudado de forma sistemática a quantidade e qualidade da fase  $\beta$  presente no material, por esta fase oferecer melhores propriedades electroactivas.

Foram empregues dois métodos para a obter  $\beta$ -PVDF. Primeiro, amostras de fase  $\alpha$  foram obtidas directamente da fusão. Depois foi estudada a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  por estiramento uniaxial de amostras originalmente na fase  $\alpha$  obtidas por fusão. As amostras de fase  $\alpha$  foram deformadas a diferentes temperaturas e a diferentes razões de estiramento.

As condições óptimas de processamento foram encontradas e o material foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho por Transformadas de Fourier e Calorimetria Diferencial de Varrimento. Foi obtido por estiramento um máximo de 80% de fase  $\beta$  e um grau de cristalinidade de 40%, a uma razão de estiramento de 5 à temperatura de 80°C.

O recurso à Microscopia Electrónica de Varrimento permitiu o estudo da evolução da microestrutura dos polímeros durante o processo de estiramento em estudo.

Outro método utilizado para obter  $\beta$  - PVDF é o recurso às amostras obtidas directamente da solução. Estas demonstraram possuir um grau de cristalinidade superior ao das amostras obtidas por estiramento (50,3%) sendo constituídas exclusivamente por fase  $\beta$ . Contudo, amostras obtidas por este método possuem uma elevada porosidade, que enfraquece a resposta mecânica e eléctrica do material. O problema foi resolvido e a porosidade foi eliminada.

O processo utilizado para eliminar a porosidade não afecta a quantidade nem a qualidade da fase  $\beta$  presente no polímero e também foi encontrado um ligeiro acréscimo no grau de cristalinidade do material.

Amostras de fase  $\gamma$  foram processadas e caracterizadas, tal como misturas de PVDF/P(VDF-TrFE). Neste último caso, a transição de fase ferroeléctrica – paraeléctrica observada nestas amostras é fortemente influenciada pelas condições de processamento.

---

---

---

## ***Abstract***

Among polymers, polyvinylidene fluoride (PVDF) and the co-polymers of (vinylidene fluoride) (VDF) with trifluoroethylene (TrFE) and their blends present the most interesting piezo-, pyro, and ferroelectric properties, both from a scientific and a technological standpoint. With this perspective, the aim of this work was to encounter the optimum processing conditions for the different crystalline phases of PVDF. In particular, to perform a systematic study of the quantity and quality of the  $\beta$  phase present in the material, as this phase offers the best electroactive properties, among the different polymer phases.

Two methods were employed to obtain  $\beta$ -PVDF. Firstly samples in the  $\alpha$  phase were obtained directly from the melt. Then, the  $\alpha$  to  $\beta$  transformation through uniaxial stretching of  $\alpha$  phase samples, obtained by fusion, was studied. The  $\alpha$  phase samples were mechanically deformed at different temperatures and stretch ratios. The optimum stretching conditions were found and the material characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. By this method a maximum transformation of up to 80%  $\beta$  phase and a degree of crystallinity of 40% was obtained, at a stretch ratio of 5 and temperature of 80 C. Scanning Electron Microscopy permitted the evolution of the microstructure of the polymers during the stretching process to be studied. The other method used in to obtain  $\beta$ -PVDF involved the samples in this phase being obtained directly from the solution. These samples showed a degree of crystallinity higher than the ones obtained by stretching (~50.3%) and they consisted exclusively of the  $\beta$  phase. However, samples obtained by this method exhibited a high degree of porosity, which decreased the mechanical and electrical responses of the polymer. The problem was overcome and the porosity was eliminated. The process used for the elimination of the porosity did not affect the amount and quality of  $\beta$  phase present in the polymer and also was found to provide a slight increase in the degree of crystallinity.

In addition samples in the  $\gamma$  phase were also processed and characterized, as well as blends of PVDF with PVDF-TrFE. In the later case, the ferroelectric-paraelectric phase transition observed in these samples is strongly dependent on the processing conditions.

---

---