

Universidade do Minho

Escola de Engenharia

João Manuel de Carvalho Gomes

**Construção, desenvolvimento e optimização
de sistema de polarização por Corona para
materiais ferroelétricos**

Setembro de 2009



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

João Manuel de Carvalho Gomes

**Construção, desenvolvimento e
optimização de sistema de polarização
por Corona para materiais ferroelétricos**

Dissertação de Mestrado em Engenharia
Área de Especialização Processamento e Caracterização de
Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Senentxu Lanceros Méndez
Professor Doutor Maria Conceição Jesus Rego Paiva

Setembro de 2009

Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez, pela oportunidade que me proporcionou de realizar este trabalho, por toda a orientação e apoio científico a nível deste e doutros trabalhos e, especialmente, por toda a amizade e orientação não-científica ao longo dos anos.

À minha orientadora, Professora Doutora Maria da Conceição Rêgo Paiva, por todo o apoio científico prestado durante a realização deste trabalho e por toda a disponibilidade para participar neste trabalho.

Ao Eng.º José Cunha e ao Eng.º Manuel Pereira pelo apoio prestado na construção da câmara, fonte de alta tensão e sistema de aquecimento do porta-amostras.

A todos os meus colegas do CeNTI e colegas do grupo de Materiais Electroactivos do Centro de Física da Universidade do Minho que directa ou indirectamente acabaram por participar também neste trabalho.

Ao Vitor Sencadas, Carlos Costa, Jivago Nunes e Marco Silva por todo apoio prestado a nível de processamento de amostras, técnicas de caracterização e troca e discussão de ideias sobre o trabalho.

Aos meus pais pela paciência demonstrada.

À Laura pela paciência, apoio incondicional, compreensão infinita e por tudo mais que não consigo descrever.

Resumo

Existe um crescente interesse científico e tecnológico em polímeros ferroelétricos e piezoelétricos e, conseqüentemente, torna-se necessário o estudo dos fenômenos de polarização e dos métodos de polarização destes materiais. A polarização destes materiais permite a activação da sua resposta para potenciais aplicações. Assim sendo, o objectivo central deste trabalho foi o desenvolvimento de um sistema de polarização por descarga de corona para a realização de ensaios de polarização em polímeros ferroelétricos e piezoelétricos. O sistema desenvolvido permite aplicar os métodos de polarização de descarga de corona simples e método de corrente constante e o estudo da influência dos parâmetros de polarização na resposta macroscópica electroactiva dos materiais.

Neste trabalho apresenta-se inicialmente uma revisão bibliográfica sobre as características ferroelétricas e piezoelétricas dos materiais, assim como sobre materiais poliméricos electroactivos. Apresenta igualmente uma revisão e análise de diferentes métodos e sistemas de polarização.

Finalmente é apresentado o sistema de polarização por descarga de corona desenvolvido, bem como uma descrição dos componentes do sistema.

Posteriormente ao desenvolvimento do sistema, procedeu-se a ensaios de polarização do polímero poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, de forma a, inicialmente, validar o sistema de polarização para os métodos de descarga de corona e método de corrente constante e seguidamente estudar e otimizar os parâmetros de polarização de amostras de β -PVDF. Foram realizados ensaios de polarização variando a temperatura da amostra, tempo de polarização e tensão de descarga de corona aplicada, sendo posteriormente medido o coeficiente piezoelétrico das amostras. Verificou-se que é possível otimizar os valores de coeficiente piezoelétrico através do controlo do tempo de polarização e temperatura da amostra.

Verificou-se finalmente que o processo de polarização não altera significativamente o grau de cristalinidade, a temperatura de fusão ou a percentagem de fase β das amostras.

Abstract

There is a growing technological and scientific interest in ferroelectric and piezoelectric polymers and, therefore, the polarization methods and polarization phenomena for these materials need to be fully researched and studied, since it is the polarization of the material that enables the activation of the piezoelectric response. Thus, the main objective of this work was the development of a corona discharge polarization method for polarization research and testing in ferroelectric and piezoelectric polymers. The developed poling system may be adapted for simple corona discharge poling methods and/or for corona triode constant current methods, enabling the study of the influence of the poling parameters on the macroscopic electroactive response of the poled materials.

Initially, this work presents a review of the ferroelectric and piezoelectric properties of materials, focusing on the main ferroelectric and piezoelectric characteristics of electroactive polymeric materials. Additionally, a review of the more common and widely used polarization methods is presented.

Next, the developed corona discharge poling system is presented, along with a description of all the system's components.

After the development of the poling system, polarization tests using the ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride), PVDF, were performed in order to validate the developed poling system for the corona discharge poling method and constant current poling method, and also to study and optimize the poling parameters of β -PVDF samples. The poling tests were performed controlling the polarization time, corona discharge voltage and sample temperature, and subsequently measuring the piezoelectric coefficient of the poled samples. It is demonstrated that it's possible to optimize the piezoelectric coefficient of the samples by controlling the polarization time and sample temperature parameters.

Finally, it is established that the polarization process does not significantly alter the crystallinity degree, melting temperature or the β -phase content of the polymeric samples.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vi
Índice	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xiii
1. Objectivo	1
2. Introdução.....	2
3. Propriedades ferroelétricas e piezoelétricas em polímeros	4
3.1. Propriedades ferroelétricas em polímeros semi-cristalinos.....	6
3.2. Propriedades piezoelétricas em polímeros semi-cristalinos.....	10
4. Análise dos métodos de polarização.....	15
4.1. Método de polarização por contacto	15
4.1.1. Método de polarização por contacto directo e em ciclo térmico.....	16
4.1.2. Método de polarização por contacto directo de Bauer	18
4.2. Métodos de polarização em vácuo.....	20
4.2.1. Método de polarização por canhão de electrões	20
4.2.2. Método de polarização por plasma.....	22
4.3. Método de polarização por descarga de corona.....	23
4.3.1. Método tríodo de corona.....	26
4.3.2. Método tríodo de corona – corrente constante	28
5. Desenvolvimento do sistema de polarização por descarga de corona.....	32
5.1. Descrição do sistema	32
5.2. Componentes do sistema de descarga de corona	35
5.2.1. Câmara de corona, rede metálica e porta substratos.....	35
5.2.2. Fontes de alta-tensão e picoamperímetro	37
6. Material, técnicas e procedimento experimental para ensaios de polarização	41
6.1. Material: Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	41
6.2. Técnicas experimentais e procedimento experimental	46
6.2.1. Ensaios de polarização por descarga de corona.....	47
6.2.2. Medição de coeficientes piezoelétricos d_{33}	49

6.2.3.	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	52
6.2.4.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	53
6.2.5.	Ensaio de polarização por contacto à temperatura ambiente	55
7.	Resultados experimentais e discussão	57
7.1.	Resposta piezoelétrica de amostras de β -PVDF polarizados por descarga de corona	57
7.2.	Análise da percentagem de fase β nas amostras de β -PVDF	62
7.3.	Análise dos termogramas DSC de amostras β -PVDF polarizadas	67
7.4.	Resposta piezoelétrica de amostras de β -PVDF polarizadas pelo método de contacto à temperatura ambiente	73
8.	Conclusões.....	77
9.	Trabalho futuro	79
	Referências bibliográficas	80

Índice de figuras

Figura.3.1. – Classes de simetria e a relação com as propriedades piezoelétricas e ferroelétricas dos materiais.

Figura.3.2. – Monómero de VDF (-CH₂-CH₂-) presente no polímero PVDF na sua fase cristalina β-PVDF apresentando um momento dipolar de $\mu_V = 7 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ (no vácuo). Este momento dipolar está relacionado com os átomos de hidrogénio (H) de carga positiva e os átomos de flúor (F) com carga negativa.

Figura.3.3. – Diagrama de fases de PVDF e PVDF-TrFE.

Figura.3.4. – Ciclo de histerese para um filme de β-PVDF apresentando as características de *Ec*, *Pr* e *Ps* do material.

Figura.3.5. – Direcções tensoriais *i* e *j* para definição das relações constitutivas do comportamento piezoelétrico.

Figura.3.6. – Constantes piezoelétricas e constante de acoplamento electromecânico para PVDF e PVDF-TrFE.

Figura.4.1. – Esquema de um sistema de polarização por placas paralelas à temperatura ambiente.

Figura.4.2. – Esquema de um sistema de polarização por contacto directo em ciclo de temperatura apresentado por Yadong et al., com óleo de silicone como meio dielétrico.

Figura.4.3. – Método de polarização de Bauer: 4 e 5 – eléctrodos; 1 - folha de material a polarizar; 2 e 3 – filmes de material ferroelétrico.

Figura.4.4. – (A) Irradiação por canhão de electrões de uma amostra polimérica ferroelétrica; (B) Material ferroelétrico polarizado monomorfo; (C) Material ferroelétrico polarizado bímorfo.

Figura.4.5. – Sistema de polarização por plasma sugerido por Broadhurst et al.

Figura.4.6. - Descarga de corona entre a ponta e o plano/prato aterrado. A ionização das moléculas de ar é limitada à zona em volta da ponta e a zona de drift (onde ocorre o vento de corona) estende-se deste a zona de ionização ao plano.

Figura.4.7. – Montagem experimental para método de tríodo de Corona. As distâncias ponta-rede e ponta-amostra podem também ser controladas.

Figura.4.8. - Esquema da amostra em circuito aberto com as variáveis $E(x,t)$ e $V(t)$.

Figura.4.9. - Curvas de potencial de superfície em função do tempo de polarização para uma amostra de β -PVDF ($J_0= 20\text{nAcm}^{-2}$). A curva A) apresenta a curva experimental. A curva B) apresenta a curva teórica apresentado as três fases do processo de polarização.

Figura.5.1. – Representação esquemática do sistema de descarga de corona desenvolvido, com os diferentes componentes e equipamentos.

Figura.5.2. – Imagem do sistema de descarga de corona desenvolvido com os componentes da montagem experimental identificados.

Figura.5.3. – Aspecto das três pontas de descarga com diferentes comprimentos que foram construídas.

Figura.5.4. – A) Imagem do porta-amostras com as resistências e sensor de temperatura PT100 integrado; B) Contacto na base do suporte do porta-amostras (parte inferior da câmara); C) Imagem do contacto de terra e tomada BNC para picoamperímetro Keithley 6485.

Figura.5.5. – A) Imagem de peça de Teflon para adaptação do cabo da fonte de alta-tensão à ponta de descarga; B) Contacto da rede metálica e ligação com a fonte de alta-tensão Keithley 248; C) Imagem do sistema de interlock da fonte de alta-tensão Spellman.

Figura.5.6. – A) Fonte de alta-tensão Spellman SMS 300W; B) Sistema de controlo de tensão e corrente e sistema de controlo de descarga integrado.

Figura.5.7. – Picoamperímetro Keithley 6485 e fonte de alta-tensão Keithley 248.

Fig.5.8. – Picoamperímetro Keithley 6485 e fonte de alta-tensão Keithley 248.

Figura.5.9. – Rampa de aquecimento do porta-amostras até 200°C medida para PT100 externo ao controlador e o PT100 do controlador.

Figura.6.1. – Cadeia cristalina de PVDF na sua fase β – configuração trans planar.

Figura.6.2. – Variação da percentagem de fase β com a temperatura de estiramento e a razão de estiramento em PVDF estirado uniaxialmente a temperatura constante.

Figura.6.3. – Ciclo de histerese para uma amostra de β -PVDF (75% de fase β).

Figura.6.4. – Montagem experimental para descarga de corona simples ($d_p=2\text{cm}$).

Figura.6.5. - d_{33} meter APC YE2730A com porta-amostras. O porta-amostras é composto pelos contactos que controlam a força e frequência da força aplicada (contacto 1) e o sinal eléctrico obtido nos terminais das pontas de prova (contacto 2).

Figura.6.6. – Suporte de amostras para polarização por contacto à temperatura ambiente e fonte de alta-tensão Leybold 5120-70.

Figura.7.1. – Variação do coeficiente piezoeléctrico com a tensão da descarga de corona aplicada para condições de tempo (30minutos) e temperatura (25°C) constantes.

Figura.7.2. – Variação do coeficiente piezoeléctrico com o tempo de polarização para condições de tensão de descarga de corona (18kV) e temperatura (25°C) constantes.

Figura.7.3. – Variação do coeficiente piezoeléctrico com a temperatura de polarização para condições de tensão de descarga de corona (18kV) e tempo de polarização (30minutos) constantes.

Figura.7.4. – Variação do potencial de superfície (kV) com o tempo de polarização para ensaio de polarização por método de corrente constante.

Figura.7.5. – Espectro FTIR de amostras polarizadas com tensões de descarga de corona compreendidas entre 9kV e 18kV a temperatura e tempo de polarização constante. Mostra-se também o espectro FTIR de uma amostra não-polarizada.

Figura.7.6. – Espectro FTIR de amostras polarizadas com tempos de polarização compreendidos entre 15min e 120min a temperatura e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também o espectro FTIR de amostra não-polarizada.

Figura.7.7. – Espectro FTIR das amostras polarizadas a temperaturas de polarização compreendidos entre 25°C e 120°C com tempo de polarização e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também o espectro FTIR de amostra não-polarizada.

Figura.7.8. – Curvas de DSC para as amostras polarizadas com tensões de descarga de corona compreendidas entre 9kV e 18kV a temperatura e tempo de polarização constante. Mostra-se também a curva de DSC de amostra não-polarizada.

Figura.7.9. – Curvas de DSC para as amostras polarizadas com tempos de polarização compreendidos entre 15min e 120min a temperatura e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também a curva de DSC de amostra não-polarizada.

Figura.7.10. – Curvas de DSC para as amostras polarizadas a temperaturas de polarização compreendidas entre 25°C e 120°C com tempo de polarização e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também a curva de DSC de amostra não-polarizada.

Figura.7.11. – Variação do coeficiente piezoelétrico com o tempo de polarização em ensaios de polarização por contacto, para condições de tensão de polarização aplicada constante (5kV).

Figura.7.12. – Variação do coeficiente piezoelétrico com a tensão de polarização em ensaios de polarização por contacto, para condições de tempo de polarização constante (30 minutos).

Índice de tabelas

Tabela 7.A. – Variação de $F(\beta)\%$ com a tensão de descarga de corona e d_{33} para amostras polarizadas com tempo de polarização e temperatura de polarização constantes.

Tabela 7.B. – Variação de $F(\beta)\%$ com o tempo de polarização e d_{33} para amostras polarizadas com tensão de descarga de corona e temperatura de polarização constantes.

Tabela 7.C. – Variação de $F(\beta)\%$ com a temperatura de polarização e d_{33} para amostras polarizadas com tempo de polarização e tensão de descarga de corona de polarização constantes.

Tabela 7.D. – Variação de T_M e ΔH_F com a tensão de descarga e d_{33} para amostras polarizadas a temperatura e tempo de polarização constantes.

Tabela 7.E. – Variação de T_M e ΔH_F com o tempo de polarização e d_{33} para amostras polarizadas a temperatura e tensão de descarga de corona de polarização constantes.

Tabela 7.F. – Variação de T_M e ΔH_F com a temperatura de polarização e d_{33} para amostras polarizadas com tempo de polarização e tensão de descarga de corona de polarização constantes.

1. Objectivo

Este trabalho teve como principal objectivo o desenvolvimento de um sistema de polarização por descarga de corona capaz de realizar ensaios de polarização e estudar os parâmetros deste processo em polímeros piezoelétricos.

Procederam-se a estudos de polarização de filmes de β -PVDF Poli (fluoreto de vinilideno) na fase cristalina β , através do método de descarga de corona simples e método de corrente constante, estudando a variação do coeficiente piezoelétrico com os parâmetros de polarização e relacionando o efeito da polarização com variações a nível molecular e estrutural.

2. Introdução

O crescente interesse na investigação e desenvolvimento de polímeros electroactivos emergiu do recente desenvolvimento e ênfase em novas tecnologias baseadas na electrónica flexível, que permitam a obtenção de sistemas electrónicos leves, flexíveis, com formas e formatos alternativos [1, 2]. De forma paralela, estes polímeros electroactivos, sendo orgânicos, podem ser biocompatíveis ou biocompatibilizáveis [3]. Especificamente, tem havido também crescente interesse na investigação de polímeros electroactivos que permitem a conversão de uma excitação eléctrica numa resposta mecânica e, analogamente, conversão de uma excitação mecânica numa resposta eléctrica [3, 4]. Desta forma, procuram-se novos sensores/actuadores poliméricos electromecânicos de estado-sólido que possam substituir os sistemas electrónicos de sensorização existentes baseados em materiais inorgânicos.

Os materiais poliméricos piezoeléctricos são materiais que permitem a obtenção de respostas eléctricas quando solicitados mecanicamente, sendo que alguns destes polímeros piezoeléctricos apresentam propriedades ferroeléctricas. O Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os seus copolímeros trifluoretileno (PVDF-TrFE) destacam-se como os polímeros com as melhores propriedades piezoeléctricas [1, 5, 6]. Adicionalmente, o PVDF é um polímero com uma elevada constante dieléctrica, quimicamente inerte, com boa estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas para aplicações como sensores e transdutores. Sistemas sensores/actuadores e transdutores flexíveis baseados em PVDF estão já disponíveis comercialmente [5].

Para que estes polímeros apresentem uma resposta piezoeléctrica é necessário proceder à activação das suas propriedades electroactivas (ferroeléctricas e piezoeléctricas) através de processos que tipicamente implicam a aplicação de campos eléctricos elevados em condições controladas [5, 6]. Designa-se esta activação do polímero piezoeléctrico como polarização, sendo que o método de polarização e as condições em que este é efectuado irão determinar as propriedades piezoeléctricas do material [6].

Este trabalho tem por objectivo o desenvolvimento de um sistema de polarização por descarga de corona para a realização de ensaios de polarização e estudo dos parâmetros do processo de polarização de polímeros piezoeléctricos. Apresenta-se, inicialmente, uma revisão bibliográfica sobre propriedades ferroeléctricas e piezoeléctricas em

polímeros, e uma revisão sobre os principais métodos de polarização de polímeros ferroelétricos. Seguidamente, apresentam-se os componentes do sistema de polarização desenvolvido bem como pormenores da sua montagem e calibração. São também apresentados os resultados experimentais dos ensaios de polarização de amostras de polímero ferroelétrico β -PVDF realizados com o sistema de corona, sendo posteriormente apresentadas as conclusões sobre os trabalhos efectuados.

3. Propriedades ferroelétricas e piezoelétricas em polímeros

Os materiais ferroelétricos constituem uma classe de materiais dielétricos que apresentam polarização espontânea reversível quando lhes é aplicado um campo elétrico externo. Os fenômenos de ferroelectricidade têm vindo a ser estudados desde 1920 quando a polarização ferroelétrica foi descoberta por Valasek [6]. Antes da descoberta de Valasek já se conheciam dois fenômenos relacionados com polarização e resposta ferroelétrica, o efeito piroelétrico e o efeito piezoelétrico. O efeito piezoelétrico foi primeiramente demonstrado por Pierre Curie quando este verificou que alguns cristais apresentavam um valor de corrente (carga) quando submetidos a tensões mecânicas [5-7].

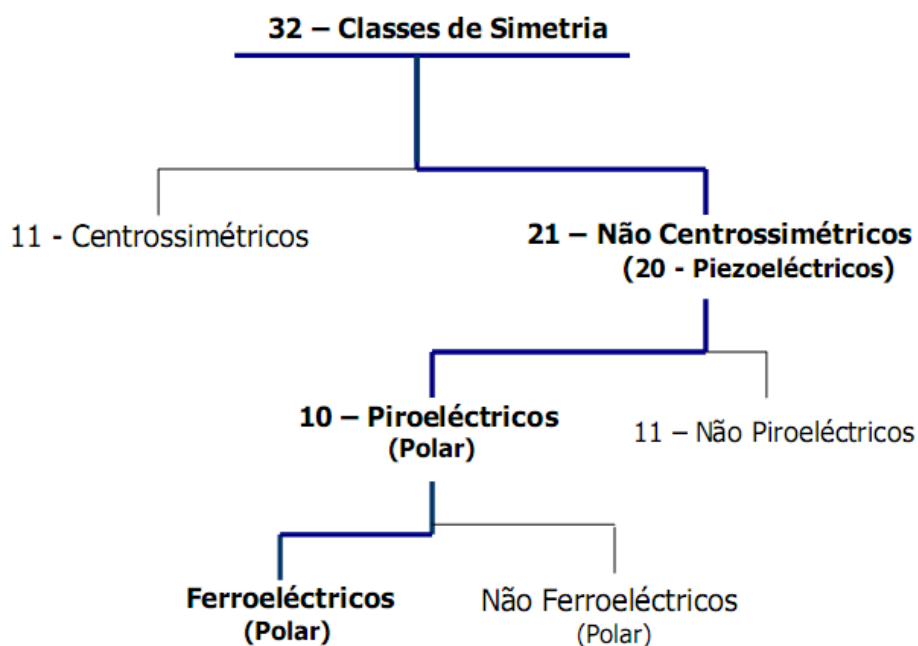


Figura. 3.1. – Classes de simetria e a relação com as propriedades piezoelétricas e ferroelétricas dos materiais [8].

Os materiais ferroelétricos constituem um subgrupo dos materiais piroelétricos e estes, por sua vez, constituem um subgrupo de materiais piezoelétricos (figura 3.1.) [6, 7].

As propriedades piezoelétricas e ferroelétricas dos materiais estão associadas à sua estrutura cristalina. Os materiais cristalinos foram classificados em 32 grupos de simetria, sendo que destes 32 apenas 11 possuem centro de simetria sendo designados por centro-simétricos, e 21 que não possuem centro de simetria são designados por não centro-simétricos [8]. Dentro das classes não centro-simétricas, 20 tipos de materiais cristalinos exibem propriedades piezoelétricas, sendo que dentro destes 10 exibem propriedades piroelétricas. Estes materiais exibem um único eixo polar, logo os cristais são espontaneamente polarizados segundo a direcção desse eixo. Alguns destes materiais piroelétricos exibem então propriedades ferroelétricas, ou seja, é possível reverter ou orientar a direcção da polarização espontânea aplicando um campo eléctrico externo ao material [5, 6].

As propriedades ferroelétricas e o fenómeno de polarização ferroelétrica estão bem documentados e foram amplamente estudados em materiais cerâmicos (cristais cerâmicos). Em 1969, Kawai [9] descobre que o polímero semi-cristalino Poli(vinilideno fluorido) (PVDF) apresenta propriedades piezoelétricas e ferroelétricas após estiramento uniaxial e polarização em campos eléctricos elevados [5]. Esta descoberta gerou um debate sobre se cristalites poliméricas apresentariam alinhamento dos dipolos com o campo eléctrico aplicado, uma vez que o material polimérico, sendo semi-cristalino, apresentava elevada anisotropia a nível de momento dipolar e polarização espontânea ao longo da espessura do filme [1]. Kepler et al [10] demonstraram posteriormente que a anisotropia de polarização no material desaparece com a aplicação de campos eléctricos elevados, resultando numa reorientação dos dipolos com a direcção e sentido do campo eléctrico aplicado, ou seja, apresentando polarização ferroelétrica (*switching*). Posteriormente, outros materiais foram sendo apresentados como tendo propriedades ferroelétricas, tal como Nylon-11, vinilideno de cianeto (VDCN), o copolímero de PVDF Poli(vinilideno fluorido – trifluoretileno) (PVDF-TrFE) e Poliurea -9 [1, 2, 5, 11].

A ferroelectricidade e piezoelectricidade em polímeros semi-cristalinos têm vindo a ser alvo de vários trabalhos de investigação que procuram compreender os aspectos fenomenológicos próprios deste tipo de materiais [4, 12-15]; especificamente a forma como se regem os mecanismos de orientação e reorientação dos dipolos das cadeias

crystalinas dos diferentes domínios cristalinos do material, tendo em conta que estes domínios cristalinos coexistem com partes amorfas do material e zonas de interface entre parte amorfa e parte cristalina. A forma como a parte amorfa e zona de interface interagem com a reorientação dos dipolos na parte cristalina aquando da polarização do material é ainda um tema de investigação amplamente debatido [5, 6].

3.1. Propriedades ferroeléctricas em polímeros semi-cristalinos

Tipicamente, os polímeros piezoeléctricos classificam-se em duas categorias de acordo com o processamento/tratamento necessário para que apresentem a anisotropia cristalina que permita obter uma resposta piezoeléctrica do material [6]. A primeira classe inclui os polímeros polares que implicam a aplicação de um campo eléctrico elevado para induzir a orientação dipolar segundo a direcção do campo aplicado, sendo que estes materiais exibem propriedades piezoeléctricas e piroeléctricas. Polímeros como β -PVDF, Nylon-11 e VDCN incluem-se nesta classe. A segunda classe inclui polímeros que necessitam de estiramento uniaxial para provocar a orientação das cadeias poliméricas na direcção do eixo de estiramento. A anisotropia induzida nestes materiais com o estiramento faz com que estes apresentem propriedades piezoeléctricas mas não propriedades piroeléctricas, não sendo portanto polímeros ferroeléctricos [6].

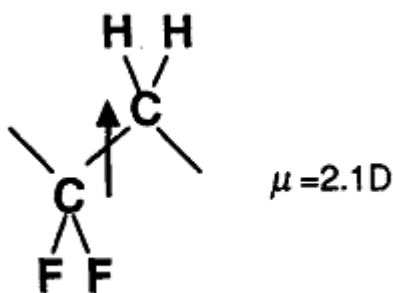


Figura. 3.2. – Monómero de VDF ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) presente no polímero PVDF na sua fase cristalina β -PVDF apresentando um momento dipolar de $\mu_v = 7 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ (no vácuo). Este momento dipolar está relacionado com os átomos de hidrogénio (H) de carga positiva e os átomos de flúor (F) com carga negativa. [6]

Por sua vez, os materiais ferroelétricos formam um subgrupo de materiais piezoelétricos, como referido anteriormente. Estes materiais são polímeros polares cujos dipolos moleculares são alinhados cooperativamente resultando em polarização espontânea do material. Nesta classe incluem-se polímeros como PVDF (figura 3.2.) e copolímeros como PVDF-TrFE, e polímeros como Nylon-11 e VDCN. Este tipo de polímeros apresenta momentos dipolares permanentes na direcção perpendicular ao eixo da cadeia polimérica. Conformações all-trans e empacotamento paralelo das cadeias poliméricas induzem o alinhamento dos momentos dipolares na mesma direcção, gerando polarização espontânea do material. Os momentos dipolares permanentes do material podem então ser alinhados com a aplicação de um campo eléctrico de intensidade elevada, polarizando o material. Esta polarização é reversível através da aplicação de um campo eléctrico de sentido contrário, dando-se a rotação de 180° das moléculas individuais em volta do eixo da cadeia polimérica [1, 6, 16]. Com o aumento de temperatura ocorrem desordens conformacionais no material que causam a desorientação dos momentos dipolares das moléculas, dando-se uma transição entre a fase ferroelétrica do material para uma fase paraelétrica não polar. A temperatura a que se dá esta transição designa-se por temperatura de Curie (T_c) (figura 3.3.) [6, 17].

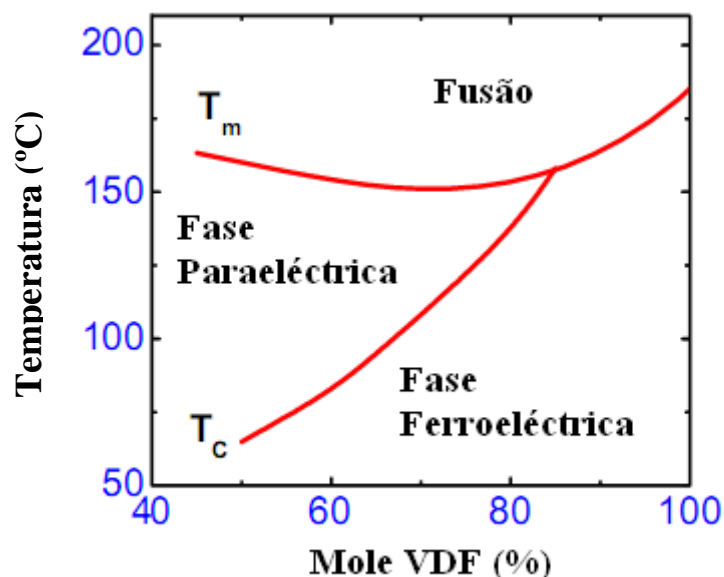


Figura. 3.3. – Diagrama de fases de PVDF e PVDF-TrFE [17].

Como referido, a polarização que ocorre em polímeros semi-cristalinos como PVDF é não linear com o campo eléctrico [5]. A não linearidade no valor da polarização em função do campo eléctrico é definida como histerese ferroelétrica. A existência de polarização espontânea em conjunto com a reversibilidade da polarização, tal como é evidenciado pelo ciclo de histerese, é aceite como a demonstração do comportamento ferroelétrico de um material (figura 3.4.). Propriedades importantes dos materiais ferroelétricos são apresentadas pelo ciclo de histerese [2]. O campo coercivo (E_c) é definido como o campo eléctrico ao qual é necessário submeter o material para que ocorra realinhamento ferroelétrico (*switching*) dos dipolos. O E_c pode ser identificado pelo ponto onde a curva intersecta o eixo horizontal (campo eléctrico aplicado). Para PVDF o valor típico de campo coercivo é 50 MV/m à temperatura ambiente [2, 5]. O ponto onde a curva de histerese intersecta o eixo vertical (polarização) é definido como valor da polarização remanescente (P_r). Este valor indica a polarização total do material quando o campo eléctrico aplicado é desligado, ou seja, corresponderá ao valor de polarização apresentado pelo material após o ensaio de polarização. O valor de polarização de saturação (P_s) (ou simplesmente saturação) pode ser definido como o valor máximo atingido pela polarização do material, sendo identificado na curva de histerese pela zona em que os valores de polarização são constantes com o aumento do valor do campo aplicado. A polarização de saturação do material indica que os momentos dipolares reorientáveis disponíveis na amostra estão já orientados com o campo eléctrico na sua totalidade. O aumento do campo eléctrico a partir do valor de saturação faz com que se verifiquem efeitos de condução de carga através do material e, para um dado valor limite de densidade de corrente, ocorrerá o rompimento dielétrico do material. É geralmente necessário saturar o material para verificar todos os parâmetros ferroelétricos apresentados, desta forma é possível separar respostas relativas a fenómenos de condução e fenómenos de polarização através da análise do ciclo de histerese [2, 3].

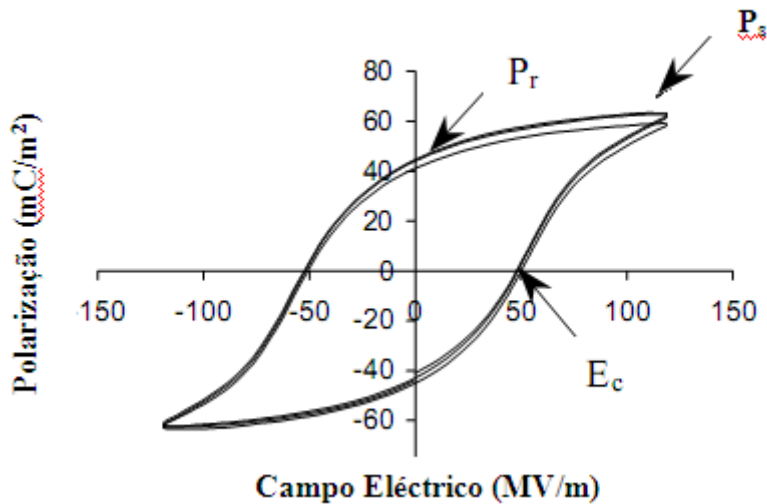


Figura. 3.4. – Ciclo de histerese para um filme de β -PVDF apresentado as características de E_c , P_r e P_s do material [2].

Os valores de E_c e P_r estão dependentes da temperatura e frequência da medição, bem como da temperatura de Curie, cristalinidade e quantidade de fase cristalina ferroelétrica do material. As relações entre a cristalinidade, temperatura de processamento, temperatura de polarização e percentagem de fase cristalina ferroelétrica no material são actualmente temas de vários trabalhos de investigação [12, 18-20].

O fenómeno de reorientação dos dipolos (*switching*) é caracterizado por 3 parâmetros: o tempo de *switching* (τ_s), o valor de polarização reversível do material que é definido por $2 \times P_r$ e o parâmetro de forma do material n . O tempo de *switching* de um material ferroelétrico pode ser apresentado pela relação (3.1.),

$$\tau_s = \tau_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-n} \quad (3.1.)$$

onde E é o campo aplicado, E_0 é o campo de activação do material (*switching* inicial) e τ_0 é o tempo de *switching* inicial. Tempos de τ_s típicos para PVDF para campos aplicados de 400MV/m são da ordem dos 100ns [5, 6]. Para além de PVDF, materiais como Poliurea-9, Nylon-11 e PVDF-TrFE têm sido estudados através da análise dos ciclos de histerese ferroelétricos [2].

3.2. Propriedades piezoelétricas em polímeros semi-cristalinos

Quando estimulados electricamente por uma tensão V as dimensões físicas dos materiais piezoelétricos irão alterar-se e, de forma análoga, quando estimulados por uma deformação mecânica irá ser gerada carga eléctrica, e caso os eléctrodos estejam em circuito aberto ter-se-á uma tensão V associada [2, 21].

A morfologia de polímeros piezoelétricos consiste tipicamente em cristalites dispersas em regiões amorfas. A região amorfa do polímero tem uma temperatura de transição vítrea que determina as propriedades mecânicas do polímero, enquanto as cristalites têm uma temperatura de fusão que determina a temperatura máxima de utilização do polímero no estado sólido. As propriedades térmicas, cristalinas e de percentagem de fase cristalina piezoelétrica irão depender dos parâmetros de processamento, incluindo temperatura de processamento, grau e direcção de estiramento e campo de polarização do material. Considerando que a polarização é efectuada através da espessura do material piezoelétrico em forma de filme, podem-se escrever as relações constitutivas que descrevem o comportamento piezoelétrico [2, 4, 13, 21].

Pode-se relacionar a aplicação de uma tensão/deformação e a resposta eléctrica resultante atendendo a propriedades do material como tamanho, forma e sentido do estímulo (mecânico ou eléctrico). Nos materiais piezoelétricos uma variação do valor de polarização P resulta da aplicação de um tensão X ou deformação S , a temperatura constante e campo eléctrico aplicado nulo. Podem-se determinar relações lineares entre a polarização e constantes piezoelétricas. Tendo em conta a anisotropia do material, P é um vector com 3 componentes ortogonais nas direcções 1, 2 e 3 (figura 3.5.), podendo a relação ser escrita como:

$$P_i = d_{ij}X_j \quad (3.2.)$$

e

$$P_i = g_{ij}S_j \quad (3.3.)$$

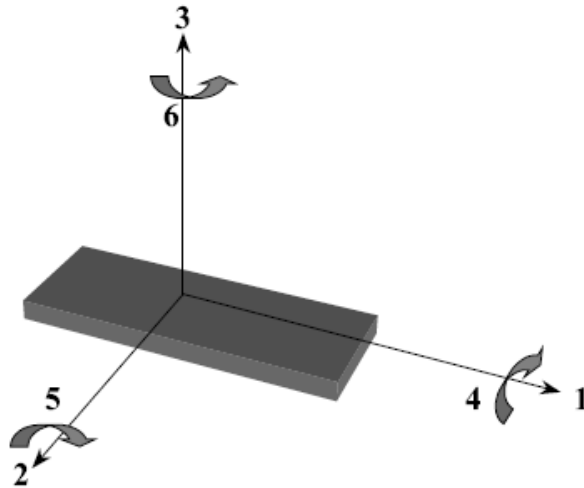


Figura.3.5. – Direcções tensoriais i e j para definição das relações constitutivas do comportamento piezoelétrico.

O eixo 3 corresponde ao eixo polar e é paralelo ao sentido de polarização no material [2 13]. Torna-se então necessário especificar os coeficientes piezoelétricos d_{ij} e g_{ij} de forma a compreender a activação do material. As propriedades mecânicas e propriedades eléctricas estão relacionadas por dois sub-índices identificativos (relativos às direcções tensoriais). O primeiro índice indica a direcção do campo eléctrico associado à polarização do material, o segundo índice identifica a direcção da tensão/deformação mecânica. Outras constantes dos materiais podem ser escritas como sobre-índice que especifica as condições de fronteira eléctricas ou mecânicas: T para tensão constante; E para campo eléctrico constante; D para deslocamento eléctrico e S para deformação constante [2, 22].

As constantes piezoelétricas relacionam a deformação mecânica gerada por um campo eléctrico (d_{ij}) e campo eléctrico gerado por uma tensão mecânica (g_{ij}). A constante d , designada constante de deformação (também designada por coeficiente piezoelétrico), indica a deformação mecânica produzida por um campo eléctrico aplicado. Em geral d pode designar-se por:

$$d = \text{Desenvolvimento Deformação} / \text{Campo eléctrico aplicado} \quad (3.4.)$$

As constantes d_{ij} (expressas em V/m ou C/N) são expressas em função dos referidos sub-índices i (direcção de campo eléctrico associado ao potencial aplicado) e j (direcção da tensão/deformação). Para materiais piezoeléctricos é comum utilizar a constante d_{33} , força aplicada na direcção 3 (eixo polar e paralelo ao sentido de polarização no material), na mesma superfície onde é gerada a carga. Pode-se ainda escrever a equação para o coeficiente piezoeléctrico d_{33} a partir da equação (3.2.) como:

$$d_{33} = \left(\frac{\partial P_3}{\partial X_3} \right)_{E,T} \quad (3.5.)$$

com E (campo eléctrico aplicado) e T (temperatura) de valor constante.

Já as constantes g (relação campo eléctrico produzido por uma tensão mecânica) podem ser expressas em (V/m)/(N/m²) e designadas por:

$$g = \text{Campo eléctrico (circuito aberto)} / \text{Tensão mecânica aplicada} \quad (3.6.)$$

Uma vez mais, para materiais piezoeléctricos é geralmente utilizada a constante g_{33} , relativa a uma orientação do campo eléctrico e da tensão mecânica ao longo do eixo de polarização [4, 13, 21].

Tanto o coeficiente d_{ij} como o coeficiente g_{ij} , são tipicamente utilizados na concepção de sensores e actuadores baseados no movimento. No entanto, outro parâmetro importante é conhecer a constante de acoplamento electromecânico k_{ij} que indica a conversão de energia da forma eléctrica para a forma mecânica (ou vice-versa) no material piezoeléctrico. Dependendo do caso de conversão de energia, k pode ser escrito como:

$$k^2 = \text{Energia mecânica armazenada} / \text{Energia eléctrica aplicada} \quad (3.7.)$$

Ou

$$k^2 = \text{Energia eléctrica armazenada} / \text{Energia mecânica aplicada} \quad (3.8.)$$

Uma vez mais, os sub-índices i e j indicam a direcção relativa das quantidades mecânicas ou eléctricas, bem como o tipo de movimento correspondente. O coeficiente k_{33} será apropriado para longas barras finas polarizadas ao longo do seu comprimento, sendo a vibração das mesmas nessa direcção de polarização [2, 4, 13, 21].

Material parameter	PVDF	P(VDF-TrFE) 75/25	
		real	imaginary
d_{31} (pC/N)	28	10.7	0.18
d_{32} (pC/N)	4	10.1	0.19
d_{33} (pC/N)	-35	-33.5	-0.65
d_{15} (pC/N)		-36.3	-0.32
s_{11} (10^{-10} Pa $^{-1}$)	3.65	3.32	0.1
s_{22} (10^{-10} Pa $^{-1}$)	4.24	3.24	0.07
s_{33} (10^{-10} Pa $^{-1}$)	4.72	3.00	0.07
s_{12} (10^{-10} Pa $^{-1}$)	-1.10	-1.44	-0.036
s_{13} (10^{-10} Pa $^{-1}$)	-2.09	-0.89	-0.022
s_{23} (10^{-10} Pa $^{-1}$)	-1.92	-0.86	-0.022
ϵ_{33}/ϵ_0	15	7.9	0.09
k_{33}		0.23	
k_{13}	0.13	0.07	
k_t	0.144	0.196	

Figura.3.6. – Constantes piezoeléctricas e constante de acoplamento electromecânico para PVDF e PVDF-TrFE [4].

A figura 3.6. apresenta algumas constantes piezoeléctricas e constantes de acoplamento electromecânico em PVDF e no copolímero PVDF-TrFE. O PVDF e o copolímero PVDF-TrFE são os materiais poliméricos que apresentam os maiores valores de coeficiente d_{33} com valores de aproximadamente -35pC/N para PVDF e -33.5pC/N para PVDF-TrFE, a 25°C [2, 4]. Outros polímeros ferroeléctricos apresentam valores inferiores, como Nylon-11 com d_{31} de 3pC/N a 25°C.

Têm sido desenvolvidos estudos no sentido de otimizar os valores dos coeficientes piezoeléctricos em PVDF e copolímero PVDF-TrFE, procurando-se otimizar os parâmetros de processamento e os parâmetros de polarização do material, tentando compreender a forma como a cristalinidade, polarização e percentagem de fase

electroactiva se relacionam [1, 6, 23, 24]. Novos estudos procuram processar compósitos de matriz polimérica de materiais cerâmicos piezoelétricos como PZT ($d_{33}=110\text{pC/N}$) [2, 4] com materiais poliméricos piezoelétricos como PVDF, procurando obter-se um material compósito que exiba coeficientes piezoelétricos elevados com propriedades mecânicas similares aos materiais poliméricos [5, 23].

4. Análise dos métodos de polarização

A selecção de um determinado método de polarização para um dado material deverá ter em conta as propriedades dieléctricas, térmicas e morfológicas (i.e. espessura, porosidade) do polímero de forma a maximizar o valor de polarização, ou seja, maximizando a saturação de polarização do material e maximizando a polarização remanescente. Vários métodos de polarização podem ser considerados tendo em conta as propriedades do material, condições e parâmetros do processo de polarização, e vantagens e desvantagens de cada método, tendo em conta os objectivos propostos a nível do desenvolvimento de um sistema de polarização para actividades de investigação e desenvolvimento.

Em seguida apresentam-se vários métodos de polarização, sendo efectuada uma análise das vantagens e desvantagens de cada método, incluindo uma análise a algumas das condicionantes de cada processo. A nível de actividades de investigação e desenvolvimento em polímeros piezoeléctricos, o método que maior flexibilidade e que permite o acesso a um conjunto maior de informação sobre o processo de polarização é o método de polarização por descarga de corona. Será efectuada uma análise de variantes mais comuns do método de polarização por corona que constituem o estado-da-arte deste método de polarização [1, 14, 15, 19].

4.1. Método de polarização por contacto

Os métodos mais comuns para polarizar polímeros ferroeléctricos como PVDF são métodos de contacto directo com o material, ou seja, métodos em que a amostra é colocada directamente em contacto com os eléctrodos aos quais é aplicado a diferença de potencial que irá gerar o campo eléctrico de polarização no material. A polarização por contacto pode ter várias configurações, dependendo da montagem experimental, sendo os métodos mais comuns a polarização por contacto com ciclo de temperatura (*thermal poling*), o método de polarização de Bauer e o método de contacto directo a temperatura ambiente [5, 25-28].

4.1.1. Método de polarização por contacto directo e em ciclo térmico

No método de polarização por contacto directo a amostra de material é colocada directamente entre dois contactos metálicos (tipicamente planos metálicos) sendo aplicada uma tensão crítica ao material (figura 4.1.), que é calculada tendo em conta a espessura do material, a sua constante dieléctrica, isotropia/anisotropia do meio dieléctrico, porosidade e conteúdo de impurezas entre outros parâmetros [5, 25].

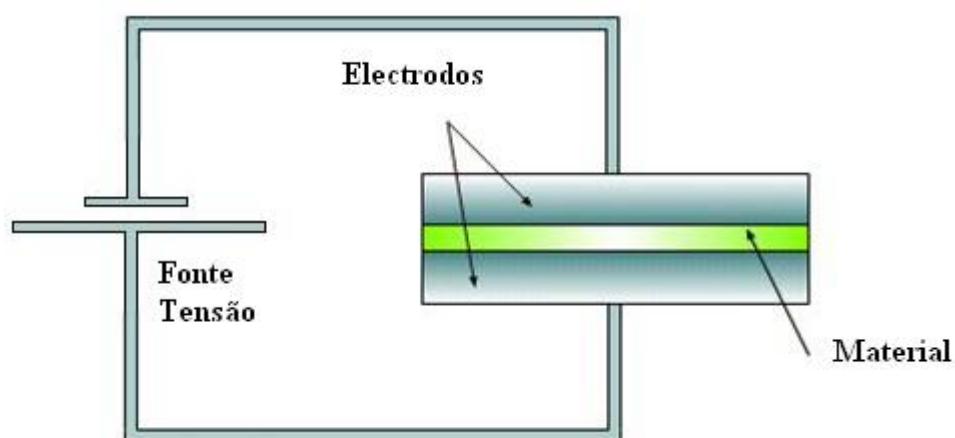


Figura. 4.1. – Esquema de um sistema de polarização por placas paralelas à temperatura ambiente.

Será necessário controlar os parâmetros mencionados de forma a obter o valor do campo eléctrico de polarização otimizado para um dado material. No caso de cerâmicos/compósitos poliméricos, os campos de polarização são tipicamente da ordem de 1 a 10 MVm^{-1} . Para o caso de polímeros ferroeléctricos como PVDF, campos da ordem de 200 MVm^{-1} são tipicamente aplicados quando o polímero se encontra na sua forma cristalina β -PVDF. É também possível polarizar PVDF na sua forma α -PVDF aplicando campos superiores a 300 MVm^{-1} , levando à transformação de fase α em fase δ – PVDF (fase cristalina apolar mas com momento dipolar não nulo). Com campos superiores a 400 MVm^{-1} é possível polarizar o material obtendo a fase polar β -PVDF a partir da fase apolar α -PVDF. Os tempos de polarização podem variar entre 1 a 30 minutos, dependendo dos campos eléctricos aplicados e das propriedades dieléctricas e morfológicas da amostra [1, 25-29].

De forma análoga, no método de polarização por contacto directo com ciclo térmico a amostra é colocada entre placas metálicas paralelas (figura 4.2.) e imersa num líquido/meio dieléctrico (p.e. óleo silicone), sendo posteriormente aquecida até temperaturas elevadas (tipicamente 150°C) e submetida a campos eléctricos da ordem dos 30 a 600MVm⁻¹ quando a amostra atinge a temperatura máxima do processo. Em seguida deixa-se a amostra arrefecer até à temperatura ambiente, estando o campo eléctrico continuamente aplicado durante o processo de forma a estabilizar o alinhamento dipolar no material [5, 29-30].

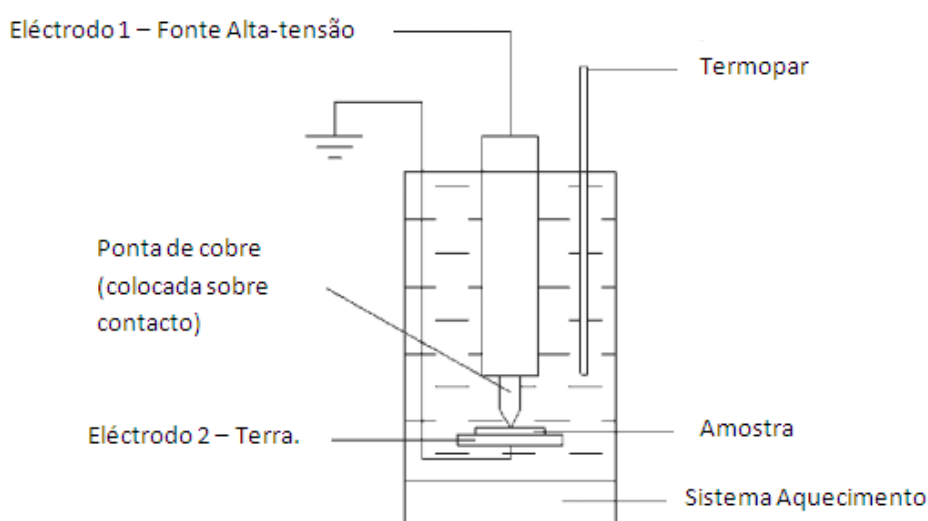


Figura. 4.2. – Esquema de um sistema de polarização por contacto directo em ciclo de temperatura apresentado por Yadong et al., com óleo de silicone como meio dieléctrico [30].

Parâmetros como a temperatura do processo de polarização, campo eléctrico aplicado, tempo de polarização e propriedades morfológicas e dieléctricas da amostra são optimizados para obter a maximização da polarização no material. No caso de β -PVDF, o campo de polarização é tipicamente inferior a 200MVm⁻¹ para um tempo de polarização inferior a 10min, adicionando o tempo de arrefecimento do material até à temperatura ambiente. O líquido dieléctrico deverá possuir boas propriedades térmicas e dieléctricas, desta forma procura-se uniformizar a temperatura de polarização nas superfícies da amostra e evitar rompimento dieléctrico (no líquido e na amostra) [5, 30]. Este método foi pela primeira vez utilizado para polarizar filmes de β -PVDF em 1969 por Kawai et al [9, 18] sendo que as condições do processo têm sido variadas de forma a

optimizar o processo de polarização no material. O método de polarização por contacto com ciclo de temperatura é um dos métodos mais utilizado para polarizar filmes de PVDF, assumindo-se que seria necessário um processo a temperaturas elevadas para polarizar o material de forma eficaz. No entanto, com o desenvolvimento por Gross et al em 1976 [31] dos métodos de polarização por corona à temperatura ambiente, verificou-se que é efectivamente possível polarizar β -PVDF à temperatura ambiente. Sessler et al. [6, 7] refere que é possível polarizar filmes de β -PVDF com métodos de polarização por contacto à temperatura ambiente, obtendo polarizações estáveis e elevados valores de polarização, e consequentemente elevados coeficientes piezoeléctricos que no caso de PVDF podem ser da ordem de $34\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$. É referido que os parâmetros determinantes na polarização por métodos de contacto são os campos aplicados à amostra e os tempos de polarização. Tipicamente os tempos de polarização deverão ser superiores a 1000s para ensaios a temperatura ambiente, sendo que Wang et al. [32] verificou que a aplicação de campos de polarização elevados (da ordem de $1100\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$) através de montagens experimentais modificadas, não resulta em valores de polarização significativamente mais elevados [32, 33].

4.1.2. Método de polarização por contacto directo de Bauer

O método de polarização de Bauer [28] permite a polarização eficaz de pelo menos uma grande folha de material. A figura 4.3. mostra a representação esquemática do método:

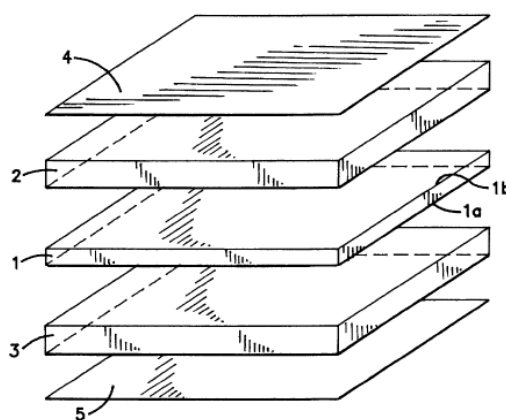


Figura.4.3. – Método de polarização de Bauer: 4 e 5 – eléctrodos; 1 - folha de material a polarizar; 2 e 3 – filmes de material ferroeléctrico [28].

O primeiro passo neste processo de polarização é colocar filmes de material ferroelétrico (2 e 3) entre as faces (1a e 1b) da folha de material a polarizar (1). Estes filmes ferroelétricos terão que ter uma constante dielétrica e espessura específica determinada pelos campos coercivos do material a polarizar (1) e dos filmes (2 e 3). Por último são colocados os eléctrodos (4 e 5) por cima dos filmes ferroelétricos e será entre estes que se irá aplicar uma tensão crítica cíclica V . A colocação de material ferroelétrico, com espessura e constante dielétrica conhecida, imediatamente entre os eléctrodos e a amostra possibilita um maior controlo do campo aplicado. Desta forma eliminam-se fenómenos de condução de carga entre eléctrodos e amostra (que muitas vezes leva a que o rompimento dielétrico ocorra antes do campo eléctrico limite ser atingido), uma vez que os fenómenos de condução ocorrem entre os filmes ferroelétricos e os eléctrodos. Verifica-se um aumento da permitividade dielétrica do material ferroelétrico 2 ou 3 com a polarização (quando o campo aplicado é superior ao campo coercivo do material ferroelétrico), sendo que o valor do campo eléctrico aplicado irá decrescer nos materiais ferroelétricos 2 e 3 e, tendo em conta que a indução eléctrica é conservada, o valor do campo eléctrico no material 1 (polímero ferroelétrico a polarizar) irá aumentar para a mesma tensão eléctrica aplicada. Este fenómeno permite a polarização do material 1, sendo que a tensão aplicada nos eléctrodos deverá ser cíclica uma vez que este fenómeno não ocorre para tensões DC aplicadas [6, 7, 28].

Este método permite uma uniformização da polarização no material, além de permitir a polarização de uma grande quantidade de material, com a vantagem adicional que a desmultiplicação deste sistema permitirá a polarização de várias folhas de material em simultâneo. É, de forma análoga ao método de contacto directo, um método que não requer equipamento excessivamente complexo ou dispendioso. A principal desvantagem, à semelhança dos métodos por contacto directo, é que a uniformidade da polarização poderá ser prejudicada pela presença de impurezas no material. Este método destina-se quase exclusivamente a polarizar material em forma de folha, o que o torna bastante limitativo no que toca à geometria do material a polarizar [6].

As principais vantagens dos métodos de contacto directo são a simplicidade da montagem experimental e a adaptabilidade do processo a outras montagens experimentais e/ou montagens experimentais análogas. Trata-se de um método em que é possível controlar directamente as variáveis experimentais de forma simples

conhecendo alguns parâmetros do material a polarizar. No entanto, com métodos de polarização por contacto revela-se extremamente complexo polarizar materiais com geometrias não planares (filmes ou folha) com uniformidade, ou polarizar materiais porosos. Em materiais porosos, moléculas de ar contidas nos poros da superfície irão dificultar a uniformidade do campo de polarização na amostra, e poros no interior da amostra irão facilitar o rompimento dieléctrico do material, uma vez que a permitividade dieléctrica do ar é menor que permitividade do material o rompimento irá ocorrer nas zonas de maior porosidade no material [1, 5, 6].

4.2. Métodos de polarização em vácuo

Os métodos de polarização em baixo vácuo são também utilizados para ensaios de polarização em polímeros ferroelétricos como PVDF. Dos métodos de vácuo mais comuns nos trabalhos de investigação em fenómenos de polarização de polímeros ferroelétricos destacam-se os métodos de polarização por canhão de electrões (Electron Beam) e por plasma. Estes métodos têm em comum efectuarem ensaios de polarização colocando as amostras em baixo vácuo e polarizando o material utilizando técnicas de alta energia, sendo os ensaios de polarização efectuados em condições controladas de mistura de ar e/ou gás de trabalho N₂ (nitrogénio) [5, 18, 32].

4.2.1. Método de polarização por canhão de electrões

O método de polarização por canhão de electrões consiste em colocar a amostra em baixo vácuo, tipicamente na ordem de 10⁻³ torr, sendo que a amostra deverá estar metalizada na superfície que não será irradiada e que estará em contacto com o porta-substratos, sendo este posteriormente aterrado. O canhão de electrões utiliza tipicamente árgon (Ar⁺) como gás de trabalho. A polarização do material é atingida através da irradiação de electrões (libertados da ionização do gás de trabalho) sendo estes acelerados para a amostra, criando um campo de polarização na superfície e nas primeiras camadas superficiais do material. Os electrões injectados sobre a amostra são retidos na superfície, através de fenómenos de colisão e difusão superficiais (figura 4.4.). O campo eléctrico resultante, estabelecido entre os electrões nas camadas

superficiais e o eléctrodo aterrado (porta-substratos), gera o campo eléctrico de polarização que irá polarizar todo o volume da amostra. O material é polarizado em toda a sua espessura, excedendo as camadas de adsorção de carga eléctrica (electrões) na superfície. As camadas de adsorção tipicamente não são polarizadas devido a efeitos de condução superficiais que se verificam durante e após o bombardeamento de electrões e respectiva polarização da amostra [5].

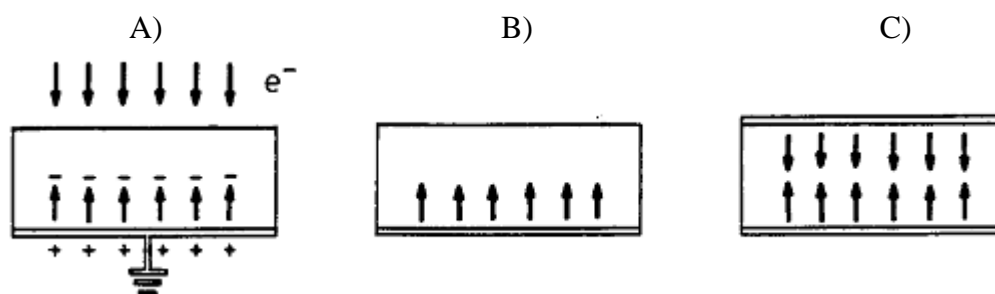


Figura. 4.4. – (A) Irradiação por canhão de electrões de uma amostra polimérica ferroelétrica; (B) Material ferroelétrico polarizado monomorfo; (C) Material ferroelétrico polarizado bímorfo [5].

O efeito piezoelétrico da amostra será confinado à parte polarizada do volume de material, sendo que estas amostras são referidas por monomorfos, apresentando tipicamente excelentes coeficientes piezo e piroelétricos. A grande vantagem da polarização por canhão de electrões é a possibilidade de polarizar monomorfos com grande uniformidade em toda a espessura do filme e numa única camada polimérica. O processamento destes monomorfos é também possível por métodos de polarização por contacto em ciclo térmico, mas com menor controlo e uniformidade e resultando em amostras com piores propriedades piezoelétricas [5].

Caso a amostra seja irradiada pelo canhão de electrões em ambas as superfícies (alternadamente) em que a distância de penetração do feixe de electrões equivale a metade da espessura do material, a polarização na amostra é revertida no plano médio da amostra (figura 4.4.) Amostras com este tipo de perfil de polarização são designadas por bímorfos [32-34].

As grandes vantagens do método de polarização por canhão de electrões são a grande uniformidade dos filmes polarizados, o elevado controlo sobre o processo de polarização e a possibilidade de controlar completamente a formação de filmes

polarizados monomorfos e bimorfos de materiais como PVDF. No entanto, este método necessita de equipamentos dispendiosos como a utilização de câmaras de baixo vácuo e a utilização de um canhão de electrões de árgon. É também necessário controlar com grande precisão a corrente e tensão da fonte do canhão de electrões em função da pressão na câmara e fluxo de gás de trabalho, de forma a evitar o rompimento dieléctrico da amostra. Assim sendo, torna-se necessário adaptar bombas de vácuo com sistemas de bombeamento dinâmico (tiragens ajustadas) e controladores de fluxo de massa para o gás de trabalho [5].

4.2.2. Método de polarização por plasma

O método de polarização por plasma para polímeros electroactivos foi proposto inicialmente por Broadhurst et al. [18] em 1979. O sistema proposto pelos autores referidos (figura 4.5.) baseava-se num sistema de plasma de tratamento de superfícies (etching de substratos) que foi adaptado para polarizar amostras estiradas de β -PVDF e amostras de α -PVDF. Neste sistema a amostra de polímero é colocada em contacto com o eléctrodo positivo (porta substratos), sendo que o suporte da câmara (superfície metálica) constitui o eléctrodo negativo. Entre o porta-amostras são colocados os suportes de injeção de gás de trabalho (mistura de ar controlada e/ou nitrogénio (N_2)) [18, 35-37].

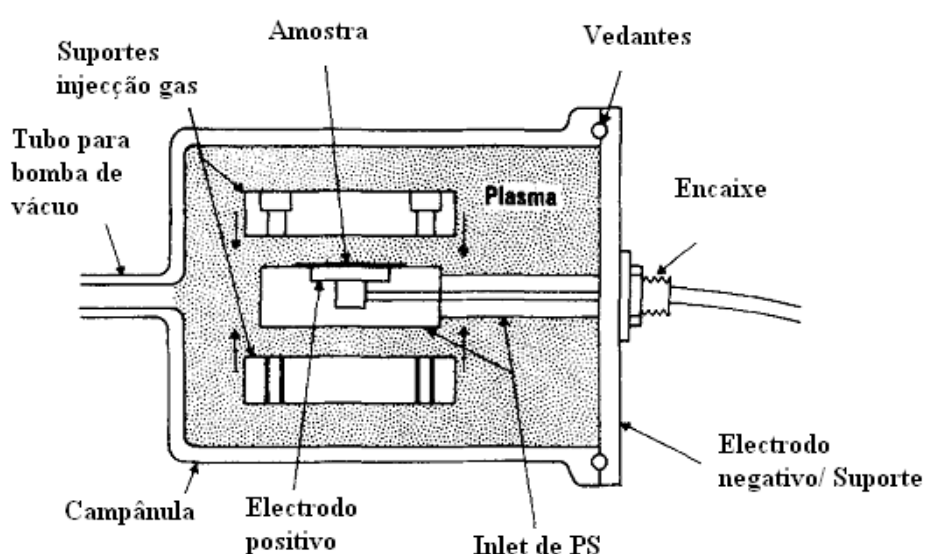


Figura. 4.5. – Sistema de polarização por plasma sugerido por Broadhurst et al.[18].

A câmara é evacuada com o auxílio de uma bomba de vácuo, sendo posteriormente inserido o gás de trabalho (mistura de ar ou de nitrogénio consoante o tipo de plasma) mantendo-se uma pressão de 200mTorr. É estabelecida uma tensão entre os eléctrodos de aproximadamente 10kV correspondendo a um campo de 100MV/m. A carga transferida do plasma para a amostra é medida num amplificador de carga colocado em série com a fonte de alta-tensão. A carga medida indica o valor da polarização do material durante o processo de polarização e indica o valor de polarização remanescente depois do campo eléctrico ser desligado [18, 37].

O tipo de gás introduzido na câmara irá determinar o tipo de plasma de polarização da amostra, seja plasma atmosférico (com mistura de gás controlada) ou plasma de nitrogénio. O tipo de plasma irá influenciar a temperatura do processo de polarização e a carga transferida para a superfície da amostra. É possível obter filmes de β -PVDF com coeficientes piezoeléctricos de cerca de 35pCN^{-1} para valores de polarização da ordem de $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [5, 18, 37].

O método de polarização por plasma, de forma análoga ao método de polarização por canhão de electrões, requer equipamentos de vácuo o que torna o sistema de polarização dispendioso e de montagem experimental complexa quando comparado com outros métodos abordados. O controlo das condições de vácuo, mistura de ar introduzida ou gás de trabalho, pressão durante o processo de polarização, temperatura de plasma e corrente do plasma em simultâneo requerem um grande número de sistemas de controlo em tempo real. No entanto, é um método que permite um elevado grau de controlo sobre o processo de polarização, sendo possível obter valores de carga na amostra durante e após o processo de polarização e controlar a temperatura do plasma, i.e., controlar a temperatura de polarização. Estas características tornam este método mais eficaz no controlo das condições de polarização em comparação com os métodos de contacto com ciclo de temperatura [18].

4.3. Método de polarização por descarga de corona

A descarga de corona consiste numa descarga eléctrica auto-sustentável que ocorre quando uma tensão (V) suficientemente elevada é aplicada entre eléctrodos

assimétricos, tal como uma ponta/fio e uma superfície plana/prato que, por sua vez, se encontra ligado à terra (aterrado). A ionização de moléculas de ar na descarga de corona ocorre numa pequena região em volta da ponta onde se dá a descarga. Estas moléculas ionizadas irão provocar o movimento de partículas de gás carregadas através da colisão com outras moléculas neutras. A zona de *drift* (figura 4.6.), que se estende da ponta à placa aterrada/porta-substratos, é caracterizada pela presença de moléculas de ar ionizadas que formam portadores de carga de uma dada polaridade, tendo mobilidades da ordem de $1 \text{ a } 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. A interacção de iões de corona com a superfície de uma amostra dá-se através da transferência de carga entre os iões acelerados e as moléculas da superfície do material, não havendo penetração de iões no interior do material, tal como acontece em processos de transferência de carga como Electron-Beam. O excesso de carga transferido por iões de corona é retido na superfície por defeitos superficiais, ou é injectado no interior da amostra através de defeitos na estrutura do material, gerando dipolos permanentes alojados no interior do mesmo [1, 24].

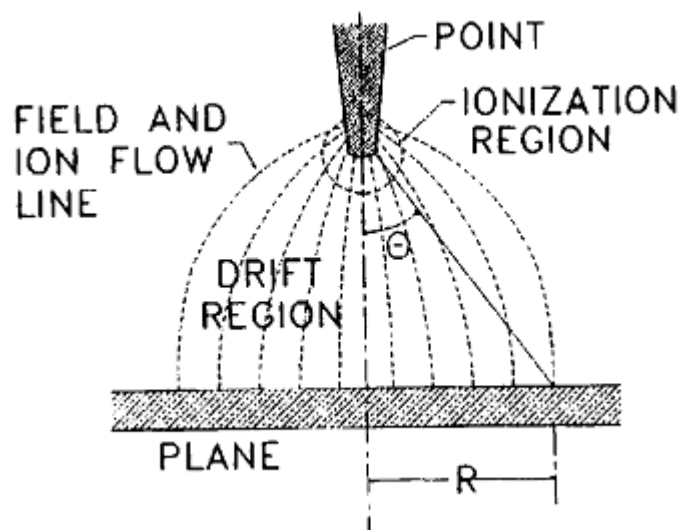


Figura. 4.6. - Descarga de corona entre a ponta e o plano/prato aterrado. A ionização das moléculas de ar é limitada à zona em volta da ponta e a zona de drift (onde ocorre o vento de corona) estende-se deste a zona de ionização ao plano [24].

Dependendo da polaridade aplicada na ponta, a polaridade da corona irá gerar iões positivos ou negativos na mistura de ar. Em coronas positivas são gerados iões de $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, enquanto que em coronas negativas geram-se iões de CO_3^- . Em coronas em

mistura de ar são também geradas espécies neutras, como é o caso de ozono e óxidos de nitrogénio de estequiometria variável, fazendo com que sistemas de corona sejam também aplicáveis em tratamentos de superfície, como a optimização de propriedades de adesão em substratos poliméricos ou mesmo a funcionalização (em termos de afinidade química) de um dado substrato polimérico [1,7, 19-20].

A descarga de corona é um processo que, mediante as condições correctas, pode ser altamente controlável e como tal revela-se facilmente adaptável a aplicações como a geração de electretos em materiais dieléctricos e fenómenos de polarização em materiais ferroeléctricos e piezoeléctricos. O método de descarga de corona tem vindo a ser estudado de forma aprofundada desde finais da década de 1960 para trabalhos de investigação na formação de electretos em materiais dieléctricos em forma de filme e/ou folha, estudando-se a estabilidade de carga nestes electretos [31, 38-39]. A simplicidade e o baixo custo de construção do equipamento fazem desta técnica uma boa opção para um método de polarização de polímeros ferroeléctricos, quando comparada com técnicas de polarização em vácuo de alta energia como electron-beam ou plasma. Diversos métodos de descarga de corona têm sido utilizados para polarizar polímeros ferroeléctricos como PVDF e P(VDF-TrFE) de forma a induzir respostas piezoeléctricas e piroeléctricas do polímero para diversas aplicações. Comparativamente a métodos de polarização por contacto, a polarização por descarga de corona apresenta diversas vantagens [1, 5, 18-20]:

- Permite efectuar ensaios de polarização sem a deposição prévia de contactos metálicos na superfície das amostras;
- Permite atingir campos de polarização mais elevados sem causar rompimento dieléctrico nas amostras;
- É possível continuar a polarizar amostras mesmo que estas sofram rompimento dieléctrico durante o ensaio, uma vez que as zonas onde ocorre rompimento estão limitadas a pequenas áreas;
- É possível polarizar amostras com geometrias não planar (filme ou folha), permitindo também polarizar amostras com defeitos superficiais e/ou no interior da amostra, ou mesmo materiais porosos e materiais compósitos;
- É possível controlar a polaridade dos portadores de carga que irão polarizar o material, permitindo optimizar os coeficientes piezoeléctricos resultantes;

- Uma outra vantagem deste método é a facilidade com que é possível adaptar um sistema a um processo de produção semi-industrial para polarização de grandes quantidades de material, tanto em forma de rolo como em forma de filme e/ou folha.

No entanto, este método de polarização implica também montagens experimentais bastante mais complexas que os sistemas de contacto, sendo necessário controlar um conjunto alargado de parâmetros e, como tal, exigindo mais sistemas de controlo. Adicionalmente, a humidade relativa a que ocorre o processo deverá ser controlada e/ou monitorizada, uma vez que o rompimento dieléctrico está dependente da quantidade de humidade na mistura de ar quando ocorre a descarga. Em muitos sistemas de corona, a mistura de ar é controlada, o que exige uma câmara selada para efectuar ensaios. A uniformidade do processo de polarização por corona é também inferior à uniformidade apresentada por processos de polarização por contacto, sendo que os tempos de polarização são tipicamente superiores [14-15, 19-20].

Em seguida apresentam-se as montagens experimentais para polarização por descarga de corona mais comuns – método de tríodo de corona e o método de tríodo de corrente constante. Estes métodos permitem obter um maior controlo sobre as condições experimentais, melhorar a uniformidade de polarização e obter informação sobre o processo de polarização no material durante os ensaios e em simultâneo.

4.3.1. Método tríodo de corona

A utilização de sistemas de descarga de corona com a ponta localizada a uma distância controlada da amostra e do porta-amostras, oferece um fraco controlo da uniformidade de carga e da evolução do potencial de superfície sujeita à descarga, perdendo-se informação importante sobre o processo de descarga e polarização do material. A introdução de uma rede metálica entre a ponta de descarga de corona e a amostra, permite controlar simultaneamente o processo de descarga através da monitorização de parâmetros como carga e potencial superficial da amostra (figura 4.7.). Este método designa-se tríodo de corona (uma vez que se introduz um terceiro eléctrodo), e foi pela primeira vez desenvolvido por Bernhard Gross [31, 38] nos anos 70, tendo-se tornado

num método comum no estudo de fenómenos de polarização e transporte de carga em polímeros [1, 24, 35].

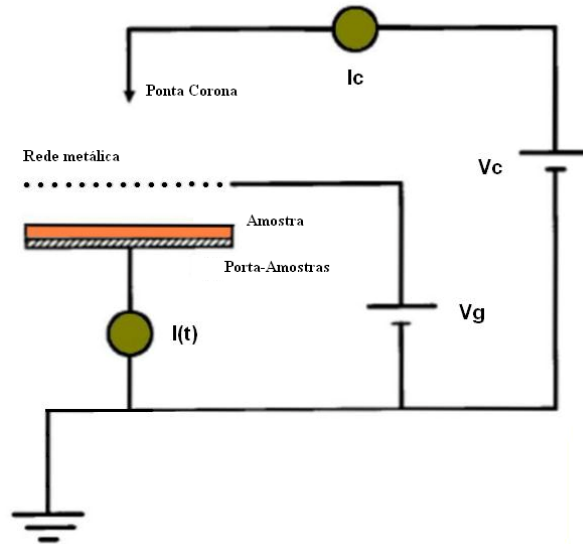


Figura. 4.7. – Montagem experimental para método de tríodo de Corona. As distâncias ponta-rede e ponta-amostra podem também ser controladas [1].

Este método consiste na medição simultânea do aumento de potencial ($V(t)$) com a descarga de corona na superfície da amostra, medindo-se também o conseqüente decréscimo quando a descarga é desligada. Para tal torna-se necessário controlar os parâmetros da descarga de corona (corrente de corona (I_c) e tensão de descarga (V_c)), controlar a tensão aplicada na rede metálica (V_g) e a corrente na amostra ($I(t)$). Para se obter os valores de $I(t)$ e $V(t)$ para controlar o processo é necessário considerar que $V(t)$ para um circuito aberto é definido por [1, 35-37]:

$$V(t) = \int_0^L E(x, t) dx \quad (4.1.)$$

onde x é a coordenada de posição, L é a espessura da amostra e $E(x, t)$ é o campo elétrico gerado; e $I(t)$ é definido por:

$$I(t) = Ic(x,t) + A \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \quad (4.2.)$$

onde A é a área da amostra, $Ic(x,t)$ é o parâmetro de corrente na amostra e $D(x,t)$ é o fluxo eléctrico no material, sendo este definido por:

$$D(x,t) = \varepsilon E(x,t) + P(x,t) \quad (4.3.)$$

onde, $P(x,t)$ é a polarização da amostra, e ε é a constante dieléctrica da amostra.

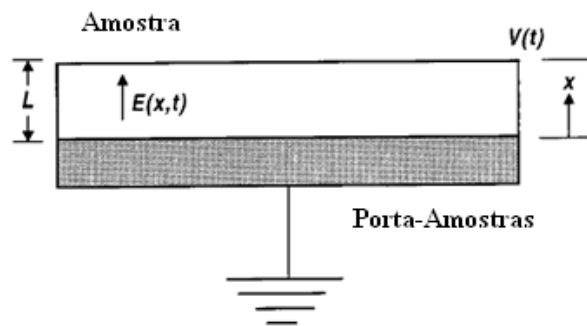


Figura. 4.8. - Esquema da amostra em circuito aberto com as variáveis $E(x,t)$ e $V(t)$ [1].

A medição simultânea dos parâmetros $I(t)$ e $V(t)$ pode ser obtida adaptando o método de Kelvin modificado (método *Vibrating Capacitor*), em que se considera que a rede e a amostra constituem as duas placas de um condensador, sendo o ar ionizado da descarga de corona e a superfície carregada da amostra o meio dieléctrico do condensador (figura 4.8.) [1, 24].

4.3.2. Método tríodo de corona – corrente constante

Outra adaptação do método de tríodo de corona é o método de corrente constante desenvolvido por Giacometti et al. [1, 20, 24]. Neste método, a corrente na amostra $I(t)$ é mantida constante através do controlo contínuo do potencial da rede metálica. Este

método permite um maior controlo das condições de polarização de materiais. A determinação do potencial da superfície da amostra pode ser obtida através da monitorização da tensão da rede V_g . A tensão da rede por ser escrita como [1, 24]:

$$V_g = V(t) + \Delta V \quad (4.4.)$$

onde ΔV é a diferença de potencial entre a rede metálica e a superfície da amostra. Se a corrente de descarga for mantida constante durante todo o processo, ΔV será constante. Se o valor de ΔV for determinado, será então possível inferir o valor de $V(t)$ a partir do valor de V_g . A grande vantagem deste método é inferir directamente o potencial na amostra a partir do valor de tensão da rede metálica. Adicionalmente, é possível atingir correntes de descarga superiores às atingidas no método de triódo de corona com corrente variável, uma vez que o potencial máximo da amostra não está limitado pela tensão na rede metálica, sendo que a uniformidade da descarga na amostra é também otimizada. Uma vez que a corrente de carga é constante, é possível integrar a equação (4.2.) pela espessura da amostra para se obter:

$$I_0 = C \frac{dV(t)}{dt} + I_c(t) + A \frac{dP(t)}{dt} \quad (4.5.)$$

onde $V(t)$ é dado pela equação (4.1.) em circuito aberto, $I(t)$ e $P(t)$ são valores médios de $I(x,t)$ e $P(x,t)$ calculados sobre a espessura L da amostra, e C é a capacidade da amostra. A equação (13) indica que a corrente de polarização depende de 3 componentes: capacitiva, condutiva e polarização. $I(x,t)$ e $P(x,t)$ podem ser inferidos através das equações:

$$I_c(t) = \frac{A}{L} \int_0^L J_c(x,t) dx \quad (4.6.),$$

$$P(t) = \frac{1}{L} \int_0^L P(x,t) dx \quad (4.7.).$$

onde $I(x,t) = \int_0^A J_c(x,t) dA$, e $J_c(x,t)$ é a densidade de corrente.

O método de corrente constante permite inferir cada uma destas componentes directamente a partir de um único ensaio e de uma forma mais fácil que em métodos de tríodo de corona com corrente total variável [5, 24].

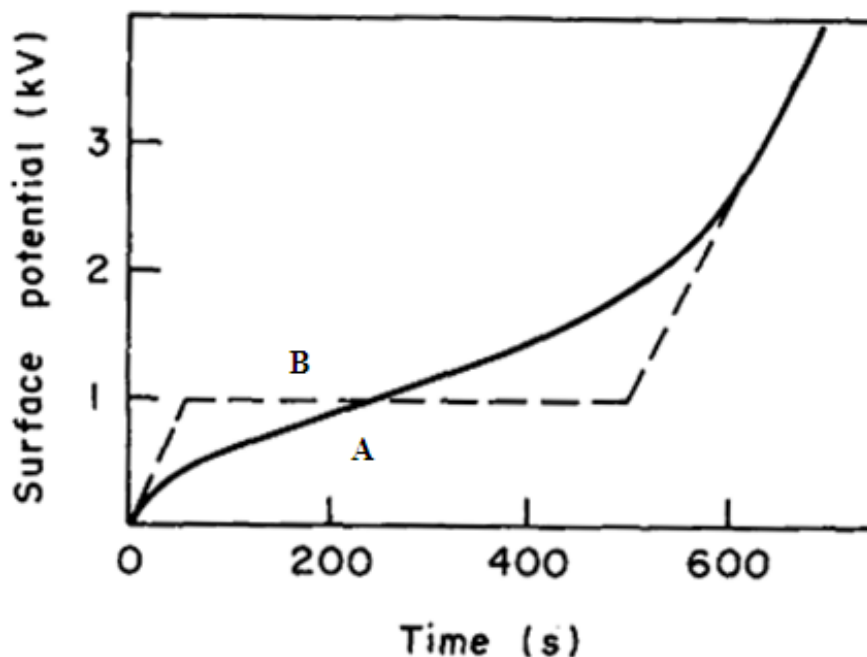


Figura. 4.9. - Curvas de potencial de superfície em função do tempo de polarização para uma amostra de β -PVDF ($J_0=20\text{nAcm}^{-2}$). A curva A) apresenta a curva experimental. A curva B) apresenta a curva teórica apresentado as três fases do processo de polarização [24].

A polarização de polímeros ferroelétricos como β -PVDF utilizando métodos de tríodo de corona é constituída por 3 fases distintas que podem ser identificadas na curva que apresenta a evolução do potencial da superfície da amostra em função do tempo (figura 4.9.). A primeira fase pode ser identificada pelo aumento acentuado do potencial da superfície, indicando que a componente capacitiva prevalece nesta fase de polarização do material (equação (4.5.)). Numa segunda fase, a evolução da curva de potencial de superfície é mais lenta, relacionando-se esta fase com a componente de polarização do material, ou seja, com o alinhamento ferroelétrico dos dipolos com o campo eléctrico na amostra. Numa terceira fase, assiste-se novamente a um aumento acentuado do

potencial de superfície, sendo que esta fase é atingida após a saturação de polarização, prevalecendo a componente de condução de carga através da amostra.

O método de corrente constante revela-se assim um método adequado para estudar fenómenos de alinhamento ferroelétrico dos dipolos em polímeros ferroelétricos como PVDF. É também possível, consoante a montagem experimental do sistema de corona, obter informação de polarização em função do campo eléctrico aplicado na amostra de forma a se obterem curvas de histerese [24, 35]. Adicionalmente, já foi demonstrado que curvas de histerese de fluxo eléctrico em função do campo eléctrico aplicado também podem ser obtidas utilizando o método de corrente constante, tornando este método uma opção ao método tradicional para obter curvas D-E – método de Sawyer-Tower. [1, 20, 24].

5. Desenvolvimento do sistema de polarização por descarga de corona

O objectivo deste trabalho foi desenvolver um sistema de polarização por descarga de corona. O sistema desenvolvido procura ser um equipamento de investigação em polarização de materiais electroactivos como também uma ferramenta de apoio a outros trabalhos de investigação tais como a funcionalização de nanopartículas e nanotubos de carbono [49].

Neste capítulo será efectuada uma descrição da montagem do sistema de polarização por descarga de corona e principais componentes. O sistema será descrito na sua globalidade, sendo posteriormente efectuada uma descrição de cada componente e respectiva montagem.

5.1. Descrição do sistema

Para a montagem do sistema procurou-se adaptar algumas das montagens experimentais de sistemas de polarização por corona ilustradas na bibliografia por vários autores [1, 5]. Existem diversos tipos de montagens experimentais, desde sistemas de descarga de corona simples, a sistemas tríodo com rede metálica, sistemas de atmosfera controlada e com sistemas de controlo electrónicos da tensão de descarga e corrente na amostra (método tríodo de corrente constante). Procurou-se desenhar um sistema cujas funcionalidades permitissem a adaptação de vários destes processos/características, permitindo ensaios em descarga de corona simples e descarga de corona por métodos de tríodo (tensão de rede metálica constante e corrente constante). São utilizados vários esquemas de montagem e sistemas de controlo consoante os parâmetros e variáveis a monitorizar no processo de polarização. O sistema desenvolvido foi baseado em sistemas estudados a partir da bibliografia que apresentam maior multifuncionalidade para a adaptação de sistemas de descarga de corona simples e sistemas de tríodo. Uma representação esquemática do sistema pode ser observada na figura 5.1.

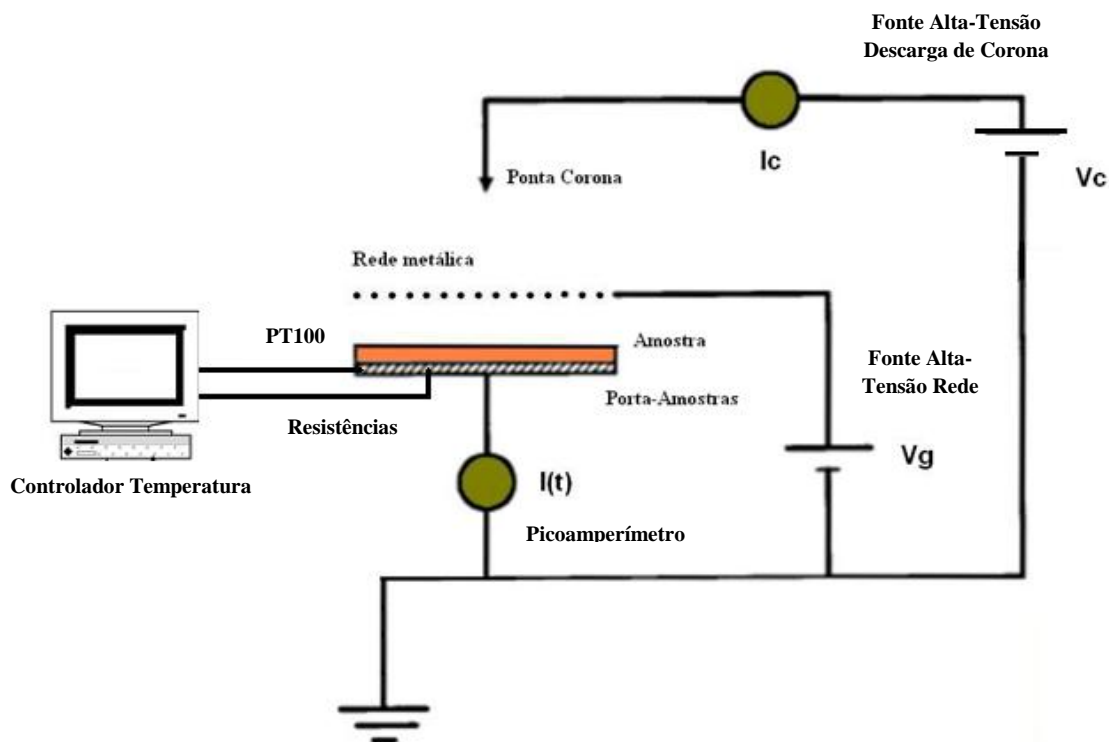


Figura. 5.1. – Representação esquemática do sistema de descarga de corona desenvolvido, com os diferentes componentes e equipamentos.

A figura 5.1. mostra uma representação esquemática do sistema desenvolvido. Estão representados a fonte de alta-tensão de descarga de corona (com controlo de tensão da descarga (V_c) e corrente da descarga (I_c)), a fonte de alta-tensão que irá controlar a tensão na rede metálica (V_g), o picoamperímetro para controlo da corrente no porta-amostas ($I(t)$) e um sistema de controlo de temperatura do porta-amostas equipado com um sensor de temperatura (PT100) e duas resistências de aquecimento. O sistema de controlo de temperatura foi incluído de forma a permitir efectuar ensaios de polarização controlando a temperatura na amostra. O controlo da temperatura da amostra foi já sugerido por vários autores mas apresentando configurações diferentes [30]. Adicionalmente, está representada esquematicamente a câmara (gaiola de Faraday) onde estão colocadas a ponta de descarga, a rede metálica e o porta-substratos. A figura 5.2. mostra o sistema desenvolvido com a montagem ilustrada no esquema da figura 5.1.



Figura. 5.2. – Imagem do sistema de descarga de corona desenvolvido com os componentes da montagem experimental identificados.

A figura 5.2. mostra o aspecto do sistema de descarga de corona, estando os diferentes componentes da montagem experimental identificados:

1. Câmara de corona/ gaiola de Faraday construído em folha de latão de 3mm, tendo uma base metálica do mesmo material;
2. Porta-amostras circular com 35mm de raio e 45mm de altura, com as resistências e PT100 do sistema de aquecimento integrado;
3. Rede metálica de 60mm de raio com parafuso de ajuste de posição no eixo vertical;
4. Ponta de descarga de corona (foram construídas 3 pontas com 145mm, 120mm e 85mm);
5. Fonte de alta-tensão Spellman adaptada com controlo de tensão e corrente para descarga de corona com peça de adaptação à câmara em Teflon (PTFE) para ligação à ponta de descarga;

6. Controlador de temperatura Shimaden com sensor de temperatura PT100 e resistências de aquecimento;
7. Picoamperímetro Keithley 6485 para controlo da corrente na amostra;
8. Fonte de alta-tensão Keithley 248 com controlo de tensão e corrente para controlo da tensão na rede metálica.

A identificação de cada um dos componentes numerados (1 a 8) na figura 5.2. permite relacionar o esquema da montagem experimental esquematizada na figura 5.1. com o sistema desenvolvido e apresentado na figura 5.2.. Seguidamente, procede-se à descrição mais pormenorizada de cada um dos componentes e sistemas de controlo da montagem experimental.

5.2. Componentes do sistema de descarga de corona

5.2.1. Câmara de corona, rede metálica e porta substratos

A câmara de corona assim como os seus componentes foram construídos em latão, sendo que a gaiola de Faraday (figura 5.2.) tem 3mm de espessura e os outros componentes (pontas, porta-amostras/suporte e suporte da rede metálica) são de latão maciço.

Foram construídas 3 pontas de corona para possibilitar uma maior flexibilidade no controlo das distâncias entre ponta de descarga, rede metálica e porta-amostras (figura 5.3.).

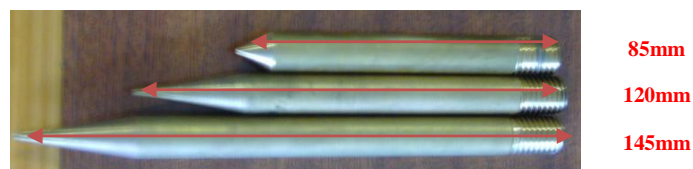


Figura. 5.3. – Aspecto das três pontas de descarga com diferentes comprimentos que foram construídas.

O porta-amostras foi construído com 3 zonas de encaixe para as resistências de aquecimento e sensor de temperatura (figura 5.4.A)). O contacto para medição da

corrente na amostra foi colocado na base do suporte do porta-mostras (figura 5.4.B)) e ligado ao picoamperímetro Keithley por tomada BNC e aterrado na estrutura da câmara (figura 5.4.C)).



Figura. 5.4. – A) Imagem do porta-amostras com as resistências e sensor de temperatura PT100 integrado; B) Contacto na base do suporte do porta-amostras (parte inferior da câmara); C) Imagem do contacto de terra e tomada BNC para picoamperímetro Keithley 6485.

A figura 5.5. A) mostra a peça de Teflon que permite adaptar o cabo da fonte de alta-tensão Spellman à ponta de descarga no interior da câmara. A peça é constituída por uma dupla rosca que permite fixar e ajustar a entrada do cabo até este estabelecer contacto com a ponta de descarga.

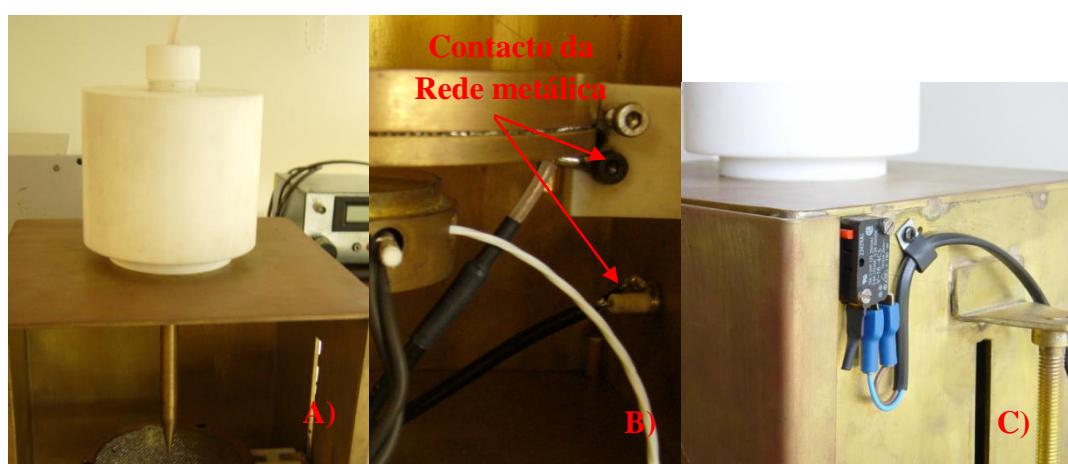


Figura. 5.5. – A) Imagem de peça de Teflon para adaptação do cabo da fonte de alta-tensão à ponta de descarga; B) Contacto da rede metálica e ligação com a fonte de alta-tensão Keithley 248; C) Imagem do sistema de interlock da fonte de alta-tensão Spellman.

A figura 5.5. B) mostra a rede metálica de altura ajustável e os respectivos contactos. A rede é ajustada através de um parafuso na parte exterior da câmara de corona, permitindo assim maior flexibilidade na distância rede metálica – porta-amostras e rede metálica - ponta de descarga. O contacto da fonte de alta-tensão Keithley 248, que irá controlar a tensão na rede, é feito através de uma tomada triax colocada no exterior, sendo o contacto levado para a rede e ajustado ao contacto metálico da peça de Teflon que suporta a rede metálica. A figura 5.5. C) mostra o sistema de segurança interlock colocado na porta da gaiola de Faraday. Este sistema está ligado à fonte de alta-tensão Spellman, controlando o circuito de descarga da fonte para que só ligue o sinal de alta-tensão quando a porta da câmara está fechada. Caso a porta seja aberta durante o processo de descarga a fonte é desligada.

5.2.2. Fontes de alta-tensão e picoamperímetro

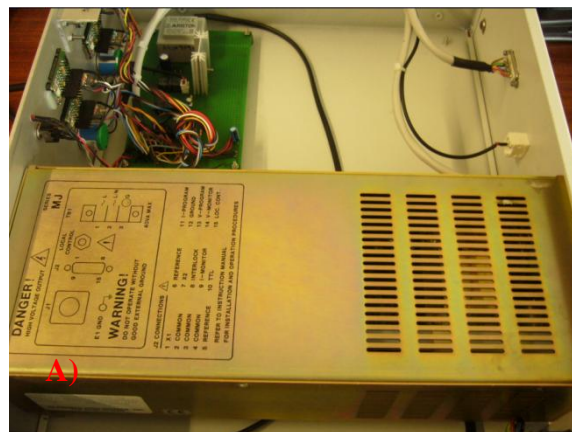


Figura. 5.6. – A) Fonte de alta-tensão Spellman SMS 300W; B) Sistema de controlo de tensão e corrente e sistema de controlo de descarga integrado.

A figura 5.6. A) mostra a fonte Spellman SMS de 300W, com tensão máxima de descarga de 30kV. A precisão da tensão de saída da fonte é $\pm 10V$. Foi necessário desenvolver um sistema de controlo de corrente (a tensão da fonte é limitada pelo valor de corrente) que permitisse controlar de forma manual ambas as grandezas. O novo sistema (figura 5.7.) integra a fonte Spellman, um novo display digital com programação dos valores de tensão e corrente desejados, o sinal visual do sistema de interlock da porta da câmara e um botão (trigger) que liga o sinal de alta tensão (após a programação da fonte).



Figura. 5.7. – Picoamperímetro Keithley 6485 e fonte de alta-tensão Keithley 248.

A figura 5.7. mostra o picoamperímetro Keithley 6485 (em cima) e a fonte de alta-tensão Keithley 248 (em baixo). O picoamperímetro 6485 controla a corrente na amostra através do contacto colocado na parte interior do porta-amostras. O equipamento tem uma resolução máxima de 10fA, podendo efectuar 1000 leituras por segundo. Estes valores permitem ler com grande precisão a corrente na amostra e, no caso do método de polarização em corrente constante, ajustar a tensão da rede metálica para manter o valor lido no picoamperímetro constante. A fonte de alta-tensão Keithley 248 permite controlar a tensão na rede metálica até uma tensão máxima de 5kV com uma precisão de $\pm 1V$, apresentando também controlo de corrente da tensão de saída.

Ambos os equipamentos possuem ligação IEEE-488, o que permitirá futuramente controlar ambos os equipamentos através de software. Esta característica é especialmente importante para o método de polarização de corrente constante, uma vez que irá permitir o ajuste da tensão na rede metálica automaticamente a partir do valor de corrente medido no porta-amostras.

A figura 5.8. A) mostra o controlador de temperatura Shimaden Lite FP93 que irá controlar a temperatura do porta-amostras. O controlador de temperatura permite programar e controlar a rampa de aquecimento através de duas resistências e um sensor PT100 de 3 fios.

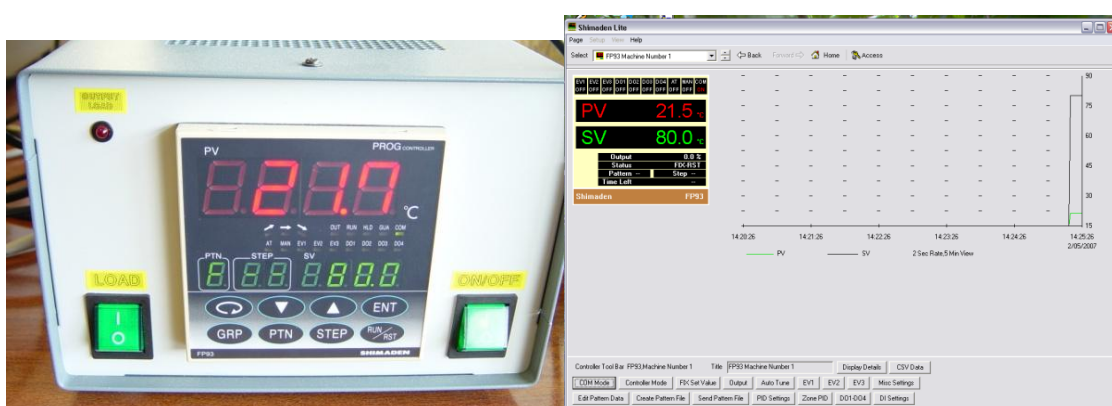


Figura. 5.8. – Picoamperímetro Keithley 6485 e fonte de alta-tensão Keithley 248.

O equipamento Shimaden foi acoplado a um sistema que permite controlar remotamente os ciclos térmicos pedidos ao controlador de temperatura tendo uma ligação RS-232 e um software de controlo. O software (figura 5.8. B)) permite definir um ciclo de aquecimento com múltiplos patamares de temperatura, ou definir um valor pretendido e controlar graficamente a curva de aquecimento e a sua estabilização. Adicionalmente, é possível redefinir novos parâmetros PID do sistema de aquecimento e medição caso se verifiquem erros no ajuste de temperatura. O controlo de temperatura foi testado com um PT100 externo e comparando os valores com os indicados pelo PT100 do controlador e a curva de aquecimento indicada pelo software (figura 5.9.)

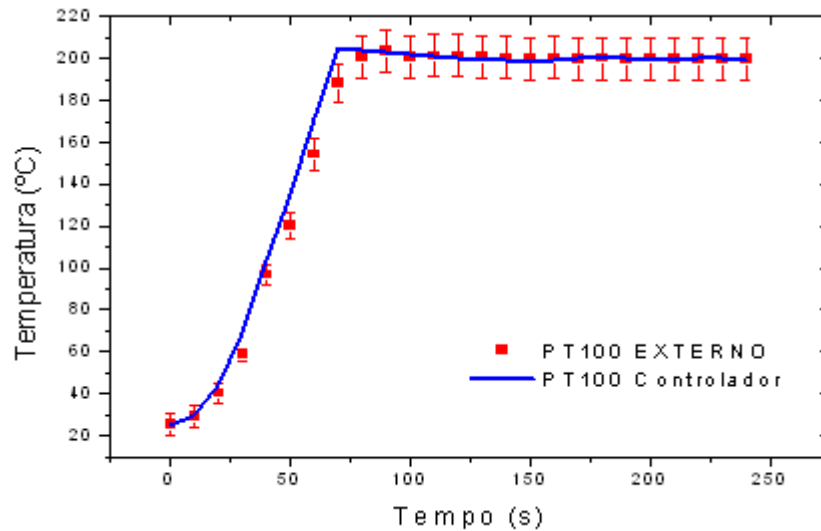


Figura. 5.9. – Rampa de aquecimento do porta-amostras até 200°C medida para PT100 externo ao controlador e o PT100 do controlador.

A figura 5.9. mostra a rampa de aquecimento do porta-amostras até 200°C medido pelo sensor de temperatura PT100 do controlador (curva azul contínua) e os valores medidos externamente por um sensor PT100 idêntico ao acoplado ao controlador (valores a vermelho). As curvas medidas externamente e a curva indicada pelo software do controlador são muito semelhantes, apresentando uma curva de aquecimento pronunciada.

6. Material, técnicas e procedimento experimental para ensaios de polarização

Após o desenvolvimento do sistema de polarização por corona foi necessário proceder a ensaios de polarização de materiais ferroelétricos e piezoelétricos de forma a validar o funcionamento do sistema. Para tal foi seleccionado o polímero ferroelétrico e piezoelétrico PVDF como material a polarizar, sendo estudada também a variação do coeficiente piezoelétrico com os parâmetros de polarização por descarga de corona para teste do material. O PVDF é bastante estudado a nível do seu comportamento ferroelétrico como também a nível de ensaios de polarização por descarga de corona [1, 19-20, 24].

Neste capítulo serão descritas as características mais importantes do polímero em estudo, poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), as suas propriedades microestruturais, formas cristalinas e propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. Serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para estudar e caracterizar os filmes de PVDF polarizados por descarga de corona, com ênfase nos métodos de medição do coeficiente piezoelétrico. Adicionalmente, será descrito o procedimento experimental para polarização do material por descarga de corona utilizando o sistema desenvolvido, e posterior caracterização das amostras polarizadas.

São também apresentados ensaios de polarização de filmes β -PVDF por contacto à temperatura ambiente, e posterior medição dos respectivos coeficientes piezoelétricos. Estes ensaios permitem uma breve comparação entre os dois métodos de polarização para filmes de β -PVDF.

6.1. Material: Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O PVDF é um polímero semicristalino polimórfico que pode apresentar pelo menos quatro estruturas cristalinas distintas denominadas por α , β , γ e δ . Dependendo das condições e métodos de processamento, tratamento químico ou mecânico, e ensaios de polarização é possível obter transições estruturais entre as diferentes fases do material.

Como polímero semicristalino, o PVDF cristaliza geralmente numa estrutura tipo esferulite. As esferulites cristalinas são constituídas por lamelas que crescem radialmente a partir de um ponto de nucleação. Na região entre as lamelas cristalinas encontra-se a região amorfa do material. Os valores de cristalinidade em PVDF na forma de filme/folha são de aproximadamente 50%, sendo que o valor de cristalinidade poderá ser alterado por via de processos térmicos e/ou estiramentos mecânicos [8, 22, 40-42].

O PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção da cadeia cristalina [6]. O pequeno raio atómico do flúor não oferece impedimento a rearranjos conformacionais das moléculas, favorecendo a ocorrência de diferentes conformações que resultam em diferentes estruturas cristalinas [22, 40].

A fase α apresenta uma estrutura conformacional do tipo *trans-cis* (TCTC⁻), estando as moléculas dispostas numa configuração helicoidal. Desta forma, a fase α apresenta menor energia potencial relativamente às outras fases cristalinas do material, fazendo com que esta seja a fase mais estável do ponto de vista termodinâmico. Adicionalmente, a célula unitária da fase α é apolar, uma vez que o empacotamento das cadeias cristalinas das duas macromoléculas que constituem a célula cristalina resulta em momentos dipolares dispostos anti-paralelamente. Desta forma, a fase cristalina α não apresenta propriedades ferroeléctricas e piezoeléctricas [22].

A fase β apresenta as melhores propriedades electroactivas, exibindo propriedades ferroeléctricas e piezoeléctricas após a polarização do material. Tipicamente a fase β é obtida por estiramento mecânico de material na fase α a temperaturas inferiores a 100°C e razão de estiramento igual ou inferior a 5. A configuração cristalina desta fase caracteriza-se por ter os átomos de flúor no mesmo lado da cadeia, estando os átomos de hidrogénio do outro lado (figura 6.1.). Este tipo de estrutura faz com que o material apresente um momento dipolar no vácuo por monómero de $\mu_{v \approx 7 \times 10^{-30}} \text{ C}\cdot\text{m}$, sendo este momento alinhado no sentido normal em relação à direcção da cadeia polimérica [6, 25]. Estes dipolos estão ligados aos carbonos da cadeia pelo que a sua orientação está sujeita a conformações e empacotamentos moleculares específicos. No caso da fase β , as cadeias apresentam uma conformação *all-trans* e estão empacotadas de forma paralela, fazendo com que os dipolos se alinhem numa direcção. O valor de polarização por unidade de volume da célula unitária do material é definido por:

$$P_0 = \frac{2\mu_V}{a \cdot b \cdot c} \quad (6.1.)$$

onde a , b e c são os parâmetros de rede da célula unitária. Para a célula unitária de β -PVDF o valor $P_0 = 130 \text{mC/m}^2$ [6].

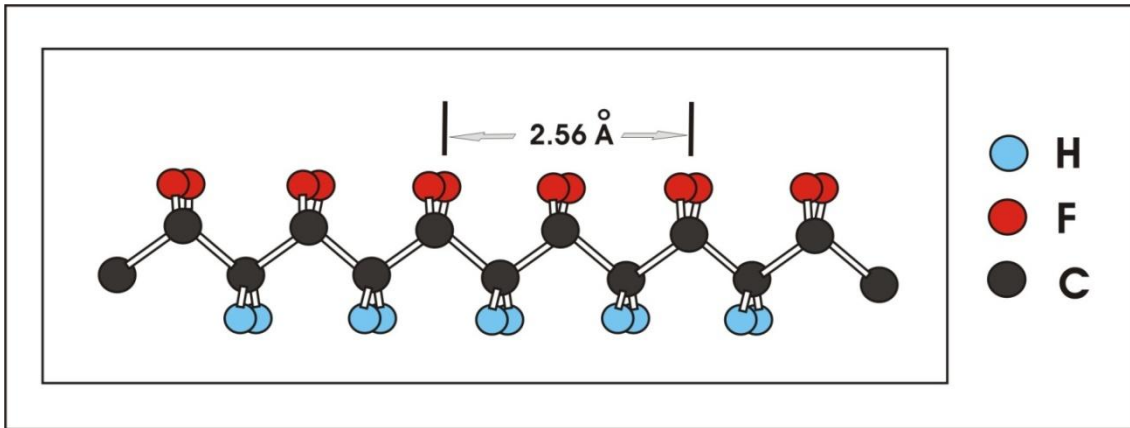


Figura. 6.1. – Cadeia cristalina de PVDF na sua fase β – configuração trans planar [43].

A transformação de estado sólido de fase α em fase β ($\alpha \rightarrow \beta$) ocorre aquando da destruição da estrutura esferulítica da fase α dando lugar a uma nova estrutura do tipo micro-fribilar. Com o aumento do estiramento mecânico a temperatura constante, pequenas estruturas lamelares são arrancadas das lamelas para serem reorientadas numa nova estrutura micro-fribilar. Este mecanismo induz uma conformação *all-trans* planar tipo *zig zag* característica da fase β . O aumento da razão de estiramento até ao valor 5 resulta num aumento da quantidade de fase β na amostra [6, 22, 25, 43].

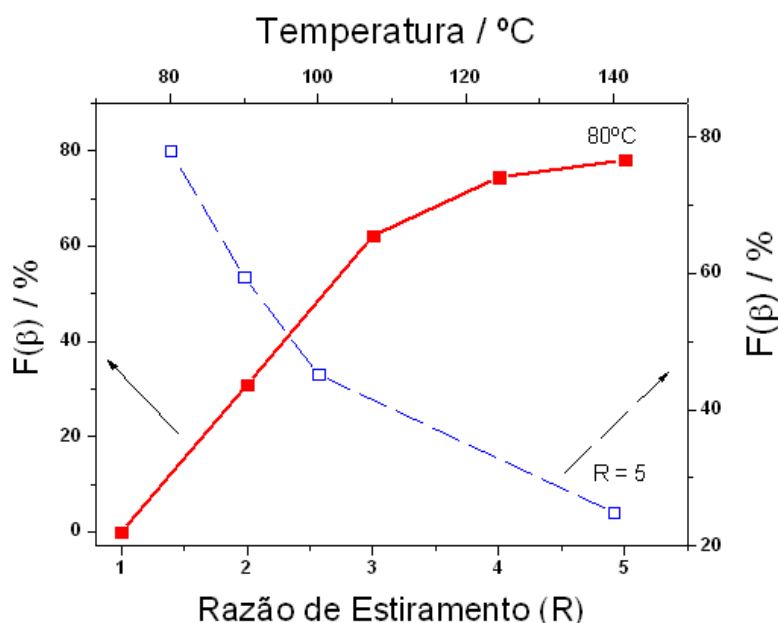


Figura. 6.2. – Variação da percentagem de fase β com a temperatura de estiramento e a razão de estiramento em PVDF estirado uniaxialmente a temperatura constante [42].

A figura 6.2. mostra que para temperaturas de estiramento superiores a 120°C dá-se um aumento da mobilidade das cadeias que resulta na orientação dos cristais ao longo da direcção de estiramento sem a ocorrência de alterações conformacionais significativas, obtendo-se predominantemente fase α orientada com pequenas quantidades de fase β . Adicionalmente a cristalinidade decresce com o aumento da razão de estiramento, como se constata na figura 6.2. É possível obter percentagens de fase β de 80% a 95% com processos de transição de fase de estado-sólido como estiramento uniaxial [40-44].

A temperatura e razão de estiramento do material na fase α irão influenciar a quantidade de fase β que é obtida na amostra. Tendo em conta que a fase α não apresenta propriedades piezoeléctricas, a quantidade de fase β irá também influenciar as propriedades electroactivas da amostra estirada [44].

O PVDF pode ser polarizado através de vários métodos de polarização já referidos no capítulo 4. É possível polarizar filmes ou folha de PVDF através de técnicas de polarização por corona, contacto ou vácuo. O campo coercivo (E_c) do polímero é de 30 MVm^{-1} , sendo que campos eléctricos até 400MVm^{-1} são utilizados para polarizar e saturar o material. Verifica-se que a aplicação de campos superiores a 600MVm^{-1} não resulta num aumento do valor de polarização remanescente do material, ou seja, é

atingida a polarização de saturação com a aplicação de campos tipicamente da ordem de 400 MVm^{-1} a 600 MVm^{-1} [2, 5].

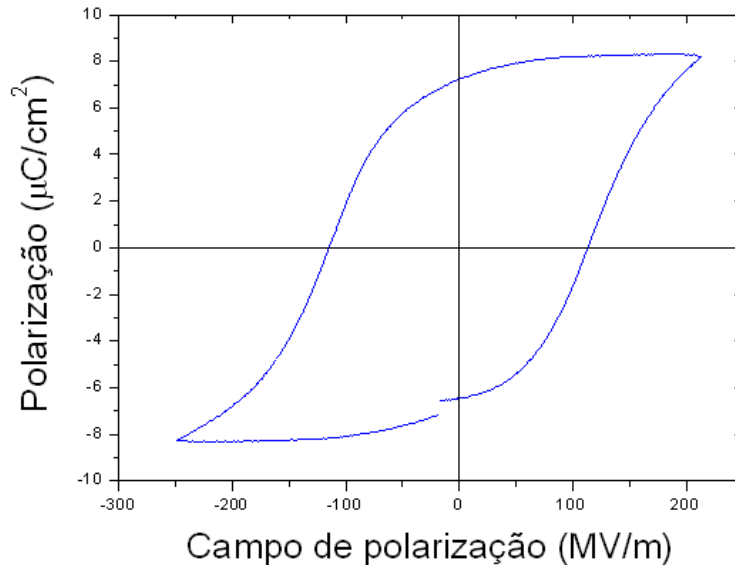


Figura. 6.3. – Ciclo de histerese para uma amostra de β -PVDF (75% de fase β) [44].

Os tempos de polarização são tipicamente da ordem de 15 a 30 minutos para métodos de polarização por corona. O valor da polarização remanescente (P_r) é tipicamente da ordem de $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ em amostras em forma de filme/folha, sendo que o valor de polarização de saturação (P_s) é tipicamente da ordem de $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Os tempos de *switching* ferroelétrico são da ordem de 100ns para campos aplicados de 400 MVm^{-1} (figura 6.3.). O PVDF é portanto um material ferroelétrico da classe 1, sendo também um material piezoelétrico de classe 1, tal como é definido no capítulo 3 [5, 6].

Após os ensaios de polarização, o valor da polarização no PVDF é estável à temperatura ambiente, degradando com o aumento da temperatura e desaparecendo quando a temperatura de fusão do material é atingida (ocorrendo antes da temperatura de Curie no caso de PVDF). Anteriormente considerava-se que a estabilidade de polarização era definida apenas pela temperatura de fusão do material (ou temperatura de Curie para outros materiais). Recentemente demonstrou-se que a estabilidade da polarização poderá estar ligada a interações de Coulomb entre os dipolos e cargas injectadas

aprisionadas no material aquando dos ensaios de polarização. Neste caso, a polarização do material é degradada pela remoção das cargas aprisionadas na superfície devido a efeitos de temperatura [5].

Têm vindo a ser desenvolvidos vários estudos para possibilitar uma melhor compreensão dos fenómenos de polarização ferroelétrica a nível macroscópico e microscópico em polímeros semi-cristalinos e polimórficos como PVDF. Procura-se compreender a forma como a parte amorfa do material interage e contribui para a polarização do material a nível macroscópico, com especial relevância para os fenómenos de polarização nas zonas de interface amorfa-cristalina, procurando também estabelecer-se uma relação entre as diferentes fases cristalinas (electroactivas e não electroactivas) do material. [12, 23, 44-45]

O PVDF apresenta um coeficiente piezoelétrico d_{33} de aproximadamente -35pC/N , apresentando um coeficiente piroelétrico de aproximadamente $40\text{ mC}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, sendo que o material possui uma constante dielétrica elevada ($\epsilon \approx 12$) quando comparada com outros polímeros, tornando o material atractivo para aplicações em sensorização e electrónica flexível [2, 5, 44].

6.2. Técnicas experimentais e procedimento experimental

Neste capítulo será efectuada uma breve descrição das técnicas experimentais e equipamentos utilizados para caracterizar as amostras de material polarizadas pelo sistema de corona desenvolvido. São apresentadas as montagens experimentais adoptadas para realizar os ensaios de validação do sistema de polarização por corona, e o procedimento experimental dos ensaios de estudo da variação dos coeficientes piezoelétricos de amostras de β -PVDF, com as variáveis de polarização por descarga de corona simples. Adicionalmente, é apresentado o procedimento de ensaios de polarização de amostras de β -PVDF utilizando o método de polarização por contacto à temperatura ambiente.

Serão apresentadas descrições das características mais relevantes de técnicas e equipamentos de medição de coeficientes piezoelétricos d_{33} das amostras polarizadas, técnicas de espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), e calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais para os ensaios de caracterização das amostras polarizadas: medição coeficiente piezoelétrico, DSC e FTIR.

6.2.1. Ensaios de polarização por descarga de corona

6.2.1.1. Preparação de amostras

Os ensaios de polarização por descarga de corona foram efectuados utilizando amostras de β -PVDF comerciais MSI – Measurement Specialties de $28\mu\text{m}$ de espessura fornecidas em folha. As amostras foram cortadas com áreas de 4cm^2 ($2\text{cm}\times 2\text{cm}$) e colocadas em curto-circuito durante um período de uma hora em gaiola de Faraday. Posteriormente, foram fixadas ao porta-amostras utilizando o anel de guarda do respectivo porta-amostras. Este procedimento for repetido para todas as amostras polarizadas.

6.2.1.2. Ensaios de polarização

O sistema de polarização por descarga de corona foi inicialmente colocado sem rede metálica. Desta forma foram realizados ensaios de optimização da polarização das amostras de β -PVDF em descarga de corona simples.



Figura. 6.4. – Montagem experimental para descarga de corona simples ($d_p=2\text{cm}$).

Para tal optou-se por manter constante a distância da ponta à amostra (d_p), fazendo variar o tempo de polarização (t), temperatura de polarização da amostra (T) e tensão de descarga de corona (V_c) alternadamente:

1º Ensaio:

- Temperatura porta-amostras T : 25°C (constante);
- Tempo de polarização t : 1800s (constante);
- Distância ponta – amostra dp : 2cm;
- Tensão de descarga de corona: variação de 9kV a 18kV;

2º Ensaio:

- Temperatura porta-amostras T : 25°C (constante);
- Tempo de polarização t : variação de 900s a 7200s;
- Distância ponta – amostra dp : 2cm;
- Tensão de descarga de corona V_c : 18kV (constante);

3º Ensaio:

- Temperatura porta-amostras T : variação de 25°C a 120°C;
- Tempo de polarização t : 1800s (constante)
- Distância ponta – amostra dp : 2cm;
- Tensão de descarga de corona V_c : 18kV (constante);

Previamente a cada ensaio, o porta-amostras era limpo para evitar contaminação por filme de óxido depositado devido ao vento de corona, sendo necessário esperar cerca de 30 minutos para evitar concentração de ozono gerado pela descarga dentro da câmara. Adicionalmente, a corrente na amostra foi monitorizada para cada ensaio utilizando o picoamperímetro Keithley 6485.

Posteriormente, foram realizados ensaios de polarização utilizando a montagem experimental de tríodo de corona – método de corrente constante. Procurou-se obter a variação do potencial de superfície em função do tempo de descarga, mantendo a

corrente constante através do ajuste de tensão na rede metálica. A temperatura do porta-amostras foi mantida constante a 25°C.

Condições experimentais:

- Tensão de descarga de corona (V_c): 9kV
- Corrente de descarga de corona (I_c): 15 μ A;
- Tensão na rede metálica: variável;
- Distancia ponta – rede metálica ($dp-r$): 2cm;
- Distancia rede metálica – amostra ($dr-a$): 1cm;
- Corrente na amostra (constante) ($I(t)$): 4nA;

A partir do valor de tensão na rede metálica é possível calcular o valor de potencial de superfície através da equação (12). As curvas de potencial de superfície obtidas foram comparadas com as curvas apresentadas por Giacometti et al. [24] (figura 4.9.) descrevendo o comportamento referido pela equação (13).

6.2.2. Medição de coeficientes piezoelétricos d_{33}

A medição dos coeficientes piezoelétricos d_{33} é de vital importância para estudar e determinar o comportamento piezoelétrico dos materiais, em especial para estudar e caracterizar os ensaios de polarização ferroelétrica realizados. Desta forma, torna-se necessário descrever sucintamente o comportamento de sistemas de medição do coeficiente piezoelétrico, que permitirão a caracterização de d_{33} para as amostras de β -PVDF polarizadas pelo sistema de polarização por corona desenvolvido.

A medição de coeficientes piezoelétricos d_{33} pode ser efectuada utilizando diferentes métodos e diferentes montagens experimentais. As mais comuns envolvem métodos electro-ópticos e métodos electro-mecânicos. Tipicamente, estes métodos permitem a medição da deformação induzida pela aplicação de valor de tensão aplicado (em Volt) ao material, ou medindo a carga gerada no material (em Coulomb) aquando da aplicação de uma pressão (*stress*) mecânica. Se a aplicação da força mecânica se dá na direcção 3), sendo esta também a direcção de polarização 3), é possível obter o valor de d_{33} (figura 3.5) [4, 46].

Entre os métodos electro-ópticos destacam-se métodos de medição por interferometria por laser, especificamente o método de interferómetro de feixe único com a aplicação de um interferómetro de Michaelson modificado. Este sistema permite obter o coeficiente piezoeléctrico medindo a deformação mecânica do material em função da tensão aplicada.

Já os métodos electro-mecânicos permitem medir a carga (Q) gerada na amostra aquando da aplicação de uma pressão mecânica. Tipicamente, este método implica a medição da variação de tensão em circuito aberto aos terminais da amostra no sentido da pressão mecânica aplicada [46].

Neste trabalho as medições foram efectuadas num d_{33} meter APC YE2730A (figura 6.5.). O sistema aplica uma pressão mecânica na direcção normal ao material (direcção 3)) X_3 , ou seja, é aplicada uma força constante (da ordem de 0.25N) sobre uma área de contacto pré-definida, estando a amostra também polarizada na direcção 3). Esta força é aplicada ciclicamente num sinal de onda quadrada a baixas frequências, tipicamente na ordem dos 30Hz a 300Hz, dependendo do sistema de análise. As pontas de prova para aplicação da força constante possuem uma área calibrada, possibilitando a obtenção de um valor de X_3 pré-definido. As pontas de prova (suporte da amostra) são também condutoras e permitem medir a variação de tensão (V) aos terminais (amostra) com a variação da aplicação da força com a frequência pré-definida. Este valor de tensão é obtido através de um analisador de modulação ligado a um amplificador *lock-in* que permitirá obter sinais proporcionais à variação mecânica na amostra. Os valores obtidos são comparados com a referência interna do sistema para cada valor adquirido.

Neste tipo de sistemas torna-se vital a calibração da referência interna através de uma amostra de material piezoeléctrico calibrada. Para tal, é necessário verificar se a força aplicada está calibrada, assim como a função zero da referência interna e os valores indicados pelo amplificador *lock-in* para a amostra de calibração. Adicionalmente, é necessário que contactos metálicos das pontas de prova não sofram qualquer deformação mecânica, uma vez que o valor obtido depende da área dos contactos.



Figura. 6.5. – d_{33} meter APC YE2730A com porta-amostras. O porta-amostras é composto pelos contactos que controlam a força e frequência da força aplicada (contacto 1) e o sinal eléctrico obtido nos terminais das pontas de prova (contacto 2).

O valor do coeficiente piezoelétrico é obtido através do valor de d_{33} em pC/N. O valor de variação de polarização com a variação de *stress* mecânico aplicado (equação 3.5.) a temperatura ambiente e campo eléctrico externo nulo, é obtido através do valor de força aplicado (em Newton) e de carga (Coulomb) (valor obtido através do sinal de tensão medido).

O coeficiente piezoelétrico das amostras polarizadas foi obtido imediatamente após os ensaios de polarização efectuados com a montagem experimental de descarga de corona simples. Previamente a cada ensaio é realizado um ensaio de verificação de calibração do aparelho com uma amostra calibrada (ajustando o zero do aparelho caso necessário), sendo posteriormente verificado o valor de força aplicada nas pontas de prova (sem contacto com qualquer amostra) que deverá apresentar o valor 0.251 ± 1 N, sendo os ensaios realizados a uma frequência de 110Hz. A amostra foi colocada entre as pontas de prova metálicas, sendo assegurado que não ocorria curto-circuito entre as pontas. Posteriormente, as pontas são ajustadas à amostra (parafuso micrométrico) para que esta esteja bem fixa nas pontas e seja possível a leitura de um valor estável.

6.2.3. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Designa-se radiação de infravermelho (IV) a radiação electromagnética de comprimentos de onda compreendidos entre 700nm e 500nm, correspondendo a radiação com números de onda compreendidos entre 14000cm^{-1} e 20 cm^{-1} . A absorção de radiação nesta gama de números de onda por moléculas orgânicas corresponde a variações de movimentos vibracionais e/ou rotacionais nessas moléculas. Desta forma, é possível afirmar que o espectro de infravermelho é formado pela absorção da radiação electromagnética a frequências relacionadas com ligações químicas específicas de uma molécula. Estas vibrações/rotações das moléculas são fundamentais para ser possível compreender a relação entre o espectro de absorção e a estrutura molecular de um dado material, sendo que um dos requisitos fundamentais para que haja absorção de radiação infravermelha é a mudança de momento dipolar durante a vibração para a molécula em estudo [23, 45].

Uma molécula de um qualquer material polimérico possui milhares de átomos, pelo que pode também ter milhares de modos de vibração. Define-se então o número de modos normais lineares e não lineares de uma dada molécula como sendo $3N-6$ para moléculas não lineares e $3N-5$ para moléculas lineares (com N sendo o numero de átomos componentes da molécula). A maioria das moléculas possui estruturas não lineares, excepto quando um grupo funcional específico gera um arranjo linear predominante dos átomos moleculares, sendo este o caso do PVDF [40-42, 45, 47].

No caso do PVDF as fases cristalinas têm modos de vibração molecular característicos uma vez que possuem diferentes conformações moleculares e simetrias cristalinas diferentes para cada fase. Desta forma, cada fase cristalina favorece ou restringe determinados modos de vibração específicos dos grupos de átomos das cadeias, apresentado bandas de absorção características que permitem identificar a fase cristalina presente. Com o espectro vibracional do PVDF é possível identificar as diversas fases cristalinas do material. Especificamente, é possível identificar a fase α e β do material, a orientação das cadeias poliméricas e determinar a fracção volumétrica das fases cristalinas através da lei de Lambert-Beer, aplicando a aproximação sugerida por R. Gregório Jr., Osaki e Ishida em 1975 [47]. A quantificação da contribuição de cada fase relativa é obtida para picos de absorção característicos de cada tipo de fase cristalina, sendo 840cm^{-1} uma banda de absorção exclusiva de β -PVDF, enquanto 766cm^{-1} é uma

banda exclusiva de α -PVDF. Após a aplicação do modelo, a fracção volumétrica para fase β de PVDF pode ser dada pela equação (6.2.):

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (6.2.)$$

onde A_{α} é a absorvância do pico de absorção 766cm^{-1} , e A_{β} é a absorvância do pico de absorção de 840cm^{-1} [48].

Como referido, a quantidade relativa de fase β na amostra de PVDF irá influenciar o comportamento ferroeléctrico e propriedades piezoeléctricas com a polarização do material. Assim sendo, é importante determinar a quantidade de fase β nas amostras polarizadas, sendo esse valor relacionado com amostras de material não polarizado.

As amostras de β -PVDF polarizadas por ensaios de descarga de corona e a amostra de referência não polarizada foram analisadas por FTIR, sendo posteriormente calculada a percentagem de fase β para cada amostra polarizada pelo método já referenciado.

Os ensaios de FTIR-ATR (*Attenuated Total Reflectance*) foram efectuados num espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 com um ATR universal de cristal de diamante/ZnSe. Os espectros de reflectância foram obtidos para a gama de números de onda de 650cm^{-1} a 4000cm^{-1} , com 8 *scans* por espectro a uma resolução de 4cm^{-1} . Os ensaios efectuados com ATR indicam os valores de reflectância da radiação de infravermelho na amostra em relação ao cristal de diamante/ZnSe.

6.2.4. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permite a medição directa e quantitativa do fluxo de calor dq/dt e variação de entalpia como função da temperatura de aquecimento. A técnica consiste em dois fornos com atmosfera controlada onde são colocados dois cadinhos de iguais dimensões, estando em contacto com dois termopares (um por cadinho). Um dos cadinhos funciona como referencia, e no outro cadinho é colocada a amostra de material a analisar. Os fornos são submetidos a ensaios de

variação de temperatura a taxas de aquecimento e arrefecimento controlado. Durante o ensaio é medida a diferença de temperatura entre os dois cadinhos, sendo que ambos estão sujeitos a fluxos de calor semelhantes. A diferença de temperatura fica a dever-se às variações que a resistência térmica da amostra sofre com os ensaios de aquecimento/arrefecimento, levando a que se assistam a mudanças de calor específico do material, transições de fase e reacções endotérmicas e exotérmicas [49].

Uma curva típica de DSC apresenta a variação de fluxo de calor em função da temperatura. A análise da curva de DSC da amostra permite identificar os picos exotérmicos ou endotérmicos, sendo possível identificar as transições de fase, temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de Curie (T_C) e temperaturas de fusão (T_M) da amostra. Adicionalmente, é possível obter as temperaturas de cristalização (T_{CRIST}) para polímeros semicristalinos (como PVDF) uma vez que a cristalização do material dá origem a picos exotérmicos [49].

É possível determinar o valor da entalpia de cristalização ΔH_C através do valor da área do pico de cristalização da amostra. Desta forma, é também possível medir a entalpia de fusão do material conhecendo o valor da área do pico de fusão (endotérmico) e dividindo pelo valor da velocidade de varrimento do ensaio. O valor da cristalinidade de uma amostra de PVDF pode ser conhecido através da entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina [40].

De acordo com o estudo publicado por Sencadas et al. [23], torna-se importante a determinação da temperatura de fusão e o valor de entalpia de fusão de amostras de β -PVDF polarizadas e não polarizadas uma vez que a posição do pico de fusão é alterada, pese embora o valor da entalpia de fusão não sofrer variações significativas. É sugerido que este facto se fica a dever à maior orientação da estrutura cristalina nas amostras polarizadas, devido ao alinhamento dos dipolos, o que faz com que o valor da entropia da amostra polarizada seja inferior ao da amostra não polarizada. A estrutura cristalina é similar em ambas as amostras, e como tal espera-se que as amostras polarizadas apresentem um valor de entropia de fusão superior. Assim sendo, é expectável que a temperatura de fusão da amostra polarizada seja inferior, considerando o sistema em equilíbrio de fase e que o valor da entalpia de fusão seja aproximadamente igual em ambas as amostras.

Foram efectuados ensaios de DSC a todas as amostras polarizadas por descarga de corona, incluindo uma amostra de β -PVDF não polarizada como amostra de controlo.

Os ensaios foram efectuados num Diamond DSC Perkin-Elmer em atmosfera inerte de azoto. Foi efectuada uma rampa de aquecimento desde a temperatura de 25°C até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto.

As curvas de DSC resultantes foram analisadas determinando-se o ponto de fusão (T_M) das amostras e a entalpia de fusão (ΔH_F).

6.2.5. Ensaio de polarização por contacto à temperatura ambiente

Foram realizados ensaios de polarização por contacto à temperatura ambiente em amostras de β -PVDF, sendo estas amostras retiradas das mesmas folhas de material da MSI anteriormente descritas. Os ensaios de polarização por contacto permitem efectuar uma comparação entre os métodos de polarização de descarga de corona e por contacto directo, tendo por base a medição dos coeficientes piezoeléctricos das amostras polarizadas e a variação de d_{33} com a variação de campo eléctrico de polarização (tensão aplicada) e tempos de polarização. Adicionalmente, é possível comparar ambos os processos em termos da informação sobre o processo de polarização que permitem obter [5].

O processo de polarização por contacto foi realizado utilizando um suporte para amostras de β -PVDF em acrílico construído para o efeito. Este suporte permite isolar a zona de aplicação de campos eléctricos elevados. Dois eléctrodos metálicos de cobre foram colocados no interior do suporte de acrílico, aos quais foram aplicados dois contactos tipo *banana* ligados à fonte de alta-tensão para aplicação dos campos de polarização. Para os ensaios de polarização foi utilizada uma fonte de alta-tensão Leybold 512 -70 (0-10kV a 20 μ A).

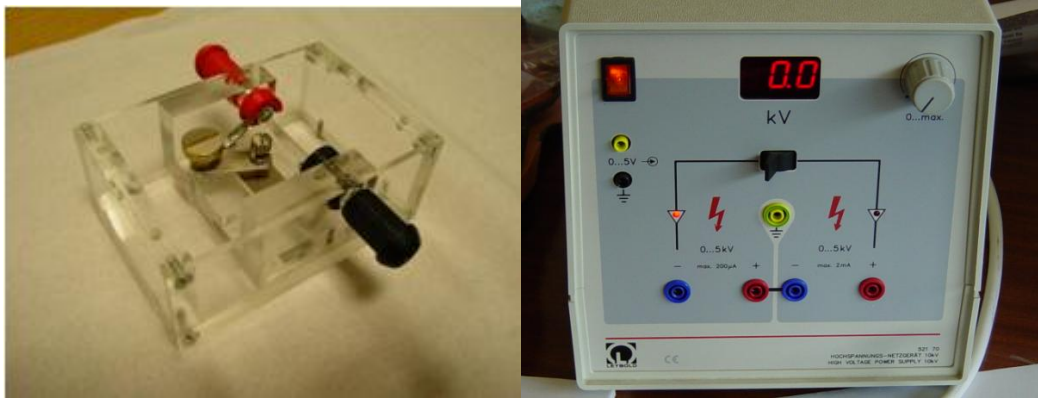


Figura. 6.6. – Suporte de amostras para polarização por contacto à temperatura ambiente e fonte de alta-tensão Leybold 5120-70.

Foram depositados contactos circulares de alumínio com 19.6 mm^2 em ambas as superfícies de amostras de β -PVDF de $28 \mu\text{m}$. Posteriormente, as amostras foram colocadas no suporte para amostras e submetidas a campos crescentes de polarização através da aplicação de tensões de 2kV, 3kV, 4kV e 5kV, correspondendo a campos de polarização de 71MV/m, 108MV/m, 143MV/m e 178MV/m respectivamente, com tempos de polarização de 30 minutos. Posteriormente, foram realizados ensaios com tensões aplicadas de 5kV (178MV/m) com tempos de polarização de 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos. O coeficiente piezoelétrico foi medido utilizando o equipamento APC YE2730A d_{33} , tal como nas amostras polarizadas pelo método de descarga de corona.

7. Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos dos ensaios de polarização por descarga de corona, ensaios de polarização por método de tríodo de corrente constante e correspondente análise e discussão dos resultados.

7.1. Resposta piezoelétrica de amostras de β -PVDF polarizados por descarga de corona

Na figura 7.1. mostra-se a variação do coeficiente piezoelétrico das amostras de β -PVDF polarizadas por descarga de corona com a variação da tensão da descarga, em condições de temperatura de polarização (temperatura da amostra) e tempo de polarização constantes.

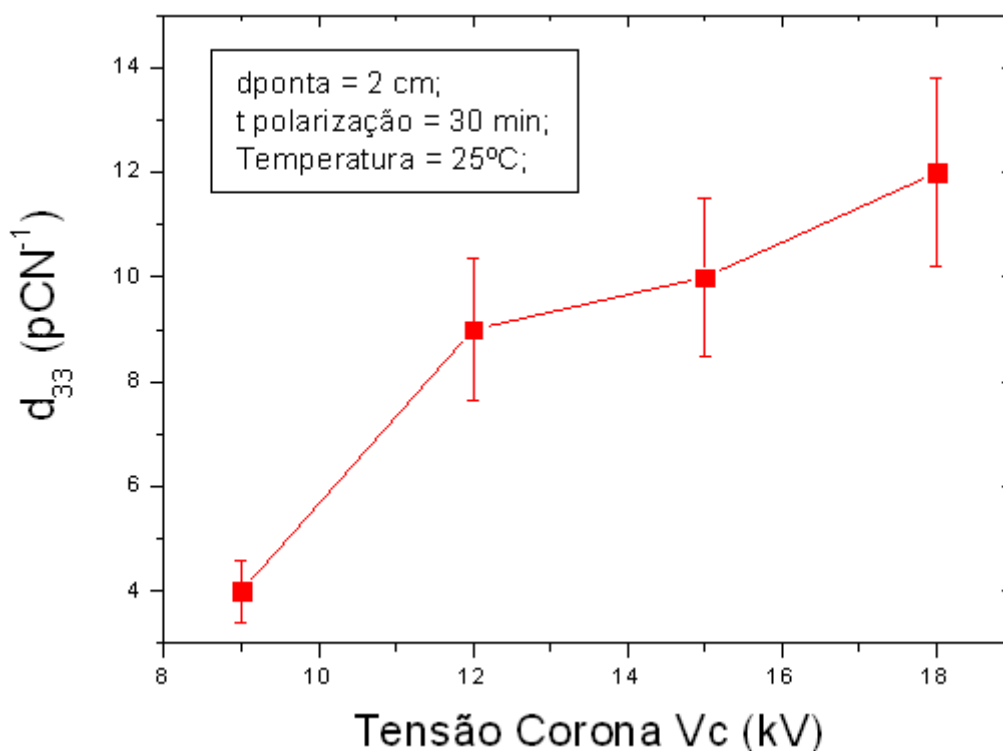


Figura 7.1. – Variação do coeficiente piezoelétrico com a tensão da descarga de corona aplicada para condições de tempo (30 minutos) e temperatura (25°C) constantes.

A figura 7.1. mostra que o coeficiente piezoelétrico aumenta com o aumento da tensão de descarga de corona (V_c). Nestas condições o valor máximo atingido de d_{33} é 12pC/N para uma tensão máxima de $V_c = 18$ kV. O valor de d_{33} atingido com estas condições é ainda baixo, comparativamente aos valores típicos de d_{33} de amostras de β -PVDF. Refira-se ainda que as amostras polarizadas foram retiradas do mesmo filme/folha de material.

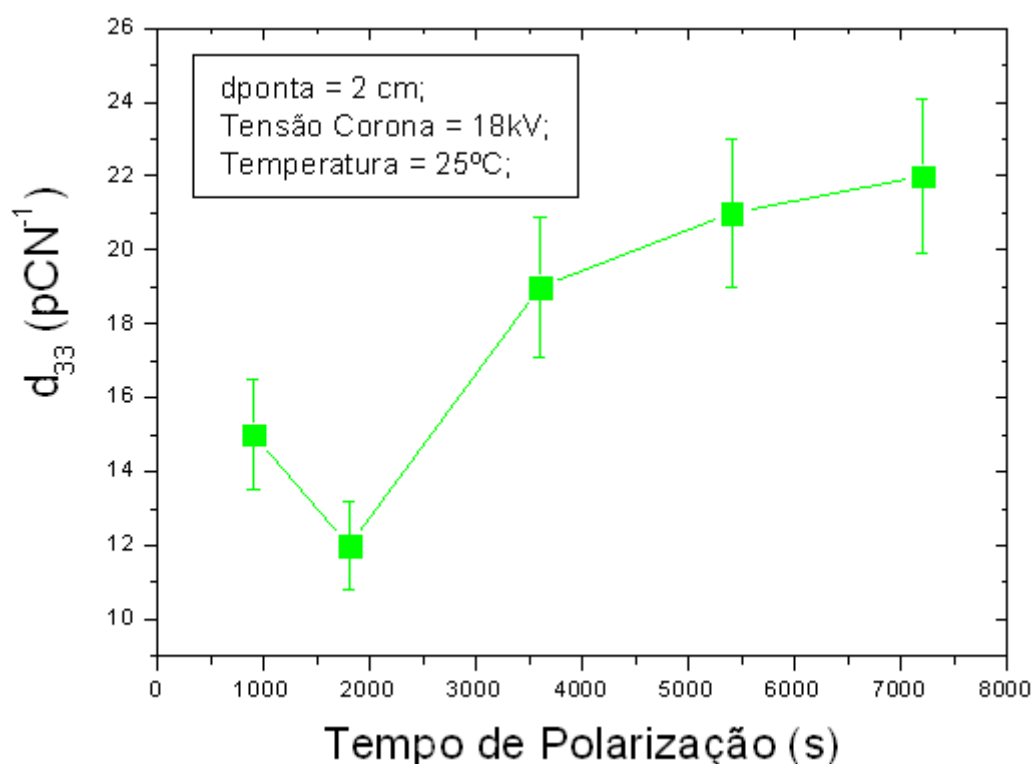


Figura. 7.2. – Variação do coeficiente piezoelétrico com o tempo de polarização para condições de tensão de descarga de corona (18kV) e temperatura (25°C) constantes.

A figura 7.2. mostra a variação de d_{33} com o aumento do tempo de polarização das amostras polarizadas a tensões de descarga (V_c) e temperaturas de polarização constantes. Verifica-se que o valor de d_{33} aumenta com o aumento do tempo de polarização para valores de V_c de 18kV, exceptuando para o valor de tempo de polarização de 1800s (30 minutos) que apresenta o valor de 12pC/N, correspondente ao valor máximo obtido na relação indicada pela figura 7.1.. Este decréscimo do valor de d_{33} pode estar relacionado com a alteração das condições da mistura de ar na câmara de

corona aquando do ensaio de polarização. Como referido no capítulo 4, a composição da mistura de ar irá influenciar a concentração e mobilidade (da ordem de 1 a $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) de iões que irão ser acelerados para a amostra, alterando a carga transferida entre iões e superfície da amostra e, como tal, alterando o processo polarização na amostra. O aumento do tempo de polarização permite minimizar este efeito ao permitir que haja mais transferência de carga para a amostra (à medida que iões são continuamente acelerados para a superfície do material). Como tal, o valor máximo tende a aumentar com o aumento do tempo de polarização, atingindo valores máximos de 22pC/N para 7200s (120 minutos) de polarização.

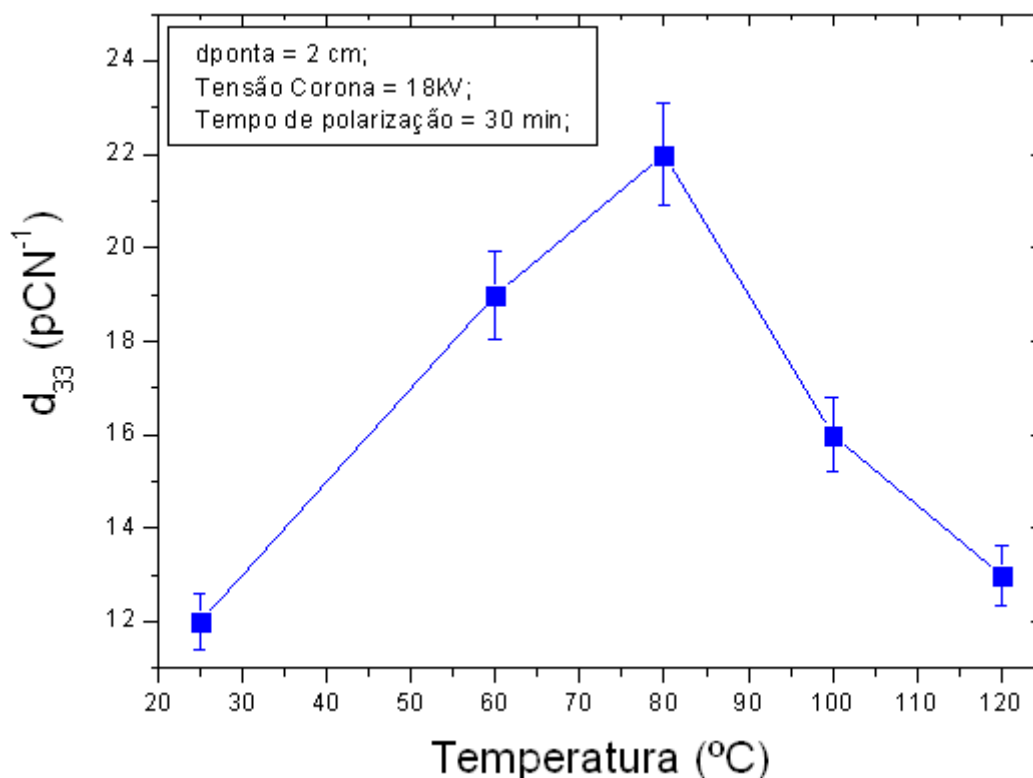


Figura. 7.3. – Variação do coeficiente piezoelétrico com a temperatura de polarização para condições de tensão de descarga de corona (18kV) e tempo de polarização (30 minutos) constantes.

A figura 7.3. mostra a variação de d_{33} com o aumento da temperatura de polarização das amostras para tensões de descarga (V_c) e tempos de polarização constantes. Verifica-se que o valor de d_{33} aumenta com o aumento da temperatura de polarização para valores de V_c de 18kV e tempos de polarização de 1800s (30 minutos), aumentando para

ensaios de polarização a temperaturas até 80°C. Para temperaturas superiores (100°C e 120°C), o valor de coeficiente piezoelétrico decresce.

O aumento da temperatura do material no porta-amostras permite uniformizar o processo de transferência de carga dos iões de corona para a superfície da amostra, uma vez que se está a uniformizar a temperatura a que se encontra toda a superfície do material, uniformizando assim o processo de polarização da amostra. Este facto permite que os processos de transferência de carga sejam mais uniformes, não sofrendo tantas variações devido a gradientes de temperatura na superfície, gradientes que também podem ocorrer em processos de polarização a temperaturas na ordem de 25°C [30].

A temperaturas superiores as cadeias cristalinas do material apresentam mais mobilidade o que faz com que, em processos a temperaturas superiores a 80°C, se verifique despolarização térmica do material (devido a uma maior mobilidade dos dipolos moleculares) durante o período de arrefecimento da amostra [42, 44]. Note-se que o processo de arrefecimento da amostra foi efectuado com o campo de polarização (descarga de corona) desligado, o que significa que os dipolos moleculares poderão sofrer reorientações devido a processos térmicos, à medida que a amostra é arrefecida em ar até à temperatura ambiente. O arrefecimento das amostras em campo eléctrico é uma solução para minimizar a despolarização térmica das amostras aquando do arrefecimento, um processo muito utilizado em métodos de polarização por contacto em temperatura [1, 5, 6, 18, 24].

Adicionalmente, em processos térmicos em que amostras de PVDF com predominantemente fase β , e em que a amostra é submetida a temperaturas superiores a 80°C, ocorrem fenómenos de transição de fase β para fase α . A diminuição da quantidade de fase β significa que a quantidade de dipolos moleculares disponíveis para o processo de polarização da amostra diminui, o que leva a que haja uma diminuição do valor de polarização e do valor de coeficiente piezoelétrico [40-42].

O valor de d_{33} máximo (22pC/N) é atingido à temperatura de polarização de 80°C, V_c de 18kV e tempo de polarização de 30 minutos, correspondendo ao mesmo valor máximo verificado para os ensaios com tempos de polarização de 120 minutos a temperatura de 25°C para o mesmo valor de V_c . Este valor indica que a maximização da polarização do material pode ser atingida variando parâmetros como temperatura e tempo de polarização. Nos casos apresentados, o valor máximo de coeficiente piezoelétrico atingido ocorre para processos com temperaturas elevadas de polarização de 80°C e 30 minutos de polarização, ou processos a temperatura mais baixa de 25°C em que se

aumenta o tempo de polarização até 120 minutos, em ambos os casos com tensões de descarga de corona de 18kV.

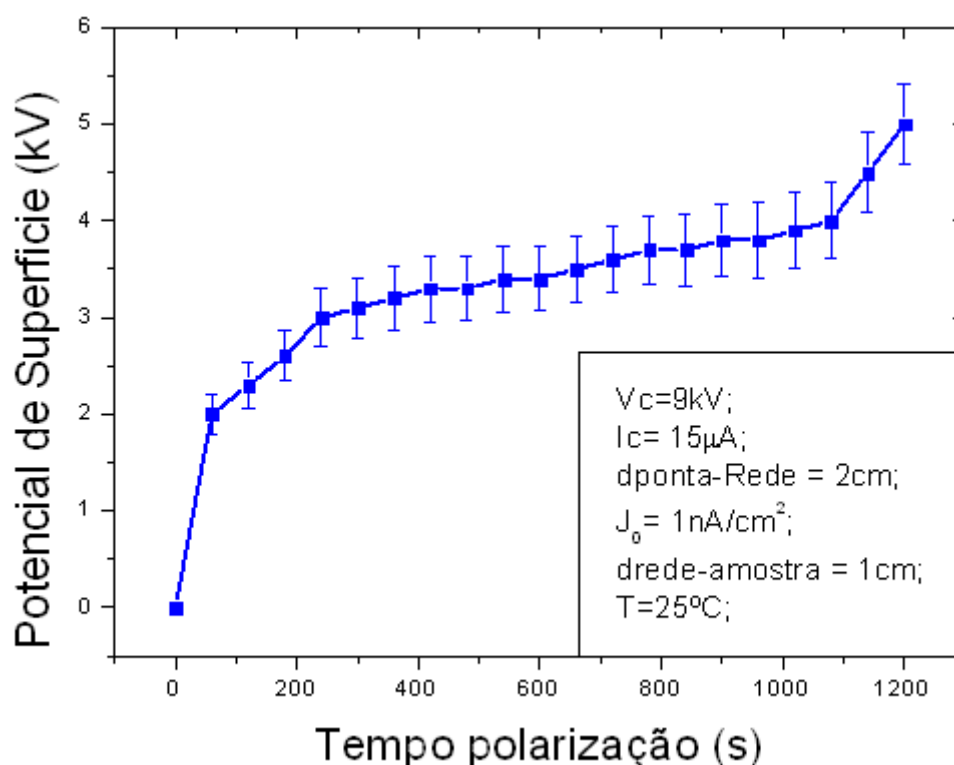


Figura. 7.4. – Variação do potencial de superfície (kV) com o tempo de polarização para ensaio de polarização por método de corrente constante.

A figura 7.4. mostra a variação do potencial de superfície com o tempo de polarização para o ensaio de polarização realizado com o método de corrente constante, para uma tensão de descarga de corona (V_c) de 9kV, corrente de corona de $15\mu A$, distância ponta – rede metálica de 2cm, distância entre rede metálica e amostra de 1cm, temperatura de polarização de $25^\circ C$, sendo a densidade de corrente mantida constante a $1nA/cm^2$. Verifica-se que o método de polarização de corrente constante permite estudar parâmetros de polarização da amostra que não estão acessíveis pelo método de descarga de corona (sem tríodo de corona). O estudo da evolução do potencial de superfície da amostra com o tempo de polarização permite identificar as três diferentes fases do processo de polarização indicados pela equação (4.5.) e pelo gráfico da figura 4.9. [24]. No gráfico da figura 4.9. apresentado por Giacometti et al [24], descreve-se o processo de polarização da amostra sendo constituído por três fases distintas, identificáveis na curva de potencial de superfície em função do tempo.

Também na curva experimental apresentada na figura 7.4. é possível identificar as três fases distintas do processo de polarização, de forma análoga aos resultados apresentados por Giacometti et al [24] (figura 4.9.A)). Verifica-se que a curva apresenta um declive inicial acentuado (até aos 300s) que corresponderá à primeira fase em que prevalecem efeitos capacitivos no processo de polarização. Após os primeiros 300s a curva apresenta um declive menor, com um aumento pouco acentuado do potencial de superfície, relacionando-se esta fase com o processo de polarização da amostra (orientação dos dipolos moleculares com o campo aplicado). Aos 1000s a curva volta a apresentar um declive mais acentuado, indicando que se atingiu o valor de saturação da polarização, prevalecendo a componente condução de carga através da amostra.

7.2. Análise da percentagem de fase β nas amostras de β -PVDF

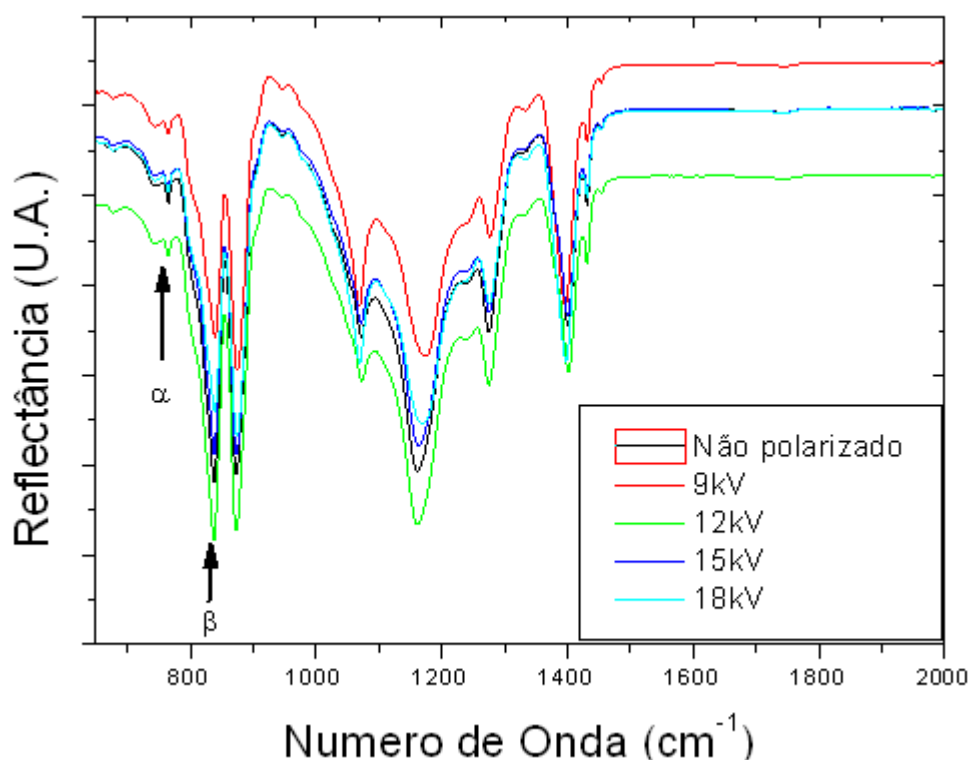


Figura. 7.5. – Espectro FTIR de amostras polarizadas com tensões de descarga de corona compreendidas entre 9kV e 18kV a temperatura e tempo de polarização constante. Mostra-se também o espectro FTIR de uma amostra não-polarizada.

Na figura 7.5. apresenta-se o espectro de FTIR de amostras polarizadas por descarga de corona com tensões de descarga (V_c) de 9kV a 18kV, a temperatura e tempo de polarização constante. Na figura indicam-se os picos de 766cm^{-1} e 840cm^{-1} correspondentes a picos de absorção fase α e fase β respectivamente, e utilizados no cálculo da percentagem de fase das amostras (tal como descrito no capítulo 6) [45, 47, 48]. Torna-se importante garantir que as montagens experimentais/métodos de polarização não alteram significativamente as propriedades do material. Como referido, no caso de amostras de β -PVDF, a percentagem de fase β irá determinar os valores de polarização e coeficiente piezoelétrico, uma vez que uma maior ou menor percentagem de fase ferroelétrica β implica que haverá uma maior ou menor população de dipolos moleculares disponíveis para serem orientados com o campo eléctrico de polarização. Na tabela 7.A. apresentam-se os valores de percentagem de fase β e d_{33} nas amostras polarizadas com tensões de descarga de 9kV a 18kV para temperaturas e tempos de polarização constantes.

Tabela 7.A. – Variação de $F(\beta)\%$ com a tensão de descarga de corona e d_{33} para amostras polarizadas com tempo de polarização e temperatura de polarização constantes.

<i>Tensão Descarga V_c (kV)</i>	<i>d_{33} (pC/N)</i>	<i>$F(\beta)\%$</i>
Não polarizado	0	95
9	4	95
12	9	96
15	10	95
18	12	94

A análise do espectro de FTIR apresentado na figura 7.5. e a identificação dos picos de absorção relativos à fase α e fase β , permite calcular a percentagem de fase β a partir do modelo apresentado no capítulo 6. Os valores apresentados na tabela 7.A. mostram que a percentagem de fase β não é alterada pelos processos de polarização para qualquer das tensões de corona (de 9kV a 18kV). São apresentadas apenas pequenas diferenças ($\pm 1\%$) relativamente à amostra não polarizada.

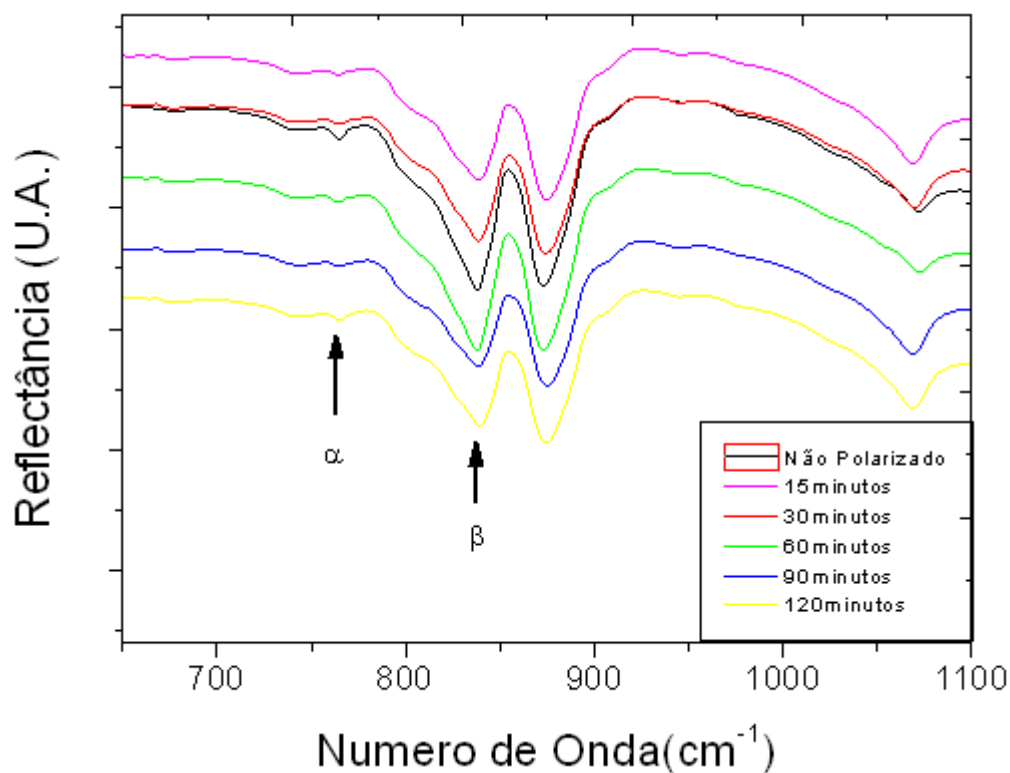


Figura. 7.6. – Espectro FTIR de amostras polarizadas com tempos de polarização compreendidos entre 15min e 120min a temperatura e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também o espectro FTIR de amostra não-polarizada.

A figura 7.6. apresenta o espectro de FTIR das amostras polarizadas com tempos de polarização compreendidos entre 15 minutos e 120 minutos, para tensões constantes e temperaturas de polarização constantes, apresentando-se também o espectro FTIR da amostra não polarizada. No espectro apresentam-se também os picos de absorção a partir dos quais se calcula a percentagem de fase β da amostra.

Já a tabela 7.B. apresenta os valores de percentagem de fase β para as amostras polarizadas com tempos de polarização crescentes, apresentando-se novamente o valor de percentagem de fase β da amostra não polarizada.

Tabela 7.B. – Variação de $F(\beta)\%$ com o tempo de polarização e d_{33} para amostras polarizadas com tensão de descarga de corona e temperatura de polarização constantes.

Tempo Polarização (minutos)	d_{33} (pC/N)	$F(\beta)\%$
Não Polarizado	0	95
15	15	94
30	12	96
60	19	97
90	21	96
120	22	95

Não se verifica qualquer alteração da percentagem de fase β nas amostras polarizadas a $V_c = 18\text{kV}$, temperatura de 25°C e tempos de polarização de 15 minutos a 120 minutos, relativamente à percentagem de fase β das amostras não polarizadas. Desta forma, é possível verificar que o aumento do tempo de polarização e tensão de corona não altera significativamente a percentagem de fase das amostras, nas condições dos ensaios por descarga de corona descritos.

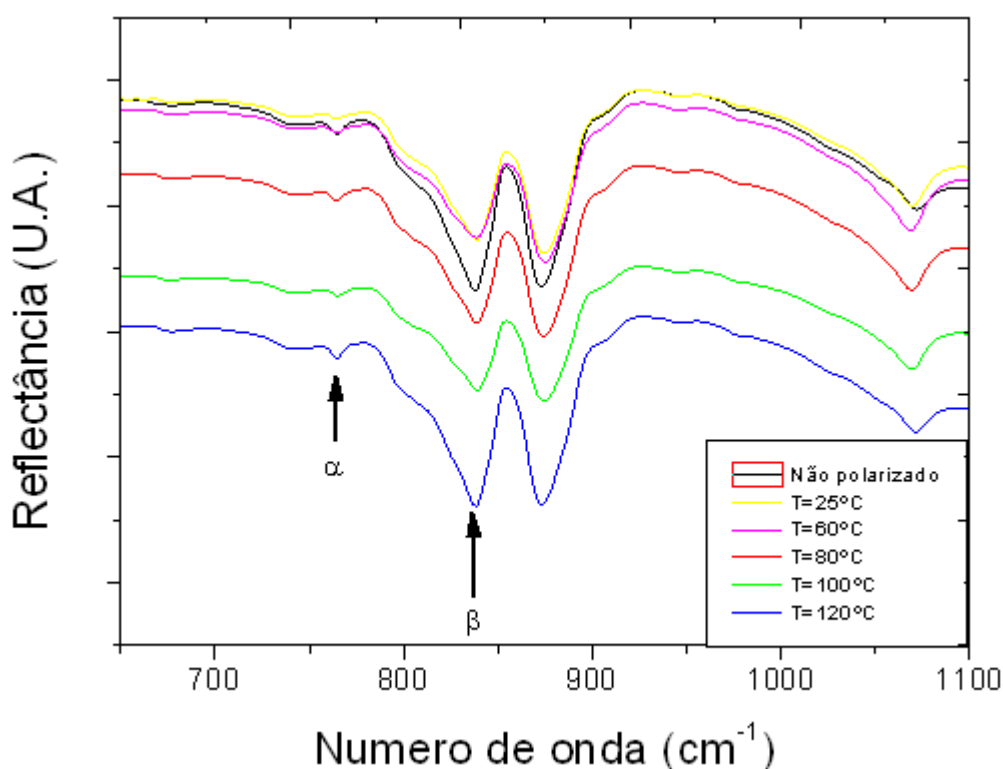


Figura. 7.7. – Espectro FTIR das amostras polarizadas a temperaturas de polarização compreendidos entre 25°C e 120°C com tempo de polarização e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também o espectro FTIR de amostra não-polarizada.

Na figura 7.7. mostra-se o espectro de FTIR das amostras polarizadas a temperaturas de polarização de 25°C a 120°C, com tensão de polarização e tempo de polarização constantes, comparativamente ao espectro FTIR de uma amostra não polarizada. Uma vez mais, estão identificados os picos de absorção que permitem identificar as fases cristalinas α e β e calcular a percentagem de fase β .

Tabela 7.C. – Variação de $F(\beta)\%$ com a temperatura de polarização e d_{33} para amostras polarizadas com tempo de polarização e tensão de descarga de corona de polarização constantes.

Temperatura Polarização (T) (°C)	d_{33} (pC/N)	$F(\beta)\%$
Não polarizado	0	95
25	12	96
60	19	95
80	22	94
100	16	94
120	13	94

Na tabela 7.C. mostra-se a variação da percentagem de fase β , calculada a partir dos picos de absorção do espectro de FTIR (figura 7.7.) com o aumento da temperatura de polarização. Não se observa qualquer alteração significativa da percentagem de fase β nas amostras polarizadas relativamente à amostra não polarizada.

A partir de temperaturas superiores as 80°C poderão existir transições de fase β para fase α (figura 6.2.), o que poderá justificar a diminuição do valor de d_{33} das amostras polarizadas a temperaturas de 100°C e 120°C. No entanto, as amostras polarizadas a temperaturas de 100°C e 120°C não apresentam qualquer variação significativa de percentagem de fase β relativamente às amostras não polarizadas. No entanto, é uma vez mais necessário considerar que as amostras foram arrefecidas em ar até à temperatura ambiente sendo posteriormente medido o coeficiente piezoelétrico, o que poderá indicar que existe uma nova transição de fase α para fase β com o arrefecimento. Com o aumento da temperatura verifica-se também o aumento da mobilidade dos dipolos moleculares na amostra. O aumento de mobilidade dos dipolos pode justificar a

diminuição do coeficiente piezoelétrico, como se verifica no gráfico da figura 7.3., uma vez que a mobilidade pode favorecer o “desalinhamento” dos dipolos moleculares aquando do arrefecimento das amostras em campo de polarização nulo. A diminuição do coeficiente piezoelétrico poderá ser uma consequência de uma maior mobilidade dipolar, o que irá fazer com que haja uma desorientação dos dipolos quando o campo eléctrico é desligado (não existindo portanto campo eléctrico aplicado aquando do arrefecimento da amostra) [23, 42, 45, 48].

7.3. Análise dos termogramas DSC de amostras β -PVDF polarizadas

Foram realizados ensaios de DSC nas amostras polarizadas de forma a determinar se as variáveis de polarização (tensão de descarga, tempo e temperatura de polarização) provocam alterações na temperatura de fusão e na entalpia de fusão do material, como referenciado anteriormente.

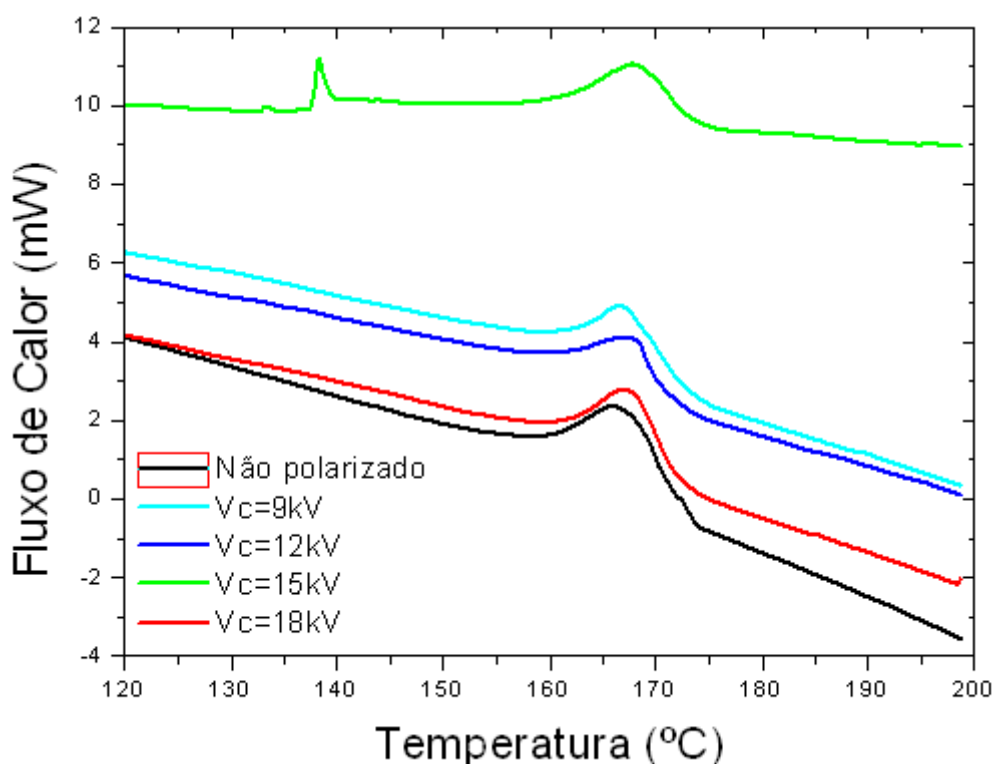


Figura. 7.8. – Curvas de DSC para as amostras polarizadas com tensões de descarga de corona compreendidas entre 9kV e 18kV a temperatura e tempo de polarização constante. Mostra-se também a curva de DSC de amostra não-polarizada.

A figura 7.8. mostra as curvas de DSC para as amostras polarizadas com tensões de descarga compreendidas entre 9kV e 18kV, a temperatura e tempo de polarização constantes, e a curva de DSC da amostra não polarizada. É possível identificar os picos de fusão do material e calcular a temperatura de fusão e entalpia de fusão a partir da área do pico de fusão. A tabela 7.D. mostra os valores de temperatura de fusão do material (T_M (°C)) e entalpia de fusão ΔH_F (J/g) das diferentes amostras, em conjunto com os valores de coeficiente piezoelétrico.

Tabela 7.D. – Variação de T_M e ΔH_F com a tensão de descarga e d_{33} para amostras polarizadas a temperatura e tempo de polarização constantes.

<i>Tensão Descarga Vc (kV)</i>	<i>d_{33} (pC/N)</i>	<i>T_M (°C)</i>	<i>ΔH_F (J/g)</i>
Não polarizado	0	166	32.11
9	4	167.1	45.81
12	9	167.5	32.58
15	10	167.2	40.16
18	12	167	40.58

A análise do termograma da figura 7.8. e os valores da tabela 7.D. permitem verificar que não há alterações significativas do valor de temperatura de fusão do material polarizado em relação às amostras não polarizadas. O valor de entalpia de fusão apresenta variações máximas de 13.7Jg^{-1} (entre a amostras polarizada a 12kV e a amostra não polarizada), mas as variações não apresentam qualquer relação com o aumento da tensão de descarga. Estes valores poderão estar relacionados com variações da percentagem da parte cristalina das amostras, ou seja, a folha inicial da qual foram preparadas as amostras poderá apresentar variações na percentagem cristalina [40-42, 45].

O aumento da tensão de descarga de polarização não parece alterar as propriedades térmicas do material. Adicionalmente, o termograma correspondente à amostra polarizada com uma tensão de descarga de 15kV apresenta um desvio para valores superiores de fluxo de calor, apresentando também um pico a uma temperatura inferior

ao pico de fusão. O desvio fica a dever-se a uma recalibração da linha de base entre ensaios de DSC, e o pico a 138°C poderá ficar a dever-se a transições relativas a impurezas na amostra analisada.

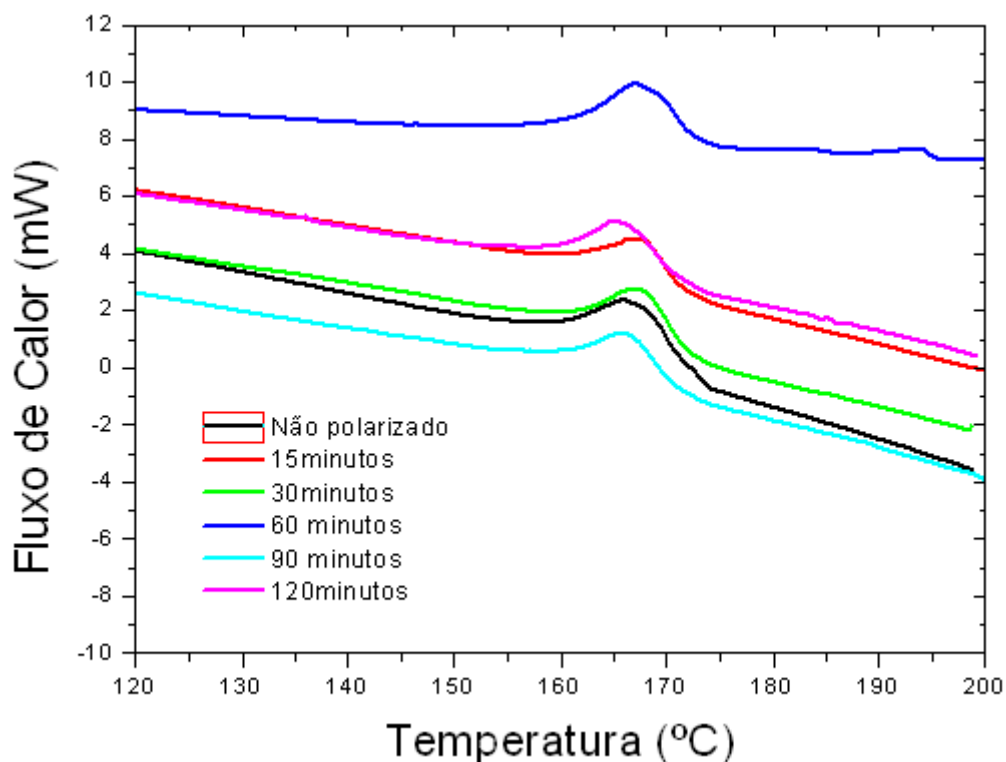


Figura. 7.9. – Curvas de DSC para as amostras polarizadas com tempos de polarização compreendidos entre 15min e 120min a temperatura e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também a curva de DSC de amostra não-polarizada.

A figura 7.9. apresenta as curvas de DSC para as amostras polarizadas com tempos de polarização compreendidos entre 15 minutos e 120 minutos, a tensão de descarga e temperatura de polarização constante, uma vez mais comparando estas curvas com a curva de DSC relativa à amostra não polarizada.

Tabela 7.E. – Variação de T_M e ΔH_F com o tempo de polarização e d_{33} para amostras polarizadas a temperatura e tensão de descarga de corona de polarização constantes.

Tempo Polarização (t) (minutos)	d_{33} (pC/N)	T_M (°C)	ΔH_F (J/g)
Não polarizado	0	166	32.11
15	15	167.7	35.32
30	12	167	40.58
60	19	166.9	38.4
90	21	166	45.38
120	22	165.1	44.83

A tabela 7.E. mostra os valores de temperatura de fusão do material (T_M (°C)) e entalpia de fusão ΔH_F (J/g) das diferentes amostras, em conjunto com os valores de coeficiente piezoelétrico, em função dos valores de tempo de polarização.

A análise dos termogramas da figura 7.9. e a tabela 7.E. mostra que o aumento do tempo de polarização, tal como o aumento da tensão de descarga de polarização, não provoca alterações significativas do valor da temperatura de fusão. Verifica-se de novo uma alteração dos valores de entalpia de fusão das amostras polarizadas relativamente a amostras não polarizadas. Regista-se um aumento de aproximadamente 5Jg^{-1} da entalpia de fusão para as amostras com tempos de polarização mais longos relativamente a amostras com tempos de polarização mais curtos. No entanto, este aumento poderá estar relacionado com pequenas variações da cristalinidade das amostras.

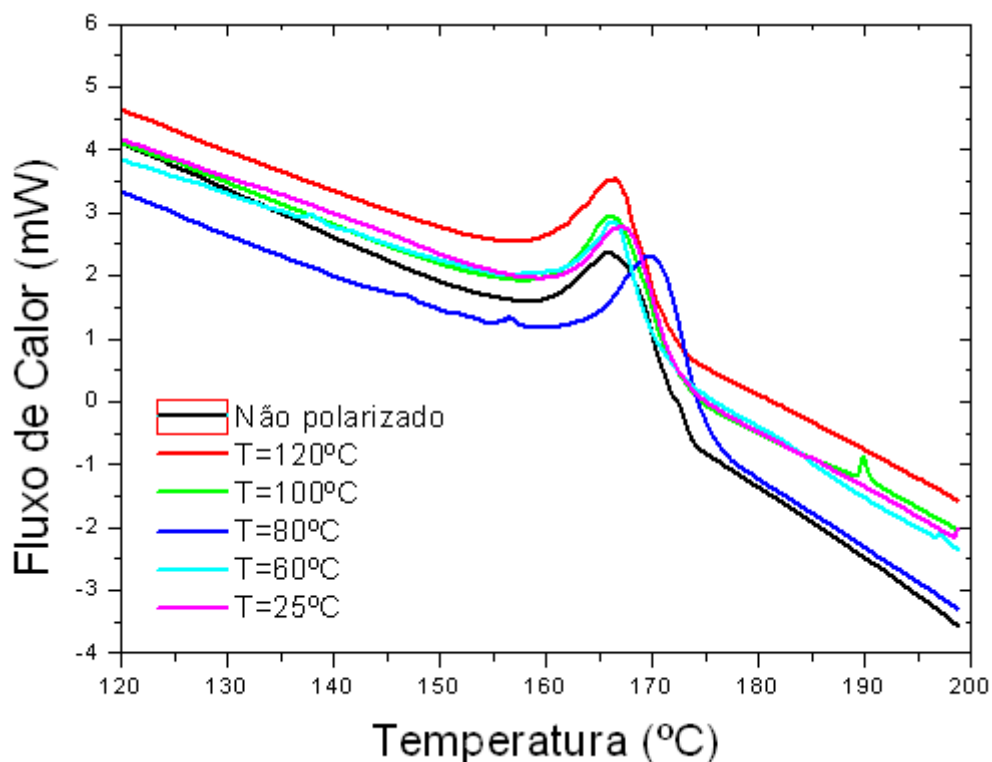


Figura. 7.10. – Curvas de DSC para as amostras polarizadas a temperaturas de polarização compreendidas entre 25°C e 120°C com tempo de polarização e tensão de descarga de corona constantes. Mostra-se também a curva de DSC de amostra não-polarizada.

A figura 7.10. mostra as curvas de DSC das amostras polarizadas com temperaturas de polarização crescentes (de 25°C a 120°C) com tensões de descarga e tempos de polarização constantes, sendo apresentada também a curva de DSC da amostra não polarizada. A tabela 7.F. apresenta os valores dos picos de fusão e entalpia de fusão, calculados pelas curvas de DSC apresentadas, conjuntamente com os valores de coeficiente piezoelétrico das amostras.

Tabela 7.F. – Variação de T_M e ΔH_F com a temperatura de polarização e d_{33} para amostras polarizadas com tempo de polarização e tensão de descarga de corona de polarização constantes.

Temperatura Polarização (T°)	d_{33} (pC/N)	T_M ($^\circ\text{C}$)	ΔH_F (J/g)
Não polarizado	0	166	32.11
25	12	167	40.58
60	19	166.5	47.02
80	22	170.1	34.88
100	16	166.25	40.15
120	13	166.6	38.75

Os termogramas da figura 7.10. e a tabela 7.F. mostram que a entalpia de fusão das amostras polarizadas sofrem de novas alterações relativamente às amostras não polarizadas. Estas variações apresentam um valor máximo de 14.9Jg^{-1} .

A temperatura de fusão das amostras polarizadas também não sofre alterações significativas, exceptuando para a amostra polarizada a uma temperatura de 80°C , que apresenta uma temperatura de fusão $\approx 3^\circ\text{C}$ superior à temperatura de fusão da amostra não polarizada.

Teoricamente, as amostras polarizadas apresentam um valor de entropia de fusão maior que as amostras não polarizadas, o que faz com que os picos de fusão das amostras polarizadas se desloquem para temperaturas inferiores [42]. Contrariamente, o pico de fusão da amostra polarizada a 80°C (tensão de descarga de corona de 18kV e tempo de polarização de 30 minutos), que apresenta o maior coeficiente piezoelétrico, sofre um desvio para temperaturas mais elevadas, parecendo indicar que a maior orientação dos dipolos moleculares provoca uma diminuição da entropia de fusão do material (logo um aumento da temperatura de fusão). No entanto, as amostras polarizadas variando com tempo de polarização de 120 minutos (a temperatura de 25°C e $V_c = 18\text{kV}$), apresentam um valor de d_{33} idêntico ao medido para as amostras polarizadas a temperatura de 80°C (a tempo de polarização de 30 minutos também com $V_c = 18\text{kV}$), e como tal apresentarão um valor semelhante de polarização, não se observando qualquer tipo de desvio do pico de fusão para temperaturas mais elevadas (figura 7.9.). Assim sendo, o desvio do pico de fusão da amostra polarizada a 80°C ficará a dever-se a outro tipo de fenómeno a

ocorrer com o aquecimento da amostra que não a orientação dos dipolos moleculares aquando da polarização do material. Adicionalmente, a entalpia de fusão da amostra polarizada a temperatura de 80°C é semelhante à entalpia de fusão da amostra não polarizada, indicando uma percentagem de parte cristalina similar em ambas as amostras (polarizadas e não polarizadas) [42].

Em geral, os processos de polarização não parecem alterar as propriedades térmicas e micro-estruturais da amostra, uma vez que as amostras polarizadas apresentam valores similares de temperatura de fusão e de entalpia de fusão relativamente à amostra não polarizada. As diferenças registadas a nível dos valores de entalpia de fusão ficam possivelmente a dever-se a diferenças na percentagem cristalina do material [42].

7.4. Resposta piezoelétrica de amostras de β -PVDF polarizadas pelo método de contacto à temperatura ambiente

A figura 7.11. mostra a variação dos valores de coeficiente piezoelétrico d_{33} das amostras com o aumento do tempo de polarização. Verifica-se que o aumento dos tempos de polarização permitem maximizar os valores de coeficiente piezoelétrico das amostras polarizadas por contacto. No entanto, o aumento dos tempos de polarização acima de 30 minutos não se traduz num aumento do valor de coeficiente piezoelétrico. O valor de d_{33} resultante de ensaios com tempo de polarização de 60 minutos (24pC/N) é inferior ao valor resultante de ensaios com tempo de polarização de 30 minutos (26pC/N), possivelmente assistindo-se à saturação de polarização da amostra (figura 6.3. e capítulo 6.1.). Adicionalmente, acima de valores de 60 minutos de polarização é comum ocorrer o rompimento dielétrico da amostra. Ao contrário do que se verifica em ensaios de polarização por métodos de corona, a ocorrência de arco eléctrico e rompimento dielétrico significa que o ensaio é interrompido e a amostra é inutilizável para novo ensaio [5].

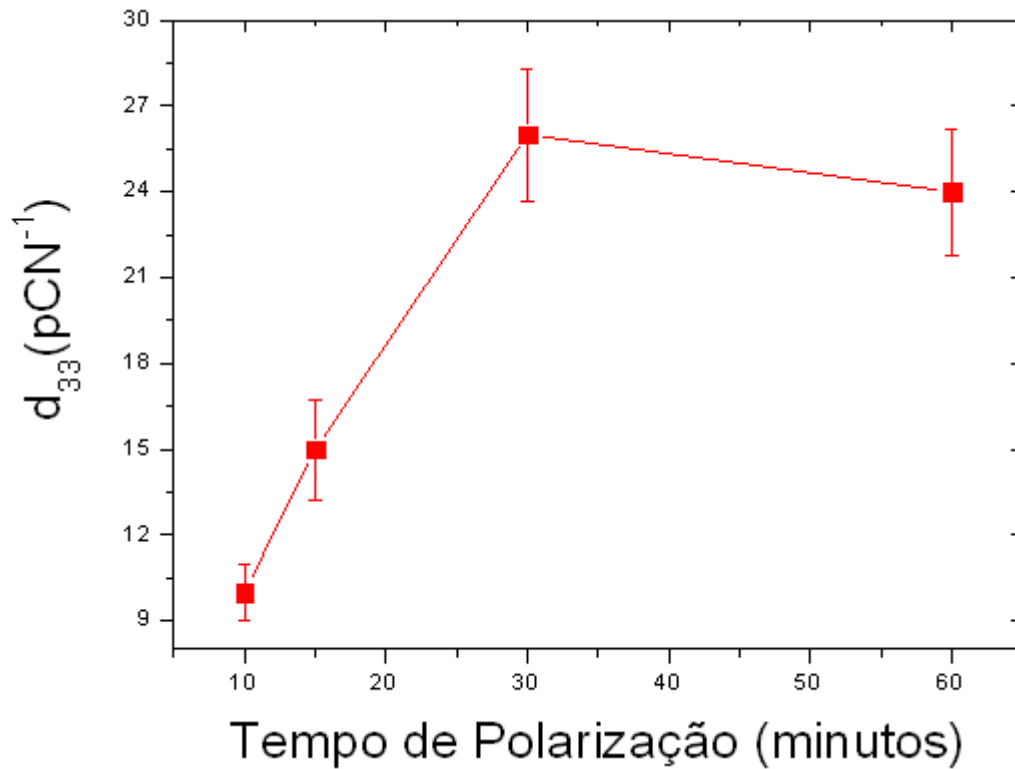


Figura. 7.11. – Variação do coeficiente piezoelétrico com o tempo de polarização em ensaios de polarização por contacto, para condições de tensão de polarização aplicada constante (5kV).

O rompimento dielétrico da amostra após o período de polarização superior a 60 minutos pode ser explicado pelas fases de polarização estudadas nos ensaios de polarização por corona de método de corrente constante (figura 7.4.), sendo que após os 60 minutos de polarização deverá atingir-se a saturação, prevalecendo a componente condutiva da amostra. No caso do método de polarização por contacto, este facto poderá resultar no rompimento dielétrico da amostra, uma vez que se assiste a um aumento acentuado do potencial de superfície (entre os eléctrodos metálicos) com o tempo de polarização, fazendo com que se assista ao rompimento dielétrico a partir de um valor limite de potencial de superfície [5, 24].

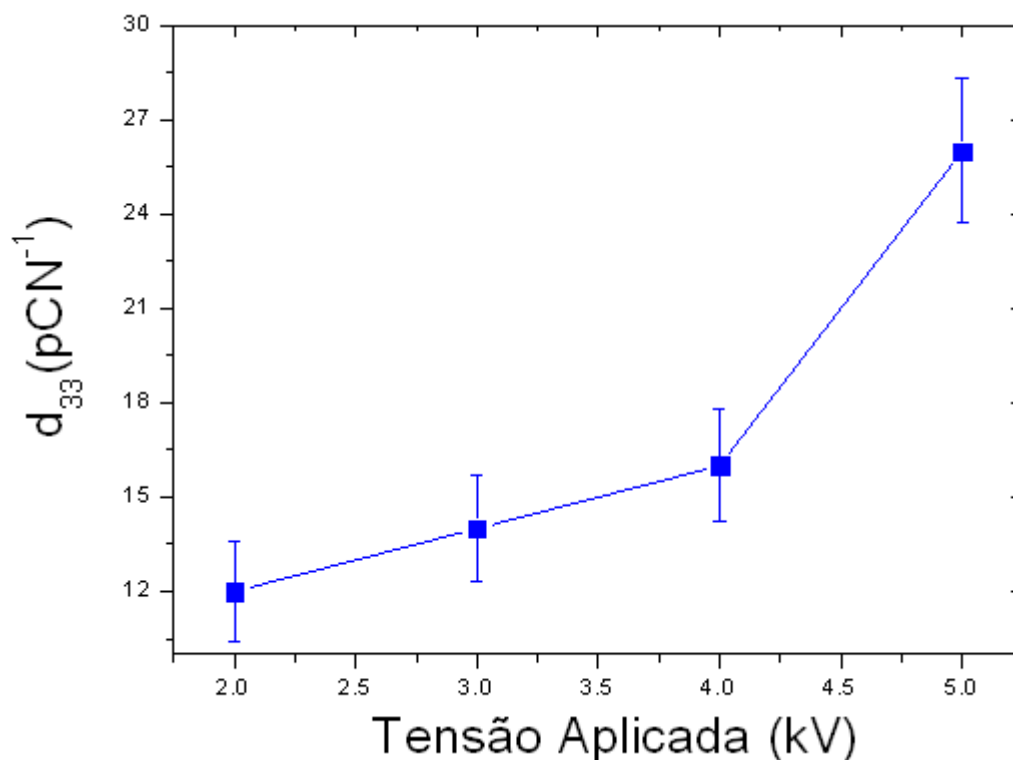


Figura. 7.12. – Variação do coeficiente piezoelétrico com a tensão de polarização em ensaios de polarização por contacto, para condições de tempo de polarização constante (30 minutos).

A figura 7.12. mostra a variação do coeficiente piezoelétrico com a tensão de polarização (para tempos de polarização de 30 minutos) para ensaios de polarização por contacto. Os valores de d_{33} aumentam com o aumento da tensão aplicada (aumento do campo eléctrico de polarização) até valores de 26 pC/N. Acima dos valores de tensão aplicados de 5kV assiste-se tipicamente ao rompimento dieléctrico da amostra, de forma análoga ao registado para tempos de polarização superiores a 60 minutos.

De forma geral, verifica-se que utilizando o método de polarização por contacto é possível obter valores de coeficiente piezoelétrico ligeiramente superiores aos obtidos pelo método de polarização por descarga de corona, recorrendo a tensões de polarização mais baixas (5kV) e tempos de polarização mais curtos (30 minutos). No caso do método de polarização por contacto, com o aumento da tensão de polarização acima de um valor limite de 5kV, ou tempo de polarização superior a 60 minutos, é comum assistir-se ao rompimento dieléctrico do material, o que provoca a inutilização da amostra e o fim do ensaio de polarização, contrariamente ao registado para o método de

corona que permite que o ensaio de polarização seja efectuado mesmo que ocorram rompimentos em partes da amostra.

Em ambos os métodos é possível otimizar o valor de coeficiente piezoelétrico obtido através do estudo das condições de polarização, tempo de polarização e tensão de polarização aplicada. Verifica-se que o aumento do tempo de polarização resulta num aumento do valor de coeficiente piezoelétrico para o método de polarização por corona, sendo que o valor de d_{33} aumenta de forma pouco acentuada para valores acima dos 90 minutos de polarização comparativamente ao aumento registado para tempos de polarização inferiores. No caso do método de polarização por contacto o aumento do valor de coeficiente piezoelétrico verifica-se até 30 minutos de polarização, apresentando um decréscimo para valores próximos de 60 minutos. [4, 5, 24].

Em ambos os métodos, o aumento da tensão de polarização traduz-se num aumento do valor de d_{33} das amostras. No entanto, no caso da polarização por contacto verifica-se que o aumento da tensão de polarização para valores superiores a 5kV resulta no rompimento dielétrico da amostra. No caso da polarização por descarga de corona, o aumento da tensão de polarização resulta no rompimento dielétrico da mistura de ar no interior da câmara, bem como a ocorrência de rompimento dielétrico em zonas localizadas da amostra devido a arco eléctrico resultante do rompimento dielétrico do ar.

Comparativamente aos ensaios de polarização por descarga de corona, os ensaios de polarização por contacto permitem obter coeficientes piezoelétricos mais elevados, nas condições e montagens experimentais descritas. No entanto, para efectuar ensaios de polarização das amostras de β -PVDF em filme é necessário proceder à deposição de eléctrodos metálicos (neste caso de alumínio) na superfície das amostras para garantir bom contacto entre a superfície e os eléctrodos [5].

O método de polarização por contacto, com a montagem experimental adoptada, não permite obter informações sobre os mecanismos de polarização tal como o aumento do potencial de superfície ou a corrente na amostra durante o processo de polarização.

Adicionalmente, ao contrário do que se regista para o método de descarga de corona, a ocorrência de rompimento dielétrico significa invariavelmente a destruição da amostra e o fim do ensaio de polarização. Em casos em que a amostra apresenta defeitos ou contaminações superficiais torna-se complexo polarizar evitando o rompimento dielétrico.

8. Conclusões

As principais conclusões do trabalho desenvolvido são apresentadas sumariamente em seguida.

Foi possível estudar diversos métodos de polarização, analisando as potencialidades, vantagens e desvantagens de cada método e montagem experimental. Verificou-se que o sistema de polarização por corona possui algumas vantagens como equipamento de investigação em materiais ferroelétricos relativamente a métodos de contacto e vácuo. As vantagens deste método são a sua multifuncionalidade (permitindo vários tipos de montagens experimentais), o baixo custo e facilidade de montagem, permitindo ensaios de descarga e polarização em materiais com diferentes geometrias, materiais porosos e materiais compósitos.

O objectivo proposto de construção de um sistema de polarização por descarga de corona foi atingido, tendo sido desenvolvido um sistema de polarização multifuncional capaz de ser adaptado a diversas montagens experimentais e vários métodos de polarização por corona, desde descarga de corona a métodos de tríodo de corrente constante e tensão de rede metálica constante.

Neste sistema foi possível montar um sistema de controlo de temperatura do porta-amostras que permite efectuar ciclos térmicos ou ensaios com variação de temperatura nas amostras. Adicionalmente, foram adaptados os sistemas de descarga de corona com controlo de tensão e corrente de descarga, controlo de tensão e corrente de rede metálica (para métodos de tríodo) e controlo de corrente no porta-amostras.

Foi possível proceder a ensaios de polarização por descarga de corona e à optimização das condições de polarização. Foram polarizadas amostras de β -PVDF, sendo controladas as variáveis tensão de descarga de polarização, tempo de polarização e temperatura de polarização, sendo posteriormente medido o coeficiente piezoelétrico das amostras.

Verificou-se que os valores de coeficiente piezoelétrico mais elevados foram obtidos para tempos de polarização de 120 minutos (a temperaturas de 25°C e 18kV de tensão de descarga) e temperaturas de polarização de 80°C (para tempos de polarização de 30 minutos e 18kV de tensão de descarga). Foram atingidos valores máximos de

coeficiente piezoelétrico de 22pC/N. Estes valores poderão ser otimizados com a optimização do tempo de polarização e temperatura de polarização, com maior controlo das condições de polarização como a humidade relativa e/ou o controlo da mistura de ar dentro da câmara de corona.

Com o sistema de corona desenvolvido é também possível efectuar ensaios de polarização utilizando métodos de polarização por tríodo de corona, como o método de corrente constante. Com os ensaios realizados com o método de corrente constante é possível estudar as 3 fases do processo de polarização de amostras de β -PVDF.

A análise FTIR das amostras polarizadas comparativamente a amostras não polarizadas permitiu verificar que o processo de polarização não alterou a percentagem de fase β das amostras.

A análise DSC das amostras polarizadas permitiu verificar que não existe alteração da temperatura de fusão das amostras relativamente a amostras não polarizadas. A alteração verificada no ponto de fusão das amostras polarizadas a temperatura de 80°C (tempo de polarização de 30 minutos e tensão de descarga de 18kV) não fica a dever-se à polarização (orientação dipolar) do material uma vez que o valor de d_{33} desta amostra é igual ao valor medido para a amostra polarizada com tempo de polarização 120 minutos (tensão de descarga 18kV e temperatura de polarização 25°C) – 22pC/N.

9. Trabalho futuro

Este trabalho de dissertação serve como trabalho inicial de desenvolvimento, validação e optimização de um sistema de polarização por corona que servirá de apoio e equipamento de trabalho a futuros trabalhos de investigação e desenvolvimento.

Assim sendo torna-se necessário desenvolver e adaptar novos sistemas ao equipamento para permitir alargar o leque de utilizações, como também optimizar os processos de polarização. Em seguida referem-se algumas adaptações e optimizações a realizar.

- Desenvolvimento de um sistema de controlo de corrente constante para o método de corrente constante que permita ligar (via RS232) o picoamperímetro Keithley 6485 e a fonte de controlo de tensão da rede metálica Keithley 248, sendo possível controlar a tensão da fonte de alta-tensão automaticamente através da corrente lida no picoamperímetro. Para tal será necessário desenvolver um algoritmo de controlo dos dois equipamentos, bem como rotinas de monitorização dos valores de tensão na rede metálica e corrente medida.
- Inclusão de um sensor de humidade relativa de forma a monitorizar a humidade dentro da câmara de corona.
- De forma a controlar mais eficazmente as condições de polarização será necessário adaptar a câmara de corona para que seja possível controlar a mistura de ar dentro desta, controlando assim eficazmente os iões gerados pela descarga de corona e todas as condições experimentais. Para tal será necessário construir uma nova câmara fechada e preparada para ensaios em baixas pressões/vácuo.
- Desenvolver um novo porta-amostras com um eléctrodo metálico para amostras de dimensões mais reduzidas, sendo revestido por material dieléctrico como Teflon, que permitirá um controlo mais eficaz da corrente no porta-amostras em ensaios de polarização a temperatura ambiente.

Referências bibliográficas

- [1] Giacometti J., Fedosov S., Costa M., Brazilian Journal of Physics, vol. 29, nº 2, 1999
- [2] ICASE – “Piezoelectric Polymers” – ICASE – NASA Langley Research Center, 2001
- [3] T. Dargaville, M. Celina, P. Chaplya, Journal of Polymer Science, 2005; Vol. 43, 18, 2503:2513
- [4] Q. Zhang, T. Furukawa, Y. Bar-Cohen, J. Scheinbeim, Electroactive Polymers (Eap): Symposium Held November 29-December 1, 1999, Boston, Massachusetts, U.S.A., Materials Research Society Symposia Proceedings, V. 600
- [5] Sessler, G.M., Key Eng. Materials, vol. 92-93 (1994), 249-274
- [6] Furukawa, T., Key Eng. Materials, vol 92-93 (1994), 15-30
- [7] G. M. Sessler, Electrets, Edited by G. M. Sessler, 2nd Ed., Springer-Verlag, 1987.
- [8] H.S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications. Vol 1 (Ed. Marcel Dekker, Inc, New York, 1995)
- [9] Kawai , H., J. Applied Physics, 1969, 8, 975
- [10] R. Kepler, R. Anderson, Journal of Applied Physics, Vol. 49, 1978; 1232:1235
- [11] G. M. Sessler, IEEE Trans. Electr. Insul. 27, 961 (1992).
- [12] V. Barthi, T. Kaura, R. Nath, IEEE Transactions in Dielectrics and Electrical Insulation, 1997; Vol. 4, No. 6
- [13] Q. Zhang, V Bharti, Physics Review B, 63, 184-103 (2001)
- [14] Wisniewski, C., Ferreira J., Moura, W., Giacometti, J., J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 2483–2488
- [15] Giacometti, J., Costa, M., Appl. Physics Lett. 62 (10), 1993

- [16] S. T. Hughes and A. R. Piercy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20, 1175 (1987).
- [17] S. Bauer, in *PCMR 2004*.
- [18] Broadhurst M.G. , McKinnery J., Davis, G., *J. Applied Physics*, 1978, 49, 4998
- [19] J. A. Giacometti, P. A. Ribeiro, M. Raposo, J. N. Marat-Mendes and A. S. DeReggi, *J. Appl. Phys. Lett.*, 78, 5597 (1995).
- [20] J. A. Giacometti and A. S. DeReggi, *J. Appl. Phys.* 74, 3357 (1993).
- [21] Q. Zhang, V. Bharti, *Polymer* 40, 200 (1999)
- [22] A.J. Lovinger, *Developments in Crystalline Polymers*, Vol. 1, (Ed. D.C. Bassett, London, Elsevier Applied Science, 1982)
- [23] Sencadas V., Lanceros-Méndez S., Mano J., *Thermochimica Acta* 424 (2004) 201–207
- [24] J. A. Giacometti and O. N. Oliveira Jr. *IEEE Trans. Electr. Insul.* 27, 924 (1992).
- [25] Das-Gupta, D.K., Doughty K., *J. Applied Physics*, 1978, 49, 4601
- [26] Southgate, P.D.: *Applied Physics Letters*, 1976, 28, 250
- [27] Kenney, J.M., Roth, S. , *Journal Research NBS*, 1979, 84, 447
- [28] Bauer, US Patent Office – Method of Polarizing at Least One Large Area of Ferroelectric Material – Patent number 5.700.359 - 1997
- [29] Von Seggern, H., Wang, T., *J. Applied Physics*, 1984, 56, 2448
- [30] Yadong J, Yun Y, Junsheng Y, Zhiming W, Wei L, Jianhua X., Guangzhong X., *POLYM. ENG. SCI.*, 47:1344–1350, 2007.
- [31] R. A. Moreno and B. Gross, *J. Appl. Phys.* 47, 3397 (1976).
- [32] Wang, T., West, J., *J. Applied Physics*, 1982, 53, 6552
- [33] Wang, T., Von Seggern, S., *J. Applied Physics*, 1983, 54, 4602.
- [34] Wang, T., Von Seggern, S., West, J., Keith H., *Ferroelectrics*, 1984, 61, 249

- [35] J. A. Giacometti, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 20, 675 (1987).
- [36] N. Alves, G. Minami, J. A. Giacometti, G. F. LealFerreira and O. N. Oliveira Jr., *Ferroelectrics* 150, 219 (1993).
- [37] Giacometti, J., Oliveira Jr., O., *IEEE Transactions Electrical Insulation* Vol. 27 No. 5, 1992
- [38] B. Gross, *Electrets*, Edited by G. M. Sessler, 2nd Edition, Springer-Verlag, 1987.
- [39] E. W. McDaniel and E. A. Mason, *Mobility and Difusion of Ions in Gases*, John. Willey & Sons, N.Y., 1973.
- [40] V. Sencadas, S. Lanceros-Mendéz, R. Gregorio Jr., *Acta Materialia*, to be published, 2008.
- [41] M. C. Branciforti, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, R. Gregorio Jr., *J. Polymer Science: Part B* 45, 2793, 2007.
- [42] V. Sencadas, V.M. Moreira, S. Lanceros-Mendez, A.S. Pouzada, R. Gregorio Jr., *Mat. Sci. Forum*, 2006; 514: 872.
- [43] X.Huang, L. Tyan, X. Z. Tang, *Journal of Applied Polymer Science* 92, 3839 (2004)
- [44] Serrado Nunes J., Wu A., Gomes J., Sencadas V., Vilarinho P., Lanceros-Méndez S., *Appl Phys A* (2009) 95: 875–880
- [45] S. Lanceros-Mendez, V.M. Moreira, J. F. Mano, V. H. Schmidt, G. Bohannan, *Ferroelectrics*, 2002; 273: 15.
- [46] Nikolai P., Brioso P., Cruz J., Vilarinho P., Kholkin A., *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 76 (2005), 085101.
- [47] Cestari M., Gregorio Jr. R., *Journal of Materials Science: PartB: Polymer Phys* 32, 859 (1994)
- [48] Sencadas V., Costa C., Moreira V., Monteiro J., Mendiratta S., Mano J., Lanceros-Mendez S., *e-Polymers*, 2005, no. 002
- [49] J. A. Nairn, *Polymer Characterization* (2005)
- [50] Simões R., Silva J., Vaia R., Sencadas V., Costa P., Gomes J., Lanceros-Mendez S., *Nanotechnology* 20 (2009) 035703 (8pp)