INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FISICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS
COPOLIMEROS P(VDF-TRFE)

NILTON GUEDES DA SILVA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO IFQSC-USP
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
CIÊNCIAS FÍSICA APLICADA

ORIENTADOR: PROF.DR.OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

SÃO CARLOS - SÃO PAULO
1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

763

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Nilton Guedes da Silva APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 23.06.1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Prof. Dr. Rinaldo Gregorio Filho

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

Dedico este trabalho a

Nortonciste Guedes da Silva e

Ruth Miguel da Silva,

meus pais.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Osvaldo Novais de Oliveira Junior pela orientação e dedicação a este trabalho e também pela amizade.

A todos os Profs. do GRUPO DE ELETRETOS "Prof. Bernhard Gross"

Aos Profs. Ana Plepis, Aprígio (Química) e a Prof. Sati (DEMA-UFSCAR).

Aos Técnicos Bertho, Níbio, Ademir, Yvone, Augusto, Fukuhara, Isabel, Mauro (Química), Márcia (Química), Nilson, Gravena (DEMA-UFSCAR) e a todos com os quais trabalhei.

Ao Colega Neri Alves pelas discussões e pela amizade.

A todos os colegas e amigos do GRUPO DE ELETRETOS "Prof. Bernhard Gross" e do DFCM.

Resumo

Esta dissertação descreve os métodos empregados na preparação por solução de filmes de copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20. Foram utilizadas as técnicas de deposição por centrifugação (*spin coating deposition*) e de espalhamento por extensor, usando acetona e metil-etil-cetona (MEK) como solventes. Filmes de boa qualidade só foram obtidos quando se acelerou o processo de evaporação do solvente, através da passagem de um fluxo de ar seco na câmara onde os filmes eram produzidos. Medidas de espectroscopia de infra-vermelho confirmaram a ausência de solvente nos filmes, já que observou-se que o pico 1715 cm^{-1} (carbonila) característico do MEK não aparece nos resultados com filmes.

A caracterização dos filmes fabricados foi feita através de medidas de calorimetria diferencial exploratória de varredura (DSC), difração de Raios-X, espectroscopia de infra-vermelho e cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC). Nos termogramas de DSC puderam ser identificadas as transições de fase ferro-paraelétrica (na temperatura de Curie, T_c) e de fusão. Os valores de T_c e da temperatura de fusão, T_f , encontrados são consistentes com os valores da literatura, com T_c aumentando com o conteúdo de VDF, ao passo que o oposto ocorre com T_f , devido ao fato que o aumento do percentual de TrFE na região cristalina aumenta a estabilidade da fase paraelétrica. Os difratogramas de Raios-X apresentaram, basicamente, um ombro largo correspondente à porção amorfa do filme, e um pico alto e estreito devido à parte cristalina do filme. No ajuste dos difratogramas através de uma função de Lorentz modificada, os resultados para as amostras de 60/40 e 70/30 foram ajustadas com três picos, o que parece indicar que pode haver duas fases cristalinas para estas amostras. Já os resultados para a amostra de 80/20 foram ajustados com apenas dois picos. O tratamento térmico das amostras, a diversas temperaturas, mostrou influenciar fortemente as propriedades dos filmes. Os seus efeitos mais importantes são o aumento da temperatura de Curie e da percentagem de cristalinidade do filme com a temperatura de tratamento.

Abstract

This dissertation describes the experimental methods employed in the fabrication of thin films (up to 40 micra) of the copolymer P(VDF-TrFE) for three different VDF contents, viz. 60/40, 70/30 and 80/20. The copolymers were dissolved in either acetone or methyl-ethyl-ketone (MEK) and deposited on a solid substrate using spin coating or a sliding-knife. Good quality films could only be obtained after dry air was flushed into the chamber where the films were fabricated. Infra-red spectroscopy measurements confirmed the absence of solvent in the samples, as the 1715 cm^{-1} peak from MEK is not present in the results for the films.

The film characterization was carried out using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction, Infra-red spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC). Phase transitions could be identified in the DSC thermograms which can be related to the ferro-paraelectric transition (at the Curie temperature, T_c) and to the melting of the sample. The values for T_c and the melting temperature, T_f , were consistent with those published in the literature, with T_c increasing with the contents of VDF, while the opposite is true for T_f because the increase in the TrFE contents causes the stability of the paraelectric phase to increase. The X-ray diffractograms displayed, basically, one broad halo due to the amorphous part of the film, and a peak due to its crystalline region. The diffractograms were fitted using a modified Lorentz function, where three peaks had to be assumed for the 60/40 and 70/30 samples. This appears to indicate that there may exist two crystalline phases in these samples. The results for 80/20 samples, on the other hand, were fitted with two peaks. The thermal treatment of the samples, under various temperatures, proved to influence strongly the properties of the films. Its main effects are the increase in the Curie temperature and the increase in the degree of crystallinity of the films with increasing temperature of thermal treatment.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - PROPRIEDADES DO PVDF E DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)	
2.1 -Introdução	3
2.2 O PVDF	4
2.2.1 Síntese	6
2.2.2 Peso Molecular	8
2.2.3 Estrutura Cristalina do PVDF	8
2.2.3.1 Fase α	9
2.2.3.2 Fase β	10
2.2.3.3 Fase Γ	11
2.2.3.4 Fase Δ	12
2.2.4 Transformação entre as Fases	14
2.2.5 Ferroeletricidade no PVDF	14
2.3 Copolímeros P(VDF-TrFE)	15
2.3.1 Caracterização Estrutural	18
2.3.1.1 Preparação a partir da Solidificação do Estado Fundido	18
2.3.1.2 Preparação por Evaporação de Solução	24
2.3.2 Caracterização por DSC	26
2.3.2.1 Preparação a partir da Fusão	26
2.3.2.2 Preparação por Solução	31
CAPÍTULO III - PREPARACAO DE FILMES DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)	

3.1 Introdução	35
3.2 Preparação dos Filmes	36
3.2.1 Resina	38
3.2.2 Escolha do Solvente	39
3.2.3 Solução	39
3.2.4 Câmara Limpa	40
3.2.5 Espalhamento por Extensor	40
3.2.6 Espalhamento por Centrifugação	41
3.2.7 Substrato	42
3.3 Uniformidade dos Filmes	43
3.4 Problemas de Esbranquiçamento dos Filmes	44

CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)

4.1 Introdução	48
4.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO	50
4.2.1 Introdução	50
4.2.2 Resultados	55
4.3 Difração de Raios-X	63
4.3.1 Introdução	63
4.3.2 Evolução dos picos cristalinos	67
4.3.3 Grau de Cristalinidade	69
4.3.3.1 Introdução	69

4.3.3.2 Resultados Obtidos	72
4.4 Espectroscopia de Infra-vermelho	75
4.5 Cromatografia Líquida por Exclusão de Tamanho (GPC)	82
4.6 Verificação da Ferroeletricidade	85
CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	
5.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO	86
5.2 Difração de Raios-X	88
5.3 Espectroscopia de Infra-vermelho	92
5.4 Peso Molecular	92
5.5 Conclusões	93
BIBLIOGRAFIA	95

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross vem estudando as propriedades elétricas do polímero PVDF por mais de uma década, embora sempre trabalhando com filmes pré-manufaturados por fábricas especializadas. Para obter maior independência, recentemente o grupo começou a se preocupar em dominar as técnicas de preparação dos filmes finos poliméricos a serem estudados. Assim, iniciamos há cerca de dois anos o trabalho de preparação com filmes de copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20, utilizando resina (granular) adquirida da Atochem Co.. Tivemos grande dificuldade, inicialmente, em sua preparação devido à falta de informações precisas na literatura. A deposição dos filmes em substrato foi feita através das técnicas "SCD" ("Spin-coating Deposition") e "Espalhamento por Extensor", e como solventes utilizamos o MEK e Acetona. Produzimos filmes de 1 a 30 μm , sendo que no processo de caracterização utilizamos somente os filmes produzidos pela técnica SCD devido à grande uniformidade dos filmes conseguida por esta técnica.

Após dominarmos o processo de fabricação dos filmes, iniciamos uma investigação de suas propriedades através das técnicas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura), difração de Raios-X, espectroscopia de infra-vermelho e cromatografia líquida

por exclusão de tamanho (GPC). Neste trabalho, no Capítulo II apresentamos um resumo das publicações sobre o PVDF e seus copolímeros P(VDF-TrFE) em várias composições molares; no Capítulo III apresentamos o método de preparação dos filmes. No Capítulo IV é apresentada a caracterização dos filmes por DSC, Raios-X, espectroscopia de infra-vermelho e cromatografia líquida por exclusão de tamanho. No Capítulo V discutimos os resultados, donde se conclui que os filmes produzidos possuem a mesma qualidade dos filmes discutidos na literatura por laboratórios de várias partes do mundo.

CAPÍTULO II

PROPRIEDADES DO PVDF E DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)

2.1 - Introdução

Ferroelétricos são materiais pertencentes a uma classe especial de dielétricos que têm polarização espontânea chaveável (exs: sal de Rochelle, fosfato de hidrogênio e potássio (KH_2PO_4), nitrato de sódio (NaNO_2) e titanato de bário (BaTiO_3)). A maioria destes materiais são rígidos. Na década de 70 surgiram novos materiais ferroelétricos com propriedades físicas diferentes dos materiais acima. Dentre eles destaca-se uma série de cristais líquidos ferroelétricos que têm estrutura na forma de bastonetes.

Em 1975, Meyer e colaboradores sintetizaram um cristal líquido, chamado "DOBAMBC". Outros novos materiais ferroelétricos incluem o PVDF e seus copolímeros. Estes materiais têm atraído bastante atenção devido às suas possíveis aplicações [1] em transdutores e elementos de "display" rápidos, bem como devido às transições ferro-paraelétricas que apresentam.

O Poli(fluoreto de vinilideno) PVDF foi sintetizado pela primeira vez há mais de 40 anos, como um polímero possuidor de uma alta constante dielétrica ($\epsilon = 8.5$, a 1 KHz e 22°C) e

diversas fases cristalinas [2]. Entretanto, o interesse comercial por este material aumentou a partir de 1969 quando Kawai [3] descobriu forte piezoeletricidade em amostras estiradas uniaxialmente e polarizadas. Piroeletricidade e geração de segundo harmônico foram observadas por Bergmann et alli. [4] em 1971. Mais tarde confirmou-se a ferroeletricidade no PVDF através de medidas de ciclo de Histerese (D vs. E), medidas da constante piezoelétrica e medidas da constante piroelétrica [1]. Hoje sabe-se que o PVDF é um material de estrutura química estável, e que pode executar transduções de energia; possuindo por isso muitas aplicações tecnológicas [1].

Neste capítulo faremos uma revisão das propriedades do polímero PVDF, bem como dos seus copolímeros P(VDF-TrFE), utilizando vários artigos apresentados na literatura. Serão tratados principalmente os resultados de caracterização estrutural e por Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2.2 O PVDF

O PVDF tem como unidade básica o monômero $F_2C=CH_2$ que se repete, dando origem às cadeias macromoleculares com encadeamento das ligações químicas preferencialmente do tipo cabeça - cauda ("head to tail") $-CF_2-(CH_2-CF_2)-CH_2-$. Ele é um polímero semi-cristalino (cristalinidade de aproximadamente 50%), ou seja, 50% cristalino e 50% amorfo, e geralmente se cristaliza com estrutura esferulítica. Os esferulitos são compostos por lamelas, que durante a cristalização crescem radialmente a partir de um centro comum. A Fig. 2.1 mostra a estrutura esferulítica e no destaque

duas lamelas. As lamelas (espessura de 10-20nm) são compostas por macromoléculas $-(CF_2-CH_2)-$ com comprimentos da ordem de 100 vezes o da espessura das lamelas.

Fig. 2.1 Diagrama esquemático da estrutura esferulítica mostrando o crescimento radial das lamelas cristalinas e a localização dos componentes não cristalinos [1].

As moléculas do PVDF podem apresentar diferentes conformações. Estas se referem ao arranjo espacial dos átomos de carbono na cadeia, os quais podem ser mudados por rotações das ligações químicas. As possíveis conformações das ligações carbono-carbono são: a conformação trans (T), a conformação gauche (G) e a conformação gauche ($\bar{G}$) (vide Fig. 2.2.a). As conformações estáveis para as cadeias de PVDF estão na Fig. 2.2.b.

Fig. 2.2 (a) Possíveis conformações estáveis para as ligações carbono-carbono e em (b) as conformações estáveis da cadeia do PVDF [5].

2.2.1 - Síntese

O PVDF é geralmente produzido pela polimerização via radicais livres do 1,1 - difluoretileno, um monômero comumente sintetizado do acetileno ou cloreto de vinilideno via 1 cloro - 1,1 difluoretano. O processo de polimerização predominante acontece por polimerização por emulsão ou por suspensão. O meio em que a polimerização se dá é a água, sendo que compostos peróxidos servem como catalisadores para ambos os arranjos físicos.

Na maioria dos casos a temperatura de reação se limita entre 10 e 150°C e a pressão entre 10 e 300 atm. A temperatura de polimerização tem um efeito significativo sobre a incidência de defeitos cabeça - cabeça e cauda - cauda, dentro das cadeias macromoleculares. Tais unidades monoméricas surgem da adição dos monômeros à cadeia macromolecular crescente (por exemplo, - CF₂ para - CF₂ (cabeça - cabeça) ou - CH₂ para - CH₂ (cauda - cauda)) e a incidência destes defeitos situa-se em torno de 3.5 a 6% da cadeia polimérica. Baixa incidência (3%) de defeitos cabeça - cabeça, cauda - cauda foi detectada por Liepins et al. [6] durante a polimerização do radical livre VDF usando um sistema como Triisobutilborano/oxigênio ou um baseado em Trietil Alumínio e Tetracloreto de Titânio. Polímeros que praticamente não possuem defeitos (< 1%) foram sintetizados por Cais [7].

Enquanto polimerizações por suspensão e por emulsão são os únicos processos comerciais importantes para a produção do PVDF, a polimerização induzida por radiação em VDF em solução ou no estado gasoso tem também sido usada extensivamente em escala laboratorial. As condições precisas da polimerização podem influenciar o peso molecular ou a estrutura cristalina do material a ser sintetizado. A polimerização por solução em solventes polares promove a formação da fase β , enquanto o uso de solventes não polares (ou polimerização gasosa) resulta na fase α . Outras reações de polimerização, com aplicação mais limitada, têm também sido publicadas para o PVDF; a principal delas é a polimerização por descarga luminescente ("glow discharge") num plasma. A aplicabilidade comercial limitada destes processos é uma consequência da estrutura entrelaçada

("cross-linked") dos polímeros resultantes.

Além do PVDF puro, copolímeros têm também sido sintetizados. Os mais comuns são os copolímeros de Fluoreto de Vinilideno com: Trifluoretileno, Tetrafluoretileno, Hexafluorpropileno, e Hexafluorisobutileno.

2.2.2 - Peso Molecular

Resultados da média em peso do peso molecular obtidos por Welch [8], Ali e Raina [9] para a dependência da viscosidade intrínseca sobre a média em peso do peso molecular para o solvente dimetilacetamida são: $[\eta] = 2.01 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.675}$ a 25 °C, e $[\eta] = 0.178 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{-0.74}$ a 125°C, estes são baseados em dados de espalhamento de luz. Expressões similares também são dadas para soluções em acetofenona, benzofenona (que é um solvente θ para o PVDF em torno de 190°C), dimetilformamida, e n-metil-2-pirrolidona.

Embora a literatura contenha muitos dados baseados em cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC), tais dados não são mostrados aqui por esta técnica não ser suficientemente sensível para estas amostras. Em geral, valores do peso molecular para este polímero podem refletir problemas de dissolução, e devem portanto ser analisados com cuidado.

2.2.3 - Estrutura Cristalina do PVDF

O PVDF é um material interessante do ponto de vista da engenharia de materiais, a primeira razão para isto são as extraordinárias propriedades elétricas que é uma consequência direta de sua estrutura cristalina. A segunda razão é a

abundância de fases cristalinas. O PVDF obtido a partir da fusão ("Melt crystallized") ou por solução possui quatro fases cristalinas α , β , γ e δ . Nesta seção apresentaremos as suas fases cristalinas, bem como as técnicas empregadas na transformação entre as fases.

2.2.3.1 - Fase α

A estrutura desta fase foi determinada por Bachmann e Lando [10] e é mostrada na Fig. 2.3. A fase α é a fase mais comum do PVDF e é normalmente obtida por cristalização da fusão numa moderada, ou alta, taxa de resfriamento. Sua célula unitária é ortorrômbica e classificada no grupo espacial P2cm, os parâmetros de rede são dados por:

$$a = 4.96 \text{ \AA}$$

$$b = 9.64 \text{ \AA}$$

$$c = 4.62 \text{ \AA}$$

A célula unitária é composta por duas cadeias macromoleculares com conformação do tipo TGTG cujos momentos dipolares são anti-paralelos, resultando uma fase não polar, e perpendiculares à direção da cadeia (eixo c). A densidade média da célula unitária é 1.92 g/cm^3 e a temperatura de fusão é de 170°C .

Fig. 2.3 - Célula unitária do PVDF α , de acordo com a estrutura de Bachmann e Lando [10]. As cadeias superiores e inferiores são descritas por linhas cheias e tracejadas, respectivamente [11].

2.2.3.2 - Fase β

A fase β é a mais importante das fases cristalinas do PVDF, sendo muito usada para aplicações em dispositivos piezoelétricos e piroelétricos; ela é rotineiramente obtida por deformação mecânica de filmes obtidos a partir da fusão. Sua célula unitária, encontrada por Gal'perin et al. [12], classificada no grupo espacial $Cm2m$, contém duas cadeias macromoleculares, com conformação trans-planar, com simetria ortorrômbica e constantes de rede:

$$a = 8.58 \text{ \AA}$$

$$b = 4.91 \text{ \AA}$$

$$c = 2.56 \text{ \AA}$$

As dimensões "a" e "b" conferem a esta célula unitária (Fig. 2.4) simetria pseudo-hexagonal, sendo que difere de uma célula

hexagonal verdadeira por 1%. Isto tem importantes implicações para a polarização ferroelétrica do PVDF. Os momentos de dipolo são normais à direção da cadeia (eixo c) tendo resultante igual a 7.0×10^{-28} C.cm. A densidade cristalina calculada do PVDF β é de 1.97 g/cm^3 e sua temperatura de fusão é 170°C .

Fig. 2.4 - Célula unitária do PVDF β [11].

2.2.3.3 - Fase Γ

Em 1980, Takahashi e Tadokoro [13] mostraram que esta fase tem uma conformação classificada como $T_3GT_3\bar{G}$. Na estrutura da fase γ as cadeias macromoleculares são orientadas de maneira que os momentos de dipolo se somem resultando uma célula unitária polar, monoclinica, com os parâmetros de rede.

$$a = 4.96 \text{ Å}$$

$$b = 9.58 \text{ Å} \quad \beta = 92.9^\circ$$

$$c = 9.23 \text{ Å}$$

Fig. 2.5 célula unitária da fase gama [11].

Esta célula pertence ao grupo espacial Cc. A Fig. 2.5 mostra a estrutura da fase γ . Sua densidade cristalina é 1.95 g/cm^3 e sua temperatura de fusão é de 190°C .

2.2.3.4 - Fase Δ

A fase delta tem as mesmas dimensões da célula unitária do PVDF- α e a mesma conformação da cadeia, a diferença situa-se somente no empacotamento entre as cadeias. Bachmann et al. [14] fizeram uma análise da estrutura cristalina da fase- Δ e encontraram que sua célula unitária é ortorrômbica e pertence ao grupo espacial $P2_1cn$, sua projeção "ab" mostra o empacotamento de cadeias $TGT\bar{G}$ com os seguintes parâmetros de rede:

$$a = 4.96 \text{ \AA}$$

$$b = 9.64 \text{ \AA}$$

$$c = 4.62 \text{ \AA}$$

Fig 2.6 Célula unitária da fase Δ [11] .

2.2.4 - Transformação entre as Fases

A Fig. 2.7 apresenta as técnicas físicas utilizadas na transformação entre as fases, para os filmes de PVDF obtidos por evaporação de solução ("casting"), ou por solidificação do fundido ("melt crystallized").

Fig. 2.7 Diagrama das interconversões entre as fases do PVDF (T = Temperatura; P = Pressão; E = Campo Elétrico; DMF = Dimetilformamida; DMA = Dimetilacetamida; DMSO = Dimetilsulfóxido; MCB = Monoclorobenzeno [11].

2.2.5 - Ferroeletricidade no PVDF.

Indicações de que o PVDF pudesse ser ferroelétrico surgiram dos primeiros estudos de sua piroeletricidade por Bergamann et alli.[4], Glass et alli.[15], Mc Fee et alli.[16], Nakamura e

Wada [17]. Dados de espectroscopia de Infra-vermelho indicando reorientação dipolar foram obtidos em 1972 por Luongo [18]. Em 1973, Buchmann [19] observou o primeiro fenômeno de chaveamento dipolar no PVDF e apresentou o primeiro ciclo de histerese para corrente piroelétrica como uma função do campo elétrico aplicado.

Um ciclo de histerese típico está mostrado na Fig. 2.8. É notável que tais ciclos sejam observáveis mesmo abaixo de T_g (temperatura de transição vítrea), com tanto que o campo elétrico seja suficientemente alto. A curva inicial de carga do PVDF pode ser irregular e variar de uma amostra para outra, sua forma depende das condições de preparação da amostra. Entretanto, todas as curvas subsequentes são suaves, simétricas e reproduzíveis. O ponto de intersecção de um ciclo de histerese com a abscissa define o campo coercivo, E_c , isto é o campo necessário para neutralizar a polarização da amostra. A intersecção com a ordenada resulta a polarização remanente, P_r , permanecendo na amostra após o campo elétrico se reduzido a zero. Valores típicos de E_c situam-se em torno de aproximadamente 0.5 MV cm^{-1} , enquanto a polarização remanente está geralmente na vizinhança de $5 - 7 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

2.3 Copolímeros P(VDF-TrFE)

Apesar do enorme potencial de aplicações do PVDF, uma das maiores dificuldades é a de fazer este polímero se cristalizar numa conformação polar. Aventou-se, portanto, a possibilidade de se produzir copolímeros, utilizando polímeros similares ao PVDF como o Poli(trifluoretileno) P(TrFE), que também apresenta alta

constante dielétrica ($\epsilon' = 7.5$, a 1 KHz e 22°C). Lando e Doll [20] sugeriram que a introdução de uma pequena quantidade de trifluoretileno (TrFE) ou tetrafluoretileno (TeFE) dentro do PVDF induz a cristalização, durante resfriamento a partir da fusão, diretamente numa fase polar. Por causa da similaridade do tamanho dos átomos de flúor (raio atômico = 1.36 Å) e hidrogênio (raio atômico = 1.1 Å), VDF e TrFE são distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia macromolecular para formar um copolímero aleatório e co-cristalizado dentro de uma única fase cristalina análoga ao PVDF β , que é polar.

Atualmente, copolímeros P(VDF-TrFE) (Poli(fluoreto de vinilideno com trifluoretileno)) podem ser preparados em várias composições molares de VDF [21]. De interesse especial são os copolímeros no limite de 50-80% de VDF devido à fácil observação do ponto de Curie [21], o que não ocorre no PVDF puro. A observação do ponto de Curie tem gerado um enorme interesse acadêmico no estudo dos copolímeros pela possibilidade de se estudar a transição de fase ferro-paraelétrica. Esta temperatura de Curie pode ser alterada variando-se o conteúdo de VDF do copolímero.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os copolímeros também apresentam vantagens: i) Podem-se produzir filmes ferroelétricos, piezoelétricos e piroelétricos diretamente da solidificação do fundido ou por evaporação de solução [22]; ii) Os filmes podem ser muito mais cristalinos do que o PVDF, que possui cristalinidade em torno de 50%. Por exemplo, Koga e Ohigashi [24] observaram que, quando o copolímero é tratado numa temperatura entre o ponto de Curie e o ponto de fusão, ocorre o

crescimento de lamelas cristalinas com mais de 100 nm de espessura e $1 \mu\text{m}^2$ de área. Uma vez que o crescimento destas lamelas se dá através do consumo de moléculas da fase amorfa, a cristalinidade aumenta podendo alcançar 90%. Este alto grau de cristalinidade faz com que os copolímeros apresentem polarização remanente, piezoeletricidade e piroeletricidade muito mais altas do que o homopolímero puro (PVDF).

Fig. 2.8 - Ciclo de Histerese do PVDF [11].

Os filmes discutidos na literatura são obtidos por fusão ou prensagem a quente ("Melt Crystallized") e por evaporação de solução. Na preparação por fusão [22], os grãos do copolímero são fundidos sob pressão, com posterior resfriamento numa taxa desejada formando-se o filme. Já na preparação por solução, os grãos são dissolvidos em um solvente apropriado, e a solução resultante é espalhada sobre um substrato sólido, utilizando-se um extensor ou a técnica de centrifugação ("spin coating deposition", SCD). Os filmes produzidos pelas técnicas acima sem

qualquer tipo de tratamento físico são denominados "virgens". Eles podem ser, posteriormente, estirados, polarizados, ou tratados termicamente. Cada um destes procedimentos, ou uma combinação deles, pode acarretar mudanças nas propriedades elétricas do copolímero [23,25]. Portanto, dividimos a revisão de literatura a seguir, de acordo com os processos de preparação adotados.

2.3.1 Caracterização Estrutural

2.3.1.1 Preparação a partir da solidificação do estado fundido

Davis et al. [26], investigaram os efeitos da temperatura sobre um filme do copolímero P(VDF-TrFE) de composição molar 52/48 virgem e de um filme polarizado. Quando resfriado a partir da fusão até a temperatura ambiente, um filme virgem exhibe dois picos de Raios-X próximos em 4.69 Å e 4.59 Å. O pico está associado a um empacotamento hexagonal (ou pseudo-hexagonal) de cadeias com conformação 3/1 helicoidal e o segundo de um empacotamento trans planar. A conformação 3/1 helicoidal é a conformação da cadeia macromolecular composta de uma sequência desordenada do tipo TT, TG e $T\bar{G}$, mostradas na Fig. 2.a.

Quando a temperatura é elevada para 65°C, as posições e intensidades relativas destes picos variam numa maneira mostrada na Fig. 2.9. Ambos os picos mudam para baixos ângulos quando a rede se expande termicamente; ao mesmo tempo, o pico 3/1 helicoidal cresce mais que o pico trans planar quando alguns dos segmentos começam a se transformar.

Entre 65 e 80°C, os picos estão muito próximos e um aparece como ombro do outro. Finalmente, em temperaturas entre 90°C e o ponto de fusão, próximo de 160°C, o copolímero exibe somente um estreito pico com intensidade comparável às intensidades combinadas dos dois picos iniciais. Estas mudanças com a temperatura são reversíveis sob resfriamento, isto é, os dois picos resolvidos reaparecem com aproximadamente a mesma intensidade como observado antes do aquecimento.

Fig. 2.9 - Difrátogramas de Raios-X de uma amostra virgem do copolímero 52/48 em várias temperaturas. Os ângulos de difração são aqueles para a radiação do Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm) [26].

A polarização das amostras devido a um campo elétrico de aproximadamente 500 kV/cm causa uma transformação em sua fase cristalina de uma conformação 3/1 helicoidal para uma conformação trans planar (Fig. 2.10). Os segmentos da cadeia com conformação trans planar se apresentam com maior empacotamento, após a polarização, como evidenciado pelo difratograma de Raios-X, deslocado para altos ângulos do que os picos da figura anterior (Fig. 2.9). A expansão térmica desta rede polarizada é vista nesta figura ser muito menor do que a expansão das amostras não polarizadas.

Fig. 2.10 - Difratogramas de Raios-X de filmes do copolímero 52/48 polarizados em várias temperaturas. O ângulo de difração para a radiação Cu K α ($\lambda = 0.15418\text{nm}$) [26].

Entre 65 e 70°C, existe uma grande diminuição na intensidade dos picos trans planares que estão situados próximos de $2\theta = 19.5^\circ$, acompanhado pelo aparecimento de um segundo pico próximo

a $2\theta = 18.5^\circ$ que corresponde à fase 3/1 helicoidal. Quando a temperatura é aumentada mais ainda, os picos trans planares diminuem em intensidade com pequena mudança na posição, enquanto os picos 3/1 helicoidal aumentam em intensidade e movem-se para pequenos ângulos, o que é consistente com a expansão térmica mostrada pelas amostras virgens. Sob resfriamento de 100°C até a temperatura ambiente, dois picos resolvidos em $4.69 \text{ \AA}$ e $4.59 \text{ \AA}$, típicos de uma amostra virgem (Fig. 2.9), são observados. Entretanto, se a despolarização ocorre devido à aplicação de um campo elétrico reverso, um único pico característico em 19.5° da fase trans planar sobrevive.

Mudanças induzidas termicamente nos espaçamento da rede descritas acima são resumidas na (Fig. 2.11) e comparadas com os dados do P(TrFE), que exhibe somente a conformação 3/1 helicoidal. As linhas cheias correspondem aos dados da amostra virgem, e o menor dos dois espaçamentos numa dada temperatura surge da fase zig-zag planar desordenada. Podemos ver aqui que ambas as fases coexistentes sofrem uma grande mudança no espaçamento intermolecular entre 65 e 80°C . O P(TrFE) se cristaliza somente na conformação 3/1 helicoidal, e seu espaçamento da rede como função da temperatura coincide com os valores dos segmentos 3/1 helicoidal do copolímero em temperaturas correspondentes acima de 70°C . Em temperaturas mais baixas, o menor valor do espaçamento da rede 3/1 helicoidal do copolímero comparados com o do P(TrFE) refletem o maior empacotamento facilitado pela presença de sequências zig-zag planares em cadeias desordenadas.

Fig. 2.11 - Variação do espaçamento intermolecular com a temperatura para várias amostras. (●) copolímero virgem; (○) copolímero polarizado; (Δ) Politrifluoretileno. Dados indicados por triângulos solidos foram obtidos sob resfriamento de altas temperaturas; todos os outros pontos foram obtidos sob aquecimento [26].

Os espaçamentos da rede em função da temperatura para amostras polarizadas também são mostrados na Fig. 2.11, onde eles são menores em magnitude, refletindo maior ordem de empacotamento nestas amostras trans-planares. O maior empacotamento resulta em valores de "d" muito menores e permite a conformação bem ordenada trans planar persistir em temperaturas mais altas, do que foi observado em amostras virgens. O segundo pico em amostras polarizadas, primeiro visto em 70°C, na Fig. 2.10, cai sobre a curva atribuída à conformação 3/1 helicoidal na Fig. 2.11. Este comportamento de transição difere daquele de amostras virgens em que existe um salto discreto no espaçamento da rede acompanhando a transformação de trans planar para 3/1 helicoidal, ao invés de uma transformação contínua. Eventualmente, em temperaturas acima

de 90°C, o copolímero somente exhibe picos característicos da conformação 3/1 helicoidal.

A Fig. 2.12 mostra difratogramas de Raios-X de filmes virgens e estirados do copolímero 79/21 antes do tratamento térmico, após o tratamento térmico, e após a polarização. O pico em $2\theta = 20^\circ$ na Fig. 2.12 corresponde às reflexões da fase β composta de cadeias trans planares. O difratograma de Raios-X de filmes virgens consiste de um forte halo amorfo e uma fraca reflexão dos cristais que pode ser atribuída à fase β . A fase amorfa é convertida na fase β após tratamento térmico acima de T_g ou sob estiramento como mostrado na Fig. 2.12.

Fig. 2.12 - Difratogramas de Raios-X do copolímero P(VDF-TrFE) composição molar 79/21 (a) amostra virgem (90 μm) e (b) amostra estirada (30 μm) [24].

2.3.1.2 Preparação por Evaporação de Solução

Fenandez et al. [27], fizeram medidas de Raios-X de alto ângulo (WAXS) de filmes dos copolímeros 54/46, 75/25 obtidos por solução em MEK (Fig. 2.13). Estes filmes sofreram tratamento térmico nas temperaturas 60, 80, 100, 120, 140 e 150°C (fusão). Existe uma grande mudança nas curvas que depende da temperatura de tratamento térmico. O largo halo do filme virgem que se acredita ser um halo amorfo foi reduzido, e a intensidade do pico em 19° associado com as reflexões (110) e (200) aumentaram com a elevação da temperatura de tratamento térmico.

Na Fig. 2.14 mostramos o difratograma de Raios-X, obtido por Jennifer et al. [25], de uma amostra virgem do copolímero 60/40. Como vemos há um pico de maior intensidade que está associado às reflexões das regiões cristalinas e um pico muito mais largo associado à região amorfa do copolímero.

Fig. 2.13 - Difratogramas de Raios-X em várias temperaturas de tratamento térmico. (a) copolímero 54/46 (b) copolímero 75/25 [27].

Fig. 2.14 - Difratoograma de Raios-X do copolímero 60/40 virgem a temperatura ambiente [22].

Difratoogramas de Raios-X dos copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 37/63, 13/87 e 0/100, foram obtidos por Tashiro et al. [22], em várias temperaturas, como mostrado na Fig. 2.15.

Fig. 2.15 Difratoograma de Raios X dos copolímeros 37/63, 13/87 e 0/100 [22].

Na literatura encontramos estes resultados para o copolímero P(VDF-TrFE) em várias composições molares. Estudos destes copolímeros feito por Yamada et al.[28], mostram que para amostras dos copolímero com conteúdo de VDF menor do que 55%, dois picos de Raios-X estão presentes quase no mesmo ângulo em torno de 18.5° , sendo que somente um pico é observado em torno de 20° para amostras com composição entre 66 e 80% de VDF. O copolímero 82/18 apresenta difratograma de Raios-X similar ao PVDF- α , embora o copolímero 80/20 apresente difratograma similar ao PVDF- β , resultado confirmado por Tashiro et al. [22]. Poder-se-ia estranhar a atribuição de propriedades diferentes para copolímeros 80/20 e 82/18, mas é sabido que há uma mudança brusca de comportamento quando a percentagem de VDF ultrapassa um valor crítico (pouco mais de 80%) [22].

2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)

2.3.2.1 Preparação a partir da Solidificação do Estado Fundido

Yagi et al [21] obtiveram a temperatura de transição ferro-paraelétrica (T_c) e a temperatura de fusão (T_f) através de termogramas de DSC, em processo de aquecimento, em várias composições molares, para o qual foram usadas amostras virgens.

Koga et al. [24] também estudaram a transição ferro-paraelétrica dos copolímeros nas composições molares 55/45, 75/25 e 88/12, através de DSC, nos processos de aquecimento e resfriamento. Para eliminar quaisquer resultados devido ao método de preparação dos filmes, as amostras foram aquecidas a 200°C e

resfriadas a temperatura ambiente (primeira corrida) (fig. 2.16b) e a seguir aquecidas acima da temperatura de fusão (fig.2.16a). A Fig. 2.17 mostra termogramas de DSC do copolímero 74/26 de uma amostra virgem, tratada termicamente, subsequentemente polarizada, e despolarizada.

Fig. 2.16 - Termogramas de DSC do copolímero P(VDF-TrFE) nas composições molares 55/45, 75/25 e 88/12. (a) aquecimento (taxa de aquecimento de 10°C/min), (b) resfriamento (taxa de resfriamento de 10°C/min) [24].

A Fig. 2.18 mostra curvas endotérmicas para o filme 75/25, tratado isotermicamente em vácuo a 125°C, por vários tempos de tratamento térmico ("annealing"), e então removidos e resfriados a alta taxa de resfriamento ("quenched"). O filme virgem, sem tratamento térmico, tem uma baixa temperatura de fusão em 145°C, consistente com um filme de lamelas muito pequenas, cujas ligações químicas secundárias tenham sido completamente

destruídas. A temperatura de transição ferroelétrica é de 112°C com $Q_c = 1.3\text{cal/gm}$. Após $2\frac{1}{2}\text{h}$ a 125°C , T_f e T_c movem-se para 153°C e 122°C , respectivamente. Deste ponto para 3h , as temperaturas convergem, com T_c e T_f diminuindo até que uma diferença de temperatura mínima de 25°C é alcançada. Após $3\frac{1}{2}\text{h}$, aparecem dois picos para a fusão, o que evidencia a possível existência de duas fases.

Fig. 2.17 - Termogramas de DSC do copolímero 74/26 com taxa de aquecimento de 10°C/min . (a) amostra virgem, (b) tratada termicamente a 140°C , (c) subsequentemente polarizada e (d) despolarizada em 130°C [24].

Fig. 2.18 (a) Termogramas de DSC do copolímero 75/25 em vários tempos de tratamento térmico a 125°C, a taxa de aquecimento de 20°C/min [29].

Davis et al. [30] fizeram medidas de DSC nos copolímeros 65/35 e 73/27 em amostras virgens e polarizadas (Fig. 2.19). Dados de DSC para a amostra virgem não polarizada exibem dois picos endotérmicos em 74 e 86°C, que devem corresponder a

transições ferro-paraelétricas, e uma endoterma nítida em 150°C que corresponde à fusão. A separação dos dois picos próximos a 80°C pode ser alterada pelas condições de tratamento térmico (não mostradas), mas as endotermas permanecem largas e a temperatura média permanece a mesma.

Entretanto, sob polarização a um campo máximo de 800 KV/cm a 0.0167 Hz e 23°C, a endoterma de menor intensidade torna-se mais nítida, aumenta em magnitude de 2.8 cal/g para 5.0 cal/g e a posição do máximo muda para 99.6°C. Estas mudanças calorimétricas são consistentes com o maior empacotamento das cadeias nas amostras polarizadas. A temperatura de fusão e o calor de fusão não são alterados pois os efeitos da polarização são perdidos na transição de Curie. A mudança na entalpia de 5.0 cal/g associada à transição cristal-cristal no filme polarizado é comparável ao calor de fusão de 6.5 cal/g e é uma indicação da grande desordem que ocorre na transição.

Fig. 2.19 - Termogramas de DSC de amostras polarizadas (linha cheia) e virgens (linha pontilhada) do copolímero 65/35, a taxa de aquecimento de 10°C/min [30].

Na Fig. 2.20 temos o termograma de DSC para o copolímero 73/27. Os resultados são análogos aos do 65/35 polarizado num campo de 650 kV/cm em que a temperatura ambiente a posição da endoterma de menor intensidade (ponto de Curie) aumenta de 124.2 para 129.7°C, e a entalpia da transição aumenta de 6.5 cal/g para 8.5 cal/g. O calor de fusão observado e o pico da temperatura de fusão para o copolímero 73/27 são 6.2 cal/g e 14.7 cal/g respectivamente, independente da polarização.

Fig. 2.20 - Termogramas de DSC de uma amostra polarizada (linha cheia) e virgem (linha pontilhada) do copolímero 73/27 a taxa de aquecimento de 10°C/min [30].

2.3.2.1 Preparação por Evaporação de Solução

Segundo Jennifer et al. [23], a diferença encontrada nas temperaturas de transição ferro-paraelétrica nas medidas de DSC está relacionada com a concentração de VDF na rede cristalina do copolímero; donde nós podemos supor o mesmo para os filmes obtidos por prensagem a quente.

As transições mostradas tanto nos difratogramas de Raios-X como nos termogramas de DSC envolvem mudanças estruturais na região cristalina do copolímero. Uma amostra virgem tem sua estrutura cristalina composta de conformações ordenadas do tipo trans planar e conformações desordenadas do tipo 3/1 helicoidal, que por sua vez é composta por uma sequência de ligações químicas desordenadas TG, TT e $\overline{TG}$. Esta amostra sob tratamentos térmico, de polarização ou de estiramento, sofre uma transformação estrutural de uma mistura de fases trans planar e 3/1 helicoidal para uma fase trans planar [24].

Resultados de medidas térmicas de amostras do copolímero de composição molar 60/40, com diferentes histórias de preparação, são mostradas na Fig. 2.21 [23]. O ponto de Curie parece variar como função da história de preparação da amostra. Como pode ser visto, a transição de Curie é muito larga, estendendo-se sobre um limite de 40-45°C. Ela é mais baixa para o material virgem, sendo maior quando o copolímero é recristalizado de DMF a temperatura ambiente ou resfriado a uma taxa de resfriamento muito alta ("quenched") numa mistura metanol/água.

Nos últimos dois casos, observa-se também que o ponto de fusão é mais baixo para o material virgem. Resultados semelhantes foram obtidos quando o copolímero foi recristalizado a temperatura ambiente de DMA e ciclohexanona. Em cada caso a temperatura de Curie aumentou enquanto o ponto de fusão diminuiu.

Após tratamento térmico a 120°C por 1h, uma amostra recristalizada de DMF numa mistura metanol/água (que exibiu ponto de Curie em 82°C) apresentou esta transição endotérmica mudada para 67°C, não havendo grande mudança no ponto de fusão, como

mostrado na Fig. 2.22.a. Isto pode ser entendido como uma mudança de cristalitos metaestáveis da Fig. 2.22.b para cristalitos de equilíbrio mostrados na Fig. 2.22.c que ocorre como resultado do tratamento térmico.

Fig. 2.21 Termograma de DSC do copolímero 60/40 como função da história do processamento. Todas as varreduras foram gravadas a taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) Pó como recebido, (b) Filme virgem obtido de DMF, e (c) Recristalizado de DMF numa mistura metanol/água [23].

Fig. 2.22 Termograma DSC, a taxa de aquecimento de 10°C/min, do copolímero 60/40 recristalizado de DMF numa mistura metanol/água exposto a diferentes tratamentos térmicos. (a) Aquecimento inicial, (b) Após tratamento térmico a 120°C por 1h, e (c) Após cristalização da fusão a 5°C/min.

CAPÍTULO III

PREPARACAO DE FILMES

DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE)

3.1 Introdução

O primeiro esforço no Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross", no sentido de dominar as técnicas de preparação de filmes finos foi o trabalho de mestrado de L.F. Malmonge em 1989 [31]. Desenvolveram-se também procedimentos experimentais para a obtenção de filmes dos copolímeros P(VDF-TrFE), que é objeto de estudo da presente dissertação.

Embora as técnicas de preparação sejam bastante simples, enfrentamos o problema da ausência de informações na literatura de detalhes experimentais que são essenciais para a produção de filmes de boa qualidade. Neste capítulo apresentaremos uma descrição dos procedimentos adotados na fabricação de tais filmes, inclusive com uma discussão das dificuldades encontradas. Como o objetivo principal era obter filmes finos e eletricamente resistentes para posterior caracterização por descarga corona [32,33], empenhamo-nos na fabricação de filmes finos ($1 < L < 30 \mu\text{m}$), por solução. Foram utilizados copolímeros Poli(fluoreto de vinilideno (VDF) com Trifluoretileno (TrFE)) em três composições molares: 60% de VDF com 40% de TrFE, 70% de VDF com 30% de TrFE e 80% de VDF com 20% de TrFE. Faremos referência a estas composições simplesmente como os copolímeros 60/40, 70/30 e 80/20.

3.2 Preparação dos Filmes

Filmes finos de copolímeros são preparados por solução com solvente a partir de grânulos, pelas técnicas de centrifugação (ou "Spin-Coating") e espalhamento por extensor, para a produção de filmes de 1 a 30 μm . Os filmes são produzidos segundo o seguinte processo: o material dissolvido em solvente adequado é depositado sobre um substrato plano (vidro), e espalhado por uma lâmina metálica, chamada extensor (Fig.(3.1)), com altura previamente regulada de modo a fornecer a espessura desejada. Assim, obtêm-se filmes de 5 a 30 μm . Pode-se também usar a técnica de centrifugação (SCD, "Spin-coating Deposition") [34], onde a solução é derramada sobre um substrato em rotação (vidro circular), com a qual obtivemos filmes de 1 a 20 μm de espessura.

Fig. 3.1 Técnica de deposição de filmes "Espalhamento por Extensor".

Fig. 3.2 Técnica de deposição de filmes por centrifugação SCD ("Spin-coating Deposition").

Fig. 3.3 Extensor utilizado no espalhamento da solução no substrato.

3.2.1 Resina

A resina dos copolímeros foi adquirida da indústria francesa Atochem Co., e utilizada sem nenhum tratamento prévio. Esta resina é obtida (na indústria) através da copolimerização dos monômeros Fluoreto de vinilideno (VDF) e Trifluoretileno (TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20. Mais detalhes sobre reagentes e estabilizantes que possam ter sido empregados na fabricação da resina não são fornecidos pela indústria. O arranjo dos monômeros num copolímero desempenha um importante papel nas suas propriedades elétricas, sendo que a maneira na qual estas sequências de monômeros são geradas depende da taxa de reação dos monômeros individuais para o crescimento da cadeia polimérica. Num copolímero em que a propagação do radical é controlada pela reação do monômero com a unidade terminal, as seguintes reações são possíveis:

Onde M_1 e M_2 são os monômeros VDF e TrFE, respectivamente, e k_{ii} são as taxas de reação entre os monômeros.

As taxas das taxas de reação k_{11}/k_{12} e k_{22}/k_{21} são definidas como as taxas de reatividade r_1 e r_2 . Quando r_1 e r_2 são ambas próximas a um, o copolímero formado é do tipo aleatório. Se r_1 e r_2 são ambas pequenas (menores do que um), existe uma tendência para ocorrer copolímeros alternados. Se r_1 e r_2 são ambos valores grandes, um copolímero em bloco é formado.

De acordo com Yagi et al. [21], a taxa de reatividade dos monômeros fluoreto de vinilideno (VDF) e trifluorotileno (TrFE) são $r_1 = 0.5$ e $r_2 = 0.7$, respectivamente. Estas taxas indicam que os monômeros de VDF (M_1) reagem tanto com VDF quanto com TrFE (M_2), assim como o TrFE também reage com TrFE. Assim, com base nestas taxas a sequência monomérica deveria ser aleatória. Isto foi confirmado pelos estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) feitos por pesquisadores da Daikin Kogyo [35].

Os métodos de copolimerização destes monômeros são os mesmos aplicados ao PVDF. Pesquisadores da Daikin Kogyo copolimerizaram VDF e TrFE entre os limites de 20 a 90% de VDF usando o peróxido di-(3,5,6 tricloroperfluorhexanol), $[CF_2ClCFCFCl_2CFCFClCF_2C-O]$ como catalisador. Também podem ser empregados triclorotrifluoretano e água.

3.2.2 Definição do Solvente

Vários solventes podem ser usados para a dissolução do copolímero, tais como: acetona, dimetilFormamida (DMF), ciclohexanona e metiletilcetona (MEK). Entretanto, por questão de "praticidade" preferimos trabalhar com os solventes MEK (fornecido pela Synth) e acetona (da Merck), já que os outros solventes apresentaram alguns inconvenientes; o dimetilformamida é higroscópico e a ciclohexanona apresenta dissolução lenta.

3.2.3 Solução

A preparação da solução, empregando os solventes acetona e MEK na dissolução da resina, foi feita sob agitação e aquecimento a 60°C. A concentração utilizada foi de aproximadamente 0.14

g/ml. Os polímeros 60/40 podem, na verdade, ser dissolvidos a temperatura ambiente, mas decidimos adotar o mesmo procedimento para os três copolímeros, em que a temperatura de 60°C foi adotada. O tempo necessário para a dissolução é de cerca de duas horas.

3.2.4 Câmara Limpa

Com a finalidade de preparar filmes de melhor qualidade construímos uma camara de vidro (1 x 0.44 x 0.44 m) (Fig. (3.4)), para evitar contaminação e possibilitar o controle da atmosfera. Esta câmara também facilita o manuseio de solventes, que apresentam variados graus de toxicidade. No caso da preparação dos filmes do copolímero 60/40 a função principal desta câmara é garantir uma atmosfera limpa e seca.

Fig. 3.5 Câmara Limpa utilizada na preparação dos filmes dos copolímeros P(VDF-TrFE).

3.2.5 Espalhamento por Extensor

O extensor é uma lâmina metálica utilizada na preparação de filmes (Fig.(3.1)), através do arraste da solução sobre um

substrato. A espessura dos filmes é controlada pela concentração da solução e pela distância da lâmina ao substrato.

3.2.6 Espalhamento por Centrifugação (SCD)

Esta técnica, esquematizada na Fig.(3.2), foi empregada na produção de filmes finos com espessura variando de 1 a 20 μm . A espessura dos filmes depende da concentração da solução e da velocidade de giro do substrato (Fig.(3.5)). Como mostrado na Fig.(3.2), o volume da solução despejado por um funil sobre o substrato em rotação, tem que ser suficiente para que o filme formado cubra completamente a superfície do substrato; caso contrário teremos filmes ruins. A solução depositada no substrato em rotação é espalhada radialmente, e para evitar que resíduos contaminassem a câmara limpa utilizamos uma cobertura de papel ao redor do SCD (Fig.(3.2)).

Fig. 3.6 Espessura (μm) dos filmes do copolímeros em função da velocidade de giro do substrato a concentração de 1/7 (g/ml).

3.2.7 Substrato

Substratos de vidro tipo pirex de diferentes tamanhos foram utilizados para as duas técnicas de deposição. Para o espalhamento da solução com um extensor, foi utilizada uma placa de 30 x 20 x 0.5 cm, e para o SCD uma placa circular de 2.1cm de raio por 0.5 cm de espessura (Fig. (3.6)). O processo ideal de limpeza do vidro é difícil de se estabelecer, uma vez que depende de vários fatores. De maior importância são a qualidade do ar, a limpeza do ambiente, a qualidade da água e dos compostos empregados, e a sequência do procedimento adotado. Lavamos os vidros com água destilada, detergente e esponja plástica, tendo o cuidado de usar luvas. Não fizemos nenhuma análise das partículas residuais, embora o problema mais grave que encontramos é que, por ser isolante, o vidro torna-se carregado eletrostaticamente durante o seu manuseio, e atrai partículas que se encontram na atmosfera. Testamos também outras possibilidades, como banho de álcool isopropílico e lavagem dos vidros com solução de ácido sulfocrômico, mas não foram adequados devido à limpeza depender criticamente das condições laboratoriais. Substratos metálicos são mais fáceis de limpar pois não atraem partículas carregadas. Fizemos experimentos com uma placa de aço inox retificada como substrato, mas devido à baixa aderência do copolímero, quando se inicia a evaporação de solvente as bordas do filme começam a se contrair formando filmes irregulares. Após a secagem, o filme é retirado do vidro com o auxílio de uma folha de papel sulfite limpa umedecida com água destilada.

Filmes preparados por centrifugação (SCD) com o solvente MEK ofereceram resistência ao serem retirados do vidro. Por isso,

utilizamos a técnica de "floating" (Fig.(3.7)) que consiste na retirada do filme através da imersão em água destilada, com a sua posterior flutuação após a soltura, garantindo a integridade do filme. Filmes preparados com acetona não ofereceram resistência na retirada do substrato, pois com um solvente melhor o filme se desprega mais facilmente.

Fig. 3.8 Representação esquemática do procedimento utilizado para retirada do filme preparado por SCD do substrato.

Fig. 3.7 (a) Placa de vidro usada na preparação de filmes com extensor. (b) Placa circular de vidro usada na preparação de filmes por SCD.

3.3 Uniformidade dos Filmes

A uniformidade dos filmes foi avaliada utilizando-se dois critérios: observação visual para verificação da presença de defeitos, e medida da espessura. Após um período inicial no qual não obtivemos filmes transparentes e sem defeitos (estas dificuldades são descritas na próxima sub-seção), todos os filmes fabricados eram de ótima qualidade quanto ao aspecto visual. Isto

era válido para filmes obtidos com o uso do extensor ou por centrifugação. Já a medida da espessura dos filmes apresentou diferenças entre os filmes fabricados por técnicas diferentes.

Os filmes obtidos com o extensor apresentaram uma maior variação na espessura. A variação na espessura ocorre para os filmes de 5 até 30 μm , sendo maior -em valor absoluto - para filmes mais espessos. Os fatores que afetam a uniformidade dos filmes são a qualidade da superfície do substrato, a concentração da solução e a constância da velocidade com que espalhamos a solução com o extensor. Filmes uniformes são conseguidos após muita prática, buscando conhecer os valores ótimos dos parâmetros acima.

Com este procedimento conseguimos preparar filmes com a espessura de 1 a 30 μm . Filmes mais espessos, acima de 30 μm , devem ser preparados por prensagem dos grânulos a 220 graus, colocando-se entre eles duas folhas de Alumínio, e prensando através de duas placas de aço retificadas.

Filmes fabricados por SCD de 1 - 20 μm apresentaram grande uniformidade em sua espessura ao longo de seu diâmetro, independente do solvente utilizado (Acetona ou MEK).

3.4 Problemas de Esbranquiçamento dos Filmes

No início do trabalho de preparação dos filmes, encontramos vários problemas técnicos, principalmente por causa da falta de informações detalhadas na literatura, como já foi mencionado. Entre estes problemas, talvez o mais importante tenha sido o esbranquiçamento dos filmes fabricados, que será discutido a seguir.

Os primeiros filmes foram obtidos em ambiente aberto. Eles ora se apresentavam com excelente transparência, ora com listras esbranquiçadas ou mesmo totalmente esbranquiçados. Os filmes dos copolímeros 70/30 e 80/20 sempre se apresentavam totalmente esbranquiçados. Ou seja, não tínhamos controle sobre a qualidade dos filmes. Ao observarmos as amostras no microscópio ótico constatamos que este efeito decorre da má formação da superfície do filme, que fica em contato com o ar durante a secagem da solução. Por se tratar de filmes finos este efeito prejudica sobremaneira a sua qualidade.

Descobrir a causa desta anomalia seria fundamental para a produção de bons filmes. No entanto, não encontrando informações na literatura que tratassem deste assunto, tivemos que lançar mão de inúmeras tentativas para sanar este problema. Iniciamos o processo de preparação de filmes com o copolímero 60/40, e suspeitamos que o esbranquiçamento estaria relacionado com algum agente atmosférico, mais provavelmente a umidade. De fato, a construção da câmara limpa permitindo fazer filmes em atmosfera seca, ou pela ação de sílica gel ou pela troca de ar por nitrogênio seco, resolveu o problema, permitindo fazer excelentes filmes no que diz respeito à transparência. Este procedimento surpreendentemente não resolveu o problema para os copolímeros 70/30 e 80/20, que mesmo em atmosfera com menos de 5% de umidade relativa do ar apresentavam o esbranquiçamento.

A esta altura aceitávamos duas hipóteses: (i) poderia existir uma cristalização superficial anômala, que devido à lenta evaporação dos solventes permitia a ação de algum agente nucleante da atmosfera. A solução seria apressar a evaporação.

(ii) outra idéia seria que esta formação provinha de fissuras na superfície formadas pela rápida evaporação. Como para o 60/40 o efeito claramente provinha da umidade do ar, achamos mais provável a primeira hipótese. Para apressar a evaporação, a primeira tentativa foi aquecer o ambiente. Instalamos 6 lâmpadas incandescentes de 150 W ligadas a um controlador de temperatura regulado para manter a câmara a aproximadamente 70 graus, próximo à placa de vidro.

Fazendo o filme em atmosfera de nitrogênio seco a temperatura mínima de 70 graus conseguem-se filmes com boa transparência para o copolímero 70/30 embora com uma superfície irregular, com uma formação tipo "casca de laranja". Com este procedimento ainda não se conseguem bons resultados para o 80/20. Temperaturas maiores que 70°C não são adequadas devido ao ponto de ebulição de MEK ser 70 °C, e no caso da acetona não pode ser maior do que 60 °C devido a que seu ponto de ebulição está em torno deste valor. Esta tentativa resolveu o problema para os copolímeros 60/40 e 70/30 mas não resolveu para o 80/20.

Foi realizada uma série de experiências com a finalidade de melhorar a qualidade dos filmes esbranquiçados, fazendo "quenching" nas amostras. Esta técnica consiste em, após o preparo do filme, aquecê-lo a 180°C, ou seja numa temperatura acima da fusão, e resfriá-lo rapidamente; usamos para isto uma mistura de água e gelo para resfriar os nossos filmes. Neste caso obtivemos filmes com boa transparência mas também encontramos o problema adicional do substrato. Após a imersão, em água e gelo, o vidro se estilhaça cravando seus cacos no filme; lâminulas de microscópio, alumínio e aço não permitem a remoção do filme;

Teflon não adere à amostra fazendo com que ela perca o formato de filme ao ser aquecida; Kapton mostrou ser um bom substrato mas possuíamos apenas folhas finas que enrugavam-se durante o aquecimento produzindo filmes irregulares.

[Melhores resultados com amostras de boa transparência, dos copolímeros 70/30 e 80/20, podem ser produzidas simplesmente fazendo passar um forte fluxo de ar seco desde o momento inicial, quando a solução é despejada sobre a placa de vidro até completar a evaporação do solvente. Este procedimento faz acelerar a velocidade de evaporação do solvente de modo a não permitir a cristalização superficial. Os filmes do copolímero 80/20 embora já apresentassem uma grande melhoria, ainda não eram satisfatórios. Passamos então a dissolver o copolímero 80/20 em acetona, que possuindo maior pressão máxima de vapor que o MEK, tem uma evaporação muito mais rápida. Assim, foi possível produzir filmes de excelente qualidade com as três composições molares.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DOS COPOLÍMEROS P(VDF-TrFE) NAS COMPOSIÇÕES MOLARES 60/40, 70/30 E 80/20

4.1 Introdução

Para nos certificarmos da qualidade dos filmes produzidos, medidas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura) (seção 4.2), Raios-X (seção 4.3), Infra-vermelho de absorção (seção 4.4) e GPC ("cromatografia líquida por exclusão de tamanho") (seção 4.5) foram executadas em amostras tratadas termicamente nas seguintes temperaturas: 25°C (virgem), 75°C, 90°C, 105°C, 120°C e 130°C, por 1h. O tratamento térmico das amostras foi feito utilizando o forno descrito na Fig. 4.1.1

Os copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20, para facilitar o entendimento dos assuntos que discutiremos a seguir, serão tratados pela seguinte nomenclatura.

	60/40 - amostra A6
Copolímeros preparados por SCD com Acetona	70/30 - amostra A7
	80/20 - amostra A8
Copolímeros preparados por SCD com MEK	60/40 - amostra M6
	70/30 - amostra M7

Fig. 4.1.1 Forno com limites de temperatura de 25 a 250°C utilizado no tratamento térmico das amostras.

4.2 Comportamento Térmico

4.2.1 - Introdução

Na literatura são encontrados muitos artigos [22-24] sobre as propriedades ferroelétricas dos copolímeros P(VDF-TrFE) que utilizam a técnica DSC na caracterização térmica dos polímeros. Nesta técnica o registro dos eventos térmicos sofridos pela amostra é representado na forma de um termograma (Fig. 4.2.1) onde a ordenada, em função do tempo ou da temperatura, é diretamente proporcional ao fluxo diferencial de calor entre a amostra e a referência. Na Tabela 1 são apresentadas as aplicações específicas em química e na Fig. 4.2.1 a representação gráfica dos eventos térmicos.

Tabela 1. Aplicações específicas de DSC em Química [36]

Materiais	Tipo de Estudo
Catalisadores	Reações de decomposição
Gorduras/óleos	Reações do estado sólido
Compostos de coordenação	Reações de desidratação
Aminoácidos e proteínas	Catálise
Sais metálicos hidratados	Calor de adsorção
Óxidos metálicos e não metálicos	Calor de reação
Produtos naturais	Reações sólido-gás
Minerais	Determinação de pureza
Metais	Estabilidade térmica
Materiais Biológicos	Estabilidade oxidativa
Polímeros	Determinação de transição vítrea Grau de Cura Cristalização

Fig. 4.2.1 Eventos térmicos no termograma DSC. Temperaturas: transição vítrea (Tg), ferro-paramagnética (Tc), Cristalização (Tcris), Fusão (Tf). ΔH -Variação de Entalpia.

No termograma DSC os picos e as depressões são representados pelos eventos (Tabelas 2 e 3) exotérmicos e endotérmicos. Ressalte-se que, de acordo com a convenção adotada pelo aparelho DuPont, um processo endotérmico é representado por uma depressão, ao passo que o oposto ocorre com o aparelho Perkin-Elmer. A variação de entalpia de uma amostra, numa transição, é determinada pela área sob o pico ou depressão através da Eq.1.

$$\Delta H = A \frac{K}{m} \quad (1)$$

Cálculo da variação da entalpia ΔH . A é a área sob a curva, K é o fator de calibração e m é a massa da amostra.

A transição vítrea é acompanhada de uma mudança na capacidade de calor sem mudança na entalpia ($\Delta H = 0$), sendo assim, ela é

registrada como uma descontinuidade da linha de base. Degradação e oxidação de uma amostra é registrada quando a amostra, em altas temperaturas, passa por uma transição endotérmica devido à fusão da fase cristalina, ou por uma decomposição que corresponde ao ponto onde a linha de base torna-se exotérmica e não retorna ao seu nível original de capacidade de calor. Esta exoterma se relaciona à degradação, dependendo da atmosfera circundante. A temperatura de transição de uma amostra é dado na literatura como a temperatura correspondente ao mínimo de um pico endotérmico (depressão) ou ao máximo de um pico exotérmico. No caso da transição vítrea a temperatura é dada pela inclinação máxima da tangente na linha de base.

Tabela 2. Eventos térmicos observados em DSC [36]

Mudanças Físicas	Endotérmico	Exotérmico
Cristalização		X
Fusão	X	
Volatilização	X	
Adsorção		X
Desorção	X	
Absorção	X	
Transição de Curie	X	
Transição Vítrea	Alteração na linha de base	

As curvas DSC são dependentes de dois tipos de variáveis: fatores instrumentais, e características da amostra. Na análise qualitativa a forma, a posição e o número de picos endotérmicos e exotérmicos são fatores importantes que são influenciados alterando-se algumas condições como razão de aquecimento e a atmosfera. Para estudos quantitativos, a área dos picos é de grande importância, de maneira que os efeitos dos parâmetros experimentais

deve ser conhecido. Dois tipos de instrumentos são utilizados em medidas de DSC: DSC com fluxo de calor (DuPont, Mettler) e DSC com compensação de potência (Perkin-Elmer). No DSC (DuPont) os eventos endotérmicos e exotérmicos são representados por depressões e picos, respectivamente; no DSC (Perkin-Elmer) (Fig.2) a convenção é oposta à anterior.

Tabela 3. Eventos térmicos observáveis em DSC [36]

Mudanças Químicas	Endotérmico	Exotérmico
Desidratação	X	
Decomposição	X	X
Degradação oxidativa		X
Oxidação		X
Redução	X	
Reação no estado sólido	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Cura		X
Reações Catalíticas		X

O aparelho DSC usado em nossas medidas foi do tipo DuPont (Mettler) com fluxo de calor. Neste sistema o fluxo diferencial de calor ($\delta T \neq 0$) entre a amostra e a referência é registrado em função do tempo ou da temperatura. Na tabela 4 estão os materiais usados na calibração da temperatura e do fluxo de calor.

Termogramas DSC dos copolímeros P(VDF-TrFE) em várias composições molares, na faixa de 25 a 170°C, preparados por vários métodos de preparação, apresentam, em geral, dois picos endotérmicos. Muitos pesquisadores associam ao pico em torno de 150°C a fusão da fase cristalina paraelétrica e ao pico com temperatura abaixo deste valor a transição ferro-paraelétrica. Assim, assumiremos que o nosso material também apresenta tal comportamento.

Fig. 4.2.2 Célula DSC DuPont (Mettler)

Neste capítulo abordaremos os resultados obtidos pela técnica de DSC (DuPont, Mettler) nos copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20 em várias temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 4. Materiais usados na calibração [36]

Material	Ponto de Fusão (°C)	ΔH (J/g)
Índio	156.4	28.50
Estanho	231.9	60.25
Chumbo	327.4	22.80
Zinco	419.5	108.40
Alumínio	660.5	397.00

4.2.2 Resultados

Amostras de grãos, e de filmes obtidos por SCD na espessura de 10 μm com os solventes Acetona e MEK, do copolímero P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20 virgens e tratados a 75, 90 e 130°C; foram submetidos a medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura a taxa de aquecimento de 10°C/min e massa de 10 mg na faixa de 25 a 165°C. Poderá ser observado que em algumas medidas a linha de base não permaneceu constante durante todo o processo de aquecimento. Estas medidas são mostradas, a despeito disso, porque servem para ilustrar as transições de fase.

Fig. 4.2.3 Termograma a taxa de aquecimento de 10°C/min do grão do copolímero 60/40. $T_c = 97^\circ\text{C}$ e $T_f = 154^\circ\text{C}$.

Fig. 4.2.4 Termograma do grão do copolímero 70/30. $T_c = 113^\circ\text{C}$ e $T_f = 151^\circ\text{C}$.

Fig. 4.2.5 Termograma do grão do copolímero 80/20. $T_f = 148^\circ\text{C}$.

Tabela 5. T_c - Temperatura de transição ferro-paraelétrica, T_f - Temperatura de fusão, ΔH_c - Variação de entalpia em T_c , ΔH_f - variação de entalpia em T_f .

Grãos (VDF/TrFE)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	ΔH_f (J/g)
60/40	97	154	19	31
70/30	113	151	22	30
80/20	***	148	***	69

Na Fig. 4.2.5, que mostra o termograma obtido com os grãos de P(VDF-TrFE) 80/20, não é observada a transição de fase ferro-paraelétrica, já que a temperatura de transição, T_c , deve estar muito próxima à temperatura de fusão. Já nas amostras de filmes 80/20, esta transição é observada porque em filmes a temperatura de transição é deslocada para temperaturas mais baixas.

Amostras A6 e M6

Fig. 4.2.6 Termograma DSC da amostra A6 virgem.

Fig. 4.2.7 Termograma DSC da amostra M6 virgem.

Fig. 4.2.8 Termograma DSC da amostra A6 tratada a 130°C.

Tabela 6. Amostra A6

Temperatura de tratamento térmico	T _o (°C)	T _f (°C)	ΔH _o (J/g)	ΔH _f (J/g)
T = 25°C	82	152	5	28
T = 75°C	88	153	6	22
T = 90°C	87	153	12	26
T = 130°C	91	152	11	31

Tabela 7. Amostra M6

Temperatura de tratamento térmico	T _o (°C)	T _f (°C)	ΔH _o (J/g)	ΔH _f (J/g)
T = 25°C	86	151	8	30
T = 75°C	88	153	9	25
T = 90°C	88	153	11	26

Fig. 4.2.9 Evolução dos Termogramas da amostra A6 em função da temperatura de tratamento térmico.

Fig. 4.2.10 Evolução dos termogramas da amostra M6 em função da temperatura de tratamento térmico.

Amostras A7 e M7.

Fig. 4.2.11 Termograma DSC da amostra A7 virgem.

Fig. 4.2.12 Termograma da amostra M7 virgem. $T_{c1} = 72^{\circ}\text{C}$ e $T_{c2} = 98^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4.2.13 Termograma DSC da amostra A7 após tratamento térmico por 1h a 130°C .

Fig. 4.2.14 Termograma da amostra M7 tratada a temperatura de 130°C . $T_{c1} = 85^{\circ}\text{C}$, $T_{c2} = 106^{\circ}\text{C}$.

Tabela 8. Amostra A7

Temperatura de Tratamento térmico	T _{oi} (°C)	T _{ad} (°C)	T _f (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _f (J/g)
T = 25°C	***	100	150	5	26
T = 75°C	***	99	150	8	26
T = 90°C	***	98	149	13	31
T = 130°C	***	107	150	18	32

Tabela 9. Amostra M7

Temperatura de Tratamento térmico	T ⁱ (°C)	T _{ad} (°C)	T _f (°C)	ΔH _{ad} (J/g)	ΔH _f (J/g)
T = 25°C	72	98	149	***	31
T = 75°C	***	99	150	6	35
T = 90°C	***	99	149	11	29
T = 130°C	85	106	150	***	34

Fig. 4.2.15 Evolução dos picos endotérmicos da amostra A7 em função da temperatura de tratamento térmico.

Fig. 4.2.16 Evolução dos termogramas da amostra M7 em função da temperatura de tratamento térmico.

Amostra A8

Fig. 4.2.17 Termograma da amostra A8 virgem.

Fig. 4.2.18 Termograma da amostra A8 tratada termicamente a 130°C.

Tabela 8. Amostra A8

Temperatura de tratamento térmico	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _f (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _f (J/g)
T = 25°C	90	123	147	***	30
T = 75°C	***	124	147	27	44
T = 90°C	***	124	146	23	49
T = 130°C	85	140	150	***	***

Pode-se notar nas Figs. 4.2.15 e 4.2.16 que T_c permanece praticamente inalterada com o tratamento térmico, até que esta temperatura seja maior do que a temperatura de Curie. T_c então aumenta significativamente com a temperatura de tratamento. A temperatura de fusão dos filmes, em geral, não se altera com o tratamento térmico, embora um pequeno deslocamento seja perceptível nas amostras M7 e A8. Pensou-se inicialmente que a anomalia observada próxima da fusão, no termograma da amostra A8, fosse

originária de efeitos espúrios que provocassem alteração na linha de base. Entretanto, esta anomalia foi também observada em uma série de outras amostras, utilizando diferentes aparelhos de calorimetria.

Fig. 4.2.19 Evolução dos Termogramas da amostra A8 em função da temperatura de tratamento térmico.

4.3 Difração de Raios-X

4.3.1 - Introdução

Medidas de Raios-X de alto ângulo ("WAXS") foram executadas, a temperatura ambiente, utilizando o aparelho Rigaku-Rotaflex (Fig. 4.3.1) com anodo rotatório modelo RU 200 B, varredura angular de 15 a 25°, velocidade de varredura de 4.00°/min com passo de 0.02°, comprimento de onda $\lambda = 1.5406$, Fenda(1) = 1.00, Fenda(2) = 0.30 e Fenda(3) = 1.00. Foram utilizados 30 Filmes de 10 μm de espessura tratados termicamente a 25, 75, 90, 105, 120 e 130°C, presos a um suporte (Fig. 4.3.2).

Fig. 4.3.1 Aparelho de Raios-X Rigaku Rotaflex.

Na figura acima:

θ_1 = ângulo de rotação da amostra

θ_2 = ângulo de rotação do cristal

R' = raio do círculo focal primário

r = raio do círculo focal secundário

DS = fenda de divergência do goniômetro

RS = fenda de recepção do goniômetro

RS_M = fenda de recepção do monocromador

C = cristal

Fig. 4.3.2 Suporte de amostras.

Evolução dos Difrátogramas de Raios-X.

Fig. 4.3.3 Evolução dos Difrátogramas de Raios-X em várias temperaturas de tratamento térmico da amostra A6.

Fig. 4.3.4 Evolução dos Difrátogramas de Raios-x em várias temperaturas de tratamento térmico da amostra M6.

Fig. 4.3.5 Evolução dos Difrátogramas de Raios-X em várias temperaturas de tratamento térmico da amostra A7.

Fig. 4.3.6 Evolução dos Difrátogramas de Raios-X em várias temperaturas de tratamento térmico da amostra M7.

Fig. 4.3.6 Evolução dos Difrátogramas de Raios-X em várias temperaturas de tratamento térmico da amostra A8.

Inicialmente mostramos, nas Figs. (4.3.2-4.3.6), mudanças nos difratogramas de Raios-X das várias amostras, com a temperatura de tratamento térmico. Em todos os casos pode-se observar que, a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, o difratograma tende a exibir um pico mais alto e estreito, dirigindo-se em direção a baixos ângulos.

4.3.2 Evolução dos picos cristalinos correspondentes as reflexões (200) e (110) da amostra A7 em várias temperaturas de tratamento térmico.

Fig. 4.3.7 Difratoograma de Raios-X da amostra A7 virgem.

Fig. 4.3.8 Difratoograma de Raios-X da amostra A7 tratada termicamente a 75 graus.

Fig. 4.3.9 Difratoogramas de Raios-X da amostra A7 tratada termicamente a 90 graus.

Fig. 4.3.10 Difratoograma de Raios-X da amostra A7 tratada termicamente a 105 graus.

Fig. 4.3.11 Difratoograma de Raios-X da amostra A7 tratada termicamente a 120 graus.

Fig. 4.3.12 Difratoograma de Raios-X da amostra A7 tratada a 130 graus.

Para que se possa examinar cada curva em detalhe, apresentamos os difratogramas para cada temperatura de tratamento térmico da amostra A7 em separado, sendo que nas figuras estão incluídas as curvas de ajuste do difratograma (como será explicado depois). Os difratogramas de raios-x em função da temperatura de tratamento térmico das amostras M6, A7 e M7 também foram ajustados com três curvas e comportam-se de maneira semelhante aos difratogramas acima, dispensando, assim, a apresentação dos mesmos. Os difratogramas de Raios-x da amostra A8 só puderam ser ajustados com duas curvas. Assim, seu comportamento com a elevação da temperatura é o mesmo mostrado na Fig. 4.3.6.

Uma característica geral de todas as amostras virgens ($T = 25^{\circ}\text{C}$) é o aparecimento de um pico mais alto e um ombro largo. Dos resultados apresentados na literatura por diversos autores [23-24] a porção amorfa do filme, que diminui quando a temperatura

de tratamento térmico aumenta. Já o pico mais alto (com exceção da amostra A8) acredita-se [33] ser uma superposição de dois picos cristalinos - por razões a serem explicadas mais tarde, que correspondem às reflexões dos planos (200) e (110) da rede cristalina do copolímero. De uma maneira geral, o pico (200) tende a diminuir com o aumento da temperatura de tratamento térmico enquanto que o pico (110) aumenta.

4.3.3 Grau de Cristalinidade

4.3.3.1 Introdução.

Mudanças em várias propriedades físicas acompanhadas pela transição de fase ferroelétrica têm sido observadas por muitos autores [27,37] nos copolímeros P(VDF-TrFE) em várias composições molares. Fernandez et alli. [27] mediram o grau de cristalinidade em função do tratamento térmico, para os copolímeros 54/46 e 75/25, e observaram que há um aumento abrupto no grau de cristalinidade destes materiais próximo a 80 e 120°C, respectivamente. Ikeda et alli. [37], mediram o grau de cristalinidade dos copolímeros 54/46, 65/35 e 73/27 e observaram um aumento abrupto próximo às temperaturas de transição ferro-paraelétrica 75, 100 e 130°C, respectivamente.

O grau de cristalinidade, ou seja, a razão entre as áreas dos picos cristalinos pela soma das áreas dos picos cristalino e amorfo (Eq.4.3.3.1), é matéria encontrada em livros da autoria de Alexander Leroy [38], em artigos de Fernandez et alli. [27], e outros, e é calculado através do ajuste da curva do difratograma de

Raios-X dos copolímeros (Fig. 4.3.3.1). O ajuste foi feito utilizando-se a função de Lorentz modificada (Eq. 4.3.3.2) e um programa iterativo de ajuste [33].

$$\chi_c = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3}$$

(4.3.3.1) Cálculo do grau de cristalinidade (χ_c). A1 e A2 são as áreas dos picos cristalinos. A3 é a área do pico amorfo.

A escolha da função apropriada para o ajuste da curva de difração de Raios-X é devido ao estudo desenvolvido por Neri Alves [33], em seu trabalho de doutorado. Neste trabalho foi feito o ajuste das curvas de difração de Raios-X pelas funções de Gauss, de Lorentz modificada, e por combinações das duas. Resultando melhor ajuste pela função de Lorentz modificada.

Fig. 4.3.3.1 A1 e A2 correspondem as áreas dos picos cristalinos e A3 correspondem a área do pico amorfo.

$$F(x) = \frac{A}{(1+b(X-C)^2)^2} \quad (2) \quad 4.3.3.2 \text{ Função Modificada de Lorentz.}$$

Onde

A = Intensidade do pico de difração.

B = Inverso da largura a meia-altura do pico de difração.

C = Posição angular do pico de difração.

X = Angulo de varredura.

4.3.3.2 Resultados Obtidos

Fig. 4.3.3.2 Cristalinidade vs. Temperatura de tratamento térmico da amostra M6.

Fig. 4.3.3.3 Cristalinidade vs. Temperatura de tratamento térmico da amostra A6.

As amostras M6 e A6 apresentaram um aumento abrupto em sua cristalinidade próximo de 85°C.

Fig. 4.3.3.4 Cristalinidade vs. Temperatura de tratamento térmico da amostra M7.

Fig. 4.3.3.5 Cristalinidade vs. Temperatura de tratamento térmico da amostra A7.

As amostras M7 e A7 sofreram um aumento abrupto próximo as temperaturas de 90 e 95°C, respectivamente.

Fig. 4.3.3.6 Cristalinidade vs. Temperatura de tratamento térmico da amostra A8.

Na Figura 4.3.3.6 temos a dependência do grau de cristalinidade da amostra A8 com a temperatura de tratamento térmico. Como as amostras A6, M6, A7 e M7, a amostra A8 apresentou uma variação abrupta em seu grau de cristalinidade em torno de sua temperatura de Curie ($T_c = 125^\circ\text{C}$), não se observando, entretanto, a região posterior em que o grau de cristalinidade permanece praticamente constante. Isto ocorreu porque T_c , para a amostra A8, está próximo da temperatura de fusão.

Tentou-se, inicialmente, ajustar os difratogramas com dois picos - um amorfo e um cristalino. Entretanto, para as amostras A6, M6, A7 e M7 o ajuste com apenas dois picos apresentou problemas. Embora fosse possível ajustar os difratogramas, o programa iterativo nos fornecia vários conjuntos de parâmetros resposta, ao invés de um único conjunto. Ou seja não havia uma solução única, além de que era difícil associar os parâmetros-reposta do ajuste aos resultados encontrados na literatura. Outro problema era que o grau de cristalinidade calculado muitas vezes, apresentava uma

dependência atípica, com relação à temperatura de tratamento térmico, T_{trat} .

Somente para a amostra A8 bons ajustes foram obtidos com apenas dois picos. Por estas razões, tentamos o ajuste com três picos para as amostras A6, M6, A7 e M7, dois cristalinos e um amorfo. Além de obtermos excelentes ajustes (com solução única), os picos puderam ser identificados como sendo correspondentes aos planos cristalográficos (200) e (110), e a dependência do grau de cristalinidade com T_{trat} era esperada. Nas Figs. (4.3.3.2 - 4.3.3.6) são mostradas curvas de X_c em torno de T_c (temperatura de transição ferro-paraelétrica). Pode-se notar que a temperatura em que ocorre o aumento de X_c cresce com o aumento da fração molar de VDF, resultado esperado pois T_c aumenta com a percentagem de VDF. Ressalte-se ainda que apenas a curva para a A7 apresentou uma anomalia, cuja origem desconhecemos.

Todos os Difrátogramas acima apresentaram diminuição do pico amorfo (pico largo) e aumento no pico cristalino (pico estreito) com deslocamento em direção a baixos ângulos, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indicando aumento da ordem na estrutura cristalina dos copolímeros.

4.4 Espectroscopia de Infra-vermelho

O método de preparação de filmes, de copolímeros P(VDF-TrFE) nas composições molares 60/40, 70/30 e 80/20, por solução, usando a técnica de deposição de filmes SCD envolveu a utilização de solventes. Estes filmes, com espessura de $4\mu\text{m}$, sofreram secagem por 2 dias no interior de uma câmara a vácuo (pressão $\approx 10^{-3}$ torr.), a temperatura ambiente. De maneira a nos certificarmos quanto à presença ou não de solvente no interior do filme realizamos medidas de infra-vermelho de absorção no solvente MEK e nos copolímeros 60/40 (M6) virgem (Figs. 4.4.1 e 4.4.2).

Fig. 4.4.1 Espectro de infra-vermelho de absorção do solvente MEK (MetilEtilCetona), nos limites $4000 - 480\text{ cm}^{-1}$.

Fig. 4.4.2 Espectro de infra-vermelho de absorção nos limites $4000 - \approx 480\text{ cm}^{-1}$ da amostra M6 virgem seca a vácuo por 2 dias.

Tabela 4.4.1. Comparação entre os picos de absorção de infravermelho do copolímero P(VDF-TrFE) 60/40 virgem seco e o solvente MEK.

K (cm ⁻¹) Amostra M6	K (cm ⁻¹) Solvente MEK
491.42	
	617.88
848.52	
848.84	
	1118.98
1126.19	
1185.01	
1285.01	
	1365.49
1401.46	
	1423.33
	1561.79
	1654.92
	1715.6
	2340.7
	2370.05
	2919.77
	2979.42
3000.72	

Na tabela 4.4.1 temos os picos de absorção de infravermelho da amostra M6 e do solvente MEK. Observando a tabela acima vemos que os picos de absorção do solvente não coincidem com os picos de absorção da amostra M6 confirmando, assim, a ausência do solvente MEK em nossos filmes.

Copolímeros P(VDF-TrFE) se cristalizam a partir da fusão ou por solução [22] numa fase cristalina similar à fase β do PVDF. Na Fig. 4.4.3 estão os espectros de infra-vermelho de absorção do PVDF- β . Nesta seção nosso objetivo é comparar os espectros de nossos copolímeros com os espectros do PVDF- β e tirar algumas conclusões sobre a estrutura cristalina dos copolímeros. Apenas as amostras M6, M7 e A8 foram medidas.

Fig. 4.4.3 Espectro de infra-vermelho de absorção do PVDF- β [39].

Tabela 4.4.2 Comparação entre os picos de absorção de infravermelho da amostra M6 e do PVDF- β .

K (cm ⁻¹) Amostra M6	K (cm ⁻¹) PVDF- β
	472
	488
491.42	
	510
848.52	842
884.84	880
	1074
1126.19	
1185.01	1187
1285.01	1280
	1330
1401.46	1401
	1443

Pode-se notar a coincidência de alguns picos importantes, o que confirma que o filme de P(VDF-TrFE) tem estrutura cristalina similar a um filme de PVDF- β .

Na Fig. 4.4.2 temos o espectro de infra-vermelho de absorção da amostra M6 virgem entre $4000 - 380\text{cm}^{-1}$. A escolha destes limites foi baseada nos resultados obtidos por Bachmann et alli. (Fig. 4.4.3) [39] para o PVDF na fase β . Em seguida analisamos o efeito do tratamento térmico sobre os espectros de absorção.

Fig. 4.4.4 Espectro de infra-vermelho de absorção da amostra M6 tratada a 130°C .

Na amostra M6 os efeitos do tratamento térmico foram mais evidentes na região $1005 - 405\text{ cm}^{-1}$ deixando praticamente inalterados os picos de absorção situados acima de 1005 cm^{-1} .

Efeitos do tratamento térmico sobre as amostras M6, M7 e A8.

Fig. 4.4.5 Espectro de infravermelho de absorção da amostra M6 virgem.

Fig. 4.4.6 Espectro de infravermelho de absorção da amostra M6 tratada a 130°C.

Fig. 4.4.7 Espectro de infravermelho de absorção da amostra M7 virgem.

Fig. 4.4.8 Espectro de infravermelho de absorção da amostra M7 tratada a 130°C.

Fig. 4.4.9 Espectro de infravermelho da amostra A8 virgem.

Fig. 4.4.9 Espectro de infravermelho de absorção da amostra A8 tratada a 130°C.

4.5 Cromatografia Líquida por Exclusão de Tamanho (GPC)

A cromatografia líquida por exclusão de tamanho (GPC) é uma poderosa técnica de separação que vem sendo bastante utilizada no estudo de polímeros desde a sua descoberta em 1961. A separação acontece numa coluna cromatográfica preenchida com poliestireno poroso. Os poros nestes géis possuem as mesmas dimensões das moléculas poliméricas. Uma amostra de uma solução polimérica diluída (copolímero k solvente, como o THF) é introduzida através da coluna. Quando dissolvidas as cadeias poliméricas enoveladas fluem pelos poros do poliestireno, difundindo-se na estrutura porosa do gel. As grandes moléculas podem entrar somente em pequena fração da porção interna do gel ou ficar completamente excluídas; pequenas moléculas poliméricas penetram uma grande fração do interior do gel.

Fig.4.5.1 Princípio da separação de moléculas por exclusão de tamanho (GPC).

Medidas de GPC foram executadas nas amostras M6, A6, M7, A7 e A8 através da dissolução dos filmes em THF. Todos os cromatogramas apresentaram dois picos, um em torno de 98000 e outro em 170 g/mol, de maneira que só mostramos a curva para um dos filmes aqui. Abaixo temos o cromatograma da amostra A6 virgem.

Fig 4.5.2 Distribuição de peso molecular da amostra A6 virgem. diluída em THF a (0.0120g/2ml).

O sistema utilizado para medidas de cromatografia líquida por exclusão de tamanho é o do Departamento de Físico-Química do IFQSC e consiste de uma pré-coluna e três colunas PL Gel em linha. Estas colunas continham polímero de estireno de vinil benzeno com os seguintes padrões:

- 1a. coluna - 1000 Å
- 2a. coluna - 500 Å
- 3a. coluna - 100 Å

Os grãos da pré-coluna e da primeira coluna eram de 5 μm , enquanto os grãos das outras colunas eram de 10 μm . O solvente utilizado foi THF com vazão de 1 ml/min, com uma pressão de 900 psi. O detetor empregado foi o de índice de refração, sendo que a curva de calibração foi obtida com 9 padrões de poliestireno de massas moleculares: 68000, 28000, 12500, 7600, 3770, 1800, 1050, 580, 162 e um padrão de etil benzeno de 106. O tempo de eluição foi de 15.76 min. para o padrão de 68000 e de 29.33 min. para o padrão de 106. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente de aproximadamente 23°C.

Os resultados obtidos para um filme da amostra A6 são mostrados na Fig. 4.5.2. Pode-se notar a presença de dois picos intensos, um de alta massa molecular (cerca de 98000 g/mol) está associado às cadeias do copolímero PVDF/TrFE. O outro corresponde a impurezas de baixa massa molecular. A hipótese de que este último pico possa ser oriundo de ar injetado nas colunas pode ser descartada porque o solvente THF e a solução com copolímero eram filtrados antes das medidas, para evitar essa injeção de ar. Caso fosse CO₂ absorvido pelo solvente, o pico deveria aparecer em torno de 50 e não 172 como aparece, além de que haveria necessidade de grande concentração de CO₂ para gerar um pico tão intenso como o observado, o que é bastante improvável.

4.6 Verificação da Ferroeletricidade

Para verificar se os filmes produzidos apresentam propriedades ferroelétricas, amostras do lote de nossa fabricação foram utilizadas pelo Dr. Neri Alves em medidas de descarga corona. As amostras foram carregadas em um triodo de corona com corrente constante [33]. Uma curva típica da evolução do potencial de superfície da amostra é mostrada na Fig. 4.6.1 para uma amostra do copolímero 60/40. Pode-se observar a existência de um patamar que é característico de polímeros ferroelétricos submetidos à descarga corona com corrente de carga constante [33]. Este patamar é melhor definido quando a amostra é tratada termicamente, sendo que Alves [33] também mostrou que o tratamento térmico faz com que a polarização remanente do filme, que depende do comprimento do patamar, cresce com a temperatura de tratamento.

Fig. 4.6.1 - Evolução do potencial de superfície de uma amostra de 60/40 submetida à descarga corona. São mostradas curvas para uma amostra virgem e tratada a diversas temperaturas.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No Capítulo II foram descritos vários métodos de preparação de filmes finos dos copolímeros P(VDF-TrFE) 60/40, 70/30 e 80/20, sendo que dentre estes métodos utilizamos a técnica de preparação por solução, usando para deposição dos filmes um extensor e um centrífugador "SCD" ("Spin-Coating Deposition"). Inicialmente não conseguíamos reproduzir bons filmes e na literatura não encontrávamos descrições suficientemente detalhadas para resolver os problemas enfrentados. A solução encontrada baseou-se no aumento da velocidade de evaporação do solvente, após a deposição da solução, proporcionando, assim, a produção de filmes homogêneos e transparentes com espessura uniforme ao longo de seu diâmetro.

A seguir procedeu-se à caracterização destes filmes, através de várias técnicas experimentais, com o objetivo de se verificar se as propriedades destes filmes eram condizentes com resultados apresentados na literatura.

5.1 Comportamento Térmico

Uma das primeiras técnicas utilizadas foi a de calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC), que permite investigar transições de fase do material. Termogramas DSC obtidos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para as amostras A6, M6, A7, M7 e

A8 tratadas nas temperaturas 25, 75, 90 e 130°C apresentam, em geral, dois picos endotérmicos. Estes picos são associados à transição ferro-paraelétrica e à fusão da parte cristalina do copolímero [23]. Em alguns casos, como para as amostras M7 e A8 tratadas a temperatura de 25 e 130°C (vide Tabelas no Capítulo IV para as amostras M7 e A8), os termogramas apresentam três picos. Dois deles, que são próximos em temperatura, são atribuídos a transições ferro-paraelétricas, sendo que o terceiro é devido à fusão. Resultado semelhante foi encontrado para o copolímero 60/40 cristalizado a temperatura ambiente a partir da fusão [41], de onde se concluiu que o copolímero poderia ter duas fases ferroelétricas estáveis - ao invés de uma única.

Dois outros resultados importantes podem ser extraídos da análise dos termogramas de DSC. A temperatura de transição ferro-paraelétrica, denominada T_c (temperatura de Curie), cresce com o aumento do conteúdo molar de VDF, resultado também encontrado por outros autores [24,25] os quais associam esta observação à maior estabilidade da fase ferroelétrica. A temperatura de fusão T_f diminui com o aumento da % de VDF porque a inclusão de TrFE deixa a fase paraelétrica mais estável [40]. As temperaturas de transição dos copolímeros analisados apresentam temperatura de transição ferro-paraelétrica (T_c) e de fusão bem próximas das encontradas por muitos autores [23-25].

O segundo resultado importante é que T_c aumenta com a temperatura de tratamento térmico, já que este tratamento torna a fase ferroelétrica mais estável com o aumento do grau de

cristalinidade do material. Este aumento do grau de cristalinidade pode ser observado pelo aumento nos valores da variação de entalpia, associados aos picos de transição, e que estão também relacionados com a diferença entre as estruturas cristalinas da fase ferroelétrica e fase paraelétrica [40]. O aumento no grau de ordenamento da estrutura cristalina ferroelétrica foi também confirmado pelas medidas de difração de Raios-X, como será discutido mais tarde. A temperatura de fusão, T_f , por outro lado, não sofre alteração com a mudança na temperatura de tratamento, já que a fase paraelétrica não é afetada pelo tratamento térmico, o que novamente está de acordo com outros resultados apresentados na literatura [40].

5.2 Difração de Raios-X

A estrutura cristalina dos filmes de copolímeros P(VDF-TrFE) foi examinada através da difração de Raios-X. Uma análise visual dos difratogramas mostra a existência de ombro largo, devido à fase amorfa, e um pico estreito associado à região cristalina do filme. Ajustando-se os difratogramas através da utilização de uma função apropriada foi possível determinar o grau de cristalinidade do filme.

Como mencionado acima, as amostras M7 e A8, dos copolímeros 70/30 e 80/20 respectivamente, apresentaram sob algumas condições, dois picos de transição ferro-paraelétrica nas medidas de DSC. Todos os outros resultados de DSC mostraram a existência de apenas

um pico referente a esta transição. Entretanto, no ajuste de difratogramas realizado em colaboração com o Dr. Neri Alves [33], foram utilizadas três funções de Lorentz modificadas (três picos no difratograma) para as amostras de 60/40 e 70/30, indicando que para estes copolímeros deveria haver três fases diferentes, provavelmente uma paraelétrica e duas ferroelétricas. Obviamente, como os difratogramas foram realizados a temperatura ambiente, só são observados os picos ferroelétricos e o ombro da parte amorfa. Para as amostras de 80/20, apenas duas funções foram utilizadas.

A existência de duas fases ferroelétricas tem sido aventada na literatura. Fernandez et alli. [27] fizeram ajustes semelhantes aos nossos para o copolímero 52/48 tratado a 140°C [27], com a utilização de três picos. Tashiro et alli. [22] estudaram, através das técnicas de espectroscopia Raman, Infra-vermelho e Raios -X as mudanças de fases cristalinas com o aumento da temperatura no copolímero P(VDF-TrFE) 55/45 e em outras composições molares e concluiu que estes materiais sofrem, com a elevação da temperatura, as seguintes mudanças: Eles se transformam de uma fase semelhante à fase β do PVDF, para uma fase que eles chamaram de fria. Esta fase ainda é ferroelétrica, e é observada em temperaturas próximas da transição ferro-paraelétrica. Os copolímeros seriam transformados, então, em uma fase de alta temperatura, paraelétrica, acima de T_c .

Tanaka et alli. [40], através de medidas de DSC em amostras cristalizadas a partir da fusão em várias temperaturas, estudaram o efeito da temperatura de cristalização sobre estrutura cristalina

dos copolímeros e também propuseram a existência de duas fases ferroelétricas, a temperatura ambiente, com diferentes graus de ordem (F_a e F_b), em que F_b é a fase mais ordenada. O aparecimento de dois picos na região de temperatura inferior à fusão aparece também para o copolímero 60/40 [41] cristalizado a partir da fusão a temperatura ambiente e para o copolímero 65/35 [42]. A existência de duas fases ferroelétricas foi também proposta recentemente por Alves [33] para os copolímeros 60/40 e 70/30, desta vez para filmes obtidos por solução, como os apresentados nesta dissertação.

Talvez os resultados mais conclusivos quanto à existência de duas fases ferroelétricas foram apresentados por Faria e colaboradores [41]. Utilizando amostras cristalizadas a partir da fusão eles mostraram de maneira inequívoca a existência de duas transições ferro-paraelétricas através de medidas de correntes termoestimuladas (TSDC), de constante dielétrica e de comportamento térmico. Eles mostraram, também, que as duas fases anteriores à T_c são ferroelétricas, porque a atividade piezoelétrica dos filmes continua mesmo após a primeira transição de fase [43]. A controvérsia que existe é que Faria et alii. [41] só observaram uma transição ferro-paraelétrica para o copolímero 60/40, enquanto que o oposto ocorreu nas medidas de Alves [33].

Considerando que diferenças têm sido notadas na literatura entre amostras obtidas por fusão e por solução [22], e que nossos resultados de DSC não corroboram integralmente a existência de duas fases ferroelétricas inferida dos difratogramas de Raios-X, há a necessidade de novos estudos para resolver esta controvérsia.

Os difratogramas de Raios-X indicam existência de duas regiões de tratamento térmico. A região I que situa-se nos limites $25 - T_c$ (temperatura de transição ferro-paraelétrica) e a região II de $T_c - 150^\circ\text{C}$ (temperatura de fusão). Os efeitos do tratamento térmico sobre os copolímeros são melhor observados nos gráficos cristalinidade vs. temperatura de tratamento térmico onde em T_c há um abrupto aumento no grau de cristalinidade (Figs. 4.3.3.2 - 4.3.3.6). Resultado semelhante foi descrito por Fernandez et alli., através de resultados de raios-x, para os copolímeros 52/48, 54/46 e 75/25 [27].

Na hipótese de que duas fases ferroelétricas existem de fato para os copolímeros 60/40 e 70/30, nossos difratogramas seriam explicados da seguinte maneira. O pico estreito de menor ângulo estaria associado à fase ferroelétrica F_a , que corresponde à reflexão do plano (110) e o pico estreito de maior ângulo à fase ferroelétrica F_b , mais ordenada do que F_a , e estaria associado à reflexão do plano (200) [27]. A intensidade do pico correspondente à fase F_b aumenta e a intensidade do pico correspondente à fase F_a diminui, à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico. Isto indica que as amostras tratadas na região II apresentam estrutura cristalina mais organizada do que na região I. A amostra A8 possui dois picos um amorfo e um cristalino. Ao pico cristalino associamos a fase ferroelétrica F_b . O grau de cristalinidade das amostras apresenta um abrupto aumento em torno de $T_c = 125^\circ\text{C}$ indicando maior ordenamento da fase F_b .

5.3 Espectroscopia de Infra-vermelho

A comparação entre as Fig. (1 e 2) do Capítulo IV, que mostram os espectros de infra-vermelho da amostra M6 (virgem) e do solvente MEK, mostra que não há presença de solventes na amostra. Realizamos medidas de infra-vermelho de absorção na amostra M6 com intenção de compararmos com os resultados obtidos por Bachman et alli.[39] para o PVDF- β e concluímos que há uma grande semelhança entre os picos indicando uma similaridade entre as estruturas cristalinas do PVDF- β e da amostra M6. No espectro de infra-vermelho de absorção da amostra M6 (Fig. 4.4.4) tratada termicamente a 130°C, os picos situados na região de K (número de onda) maior do que 1005cm⁻¹ praticamente não sofrem alterações com a aplicação de tratamento térmico. Mas os picos situados entre 1005 e 380 cm⁻¹, mais precisamente o pico localizado em 472 cm⁻¹ apresenta um maior aumento em relação ao pico vizinho (505 cm⁻¹). Estes resultados se repetiram para todos os copolímeros investigados, ou seja, o 60/40, 70/30 e o 80/20.

5.4 Peso Molecular

Filmes de copolímeros orgânicos sintéticos são formados devido à existência de cadeias carbônicas macromoleculares, e por isso, medidas de peso molecular, através da técnica GPC ("Gel Permeation Chromatography") realizadas em nossas amostras indicam a existência de uma dispersão de peso molecular situada em 98000 (Fig. ?1) confirmando a presença de macro-moléculas. Surpreendentemente, um

pico de grande intensidade surgiu em torno de 170 indicando a presença de impurezas de baixa massa molecular em grande quantidade. Esta anomalia se repetiu em amostras tratadas a 130°C. Pensamos inicialmente que esta anomalia deveria estar associada com o método de preparação dos filmes (Capítulo III). Fizemos então medidas de GPC nos grãos e o pico de baixo peso molecular persistiu. Concluimos, portanto, que estes efeitos se devem ao processo de copolimerização utilizado pela Atochem, que infelizmente não forneceu informação alguma sobre o processo de copolimerização.

5.5 Conclusões

O processo de preparação de filmes dos copolímeros P(VDF-TrFE) por solução foi dominado completamente, e agora filmes podem ser produzidos rotineiramente em nossos laboratórios. Um dos problemas enfrentados na fabricação de filmes por solução é, em geral, a presença de solvente mesmo após o processo de fabricação. Entretanto, medidas de Infra-vermelho de absorção confirmaram a ausência de solvente no interior dos filmes, mostrando, assim, que o método de secagem dos filmes foi adequado.

A caracterização dos filmes, por diversas técnicas, mostrou resultados compatíveis com os da literatura, em que foram observadas as transições de fase ferro-paraelétrica e fusão. Os valores obtidos, assim como os efeitos do tratamento térmico sobre as amostras, são consistentes com aqueles publicados por outros

autores. Um dos principais objetivos de nosso trabalho era obter filmes eletricamente resistentes que pudessem apresentar ferroeletricidade, e isto foi alcançado. Como discutido no final do Capítulo IV e mais extensivamente na tese recém defendida por Alves [33], os filmes fabricados apresentaram resultados reprodutíveis e com atividade ferroelétrica.

Bibliografia

- [1] Wang, T.T., Herbert, J.M., and Glass, A.M., "The Applications of Ferroelectrics Polymers", Blackie and Son Ltd. (1988).
- [2] Furukawa, T., Phase Transitions, **18**, 143 (1989).
- [3] Kawai, H., Japn. J.Appl.Phys., **8**, 975 (1969).
- [4] Bergman, Jr., J.G., McFee, J.H, and Crane, G.R. Appl.Phys.Lett., **18**, 203 (1971).
- [5] Delzenne, P., Tese de Doutorado, Universidade de Grenoble, França, (1986).
- [6] Liepins, R., Surles, J.R., Morosoff, N., Stanmett, V.T., Timmons, M.L. and Wortaman, J.J., J.Polym.Sci; Polym.Chem. **16**, 3539 (1978).
- [7] Cais R.E., Private communication (363).
- [8] Welch, G.J., Polym., **15**, 429 (1974).
- [9] Ali, S., and Raina, A.K., Makromol.Chem., **179**, 2925 (1978).
- [10] Bachmann, M.A. and Lando, J.B., Macromolecules, **14**, 40 (1981).
- [11] Lovinger, A.J., in "Developments in Crystalline Polymers" 1 ed. D.C.Bassett. Appl.Sc.Publ., New Jersey, (1982).
- [12] Galperin, Ye.L., Strogalin, Yu.V. and Mlenik, M.P., Vysokomol. Soed., **7**, 933 (1965).
- [13] Takahashi, Y. and Tadokoro, H., Maromolecules, **13**, 1317 (1980).
- [14] Bachmann, M., Gordon, W.L., Weinhold, S. and Lando, J.B., J.Appl.Phys., **51**, 5095 (1980).
- [15] Glass, A.M., Mc Fee, J.H., and Bergman, Jr., J.G., J.Appl.Phys. **42**, 5219 (1971).

- [16] McFee, J.H., Bergmann, J.G., Jr. and Crane, G.R.,
Ferroelectrics, 3, 305 (1972).
- [17] Nakamura, K. and Wada, Y., J.Polym.Sci., A-2, (1971).
- [18] Luongo, J.P., J. Polym.Sci, A-2, 10, 1119 (1972).
- [19] Buchman, P., Ferroelectrics, 5, 39 (1973).
- [20] Yagi, T., Tatemoto, M. and Sako, J., Polymer Journal, 12, 209
(1980).
- [21] Doll, W.W. and Lando, J.B., J.Macromol. Sci-Phys., B4, 309
(1970).
- [22] Tashiro, K., Takano, K., Kobayashi, M., Chatani, Y., and
Tadokoro, H., Ferroelectrics, 57, 297 (1984).
- [23] Green, J.S., Farmer, B.L., and Rabolt, J.F., J.Appl.Phys., 60,
2690 (1986).
- [24] Koga, K. and Ohigashi, H., J.Appl.Phys., 59, 2142
(1986).
- [25] Green, J.S., Rabe, J.P., and Rabolt, J.F., Macromolecules,
19, 1725 (1986).
- [26] Davis, G.T., Furukawa, T., Lovinger, A.J., and
Broadhurst, M.G., Macromolecules, 15, 323 (1982).
- [27] Fernandez, M.V., Suzuki, A., and Chiba, A., Macromolecules,
20, 1806, (1987).
- [28] Yamada, T., Ueda, T. and Kitayama, T., J.Appl.Phys., 52, 948
(1981).
- [29] Bongiani, W.L., Ferroelectrics, 103, 57 (1990).
- [30] Davis, G.T., Broadhurst, M.G., Lovinger, A.J. and Furukawa,
T., Ferroelectrics, 57, 73 (1984).

- [31] Malmonge, L.F., Dissertação de Mestrado, IFQSC, USP, (1989).
- [32] Giacometti, J.A., Campos, J.S.C., Rev.Sci.Instrum. 61, 1143 (1990).
- [33] Alves, N., Tese de Doutorado, IFQSC, USP (1992).
- [34] Cardoso, V.L., Reggiani, A.E., e Bittencourt, E., Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, SP, (5-7 de Novembro de 1991), pp (514-518).
- [35] Arkhipov, V.I., Fedosov, S.N., Khramchenkov, D.V., and Rudenko, A.I., J. Electrostatics, 22, 177 (1989).
- [36] Plepis, A.M.G., Monografia para o exame de qualificação para o doutorado, IFQSC, USP (1991).
- [37] Ikeda, S., Shimojima, Z. and Kutani, M., Ferroelectrics, 109, 297 (1990).
- [38] Leroy, A., "Degree of Crystallinity in Polymers", Cap. III
- [39] Bachmann, M.A., Gordon, W.L. Koenig, J.L. and Lando, J.B., J.Appl.Phys. 50, 6106 (1979).
- [40] Tanaka, H., Yukawa, H., and Nishi, T., Macromolecules, 21, 2469 (1988).
- [41] Faria, R.M., Neto, J.M.G., and Figueiredo, M.T., In: Thermally Stimulated Processes, NATAS 1990, Stanford, USA, Sept. 24-26, 1990.
- [43] Faria, R.M. and Latour, M., J.Polymer Sci.: Polym. Phys., 27, 913 (1989).