INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Condutividade induzida por radiação-X nas fases ferroelétrica e paraelétrica em copoli(fluoreto de vinilideno / tri-fluoretileno).

Helder Nunes da Cunha

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências : Física Aplicada

Orientador

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

SÃO CARLOS

1994

**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 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE HELDER NUNES DA CUNHA, APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/11/1994

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Prof. Dr. Rogério Luiz

Prof. Dr. Avelino Helgasse de Andrade

Prof. Dr. Guilherme Pontes Leal

Prof. Dr. José Alberto Giacomelli

IFSC - SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
CIRCULACÃO

DEDICATÓRIA

- **Dedico este trabalho a meus pais, Maneco e Conceição Cunha pela força Celestial que sempre me transmitiram.**
- **À minha insubstituível esposa Leni Cássia e aos meus danadinhos, Giovanni e Victor.**

IFSC

— **SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO**

AGRADECIMENTOS

- Ao amigo e orientador Prof. Roberto Mendonça Faria, pelo excelente trabalho de orientação e bom companheirismo.
- Aos Professores Guilherme Fontes Leal Ferreira e Renê Moreno pelas constantes discussões e sugestões apresentadas.
- Aos Professores do grupo de eletretos: Bernhard Gross, José Alberto Giacometti, Osvaldo N. O. Junior, Mariângela T. Figueiredo e Milton S. Campos, pelo excelente ambiente de trabalho e convívio ao qual fui integrado.
- Aos Técnicos, Níbio J. Mangerona, José R. Bertho e Ademir Soares pela indispensável participação e dedicação que demonstraram aos trabalhos técnicos e pela amizade que foi solidificada. Ao colega Luiz Mattoso pelas discussões realizadas e à Yvoninha, pela dedicação na secretaria do grupo.
- Aos amigos: José Ribeiro, João Mariz, Alfredo Jorge, Ismael Dantas e Aldo Job, pelo incentivo à realização desse trabalho e pelas horas de bom companheirismo que passamos juntos.
- Aos meus colegas do grupo de eletretos, que direta ou indiretamente, contribuíram para o bom desenvolvimento deste trabalho: José Nogueira (paraná), Chico e Zé Malmonge, Ailton Cavali, Gerson Minami, Dante Chinaglia.
- Aos colegas do departamento de Física da Universidade Federal do Piauí.
- À CAPES-PICD/UFPI, pelo auxílio administrativo e financeiro relativo ao meu afastamento.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I.....1

INTRODUÇÃO

1.1 - Introdução.....	2
1.2 - Breve histórico.....	6
1.2.1 - A história do eletreto.....	6
1.2.2 - A descoberta do PVDF.....	8
1.2.3 - Dielétricos irradiados.....	9
1.3 - PVDF e P(VDF/TrFE).....	14
1.3.1 - PVDF.....	14
1.3.2 - P(VDF/TrFE).....	23
1.4 - O que é uma transição de fase.....	25
1.5 - Efeito da radiação na ionização da matéria.....	30
1.6 - Degradação e "Crosslinking" em polímeros causado por radiação de alta energia.....	32
1.6.1 - "Crosslinking" (Reticulação).....	33
1.6.2 - Degradação.....	33
A - Degradação química.....	34
B - Degradação física.....	34
1.6.3 - Alterações no peso molecular.....	37
1.6.4 - Destruição da cristalinidade.....	42
1.7 - Unidades Radiológicas.....	43

1.8 - Mecanismos de condução elétrica em materiais	
poliméricos	44
a - Condução iônica.....	46
b - Corrente limitada por carga espacial.....	47
c - Efeito Onsager.....	48
d - Emissão Fowler-Nardheim(ou tunelamento).....	49
e - Emissão Schottky-Richardson.....	49
f - Efeito Poole-Frenkel.....	50
1.8.3 - Transporte Dispersivo.....	50

CAPITULO II.....59

DETALHES EXPERIMENTAIS

2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
2.2 - A FONTE DE RADIAÇÃO-X	63
2.3 - AS TÉCNICAS DE MEDIDAS.....	64
2.3.1 - TSD.....	65
2.3.2 - TSC.....	66
2.3.3 - CAD, RIC e DRIC.....	66
2.4 - O SISTEMA DE MEDIDAS.....	68
2.5 - DETERMINANDO A TAXA DE EXPOSIÇÃO.....	74

CAPÍTULO III.....81

MEDIDAS DE CARÁTER MORFOLÓGICO

3.1 - Densidade de ligações cruzadas no 60/40.....	83
3.2 - Ressonância paramagnética do elétron	86
3.3 - Difração de raios-X	90
3.4 - Espectroscopia de infravermelho	95
3.5 - O Coeficiente piezoelétrico	99
3.6 - Medidas do peso molecular.....	102
3.7 - Calorimetria diferencial de varredura.....	106

CAPÍTULO IV.....112

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS ELÉTRICAS

4.1 - Medidas elétricas auxiliares	114
4.1.1 - Medidas de TSD no 70/30 e 60/40.....	114
4.1.2 - Medidas de TSC no 70/30.....	118
4.1.3 - Medidas de constante dielétrica no 70/30 e 60/40 -Efeito da radiação-X.....	118
4.2 - RIC e DRIC nas fases FERRO e PARAELETRICA dos copolímeros 70/30 e 60/40	120
4.2.1 - RIC e DRIC no 70/30.....	121
4.2.2 - RIC e DRIC no 60/40.....	124
4.2.3 - Efeito da composição molar (% de VDF) na RIC.....	128

4.3 - RIC em diferentes atmosferas	130
4.3.1 - RIC no vácuo nos copolímeros de 70/30 e 60/40....	130
4.3.2 - RIC no ar e vácuo no homopolímero de PVDF.....	132
4.3.3 - Efeito da umidade nas medidas de RIC.....	133
4.3.3.1 - Umidade controlada no 70/30....	134
4.3.3.2 - Umidade controlada no 60/40.....	136
4.4 - Efeito do campo elétrico aplicado	140
4.4.1 - RIC em amostras na fase ferroelétrica para diferentes valores de campo aplicado.....	140
4.4.2 - RIC em amostras na fase paraelétrica para diferentes valores de campo aplicado.....	146
4.4.3 - RIC com campo intermitente no 70/30-Fases Ferro e Para.....	150
4.4.4 - Corrente fotônica sob a influência da polarização ferroelétrica.....	152
4.5 - Outros efeitos sobre a RIC.....	154
4.5.1 - Tempo de irradiação na RIC do 70/30 - Fase Ferro.	154
4.5.2 - Efeito da dose de radiação na RIC.....	155
4.5.2.1 - Influência da corrente e da tensão do tubo de raios- X na RIC.....	155
4.5.2.2 - Dose de radiação na fase ferro do 60/40.....	156
4.5.2.3 - RIC estacionária em função da dose de radiação na fase para do 60/40.....	158
4.5.3 - Efeito da polaridade do campo elétrico na RIC e DRIC do 60/40.....	159
4.6 - Recuperação das amostras irradiadas.....	161

CAPÍTULO V.....161

MODELO TEÓRICO

5.1 - Introdução	165
5.2 - O modelo de Arkhipov para materiais desordenados...	167
5.3 - Ajustes teórico-experimentais.....	178
5.3.1 - Ajustando a RIC na fase paraelétrica.....	178
5.3.2 - Ajustando a RIC na fase ferroelétrica.....	181

CAPÍTULO VI.....186

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - Medidas complementares sobre a estrutura e morfologia dos copolímeros estudados.....	187
6.2 - Medidas de RIC e o modelo de Arkhipov.....	189
6.3 - Outros efeitos experimentais na RIC.....	192

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Fig.(1.1) - Momento de dipolo do monômero ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2$)	15
Fig.(1.2) - Esquemas das conformações moleculares.....	17
Fig.(1.3) - Esquema das transformações cristalinas.....	18
Fig.(1.4) - Cristalitos com suas lamelas separadas por suas regiões amorfas.....	18
Fig.(1.5) - Empacotamento molecular da fase β .As setas indicam os dipolos orientados.....	19
Fig.(1.6) - a)rede do PVDF;b)projeção da rede na conformação TG^+TG^- c)cadeia molecular	20
Fig.(1.7) - a)rede elementar do PVDF- β ; b)cadeia na conformação planar ziguezague.....	21
Fig.(1.8) - Célula unitária do PVDF na fase γ	22
Fig.(1.9) - Célula unitária do PVDF na fase δ	23
Fig.(1.10) - Momento de dipolo das unidades VDF e TrFE.....	24
Fig.(1.11) - Ciclo de histerese típico de um ferroelétrico.....	26
Fig.(1.12) - Experimentos que evidenciam uma transição de fase.....	28
Fig.(1.13) - Difração para o 65/35 mol%.....	29
Fig.(1.14) - Difração para o 73/27 mol%	30
Fig.(1.15) - M_N e M_W em um sistema polimérico	38

CAPÍTULO II

Fig.(2.1) - forma das metalizações com Al.....	63
Fig.(2.2) - Modo corrente em circuito fechado.....	64
Fig.(2.3) - Modo corrente em circuito aberto.....	64
Fig.(2.4) - Sistema completo.....	70
Fig.(2.5) - Diagrama de blocos do sistema	71
Fig.(2.6) - Câmara de medidas elétricas	73
fig.(2.7) - Posição da amostra no sistema e contatos elétricos.	73
Fig.(2.8) - Câmara de Ionização de Ar	75
Fig.(2.9) - Correntes de Saturação em função da tensão na câmara(corrente do feixe variando).....	77
Fig.(2.10) - Correntes de Saturação em função da tensão na câmara(tensão do feixe variando).....	78
Fig.(2.11) - Taxa de dose absorvida em função da cor. do feixe..	80
Fig.(2.12) - Correntes de saturação em função da corrente do feixe	80

CAPÍTULO III

Fig.(3.1) - % Gel em função da dose absorvida	85
Fig.(3.2) - Sinal de EPR do 60/40 não irradiado	88
Fig.(3.3) - Sinal de EPR do 60/40 irradiado por 2 horas	89
Fig.(3.4) - Sinal de EPR do 60/40 irradiado por 4 horas	90
Fig.(3.5) - Espectros de raio-X para o 70/30 virgem e irradiado	92

Fig.(3.6) - Espectros de raio-X para o 60/40	
virgem e irradiado	93
Fig.(3.7) - IR no 60/40 virgem e irradiado	97
Fig.(3.8) - Pico de IR devido a ligações C=C.....	99
Fig.(3.9) - Termogramas de DSC no 60/40	108

CAPÍTULO IV

Fig.(4.1) - TSD típico no 60/40	114
Fig.(4.2) - TSD típico no 70/30	114
Fig.(4.3) - TSD no 70/30	115
Fig.(4.4) - TSD no 60/40.....	116
Fig.(4.5) - TSC no 70/30	118
Fig.(4.6) - ϵ em função da temp. no 60/40	119
Fig.(4.7) - ϵ em função da temp. no 70/30	119
Fig.(4.8) - RIC no 70/30 - Temp. crescendo	122
Fig.(4.9) - DRIC no 70/30 - Temp. crescendo.....	122
Fig.(4.10) - RIC no 70/30 - Temp. decrescendo	123
Fig.(4.11) - DRIC no 70/30 - Temp. decrescendo	124
Fig.(4.12) - RIC no 60/40 - Temp. crescendo	125
Fig.(4.13) - DRIC no 60/40 - Temp. crescendo.....	125
Fig.(4.14) - RIC no 60/40 - Temp. decrescendo	126
Fig.(4.15) - DRIC no 60/40 - Temp. decrescendo.....	126
Fig.(4.16) - RIC no 70/30 e 60/40 - Fase Ferro(T=25°C).....	129
Fig.(4.17) - RIC no 70/30 e 60/40 - Fase Ferro(T=70°C).....	129
Fig.(4.18) - RIC no 70/30 e 60/40 - Fase Para(T=100°C).....	129

Fig.(4.19) - RIC no 70/30 e 60/40 - Fase Para ($T=120^{\circ}\text{C}$)	129
Fig.(4.20) - RIC no 70/30 - Vácuo - Fases Ferro e Para	130
Fig.(4.21) - RIC no 60/40 - Vácuo - Fases Ferro e Para	130
Fig.(4.22) - RIC no 70/30-Ar e Vácuo - Fase Ferro ($T=25^{\circ}\text{C}$)	131
Fig.(4.23) - RIC no 70/30-Ar e Vácuo - Fase Para ($T=120^{\circ}\text{C}$)	131
Fig.(4.24) - RIC no 60/40-Ar e Vácuo - Fase Ferro ($T=25^{\circ}\text{C}$)	132
Fig.(4.25) - RIC no 60/40-Ar e Vácuo - Fase Para ($T=120^{\circ}$)	132
Fig.(4.26) - RIC no PVDF - Ar - Fases Ferro e Para	133
Fig.(4.27) - RIC no PVDF - Vácuo - Fases Ferro e Para	133
Fig.(4.28) - Umidade no 70/30 - Fase Ferro	135
Fig.(4.29) - Umidade no 70/30 - Fase Para	135
Fig.(4.30) - Umidade no 60/40 - Fase Ferro	136
Fig.(4.31) - Umidade no 60/40 - Fase Para	137
Fig.(4.32) - RIC no 70/30 e 60/40 - UR=95%	139
Fig.(4.33) - RIC no 70/30 e 60/40 - UR=95% - Fase para elétrica ($T=120^{\circ}\text{C}$)	139
Fig.(4.34) - RIC variando o campo em diferentes amostras de 70/30 - Fase ferro	141
Fig.(4.35) - Evolução da RIC no 70/30 - campo variando em Am. diferentes	142
Fig.(4.36) - Evolução de σ no tempo	142
Fig.(4.37) - DRIC variando o campo em diferentes amostras de 70/30-Fase ferro	143
Fig.(4.38) - Evolução da DRIC no 70/30-Campo variando em Am. diferentes	143
Fig.(4.39) - RIC variando o campo numa única amostra de 70/30 - Fase ferro	145

Fig. (4.40) - Evolução da RIC no 70/30-campo variando numa só amostra.....	145
Fig. (4.41) - RIC variando o campo numa única amostra de 70/30-Fase Para ($T=120^{\circ}\text{C}$).....	147
Fig. (4.42) - Evolução da RIC-70/30 - Estado estacionário.....	147
Fig. (4.43) - DRIC variando o campo numa única amostra de 70/30 - Fase Para ($T=120^{\circ}\text{C}$)	148
Fig. (4.44) - RIC no 70/30 aumentando o campo por degraus de tensão-Fase para	149
Fig. (4.45) - Evolução da RIC-70/30 - campos no ponto-A	150
Fig. (4.46) - Evolução da RIC-70/30 - campos no ponto-B.....	150
Fig. (4.47) - RIC no 70/30 com campo intermitente - Fase ferro..	151
Fig. (4.48) - RIC no 70/30 com campo intermitente - Fase para...	152
Fig. (4.49) - Cor. fotônica sob efeito da polarização	153
Fig. (4.50) - RIC no 70/30- $T=25^{\circ}\text{C}$ - $t(\text{irrad.})=3$ horas	154
Fig. (4.51) - DRIC no 70/30- $T=25^{\circ}\text{C}$ - $t(\text{irrad.})=3$ horas	154
Fig. (4.52) - Cor.e tensão do tubo de RX.....	155
Fig. (4.53) - Efeito da dose no 60/40	157
Fig. (4.54) - $I \times D(\text{Gy/s})$ no 60/40.....	157
Fig. (4.55) - RIC estacionária em função da dose na fase Para do 60/40.....	158
Fig. (4.56) - Polarização na RIC-60/40	160
Fig. (4.57) - Polarização na DRIC-60/40	161
Fig. (4.58) - Recuperação-fase ferro	162
Fig. (4.59) - Recuperação-fase Para	162

CAPÍTULO V

Fig. (5.1) - Ajuste na fase paraelétrica.....	179
Fig. (5.2) - Ajuste na fase ferroelétrica	182
Fig. (5.3) - g em função da taxa de dose absorvida	184
Fig. (5.4) - g em função do campo aplicado	184

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1 - Distância interatômica dos elementos.....	15
Tabela 1.2 - Ângulo das ligações.....	15
Tabela 1.3 - Momento dipolar das conformações moleculares.....	16

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Valores calculados da taxa de exposição.....	79
---	----

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 - % Gel calculado pela técnica da simples pesagem..	85
Tabela 3.2 - Radicais livres em polímeros irradiados.....	87
Tabela 3.3 - medidas do d_{31} no 70/30 virgem e irradiado.....	101
Tabela 3.4 - GPC no 60/40 virgem e irradiado.....	103

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Carga liberada no TSD.....	117
---	-----

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 - Parâmetros ajustados nas fases Ferro e Para.....	182
---	-----

RESUMO

O comportamento da condutividade induzida por radiação-X(RIC) em copolímeros P(VDF/TrFE) de razões molares 60/40 e 70/30 em suas fases ferroelétrica(temperatura ambiente) e paraelétrica(acima de 110°C), foi estudado para diferentes condições ambientais. Foi observado que a RIC depende fortemente sobre a conformação molecular do polímero. Variou-se parâmetros experimentais como campo elétrico aplicado, taxa de dose, atmosfera ambiente e, principalmente a temperatura. Medidas auxiliares como correntes termoestimuladas, calorimetria diferencial, espectroscopias infravermelho, ressonância eletrônica paramagnética, difração de raios-X, etc..., deram contribuições no sentido de entender modificações estruturais e morfológicas do material devido à radiação. Para análise dos resultados da condutividade induzida(RIC), foi usado o modelo de transporte em meios dispersivos desenvolvido por Arkhipov e colaboradores. Por meio de ajustes teórico-experimentais obtivemos parâmetros importantes do material como, a mobilidade dos portadores gerados, o coeficiente de recombinação, o parâmetro dispersivo, bem como a energia de geração de pares.

ABSTRACT

The behaviour of the radiation induced conductivity (RIC) by X-rays in P(VDF/TrFE) copolymers of 70:30 and 60:40 molar ratios, in their ferro and paraelectric phases, were studied in different environments. It was observed that the RIC depends strongly on the molecular conformation of the polymer. For the experiments several parameters were varied as the external applied field, the dose rate, the atmosphere and mainly the temperature. Auxiliary measurements as thermal stimulated currents, differential scanning calorimetry, EPR and IR spectroscopies, X-ray diffraction, etc..., were used in the sense to supply additional informations about morphological and structural variations of the material due to the irradiation. For a complete analysis of the radiation induced conductivity results a dispersive transport model developed by Arkhipov et al was used. From the theoretical-experimental fitting we obtained important parameters of the material: carrier mobility, recombination coefficient, dispersive parameter α , as well as the pair-generation energy.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

O Homem, desde a sua origem, tem procurado aperfeiçoar a vida ao seu redor e esta busca, apesar de ser um atributo de toda a humanidade e com todo o avanço intelectual/tecnológico presente ao fim do século XX, ainda está longe de ser alcançada.

A descoberta de novos materiais que venham contribuir ao bem estar do homem, é um indicativo presente do avanço da humanidade na procura de uma vida melhor. Em especial, o atual século tem se marcado pela descoberta de novos materiais dando impulsos, cada vez maiores, ao desenvolvimento tecnológico. Entre inúmeras descobertas a relativa ao armazenamento de cargas elétricas em materiais poliméricos por longo período teve destaque especial nas últimas décadas. Este material batizado de **ELETRETO** [1.1], foi inicialmente fabricado tendo como base produtos naturais e foi objeto de estudos durante vários anos por um número muito grande de pesquisadores [1.2]. O crescente desenvolvimento tecnológico e a procura por novas propriedades elétricas peculiares a determinadas aplicações industriais, fez surgir os **POLÍMEROS SINTÉTICOS**. Os polímeros ditos isolantes ou convencionais apresentam propriedades de isoladores quase perfeitas, chegando alguns a possuírem condutividade da ordem de $10^{-19} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ como é o caso do poli(tetrafluoro-etileno) [1.3] (TEFLON-PTFE) e $10^{-14} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para o poli(fluoreto de vinilideno) [1.4] (PVDF). Suas aplicações industriais são inúmeras, não somente por suas propriedades

elétricas, mas também por apresentar propriedades tecnológicas importantes como produção em larga escala e manufatura em formas complexas. Suas propriedades mecânicas também desempenham um importante papel tecnológico, pois podem ser sujeitos a intensos choques mecânicos e largas amplitudes vibracionais sem romper. A busca pelo aperfeiçoamento concomitante com a necessidade tecnológica, fez surgir o interesse em materiais que apresentassem as características físico-químicas e industriais dos polímeros convencionais e, ao mesmo tempo, uma condutividade elétrica elevada. Surgiram então os **POLÍMEROS CONDUTORES** [1.5], alcançando uma condutividade de até $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Dentre eles destaca-se o POLIACETILENO, sendo um dos primeiros polímeros condutores a ser sintetizado [1.6].

Neste trabalho, medidas elétricas e de caracterização morfológica serão apresentadas, sistematicamente, para os copolímeros de Vinilidenofluorido (VDF) com Trifluoretileno (TrFE), e em certas ocasiões, para o homopolímero de PVDF. Apesar do PVDF ser um polímero convencional bastante estudado, suas propriedades elétricas (piezoeletricidade e piroeletricidade, principalmente) e sua flexibilidade mecânica o faz, até hoje, muito utilizado na indústria de aplicações em dispositivos eletroacústicos e piezo e piroelétricos [4]. Procurando aperfeiçoar suas qualidades elétricas sem perder suas qualidades mecânicas, surgiram os copolímeros de VDF com trifluoretileno, $P(\text{VDF}/\text{TrFE})$, que ao serem tratados termicamente em certas condições experimentais, apresentam um crescimento em sua cristalinidade, propiciando uma maior

polarização remanente que por sua vez, aumentará fortemente suas atividades piezo e piroelétricas. Isto incentivou bastante a indústria de transdutores eletroacústicos.

Esses copolímeros apresentam o fenômeno de transição de fase, passando de uma fase ferroelétrica para uma paraelétrica a uma dada temperatura, chamada ponto de Curie, T_c . Esta transição é acompanhada de uma mudança conformacional nas cadeias moleculares do polímero, alterando suas propriedades físicas (maiores detalhes no item 3 deste capítulo).

Esta tese tenta contribuir na elucidação dos mecanismos de transportes de cargas elétricas nos polímeros convencionais, em especial os copolímeros de VDF com TrFE em suas composições molares 70/30 e 60/40. O método de investigação por nós utilizado é o de **CONDUTIVIDADE INDUZIDA POR RADIAÇÃO IONIZANTE**, pois a incidência contínua de radiação ionizante (X [1.7], γ [1.8], feixe de elétrons [1.9]) em certos polímeros, causa o surgimento de uma corrente elétrica alterando fortemente sua condutividade. Por alterar a condutividade, um estudo com esta técnica propicia também um melhor entendimento dos efeitos que a radiação causa nesses materiais, haja visto que os polímeros sintéticos são também bastante usados como isoladores em programas espaciais, reatores nucleares, etc.... A componente atrasada da condutividade induzida que é medida ao ser desligada a radiação, também será analisada em alguns casos. Medidas termo-estimuladas (TSC e TSDC) complementarão as medidas de condutividade e um capítulo especial apresentará medidas de natureza morfológica (DSC, IR, RX, EPR, etc...) cujo objetivo foi

auxiliar na interpretação dos resultados das medidas elétricas que formam a base de toda a tese.

Um dos pontos cruciais deste trabalho foi estudar as alterações na condutividade induzida causadas pela transição de fase ferro-paraelétrica que o copolímero apresenta. A transição de fase do P(VDF/TrFE) é acompanhada de uma mudança conformacional devido à rotação que sofrem as cadeias moleculares ao passar pelo ponto de Curie. Pelos resultados obtidos, conclui-se que esta mudança na conformação molecular altera significativamente o mecanismo de condução elétrica neste material, pois as curvas de condutividade induzida são diferentes para cada fase. Na fase ferroelétrica a corrente é quase linear, crescendo indefinidamente. Na fase paraelétrica ela inicia crescendo quase linearmente, alcança um máximo e pode tanto permanecer constante neste valor, bem como decrescer muito lentamente com o decorrer do tempo.

Dando continuidade a este capítulo, apresentaremos alguns tópicos importantes ao bom entendimento dos resultados experimentais obtidos, bem como uma melhor compreensão das análises por nós realizadas. No capítulo II apresentamos o sistema e as técnicas de medidas elétricas utilizadas. No capítulo III são apresentados os resultados experimentais de natureza morfológica, servindo simplesmente como suporte às medidas elétricas. No capítulo IV apresentamos as medidas elétricas com uma breve análise em alguns pontos essenciais. No capítulo V desenvolvemos um modelo teórico baseado nas idéias de Arkhipov e colaboradores sobre transporte dispersivo em materiais desordenados de alta

resistividade determinando, através de alguns ajustes, parâmetros pertinentes ao material em estudo, e no capítulo VI finalizamos com uma análise mais global e conclusões sobre o trabalho.

1.2 - BREVE HISTÓRICO

1.2.1 - A história dos Eletretos.

Data de 1732, com Gray [1.10], as primeiras investigações sobre as propriedades de eletretos em alguns dielétricos. Ele detectou a força atrativa que algumas resinas e ceras apresentavam através da eletrificação por contato, mas foi com Michael Faraday [1.11] em 1839, 100 anos após, que surgiram os primeiros estudos sistemáticos com essas materias. Faraday publicou seus estudos clássicos e introduziu o termo **DIELÉTRICOS** para corpos através do qual forças elétricas estão agindo. Ele provou que cargas elétricas, dentro dos dielétricos, não podem se mover livremente sobre uma grande distância e que ao ser aplicado um campo elétrico, no dielétrico, este campo existe também dentro dele, em contraste com o que acontece nos metais.

Nesta época já se conhecia a natureza dos materiais magnéticos e a similaridade entre o comportamento destes materiais em um campo magnético com os dielétricos em um campo elétrico. A analogia ao magneto levou o cientista Inglês Oliver Heaviside [1.12], 1896, a chamar estes últimos de eletretos.

Uma contribuição fundamental foi o desenvolvimento da teoria da polarização dielétrica proposta por Peter Debye [1.13],

1912, assumindo a existência de dipolos elétricos permanentes. Foi em 1919, com o físico japonês Mototaro Eguchi [1.14], que os primeiros eletretos foram feitos. Misturando cera de carnaúba (Copernícia cerífera) e resinas com cera de abelha e estudando a condutividade elétrica nestes materiais, Eguchi descobriu propriedades de eletretos na cera de carnaúba. Estes eletretos produzidos a elevadas temperaturas foram denominados de TERMOELETRETOS. Em analogia a estes termos, foram criados os RADIOELETRETOS para eletretos irradiados com radiação ionizante e os ELETRO-ELETRETOS, nos quais são aplicados apenas fortes campos elétricos. Os radioeletretos merecem um histórico à parte (apresentado no final desta seção) por ser esta classe a utilizada neste trabalho.

Os primeiros eletretos sulfurosos foram descobertos por G. Nadjakoff [1.15] em 1937. Ele trocou os processos de aquecimento e resfriamento pelo processo de iluminação com campo aplicado. Desta forma ele os denominou de FOTOELETRETOS.

Novos desenvolvimentos aconteceram em 1948 quando Dickenson [1.16] e também Sharbangh e Ham [1.17] noticiaram que os eletretos podem ser formados por muitos materiais termoplásticos.

Somente por volta de 1960 é que a definição clássica de eletretos foi estendida a materiais contendo cargas elétricas implantadas no seu interior. Hoje em dia, dielétricos com cargas injetadas e presas no seu volume, é a classe mais importante de eletretos do ponto de vista das aplicações técnicas. Muitos dos créditos para a definição moderna dos eletretos têm sido dada a

Bernhard Gross em que ele, desenvolvendo as idéias de Adams [1.18] e Gemant [1.19], formulou as hipóteses concernente à formação da polarização permanente como um resultado de dois processos; a orientação de dipolos moleculares e a injeção de cargas elétricas pelos eletrodos, o que tinha sido sugerido por Faraday muitos anos atrás.

Com o avanço tecnológico, a fabricação de filmes finos de polímeros contendo cargas espaciais altamente persistentes, como no polietileno e TEFLON, diversificaram as aplicações técnicas dos eletretos e deve-se a Sessler e West [1.20] da Bell Laboratories a sugestão de se usar estes filmes finos de polímeros como transdutores eletroacústicos. Estes autores, bem como Collins da AWA Laboratory em Melbourne propiciaram uma decisiva contribuição na elaboração e desenvolvimento de métodos de produzir eletretos na forma de filmes de polímeros carregados.

1.2.2 - O advento do PVDF

Retrocedendo um pouco no tempo, passemos a comentar sobre o PVDF por nós aqui estudado já que sua descoberta data de quarenta anos atrás. Apesar de já se ter conhecimento de sua alta constante dielétrica e de suas diversas formas cristalinas, só em 1969 Kawai [1.21] descobriu sua forte **PIEZOELETRICIDADE**. Mais tarde, Bergman, Mcfee e Crane [1.22] descobriram sua atividade **PIROELÉTRICA**. Em meados de 1970 evidências para possíveis reorientação de dipolos cristalinos induzidos por polarização foram demonstrada por meio de técnicas de difração de raios-X e infravermelho [1.23, 1.24, 1.25,

1.26].

Fortes evidências da ferroeletricidade neste polímero foram as observações dos "loops" de histerese D-E e do rápido fenômeno de chaveamento vistos por Furukawa, Date e Fukada [1.27] em 1980 e Furukawa e Johnson [1.28] em 1981. Concomitantemente a estas descobertas, a existência de um ponto de Curie, que também evidencia a ferroeletricidade, foi demonstrada em copolímeros de vinilideno fluorido (VDF) com trifluoretileno (TrFE) [1.29,1.30,1.31] e com tetrafluoretileno (TeFE) [1.32,1.33].

1.2.3 - Dielétricos irradiados.

As pesquisas com materiais dielétricos irradiados começaram logo após a descoberta do raio-X. J.J. Thomson e MacClelland [1.34] em 1896 detectaram um aumento na condutividade elétrica da cera de parafina quando ela era irradiada com raios-X e que a mesma obedecia a lei de Ohm.

Becquerel [1.35] em 1903 observou o decaimento da condutividade na cera de parafina após irradiação com raios- γ . Um decaimento rápido no início era seguido por um mais lento, obedecendo uma lei hiperbólica.

Joffé [1.36] em 1906 estudou a condutividade induzida pela radiação em quartzo, detectando também a componente atrasada da condutividade induzida após cessada a irradiação.

Jaffé [1.37] em 1908 estudou a condutividade induzida em parafina, ebonite e vaselina usando raios- γ como fonte de radiação.

Novamente Joffé [1.38] em 1923 encontrou que a

condutividade do quartzo aumentava devido as radiações α , β , γ , X e também por luz ultravioleta e que recuperava seu valor inicial vários meses depois de desligada a radiação.

Em 1929 Nasledow e Scharansky [1.39] estudaram a condutividade induzida na cera de caresina por raios-X, assumindo que a geração de portadores de carga e a recombinação nesse dielétrico irradiado segue as mesmas leis dos gases.

Os primeiros trabalhos em polímeros sintéticos datam da década de 40, quando Farmer [1.40] comentou o uso destes materiais em instrumentos radiológicos. Ele constatou um aumento de 10^8 vezes na condutividade induzida por raios-X no poliestireno e que este aumento dependia da quantidade de radiação.

Em 1949 Armstead, Pennock e Mead [1.41] mediram a condutividade induzida por raios-X no poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno) e no poliestireno e os resultados foram diferentes para cada material, mostrando que a condutividade varia de material para material.

Divergentes de todos os resultados até então encontrados foram as pesquisas de Coleman e Bohm [1.42] em 1953 que, irradiando com raios- β , polietileno, poliéster e outros, observou um aumento na resistividade destes isolantes após as primeiras horas sob irradiação. Com estes resultados, Bohm propôs uma teoria baseada no efeito de armadilhas sobre elétrons e buracos, admitindo os processos de captura e liberação para ambos os portadores de carga.

O primeiro trabalho mais elaborado nesta área veio com

Fowler [1.43] em 1956. Ele observou que em vários isolantes, principalmente no polietileno, a condutividade aumentava em várias ordens de grandeza sob o efeito da radiação-X, utilizando uma taxa de exposição da ordem de 10 R/min. Baseado em seus resultados experimentais, Fowler construiu um modelo teórico para estes materiais, ajustando muito bem os resultados teóricos com os experimentais, além de calcular alguns parâmetros físicos para cada material.

No mesmo ano, Mayer, Bouquet e Ager [1.44] trabalhando com amostras de PTFE e polietileno aumentaram, pela primeira vez, a taxa de radiação para algumas centenas de R/min e o comportamento da condutividade induzida foi bastante diferente dos resultados anteriormente encontrados. Eles foram os primeiros a considerar a corrente criada na direção do feixe de radiação incidente. Esta corrente que aparece sem campo elétrico aplicado é devido a interação Compton [1.45] ou fotoelétrica com o material. Discutiram também um modelo baseado na teoria de bandas, levando em consideração a existência de armadilhas rasas e profundas.

Diversificando um pouco a técnica, Martin e Hirsch [1.46] em 1972 realizaram trabalhos em polietileno, poliestireno e poli(tereftalato de etileno) com pulsos de radiação eletrônica da ordem de nano segundos.

B. Gross, G. M. Sessler e J. E. West [1.47], 1974, utilizando a técnica de bombardeamento por feixe de elétrons, mostraram que a RIC no PTFE é grandemente reduzida após irradiado. Posteriores trabalhos com radiação γ no FEP foram feitos por B.

Gross e J. E. West e o comportamento da RIC foi um pouco diferente dos resultados acima.

Em 1979 H. Maeda, M. Kurashige e T. Nakakita [1.48], trabalhando com poli(tereftalato de etileno) fizeram novas descobertas no comportamento da RIC com respeito ao campo elétrico e à espessura da amostra.

Ainda em 1979 Y. Suzuoki, T. Mizutani, M. Shimozato e M. Ieda [1.49] analisando medidas de TSC em poli(fluoreto de vinilideno) irradiado com raios-X, associaram os dois picos de corrente à temperaturas mais baixas com a orientação de dipolos nas regiões amorfas do material e o pico à temperatura mais elevada com a liberação das armadilhas dos portadores de carga.

No início da década de 80, vários trabalhos sobre isolantes irradiados foram publicados, incluindo nesta fase trabalhos realizados no GRUPO DE ELETRETOS PROF. BERNHARD GROSS do IFQSC.

B. Gross, J. E. West, H. von Seggern e D.A. Berkley [1.50], 1980, realizando medidas de RIC no Teflon-FEP, formularam um modelo teórico chamado "Modelo-caixa-generalizado" que explicou satisfatoriamente o comportamento de subida e decaimento da RIC no tempo através da relação $\sigma(t) = \sigma(o) \{1 - e^{-t/\tau}\}$ onde $\sigma(o)$ é a condutividade no estado estacionário e τ uma constante de tempo.

B. Gross, R.M. Faria e G.F. Leal Ferreira [1.51], 1980, realizando experimentos de RIC no Teflon-FEP irradiado por raio-X, no IFQSC, também observaram o mesmo comportamento para a RIC. Uma subida rápida (10 a 20 seg.) atingindo um máximo e logo após um

decréscimo até alcançar um estado estacionário. Efeitos de polarização ou formação de cargas de espaço induzidos pela radiação não foram detectados. As curvas corrente-tempo foram interpretadas por uma teoria de condução unipolar de buracos.

T.Mizutani, N. Sugiura, Y. Suzuoki e M. Ieda [1.52], também em 1980, mediram a condutividade induzida (RIC) e a condutividade atrasada (DRIC) no poli(fluoreto de vinilideno) irradiado com raio-X. A RIC mostrou complicado transiente e decréscimo com o campo na região de altos campos aplicado. Esse transiente anômalo e a dependência com o campo da RIC, foram qualitativamente explicados através do acúmulo de carga espacial.

S.R. Kurtz e R.C. Hughes [1.53], 1982, mediram a fotocondutividade no poli(fluoreto de vinilideno) e no poli(tereftalato de etileno), ambos dielétricos de baixa mobilidade. Seus resultados foram analisados usando o modelo para transportes dispersivos, o que não foi satisfatório para esses polímeros devido as suas baixas mobilidades. Dando continuidade aos trabalhos com polietileno teraftalato, S.R. Kurtz e C. Arnold Jr. [1.54], 1984, doparam esse material com moléculas aceitadoras de elétrons e sua RIC foi bastante modificada, dependendo da concentração de dopante.

Também em 1986 R.M. Faria, B. Gross e R.G. Filho [1.55] apresentaram um estudo sistemático sobre RIC em filmes de PVDF, PET(Mylar) e POLIIMIDA (Kapton).

Outro trabalho publicado pelo grupo de eletretos nesta área data de 1991 com B. Gross e R. Hessel [1.56]. Neste artigo

eles discutiram métodos de medidas dos elétrons secundários produzidos por dielétricos irradiados por feixe eletrônico e constataram que os secundários produzidos por uma série de dielétricos podem ser representados na forma de uma curva universal.

O mais recente trabalho do grupo veio em 1992 com R.M. Faria [1.57]. Neste artigo foi elaborado um modelo teórico baseado no modelo de estrutura de bandas aplicado a materiais desordenados, para explicar o comportamento da RIC no tempo.

1.3 - PVDF e P(VDF/TrFE)

Polímeros são macromoléculas formadas pela união de um grande número de pequenas unidades moleculares repetitivas, os **meros**. Os polímeros podem se apresentar em duas formas. Os **homopolímeros** compostos por um único monômeros repetitivo e os **heteropolímeros**, compostos por vários monômeros repetitivos. **Copolímeros** são heteropolímeros formados pela sequência de dois tipos de monômeros.

Nesta seção, mostraremos a estrutura cristalográfica do homopolímero PVDF e do seu copolímero P(VDF/TrFE).

1.3.1 - PVDF

O Poli(fluoreto de vinilideno) é um polímero semicristalino com uma cadeia macromolecular possuindo unidades repetitivas ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) chegando a alcançar 2.000 unidades, o que

pode dar um comprimento médio de $0,5\mu\text{m}$ para cada molécula. Consiste de 50% de lamelas cristalinas embebidas numa fase amorfa com características de um líquido super congelado, cuja temperatura de transição vítrea fica em torno de -50°C [1.58]. Sua unidade monomérica é polar com um momento de dipolo $\mu=7\cdot 10^{-30}\text{C.m}$ ($\cong 2$ Debyes) associado aos átomos positivos de hidrogênio e negativos de flúor fig. (1.1).

Fig.1.1 - Momento de dipolo do monômero ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$)

Os dados moleculares encontram-se nas tabelas (1.1) e (1.2).

LIGAÇÃO	C-C	C-F	C-H
DISTÂNCIA (Å)	1,54	1,34	1,09

Tab. 1.1 - Distância interatômica dos elementos

LIGAÇÃO	C-C-C	FCF	HCH
ÂNGULO	112°	111°	112°

Tab. 1.2 - Ângulo das ligações

Algumas irregularidades estruturais ocorrem nas macromoléculas limitando sua cristalinidade. Estas irregularidades que surgem durante a síntese, numa porcentagem média de 5%, são tratadas como defeitos estruturais [1.59]. Elas podem ser: ligações cabeça-cabeça (...CH₂-CF₂-CF₂-CH₂-...), ligações cauda-cauda (...-CH₂-CH₂-CF₂-CH₂-CF₂-CH₂-CH₂-...) ou ainda ramificações nas cadeias.

Por causa da flexibilidade rotacional interna das ligações (-CH₂-CF₂-) nas moléculas, o PVDF pode se apresentar em uma variedade de estruturas moleculares e cristalográficas. O PVDF exibe, pelo menos, quatro tipos de modificações cristalinas dependendo das condições de preparação das amostras e sua estrutura molecular apresenta três conformações distintas, dependendo do grau de rotação de parte da cadeia em torno de uma ligação química. As conformações podem ser: Planar zigue-zague (trans-trans ou TT), ou não planares TG⁺TG⁻ e T₃G⁺ T₃G⁻ (T=trans e G=Gauche). Os dados moleculares estão na tabela (1.3) e os esquemas das conformações na figura (1.2).

CONFORMAÇÃO	TT	TG ⁺ TG ⁻	T ₃ G ⁺ T ₃ G ⁻
MOM. DIPOLAR	$p_{\perp} = 7 \cdot 10^{-30}$	$p_{\perp} = 4 \cdot 10^{-30}$	$p_{\perp} = 4 \cdot 10^{-30}$
MÉDIO POR MERO (C.m)	$p_{\parallel} = 0$	$p_{\parallel} = 3,4 \cdot 10^{-30}$	$p_{\parallel} = 3,4 \cdot 10^{-30}$

Tab. 1.3 - Momento dipolar das conformações moleculares

Fig.1.2- Esquemas das conformações moleculares

Como comentado acima, o PVDF se apresenta em quatro estruturas cristalinas distintas, identificadas como fases: α (ou fase II), β (I), γ (III) e δ (IV). A fase α é a mais comum e facilmente obtida (cristalização por fusão), sendo a mais estável e dela pode-se obter as outras três fases do PVDF através de processos mecânicos, elétricos ou térmicos. A figura (1.3) mostra um esquema dessas possíveis transformações cristalinas.

Fig.1.3 - Esquema das transformações cristalinas

As transformações cristalinas descritas acima são acompanhadas por mudanças conformacionais bem como rotações das moléculas da cadeia. A parte cristalina do PVDF nas fases α e γ apresenta uma morfologia formada de esferulitos [1.60], como mostra a figura (1.4).

Fig. 1.4 - Cristalitos com suas lamelas separadas por suas regiões amorfas

A morfologia da fase β , obtida por estiramento mecânico da fase α , consiste provavelmente de um empacotamento de lamelas de tal maneira que as cadeias moleculares se orientam paralelamente ao substrato [1.61], como mostra a figura (1.5), abaixo.

Fig. 1.5 - Empacotamento molecular da fase β . As setas indicam os dipolos orientados.

FASE - α

A unidade cristalina é não polar, constituindo-se de duas cadeias na conformação TG^+TG^- distorcidas ($T=179^\circ$ e $G=45^\circ$), de forma helicoidal e com um empacotamento antiparalelo. A temperatura de fusão nesta fase é de 170°C e o momento de dipolo normal à cadeia é $\mu_{\perp} = 4,0 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$ e ao longo dela é $\mu_{\parallel} = 3,4 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$. Difração de raio-X e espectroscopia IR e RAMAN, determinaram uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede iguais a $a=4,96 \text{ \AA}$, $b=9,64 \text{ \AA}$ e $c = 4,62 \text{ \AA}$ com ângulos de 90° , como mostra a figura (1.6).

Fig. 1.6- a)rede do PVDF;b)projeção da rede na conformação TG^+TG^- ;c)cadeia molecular

FASE - β

A fase β do PVDF é mais usada por apresentar características piezo e piroelétricas após polarização com campo elétrico. Sua conformação é planar zigzag e sua célula unitária possui duas cadeias trans, com empacotamento paralelo dos seus dipolos tornando-a, pois, polar. Sua forma ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ e $c = 2,56 \text{ \AA}$, escapa de ser hexagonal por uma diferença de dimensões de 1%. Por isso, muitos autores chamam essa forma de pseudo-hexagonal e empregam o modelo dos seis-sítios para explicar a polarização ferroelétrica neste material. A célula unitária e a conformação planar desta fase são apresentadas na figura (1.7).

Fig. 1.7-a) rede elementar do PVDF- β ; b) cadeia na conformação planar ziguezague

FASE - γ

Esta fase possui uma estrutura molecular não-planar, apresentando uma conformação $T_3G^+ T_3G^-$. Nesta fase o cristal é também polar por suas moléculas estarem empacotadas não centrosimetricamente e sua célula unitária é monoclinica, com parâmetros de rede $a = 4,96 \text{ \AA}$, $b = 9,23 \text{ \AA}$ e $c = 9,23 \text{ \AA}$. Sua célula é mostrada na figura (1.8).

Fig. 1.8- Célula unitária do PVDF na fase γ

FASE - δ

A polarização elétrica no PVDF na forma (α) por campo elétrico intenso produzindo uma inversão no momento de dipolo normal à direção (c), transforma a célula unitária (α) de antipolar em polar. Isto cria uma nova fase para o PVDF, fase (δ), sendo chamada também de fase α -polar, Figura (1.9).

Fig. 1.9- Célula unitária do PVDF na fase δ

É bom lembrar que esta transformação não altera a conformação molecular das cadeias.

1.3.2 - P(VDF/TrFE)

A introdução de uma pequena quantidade de trifluoretileno (TrFE) ou tetrafluoretileno (TeFE) no PVDF [1.62] induz uma cristalização diretamente em sua forma β polar. Esses copolímeros podem ser sintetizados em todas as suas composições molares quando o conteúdo de TrFE não ultrapassa a 40 mol% e formam cadeias lineares constituídas de segmentos monoméricos ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) e ($-\text{CHF}-\text{CF}_2-$), alternando-se aleatoriamente ao longo da

macromolécula. A exemplo do PVDF, suas unidades monoméricas são portadoras de um momento dipolar como visto na figura (1.10).

Fig 1.10 - Momento de dipolo das unidades VDF e TrFE

Interações tipo Van der Waals governam a estrutura cristalina do PVDF. Isto significa que o tamanho dos átomos de flúor e hidrogênio é o fator mais importante na determinação da estrutura cristalina. Como o diâmetro dos átomos de flúor (0,270nm) é maior do que a distância entre os átomos de carbono da cadeia trans (0,256nm), ocorre uma superposição das núvens eletrônicas dos átomos de flúor vizinhos. Para minimizar este efeito, os grupos CH_2 da macromolécula sofrem uma deflexão para a direita e para a esquerda do plano zigue-zague na fase β . Quando a ligação Gauche é introduzida, ocorre uma aproximação entre os átomos de flúor e hidrogênio ligados ao terceiro átomo de carbono mais próximo. Essa instabilidade faz a conformação TGTG mais estável do que a trans no PVDF.

Se os átomos de flúor do PVDF são trocados por átomos menores de hidrogênio (0,240nm), a superposição é eliminada e isto favorece a conformação trans, como é o caso do polietileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Por outro lado, se pelo menos um dos átomos de hidrogênio do PVDF é trocado por átomos de flúor, uma aproximação no arranjo conformacional *Gauche* ocorre e isto resulta em severa instabilidade. Isto é o que ocorre nos copolímeros, pois ao introduzirmos aleatoriamente (TrFE) na macromolécula, é como se estivéssimos trocando átomos de hidrogênio por flúor. Isto acarreta uma conformação molecular trans nos copolímeros dependendo, naturalmente, da quantidade de (TrFE) utilizado.

O homopolímero P(TrFE) tem uma conformação essencialmente trans e forma uma estrutura em hélice.

De especial interesse são os copolímeros contendo entre 50 e 80 mol% de VDF por causa de sua clara indicação do ponto de Curie, o qual está ausente no PVDF puro. Explica-se, pois, o porque da utilização das composições 70/30 e 60/40 neste trabalho.

1.4 - TRANSIÇÃO DE FASE FERRO-PARAELÉTRICA

Um FERROELÉTRICO pode ser definido como um material que apresenta uma relação não linear entre D (ou P) e E , deslocamento elétrico (ou polarização) e campo aplicado, mas sim um ciclo de histerese [1.63], figura (1.11).

Fig. 1.11 - Ciclo de histerese típico de um ferroelétrico.

Pelo gráfico, conclui-se que na ausência de campo elétrico o material ainda possui uma polarização definida (P_s), chamada polarização espontânea. O campo coercivo, E_c , é definido teoricamente como o campo que pode chavear (inverter) a polarização espontânea.

Os materiais ferroelétricos (polares) geralmente sofrem uma transição para uma fase paraelétrica (não polar) em uma temperatura definida, chamada **PONTO DE CURIE**, T_c . Este é o caso dos copolímeros de P(VDF/TrFE) estudados nesta tese.

A transição de fase ferro-paraelétrica foi descoberta pela primeira vez nos copolímeros de (VDF/TrFE) com um conteúdo de 55 mol% de VDF [1.33,1.64]. Um comportamento térmico anômalo (histerese térmica e pico) na constante dielétrica foi detectado neste copolímero. Nas vizinhanças de 65°C, a polarização elétrica de um filme previamente polarizado desapareceu e a constante

dielétrica foi encontrada satisfazer a lei de Curie-Weiss, ou seja, $(1/\epsilon \propto T-T_0)$ [1.30,1.65].

Estes fenômenos foram interpretados razoavelmente em termos de uma transição ferroelétrica ocorrendo dentro da região cristalina, medindo a dependência com a temperatura do espaçamento de rede por difração de raio-X. Naquela época, entretanto, a cadeia molecular (o VDF 55 mol% cristaliza na forma trans similar à forma I do PVDF) foi assumida girar rigidamente ao redor do eixo da cadeia acima da temperatura de transição e tal rotação rígida resultou no desaparecimento da polaridade daquele cristal. Mas, medidas de difração por raio-X pelo método fotográfico [1.66] e as reflexões meridionais (001) [1.67] revelaram que o espaçamento da unidade monomérica ao longo do eixo da cadeia variou entre 2,55 Å e 2,30 Å durante a transição. Os espectros de infravermelho e Raman apresentaram também mudanças drásticas na vizinhança da temperatura de transição [1.68]. Foi também observado através das bandas vibracionais intrínsecas que a sequência conformacional TT diminuía em intensidade e aquelas das formas TG aumentavam acima da temperatura de transição.

Concluiu-se, então, que uma mudança conformacional molecular ocorre entre os isômeros rotacionais TT e TG durante a transição de fase ferroelétrica.

Alguns resultados experimentais que evidenciam claramente uma transição de fase, podem ser vistos na figura (1.12) [1.69].

Fig. 1.12 - Experimentos que evidenciam uma transição de fase.

Estes resultados foram obtidos para o copolímero 52/48 mol%. A perda da polarização remanente, P_r , evidencia claramente a transição de uma fase polar ferroelétrica para uma fase não polar paraelétrica. A permissividade linear (ϵ/ϵ_0) exibe um pico na transição. A expansão térmica ($\Delta l/l_0$) mostra um rápido aumento na região de transição e o módulo de volume, k , apresenta um mínimo, mostrando uma suavidade mecânica. Também o calor específico c

mostra um pico na medida de DSC.

Um outro resultado experimental que evidencia claramente uma transição de fase é a mudança no espectro de difração por raio-X ao variarmos a temperatura. Os resultados apresentados na figura (1.13) são para uma amostra de 65/35 mol% e na figura (1.14) para a composição 73/27 mol%. Nestes experimentos, Lovinger [1.67] mostrou que na composição molar 65/35, o copolímero transiciona completamente de fase a 110°C e na composição 73/27 a 140°C.

Fig. 1.13 - difração para o 65/35 mol%

Fig. 1.14 - difração para o 73/27 mol%.

1.5 - EFEITO DA RADIAÇÃO NA IONIZAÇÃO DA MATÉRIA

A absorção de radiação de alta energia (raios- γ , raios-X, etc...) pela matéria envolve três processos. Efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de pares. A escolha depende da energia dos fótons incidentes, do número atômico do núcleo e da densidade

do sistema irradiado. O efeito Compton predomina para fótons com energia de alguns MeVs e o efeito fotoelétrico com fótons de alguns KeVs, o que é o nosso caso. Independente do mecanismo de condução, nos três casos acima, elétrons são produzidos com suficiente energia cinética para ionizar ou excitar moléculas do sistema irradiado.

Quando raios-X com energia em torno de 30keV interagem com um filme de polímero (que é o nosso caso), ocorre um substancial aumento em sua condutividade elétrica. Os fótons do feixe de raio-X (denominado de feixe primário) quando interagem com a amostra, produzem elétrons muito energéticos (da ordem de 30keV) que são denominados de secundários. Esses secundários sofrem várias colisões no interior do polímero até perder totalmente sua energia. Nestas colisões eles geram novos elétrons livres com energia bem inferior denominados de terciários, que ficam em equilíbrio térmico com a rede. São esses os responsáveis pela condutividade induzida nas amostras irradiadas. Nesse processo de interação, um determinado fóton, na colisão, cede quase toda sua energia ao elétron (secundário), o qual é ejetado com uma energia igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a sua energia de ligação. A direção dos elétrons ejetados depende da energia da radiação. Para baixa energia, os fotoelétrons são ejetados preferencialmente na direção perpendicular à incidência da radiação e para mais altas energias, os fotoelétrons são ejetados na direção próxima a de incidência. Este fluxo de elétrons na direção de incidência da radiação origina uma corrente elétrica denominada

CORRENTE FOTÔNICA [1.70] que é medida com a amostra em curto-circuito. Portanto, nas medidas de RIC, a corrente medida deve ser corrigida somando-se ou subtraindo-se o valor da fotônica, dependendo da polaridade da tensão aplicada à amostra. No nosso caso, algumas medidas iniciais da corrente fotônica nos copolímeros estudados foram realizadas e a intensidade dessas correntes foram muito baixas (em alguns casos 100 vezes menor do que a RIC). Baseado nisso, a correção pela fotônica foi abandonada.

1.6 - DEGRADAÇÃO E "CROSSLINKING" (RETICULAÇÃO) EM POLÍMEROS POR RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA.

Introdução

Substâncias orgânicas sofrem mudanças químicas e físicas quando irradiadas com radiação de alta energia (raios- γ , elétrons, raios-X, etc...). Essas alterações podem ser:

- a - A formação de ligações químicas entre diferentes moléculas.
- b - Uma clivagem (quebra) irreversível de ligações, resultando numa fragmentação de moléculas.
- c - A formação e desaparecimento de grupos insaturados.

Nos polímeros, o processo (a) é chamado de **reticulação intermolecular** e o processo (b), de cisão da cadeia principal, é dito **degradação**. O processo de reticulação aumenta e a degradação diminui o peso molecular do polímero e conseqüentemente a redução no peso molecular leva à deterioração das propriedades mecânicas do

material. Além das propriedades mecânicas ocorrerá, com certeza, alterações em suas propriedades elétricas, tanto devido à degradação como à reticulação.

1.6.1 - RETICULAÇÃO [1.71,1.72]

São reações de natureza química, de formação de ligações cruzadas entre as macromoléculas, resultando em polímeros com uma estrutura de rede.

Os produtos finais de processos de polimerização são, usualmente, polímeros de estrutura linear ou ramificada mas, muitas vezes, na própria síntese do polímero, ocorrem indesejáveis ligações cruzadas, tornando o material insolúvel. Outras vezes se faz necessário introduzir ligações cruzadas em alguns polímeros para se obter específicas aplicações industriais, como é o caso da vulcanização na indústria da borracha. Esses fenômenos podem ser causados por aquecimento ou por ação de radiação ionizante.

Polímeros que sofrem ligações cruzadas por efeito de radiação apresentam novas propriedades, como um aumento em sua estabilidade térmica (capacidade de um polímero resistir a uma decomposição química à elevada temperatura) e uma insolubilidade em solventes orgânicos.

1.6.2 - DEGRADAÇÃO [1.72]

Degradação é uma reação envolvendo ruptura de ligações químicas na cadeia principal da macromolécula. Se a ligação entre os átomos da cadeia principal é covalente, a ruptura de

macromoléculas envolverá a formação de macroradicais. A presença de radicais livres pode ser detectada pela técnica de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica), a qual será apresentada no capítulo III.

Dependendo do agente causador, a degradação pode ser de natureza química ou física.

A - DEGRADAÇÃO QUÍMICA

A degradação oxidativa de polímeros é a degradação pelo oxigênio atmosférico ou por outros oxidantes.

Polímeros com ligações saturadas na cadeia de carbono (polietileno, poliisobutileno e poliestireno) são mais resistentes à oxidação sendo, portanto, não oxidados à temperatura ambiente pelo oxigênio atmosférico. Eles podem degradar somente se aquecidos. O polímero mais estável para a ação de oxidantes é o poli(tetrafluoro-etileno), PTFE, e um dos mais sujeitos à degradação oxidativa é a celulose, degradada pelo oxigênio atmosférico.

B - DEGRADAÇÃO FÍSICA

A degradação física pode se dar na presença de agentes físicos perturbadores, como: Temperatura, processos mecânicos, processos fotoquímicos e radiação ionizante.

B.1 - O efeito de altas temperaturas

Quando um polímero é aquecido, ele sofre várias

transformações físicas e químicas acompanhada pela formação de gases, mudanças na coloração, etc... As reações químicas de polímeros a elevada temperatura podem ser englobadas em 2 (dois) grupos principais.

1 - Reações envolvendo ruptura da cadeia principal

Um importante fator que determina a estabilidade térmica de um polímero é a energia das ligações interatômicas na cadeia principal. Quando um polímero é aquecido, a energia do movimento térmico de alguns pontos do sistema faz com que algumas ligações sejam quebrada.

A ligação (C-C) é uma das mais resistentes ao aquecimento e a presença de átomos de hidrogênio na molécula do polímero, diminui bastante a energia dessa ligação. Isto explica o porque dos compostos de hidrocarbonos possuírem baixa estabilidade térmica e degradarem facilmente com o calor. Por outro lado, a substituição do hidrogênio por átomos de flúor aumenta a estabilidade térmica do polímero, como é o caso do poli(tetrafluoro-etileno) (...CF₂-CF₂...).

2 - Reações sem ruptura da cadeia principal

Alguns polímeros quando aquecidos eliminam substituintes laterais à cadeia principal, formando produtos termicamente mais estáveis e menos solúveis. Algumas reações químicas podem ocorrer e o produto origina polímeros com estrutura de rede, pois essa degradação facilita o surgimento de reticulação entre as moléculas.

B2 - Influência da radiação ionizante

A absorção de radiação de alta energia excita a molécula de um polímero e ela se dissocia ou em radicais livres ou em um radical e um íon. Como o tempo de vida dos íons criados é muito curto, os radicais livres é que participam das reações químicas. O produto fim da degradação pode ser constituído de polímeros com estrutura linear, ramificada ou de rede. A degradação em polímeros sob irradiação pode ser influenciada por alguns agentes externos. Abordaremos o caso da temperatura.

- A temperatura

A simultânea ação de elevadas temperaturas e radiação ionizante sobre um polímero, pode levar a drásticas alterações em suas propriedades físicas e químicas, pois só o aquecimento já gera uma degradação térmica, como mencionado na seção anterior. Não existe uma íntima ligação entre radiação e estabilidade térmica, pois alguns polímeros são altamente resistentes ao calor, mas são facilmente degradados pela radiação (ex. PTFE).

Muitas vezes, a degradação de um polímero pela influência da temperatura e da radiação tem como consequência o surgimento de ligações cruzadas entre as moléculas do material. A ruptura de ligações na cadeia principal leva a intermediários (radicais livres) que causam reticulação por um processo chamado **mecanismo de radical livre**. O processo é bastante simples. Uma molécula é quebrada gerando radicais terminais,

Esses radicais terminais capturam átomos de hidrogênio de outras macromoléculas produzindo macroradicaís laterais

que se combinam pela formação de ligações cruzadas.

1.6.3 - ALTERAÇÕES NO PESO MOLECULAR. DEGRADAÇÃO E/OU RETICULAÇÃO

A massa molecular de um sistema polimérico pode ser definida de duas maneiras. Consideremos o sistema polimérico representado na figura (1.15), sendo (f_i) a fração de cadeias de comprimento (n_i) em um total de (N) moléculas.

Fig. 1.15 - M_N e M_W em um sistema polimérico

O comprimento numérico médio (n_N) das cadeias é obtido pelo quociente entre o comprimento total da cadeia do polímero na amostra e o número total de moléculas.

$$n_N = \frac{\sum f_i N n_i}{N} = \sum f_i n_i \quad (1)$$

No comprimento médio (n_L) as cadeias contribuem para a média na proporção do seu comprimento, as mais longas cadeias transportando maiores pesos do que as mais curtas

$$n_L = \frac{\sum f_i N n_i \times n_i}{\sum f_i N n_i} = \frac{\sum f_i n_i^2}{\sum f_i n_i} \quad (2)$$

Sejam:

- $\overline{M}_N$ - Massa molecular numérica média
- $\overline{M}_W$ - Massa molecular ponderada média
- M_i - Massa molecular, por unidade de comprimento, da cadeia do polímero (g/mol)

Podemos definir, então, $\overline{M}_w$ e $\overline{M}_n$ como:

$$\overline{M}_n = n_N * M_i$$

$$\overline{M}_w = n_L * M_i$$

O produto da interação da radiação nas moléculas do polímero é, usualmente, expressa em termos da energia absorvida pelo material. Sejam:

G - Número de moléculas ou átomos "produzidos" ou decompostos por 100eV de energia absorvida.

G(D) - Representa o número de cisões(degradações) na cadeia principal por 100eV de energia absorvida.

G(C) - Representa o número de Reticulação intermoleculares por 100eV de energia absorvida.

Para determinar o grau de ruptura nas cadeias principais de um polímero, G(D), é necessário ter conhecimento da distribuição inicial do peso molecular (DPM) da amostra de polímero a ser irradiado e se está havendo simultânea ocorrência de reticulação. Um outro ponto muito importante é se a ruptura numa cadeia principal ocorre aleatoriamente. Como todos estes fatores estão intercorrelacionados torna-se pois, difícil, a determinação de G(D). Entretanto, sua determinação pode ser facilitada se assumirmos que o polímero a ser irradiado consiste de macromoléculas lineares, quimicamente homogêneas e que a radiação por causar aleatoriamente a quebra de moléculas por todo o volume do material, provoca uma aleatoriedade na quebra de ligações ao

longo da cadeia principal. Um outro ponto essencial é se está havendo alterações na DPM devido a irradiação. Assumindo todas estas condições, podemos determinar o grau de ruptura nas cadeias de um polímero, com o auxílio do peso molecular médio ponderado (M_w) da amostra antes e após a irradiação. Duas situações podem ocorrer.

A - Cisão sem reticulação

A determinação de $G(D)$ se torna mais fácil se não ocorre reticulação simultaneamente à cisão. Neste caso, o número de moléculas aumenta de um para cada cisão na cadeia principal. Podemos determinar o valor de $G(D)$ pela relação

$$\frac{1}{\bar{M}_{w,d}} = \frac{1}{\bar{M}_{w,0}} + \frac{G(D) D}{200N_a} \quad (3)$$

- $M_{w,D}$ - Peso molecular médio ponderado da amostra após a irradiação.
 $M_{w,0}$ - Peso molecular médio ponderado da amostra antes da irradiação
 D - Dose absorvida (eV/g)
 N_a - Número de Avogadro

B - Cisão com reticulação

Normalmente degradação e reticulação ocorrem simultaneamente quando irradiamos uma amostra de polímero com radiação ionizante e a relação $G(D)/G(C)$ se torna importante. Polímeros com uma estrutura do tipo $(-CH_2-CR_1R_2-)$ formam gel (predominam ligações cruzadas) se R_1 e/ou R_2 são átomos de

hidrogênio. Caso contrário, se R_1 e R_2 forem átomos diferentes do hidrogênio, a degradação na cadeia principal predomina e o peso molecular diminui com o aumento da dose absorvida. Admitindo, novamente, todas as condições impostas no item anterior, podemos determinar a relação entre $G(D)$ e $G(C)$ pela equação,

$$\frac{1}{\overline{M}_{w,d}} = \frac{1}{\overline{M}_{w,0}} + \left[\frac{G(D)}{2} - 2G(C) \right] \frac{D}{100N_s} \quad (4)$$

Três situações podem, então, ocorrer.

- 1 - Se $G(D) = 4G(C) \rightarrow$ Não ocorre alteração no M_w , significando que a radiação não afeta a estrutura do polímero.
- 2 - Se $G(D) > 4G(C) \rightarrow$ Predominará a degradação.
- 3 - Se $G(D) < 4G(C) \rightarrow$ Predominará a Reticulação

A razão (M_w/M_n) determina se estão ocorrendo alterações na distribuição do peso molecular quando a amostra é irradiada. Para doses bastante elevadas, esta razão tende a um valor limite constante e igual a 2. Se $\overline{M}_{w,0}/\overline{M}_{n,0}$ for menor que 2, a relação $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ tende a crescer até atingir o valor limite. Caso contrário, esta razão decresce até atingir o mesmo valor limite. Segundo interpretações da ref. [1.72], no primeiro caso ocorre predominância da degradação sobre a reticulação e no segundo caso, ocorre o contrário.

1.6.4 - DESTRUIÇÃO DA CRISTALINIDADE

A influência da radiação ionizante em materiais poliméricos causa destruição em sua cristalinidade. A fração molar (X) de unidades cristalinas destruídas pela radiação, pode ser determinada pela relação de Flory [1.73].

$$\frac{1}{T_{m,D}} - \frac{1}{T_{m,0}} = -\frac{R}{\Delta H} \ln X \quad (5)$$

onde $T_{m,0}$ e $T_{m,D}$ são os pontos de fusão antes ($X=1$) e depois da irradiação, respectivamente. R é a constante molar dos gases e ΔH a entalpia de fusão por mol da unidade cristalina.

O número de unidades cristalinas excluídas do cristal por 100 eV de energia absorvida (G_c) pode ser calculado pela relação;

$$G_c = 100 (1-X) \frac{N_a}{MD} \quad (6)$$

onde N_a é o número de Avogadro, D a dose absorvida (em eV/g) e M é o peso molecular da unidade repetitiva ao longo do eixo (c) da unidade cristalina.

O valor de (X) na equação (5) e consequentemente (G_c) na equação (6) são determinados com o auxílio de medidas de DSC (Differential Scanning Calorimetry). Algumas medidas de DSC são apresentadas no capítulo III.

1.7- UNIDADES RADIOLÓGICAS

Algumas unidades radiológicas serão aqui definidas . O sistema utilizado foi promulgado pelo ICRU - Comissão Internacional de unidades e medidas radiológicas[1.74].

Exposição (X)

É definida como a relação entre a soma das cargas elétricas de todos os íons produzidos no Ar quando todos os elétrons liberados pelos fótons, em um dado volume de ar, são completamente freados pela massa desse volume. Sua unidade é o Roentgen (R).

$$1 \text{ R} = 2,58 * 10^{-4} \text{ C/kg}$$

Isto corresponde à produção de uma unidade eletrostática de carga ($3,33*10^{-10} \text{ C}$) devido a interação da radiação em 1cm^3 de ar a 1atm e 0°C . Apesar de definido para o ar, esta unidade também pode ser utilizada para materiais diferentes do ar.

Taxa de exposição (Ẋ)

É a exposição por unidade de tempo. Sua unidade usual é o Roentgen por segundo (R/s).

Dose absorvida (D)

É definida como a energia cedida pela radiação, por unidade de massa. Sua unidade é o rad (radiation absorbed dose)

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 0,01 \text{ J/kg} = 0,01 \text{ Gy (gray)}$$

Taxa de dose absorvida ($\dot{D}$)

É a dose absorvida por unidade de tempo. Sua unidade usual é o rad/s ou Gy/s. Se o material a ser irradiado tem um baixo número atômico, podemos considerar a relação abaixo [1.74].

$$\dot{D} \approx 0,87 \dot{X}$$

Um parâmetro bastante importante em medidas radiológicas é a taxa de geração de portadores (g), que é definida como o número de portadores livres gerados pela radiação por unidade de volume e de tempo. uma relação aproximada para (g) pode ser conseguida a partir da taxa de dose absorvida ($\dot{D}$). Se

$$1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 6,25 \times 10^{13} \text{ eV/g} \quad e$$

seja ρ (g/cm³) a densidade do material e W (eV) a energia necessária para se criar um par, então,

$$g[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}] = 6,25 \times 10^{13} \rho \frac{\dot{D}}{W} \quad (7)$$

1.8 - MECANISMOS DE CONDUÇÃO ELÉTRICA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

A grande complexidade morfológica de alguns sistemas poliméricos torna difícil a tarefa de identificar que mecanismo de

condução elétrica pode estar gerando os sinais externos obtidos em certos experimentos. A teoria de bandas de energia [1.75] foi criada, inicialmente, para explicar a condução elétrica em metais e semicondutores que apresentam uma estrutura cristalina bem definida e, portanto, uma boa periodicidade do potencial elétrico na Hamiltoniana que descreve o sistema. Hoje esta teoria é estendida a materiais semicristalinos, que não apresentam uma periodicidade em sua rede, como é o caso dos polímeros isolantes. O fato de alguns experimentos [1.76] mostrarem que o espectro de energia de um semicondutor varia muito pouco quando o mesmo sofre uma transição de sólido para líquido, veio confirmar que a perda de periodicidade da rede tem pouca influência na estrutura de bandas de energia. Isto pode ser explicado se as bandas de energia resultam da simples aproximação dos elementos químicos. Neste caso, o espectro de energia deve ser determinado pela distância média entre os átomos, sendo ela constante ou não, como é o caso das substâncias amorfas em que a distância média entre os átomos varia moderadamente. Isto sugere que a estrutura de bandas de energia é devido não a periodicidade da rede, mas às ligações químicas entre os átomos da rede. O trabalho de Gubanov [1.77] mostrou teoricamente que o espectro de energia de líquidos e semicondutores amorfos consiste de bandas idênticas aos cristais, mas a desordem no arranjo atômico causa um alargamento das bandas permitidas bem como uma suave difusão nas bordas das bandas.

Mott [1.78], em sua teoria, sugeriu que as características essenciais da teoria de bandas de energia podem ser

aplicadas em sólidos amorfos, considerando as seguintes alterações;

- a - Para as estruturas desordenadas, o "gap" é trocado por um "pseudo-gap".
- b - Os estados eletrônicos no "pseudo-gap" devem ser fortemente localizados de tal forma que não contribuem para a condutividade, a menos que ocorra algum processo de excitação térmica.

Um outro ponto a favor, é o fato de podermos considerar as longas cadeias moleculares como uma rede linear. Baseados nestes fatos, podemos assegurar que o modelo de bandas de energia pode ser aplicado a polímeros amorfos, porém com algumas limitações.

Assumindo a possibilidade de aplicação da teoria de bandas em materiais amorfos e semicristalinos, alguns modelos teóricos foram propostos para explicar a condução elétrica em materiais desordenados. Passemos a comentar, resumidamente, alguns desses mecanismos de condução, ressaltando que, em determinados casos, pode haver influência do campo aplicado. Como veremos mais adiante, o campo elétrico praticamente não apresenta contribuição às nossas medidas.

a - Condução iônica

A condução iônica [1.79] devido a defeitos na rede depende, principalmente, da velocidade de arraste desses defeitos na presença de um campo elétrico aplicado. O mecanismo dessa condução se baseia nos saltos de íons (ou vacâncias) sobre uma barreira de potencial de um defeito para seu vizinho. A aplicação

de um campo elétrico em uma dada direção, faz com que a barreira de potencial, inicialmente em uma posição de equilíbrio, sofra um abaixamento na direção do campo aplicado, privilegiando a condução nessa direção.

b - Corrente limitada por carga espacial

Neste processo [1.79], podemos ter tanto o movimento de íons no interior do material, bem como o transporte de elétrons e/ou buracos oriundos de uma injeção pelos eletrodos ou por um mecanismo qualquer de geração de portadores de cargas (raios-X, feixe de elétrons, etc...).

É sabido que várias imperfeições morfológicas e estruturais geram armadilhas para cargas elétricas no interior do material e que estas armadilhas influenciam a mobilidade dessas cargas. A presença de armadilhas profundas, reduzirá a corrente limitada por cargas espaciais uma vez que qualquer armadilha vazia, poderá capturar um portador injetado. Por outro lado, a existência de armadilhas rasas diminui sensivelmente a mobilidade livre dos portadores de carga. Neste caso, introduz-se a mobilidade modulada por armadilhas rasas (mobilidade efetiva), que depende da razão entre a densidade de portadores livres e a densidade total de portadores. Um outro componente gerado são os centros de recombinação. Desta forma, podemos considerar a condução sem (ou com) armadilhas e centros de recombinação, além de termos um único tipo de portador (+ ou -) ou os dois portadores de carga (+ e -) participando do processo de condução. No equilíbrio, a corrente

total é dada pela diferença entre a densidade de corrente de condução e a corrente de difusão, sendo a última componente gerada pela existência de um gradiente na concentração de cargas livres ao longo do material.

$$J = ne\mu E - D_c e \frac{dn}{dx} \quad (8)$$

μ = Mobilidade livre E = Campo elétrico aplicado
 D_c = Coeficiente de difusão n = Densidade de portadores

Por outro lado, se um material isolante for uniformemente irradiado em todo seu volume, elétrons e lacunas serão produzidos e igualmente distribuídos no material. Ao contrário do que ocorre com a injeção pelos eletrodos, o material irradiado permanecerá eletricamente neutro e o efeito de carga espacial não ocorre. Surgirá no material uma condutividade induzida pela radiação (RIC), normalmente muito maior que a sua condutividade intrínseca. Sob a ação de um campo elétrico será produzida no material uma corrente elétrica dada por $A\sigma E$, onde A é a área irradiada, σ a RIC e E o campo elétrico aplicado. À baixas intensidades do campo aplicado, a relação entre essa corrente e o campo obedece a lei de Ohm.

c - Efeito Onsager [1.80]

Quando uma molécula é dissociada em dois íons ou em um íon e uma carga, se não houver agente externo atuando no sistema,

pode ocorrer normalmente uma rápida recombinação. Mas, por outro lado, se um campo elétrico é aplicado, as cargas tendem a se separarem e não mais se recombinaem. O campo, pois, auxilia o processo de difusão dos portadores de carga dissociados no interior do material.

d - Emissão Fowler-Nordheim (ou tunelamento) [1.79]

O mecanismo de tunelamento pode ocorrer quando um elétron- π em um orbital molecular de uma dada molécula, quando excitado para um nível de energia mais elevado, pode tunelar através da barreira de potencial existente entre o estado energético não ocupado de uma molécula vizinha e seu estado de origem. Um outro processo de tunelamento ocorre quando aplicamos um campo elétrico em uma junção do tipo metal-isolante-metal. Se a barreira de potencial entre o metal e o isolante se torna bastante fina devido a aplicação de um intenso campo elétrico, elétrons podem fluir através da barreira entre as regiões de condução por tunelamento quântico.

e - Emissão Schottky-Richardson [1.79]

A emissão Schottky-Richardson ocorre quando um campo elétrico elevado é aplicado numa interface metal-isolante. Esse campo faz baixar a barreira de potencial entre o metal e a banda de condução do isolante (redução da função trabalho metal-isolante) e por ativação térmica, as cargas elétricas podem saltar a barreira.

f - Efeito Poole-Frenkel [1.79]

Esse efeito envolve um mecanismo de condução muito similar à emissão Schottky, exceto por ser aplicado a elétrons que sofrem excitação térmica das armadilhas para a banda de condução do isolante. Neste processo também ocorre um abaixamento da barreira de potencial devido a aplicação de um campo elétrico, só que das armadilhas. Se um campo elétrico é aplicado, atravessando um filme de polímero, o potencial Coulombiano na direção do campo é reduzido e isto aumenta a probabilidade de um elétron ser termicamente ativado da armadilha para a banda de condução do isolante.

1.8.3 - TRANSPORTE DISPERSIVO

Um pouco diferente dos modelos até então comentados é o modelo do transporte dispersivo proposto inicialmente por Scher e Montroll [1.81]. Este modelo é aplicado a sistemas desordenados e propõe estados localizados onde os elétrons permanecem por algum tempo até saltar de um para outro local. O peso no modelo dispersivo está na função distribuição do tempo que governa os saltos;

$$\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)} \quad (9)$$

onde, $0 < \alpha < 1$, é um parâmetro que depende do mecanismo de saltos, da distribuição dos estados localizados e de suas profundidades

energéticas. Dois pontos essenciais devem ser considerados:

- a - O número de eventos (saltos) é diferente para cada portador
- b - A duração em cada estado localizado também é diferente para cada portador.

Kurtz e Hughes [1.53], após realizarem algumas medidas de RIC no PVDF, propuseram um modelo de saltos dispersivo para seus resultados.

A densidade de corrente para a evolução temporal da RIC é

$$J(t) = n(t) e E \mu_D(t) \quad (10)$$

$n(t)$ - Número de portadores
 E - Campo elétrico
 $\mu_D(t)$ - Mobilidade

Pelo modelo dispersivo, essas grandezas podem ser escritas como;

$$\mu_D(t) \sim \mu_0 t^{(\alpha-1)} \quad (11)$$

Se $t < t_i$, teremos;

$$n(t) = D \cdot f \quad (12)$$

Se $t > t_i$, teremos;

$$n(t) = D.f. (t_e/t)^{2\alpha} \quad (13)$$

onde (μ_0) é a mobilidade dos portadores livres, (D) é a dose absorvida, (f) é a eficiência de geração e (t_e) é o tempo de trânsito para o centróide. Substituindo (35) e (36) em (33),

Para $t < t_e$, teremos;

$$J(t) \sim t^{-(1-\alpha)} \quad (14)$$

Para $t > t_e$, teremos;

$$J(t) \sim t^{-(1-\alpha)} t_e^{2\alpha} \quad (15)$$

A corrente induzida durante uma excitação uniforme no tempo pode, então, ser escrita para $(t < t_e)$ como;

$$J(t) \sim t^\alpha [1 - \frac{1}{3} (t/t_e)^\alpha] \quad (16)$$

e para $t > t_e$, como;

$$J(t) \sim t_e^\alpha [1 - \frac{1}{3} (t_e/t)^\alpha] \quad (17)$$

de onde verifica-se que $J(t) \sim t^\alpha$ quando $t \ll t_1$ e que $J(t) = \text{Constante}$ para $t \gg t_1$.

Este processo de condução, atualmente bastante aplicado a materiais poliméricos, será comentado com maiores detalhes no capítulo V, pois o modelo utilizado para explicar nossos resultados experimentais baseia-se na teoria do transporte dispersivo proposta por Arkhipov e alguns colaboradores para materiais desordenados de alta resistividade.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO I

- [1.1] - SESSLER, G.M. - Electrets, topics in Appl. Phys. **33** -
Spring-Verlag, Berlin, (1980).
- [1.2] - MULTHAUPT, R.G. - IEEE Transactions on Electrical
Insulation, **26**, 1, (1991).
- [1.3] - SESSLER, G.M.; WEST, J.E. - Electrets-**33**-Topics in Appl.
phys. - Spring-Verlag, Berlin, 347, (1980).
- [1.4] - SKOTHEIM, T.A. - Electroresponsive Molecular and Polymeric
Systems. Ed. Marcel-Dekker, (1988).
- [1.5] - SKOTHEIM, T.A. - Handbook of Conducting Polymers, **Vol. 1**.
Ed. Marcel-Dekker, first edition, (1986).
- [1.6] - KANER, R.B. ; MACDIARNID, A.G. - Plastics that conduct
Electricity. Scientific American, New York, fev., 60-65,
(1988).
- [1.7] - FOWLER, J.F. - Proc. Roy. Soc. **A.226**, 464, (1956).
- [1.8] - COLEMAN, J.H. and BOHM, D. - J. Appl. Phys. **24**, 497, (1953).
- [1.9] - GROSS, B.; SESSLER, G.M.; WEST, J.E. - Appl. Phys. Lett. **24**,
351, (1974).
- [1.10] - GRAY, S. - Philos. Trans. R. Soc. London, **A.37**,
285, (1732).
- [1.11] - FARADAY, M. - Experimental Researches in Electricity,
London (1839).
- [1.12] - HEAVISIDE, O. - Electrical Papers, Chelsea, N.Y., (1892).
- [1.13] - DEBYE, P. - Phys. Z, **13**, 97, (1912).
- [1.14] - EGUCHI, M. - Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **1**, 326, (1919).

- [1.15] - NADJAKOFF, G. - C.R. Acad. Sci. Paris, **204**, 1865, (1937).
- [1.16] - DICKENSON, T.A. - Electrical Manufacturing, p.101, (1948).
- [1.17] - SHARBAUGH, A.H. and HAM, G.E. - News, **6**, (1951).
- [1.18] - ADAMS, E.P. - J. Franklin Inst., **204**, 469, (1927).
- [1.19] - GEMANT, A. - Phil. Mag., **20**, 929, (1935).
- [1.20] - SESSLER, G.M. and WEST J.E. - J. Audio Eng. Soc., **10**,
212, (1962).
- [1.21] - KAWAI, H. - Jpn. J. Appl. Phys., **8**, 975, (1969).
- [1.22] - BERGMAN, J.G. Jr.; MCFEE, J.H. and CRANE, G.R. - Appl. Phys.
Lett., **18(5)**, 203, (1971).
- [1.23] - LOVINGER, A.J. - Appl. Sci. London, **195**, (1981).
- [1.24] - KEPLER, R.G. and ANDERSON, R.A. - J. Appl. Phys., **49(3)**,
1232, (1978).
- [1.25] - NAEGELE, D. and YOON, D.Y. - Appl. Phys. Lett. **33(2)**,
132, (1978).
- [1.26] - TAKAHASHI, T.; DATE, M. and FUKADA, E. Appl. Phys.
Lett., **37(9)**, 791, (1980).
- [1.27] - FURUKAWA, T.; DATE, M. and FUKADA, E. - J. Appl. Phys., **51(2)**,
1135, (1980).
- [1.28] - FURUKAWA, T. and JOHNSON, G.E. - J. Appl. Phys. **52**,
940, (1981).
- [1.29] - YAGI, T.; TATEMOTO, M. and SAKO, J. - Polym. J. **12(4)** 209,
(1980).
- [1.30] - TAJITSU, Y.; CHIBA, A.; FURUKAWA, T. et.al. - Appl. Phys. Lett.
36, 286, (1980).
- [1.31] - FURUKAWA, T. JOHNSON, G.E. et.al. - Ferroelectrics, **32**, 61,

(1981).

- [1.32] - LOVINGER, A.J. - Macromolecules, **16** 1529, (1983).
- [1.33] - MURATA, Y. and KOIZUMI, N. - Polymer J., **17**, 1071, (1985).
- [1.34] - THOMSON, J.J. and MacCLELLAND - Proc. Cambridge Phil. Soc. **9**, 126, (1898).
- [1.35] - BECQUEREL, H. - Comptes Rendus. **136**, 1173, (1903).
- [1.36] - JOFFÉ, A. - Annalen der Physik, **20**, 919, (1906).
- [1.37] - JAFFÉ, G. - Annalen der Physik, **25**, 257, (1908).
- [1.38] - JOFFÉ, A. - Annalen der Physik, **72**, 461, (1923).
- [1.39] - NASLEDOW, D. and SCHARAWSKY, P. - Annalen der Physik, **3**, 63, (1929).
- [1.40] - FARMER, F.T. and BUT, J. - Radiol. **18**, 148, (1945).
- [1.41] - ARMSTEAD, F.C.; PENNOCK, J.C. and MEAD, L.W. - Phys. Rev. **79**, 86D, (1949).
- [1.42] - COLEMAN, J.H. and BOHM, D. - J. Appl. Phys. **24**, 497, (1953).
- [1.43] - FOWLER, J.F. - Proc. Roy. Soc. **A.226**, 464, (1956).
- [1.44] - MEYER, R.A.; BOUGNET, F.L. and ALGER, R.S. - J. Appl. Phys. **27**, 1012, (1956).
- [1.45] - GROSS, B. - Zmitschrift fur Physik, **155** 479, (1959).
- [1.46] - MARTIN, E.H. and HIRSCH, J. - J. Appl. Phys. **43**, 1001, (1972).
- [1.47] - GROSS, B.; SESSLER, G.M. and WEST, J.E. - Appl. Phys. Lett., **24**, 351, (1974).
- [1.48] - MAEDA, H.; KURASHIGE, M. and NAKATA, T. - J. Appl. Phys., **50**, 758, (1979).
- [1.49] - SUZUOKI, Y.; MIZUTANI, T.; SHIMOZATO, M. and IEDA, M. - Jpn. J.

- Appl. Phys., **19**, 861, (1979).
- [1.50] - GROSS, B.; WEST, J.E.; VON SEGGERN, H. and BERKLEY, D.A. - J. Appl. Phys., **51(9)**, 4.875, (1980).
- [1.51] - GROSS, B.; FARIA, R.M. and LEAL FERREIRA, G.F. - J. Appl. Phys. **52(2)**, 571, (1981).
- [1.52] - MIZUTAMI, T.; SUGIURA, N.; SUZUOKI, Y. and IEDA, M. - Jpn. J. Appl. Phys., **20**, 59, (1980).
- [1.53] - KURTZ, S.R. and HUGHES, R.C. - J. Appl. Phys., **54**, 229, (1982).
- [1.54] - KURTZ, S.R. and ARNOLD, C.Jr. - J. Appl. Phys., **57**, 2532, (1984).
- [1.55] - FARIA, R.M.; GROSS, B. and GREGÓRIO, R.F. - IEEE Trans. Electr. Insul., **21**, 431, (1986).
- [1.56] - GROSS, B. and HESSEL, R. - IEEE Trans. on Elect. Insul., **26**, 18, (1991).
- [1.57] - FARIA, R.M. - J. Phys. I France, **2**, 1965, (1992).
- [1.58] - ABKOWITZ, M. and PFISTER, G. - J. Appl. Phys. **46**, 2559, (1975).
- [1.59] - NIX, E.L.; HOLT, L.; McGRATH, J.C. and WARD, J.M. - Ferroelectrics, **32**, 103 (1981).
- [1.60] - PREST, W.M. and LUCA, J.D. - J. Appl. Phys., **46**, 4136, (1975).
- [1.61] - LOVINGER, A.J. - Polymer, **22**, 412, (1981).
- [1.62] - LANDO, J.B. and DOLL, W.W. - J. Macromol. Sci. Phys., **B2**, 205, (1968).
- [1.63] - GUIMARÃES NETO, J.M. - Tese de Doutorado - IFQSC - 1991
- [1.64] - KITAYAMA, T.; VEDA, T. and YAMADA, T. - ferroelectrics, **28**

301, (1980).

- [1.65] - FURUKAWA, T. and JOHNSON, G.E. - Appl. Phys. Lett., **38**, 1027, (1981).
- [1.66] - TASHIRO, K.; TAKANO, T.; KOBAYASHI, M. and TADOKORO, H. - Ferroelectrics, **57**, 297, (1984).
- [1.67] - LOVINGER, A.J.; FURUKAWA, T. and BROADHURST, M.G. - Polymer, **24**, 1225, (1983).
- [1.68] - TASHIRO, K. and KOBAYASHI, M. - Phase Transitions, **18**, 213, (1989).
- [1.69] - FURUKAWA, T. - Phase Transitions, **18**, 143, (1989).
- [1.70] - GROSS, B. - IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-25**, 4, (1978).
- [1.71] - TAGER, A. - Physical Chemistry of Polymers, (1972).
- [1.72] - JELLINEK, H.H.G. - Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, (1978).
- [1.73] - VASKA, L. - Science, **140**, 809, (1963).
- [1.74] - ICRU - Report 19 - Radiation Quantities and Units, (1971).
- [1.75] - A. J. DEKKER - Solid state physics, Ed. Prentice-Hall, sixth edition, (1962).
- [1.76] - KEYS, R.W. - Phys. Rev., **84**, 367, (1951).
- [1.77] - GUBANOV, A.I. - J. Exp. Theor. Phys., **26**, 139, (1954).
- [1.78] - MOTT, N.F. - Phil. Mag. - **19**, 835, (1970).
- [1.79] - LAMB, D.R. - Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films. (1967).
- [1.80] - ONSAGER, L. - J. Chem. Phys. **2**, 599, (1934).
- [1.81] - SHER, H. and MONTROLL, E.W. - Phys. Rev., **B12**, 2455, (1975).

CAPITULO II

DETALHES EXPERIMENTAIS

2.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação de amostras é uma etapa muito importante no estudo de materiais poliméricos pois o processo de preparação, muitas vezes, influe nos resultados, principalmente em medidas elétricas. Apesar de termos cuidado com todo o processo de fabricação, em alguns casos uma ou outra amostra apresenta um comportamento parcialmente diferente das demais. Isto faz com que os cuidados sejam redobrados cada vez que se processa um novo lote de amostras. Este problema, entretanto, não ocorre quando utilizamos amostras de filmes produzidos comercialmente. Sendo estes fabricados em larga escala e por um processo padronizado.

Os filmes do homopolímero PVDF e dos copolímeros P(VDF/TrFE) em suas composições molares 70/30 e 60/40 usados neste trabalho, foram obtidos por fusão a partir de grãos de resina fornecidos pela companhia francesa ATOCHEM. O processo consiste basicamente em se fundir os grãos da resina entre duas chapas aquecidas, resfriando-a logo em seguida. Para obtenção das amostras, usamos uma prensa hidráulica da marca SCHULZ, de fabricação nacional, podendo atingir um peso equivalente de até 30 toneladas. Foram utilizadas duas placas de aço inoxidável, retificadas, contendo no seu interior resistências elétricas que com o auxílio de um controlador eletrônico de temperatura, fabricado em nosso laboratório, permitiram o aquecimento e posterior fusão dos grãos. Estas placas para aquecimento foram fixadas na prensa.

Para evitar que as amostras prensadas ficassem coladas nas chapas de aquecimento, os grãos foram colocados entre duas folhas de poliimida (kapton), pois além desse polímero suportar uma temperatura muito elevada, os filmes produzidos dele se descolavam facilmente. Os primeiros filmes foram produzidos entre duas folhas de papel alumínio, mas devido à alta aderência dos copolímeros ao alumínio, alguns filmes nunca se descolavam. A temperatura máxima utilizada na preparação das amostras foi sempre de 200°C; o ponto de fusão do P(VDF/TrFE) fica em torno de 160°C, enquanto que do kapton em torno de 900 C.

Algumas vantagens foram obtidas com esse novo substrato. A aderência dos filmes de PVDF e P(VDF/TrFE) no Kapton é fraca, ficando muito fácil sua liberação e o que é mais importante, não é necessário utilizar água para facilitar o resfriamento e a retirada do filme uma vez que o Kapton e consequentemente a amostra resfria rapidamente ao ser tirada da chapa de aquecimento. Um outro ponto a favor é o reaproveitamento das folhas de Kapton com as quais chegamos a fazer 30 filmes sem danificá-las.

Os cuidados e procedimentos enumerados abaixo, foram seguidos na obtenção dos filmes de PVDF e dos copolímeros.

- 1 - Para a preparação de cada filme usamos 5 grãos das resinas dos copolímeros 70/30 e 60/40 ($\pm 0,22$ gramas) e 3 grãos de PVDF ($\pm 0,22$ gramas). Estes grãos eram colocados entre duas folhas de Kapton que por sua vez eram colocadas entre as placas de aquecimento.

- 2 - Estas placas de aço inoxidável eram aquecidas até 200°C e mantidas nesta temperatura por 30 minutos para efeito de estabilização.
- 3 - Depois de estabilizada a temperatura, os grãos nas folhas de Kapton eram colocados entre as chapas de aquecimento e uma pressão inicial equivalente a uma tonelada era feita por 2 minutos para que os grãos derretessem antes da pressão final. Após este tempo, uma pressão equivalente a 17 toneladas era aplicada por mais 2 minutos.
- 4 - Após a prensagem, o filme obtido era liberado das folhas de Kapton sem a necessidade de se utilizar água.

Como resultado deste processo, obtivemos bons filmes tanto do homopolímero de PVDF como dos copolímeros, alcançando em média uma espessura de 65 μm e diâmetro de 5,5 cm. Estes filmes foram metalizados em ambas as faces por deposição de alumínio sob alto vácuo com cada eletrodo alcançando em média 1000 Å de espessura. A forma da metalização dos eletrodos fig. (2.1) segue a geometria dos contatos elétricos do aparato experimental, o qual será detalhado ainda neste capítulo. A área central circular metalizada com diâmetro de 2,7cm corresponde a área a ser irradiada e a saliência na metalização em ambas as faces da amostra corresponde à forma e tamanho aproximado dos contatos elétricos do sistema de medidas.

Fig.2.1 - forma das metalizações com Al

Em algumas amostras foram evaporados contatos para se ter anel de guarda e alguns testes foram realizados com estas amostras, mas não se observou nenhuma diferença em relação às amostras sem anel de guarda, evidenciando o não surgimento de correntes superficiais. Os contatos com anel de guarda foram abandonados.

2.2 - A FONTE DE RADIAÇÃO - X

Nas medidas com radiação, usamos uma unidade MULLER MG-150 com corrente fornecida ao tubo variando de 3 a 20 mA e tensão de aceleração dos elétrons de 50 a 100 kV. O tubo de raios-X utilizado foi da marca PHILIPS com anodo de TUNGSTÊNIO, modelo PW 2184/00. Em quase todas as medidas a tensão utilizada foi de 75 kV e a corrente de 15 mA o que forneceu energia média em torno de 35 KeV para os fótons primários, o que demonstra existir perda de energia principalmente por efeito de freamento no alvo.

2.3 - AS TÉCNICAS DE MEDIDAS.

Como mencionado brevemente no capítulo introdutório, as técnicas de medidas elétricas utilizadas neste trabalho consistiram, basicamente, de medidas de TSD, TSC e do trio CAD, RIC e DRIC ligadas diretamente aos resultados com radiação sendo, portanto, as maiores contribuições experimentais desse trabalho.

Normalmente estas técnicas empregam dois modos distintos de medidas da corrente elétrica, o modo de corrente em circuito fechado fig.(2.2) e o modo de corrente em circuito aberto, fig.(2.3).

fig.2.2 - Modo corrente em circuito fechado

fig.2.3 - Modo corrente em circuito aberto

Em circuito fechado, medimos a corrente externa que flui no amperímetro (A) e que é igual à média espacial da corrente total, composta das correntes de condução, deslocamento e de

polarização. No segundo modo, medimos a corrente externa no amperímetro devido à variação do potencial de superfície da amostra. Este último modo é bastante empregado quando utilizamos a técnica da corona para carregar uma das superfícies da amostra. Ao aquecer esta amostra, as cargas depositadas na superfície começam a fluir para o interior variando, portanto, o potencial de superfície.

Devemos resaltar que neste trabalho foram utilizadas apenas medidas elétricas no modo de circuito fechado.

2.3.1 - TSD (Thermally Stimulated Depolarization)

Esta técnica consiste em despolarizar, em circuito fechado, uma amostra previamente polarizada, aquecendo-a em curto-circuito a uma taxa constante. Esta técnica de medida é adequada a materiais que possuem a característica de se polarização, como é o caso do PVDF e dos copolímeros de P(VDF/TrFE).

A nossa técnica de polarização consiste em manter a amostra a uma temperatura constante menor que sua fusão por um tempo determinado. Neste intervalo de tempo, aplica-se um campo elétrico relativamente alto na amostra, o que faz com que os dipolos presentes no material se alinhem moderadamente numa única direção e sentido. Após resfriar a amostra com o campo ainda aplicado, garante-se que o material torna-se polarizado, já que os dipolos foram fixados em suas orientações pré-estabelecidas, pela influência do campo e da temperatura. Para despolarizar basta aquecer esta amostra em curto-circuito pois, deste modo, seus

dipolos voltarão a ter posições aleatórias, gerando assim uma corrente de despolarização.

2.3.2 - TSC (Thermal Stimulated Currents)

Esta técnica fundamenta-se em medir corrente elétrica estimulada pela variação da temperatura. Consiste em aquecer linearmente, em circuito fechado, uma amostra a uma taxa constante com um campo elétrico aplicado.

2.3.3 - CAD, RIC e DRIC

Ao se aplicar uma ddp em uma amostra em circuito fechado, surge uma corrente no circuito externo. Esta corrente medida quando se aplica uma função degrau de tensão, é chamada de Corrente de Carga da Absorção Dielétrica (CAD) do material. A Corrente de Descarga da Absorção Dielétrica é obtida quando curto-circuitamos a amostra após um certo tempo de medida da CAD.

Tendo conhecimento da existência desta corrente, devemos tomar o cuidado de excluí-la da medida principal pois, caso contrário, a medida da condutividade induzida pela radiação (RIC) estaria superposta a uma componente intrínseca do material. Para eliminar este efeito duas coisas devem ser feitas. Primeiro, devemos esperar um tempo relativamente longo com o campo aplicado antes de iniciar a irradiação para se fazer a medida da RIC pois, desta forma, essa corrente de absorção alcança um valor estacionário. Em segundo lugar, devemos subtrair da corrente gerada

pela radiação o valor de corrente estacionária alcançado.

É de fundamental importância que se descubra que tempo de espera é suficiente para se obter a CAD estacionária pois, caso contrário, sua influência perturbará o resultado da RIC. Este tempo varia de material para material, sendo suficiente apenas 15 minutos para o TEFLON-FEP atingir o valor estacionário. No nosso caso, os copolímeros necessitam de um tempo bem maior, o que nos fez padronizar 2 (duas) horas como tempo de espera. Nas medidas com amostras do homopolímero de PVDF fabricadas por nós, o tempo de CAD foi bem maior, chegando a 15 (quinze) horas, pois constatamos ser necessário um tempo longo para que a CAD se tornar-se estacionária.

A base de todo o presente trabalho são as medidas de corrente geradas pela incidência da radiação ionizante, no nosso caso radiação-X, nos materiais estudados. Como comentado no capítulo anterior, esta corrente surge da interação fotoelétrica da radiação com a matéria e seu comportamento depende tanto do tipo de material a ser irradiado como das condições experimentais a que está submetido. Alguns materiais tipo, PVDF, KAPTON, MYLAR e TEFLON (os três últimos com nomenclaturas comerciais), apresentam comportamento na RIC bem diferenciados, o que mostra ser de fundamental importância um estudo mais detalhado a nível de propriedades estruturais e morfológicas.

Esta corrente é obtida irradiando-se continuamente a amostra colocada em circuito fechado na presença de um campo elétrico. Caso ela seja irradiada em curto-circuito, surgirá a corrente fotônica já comentada no capítulo anterior.

Uma outra componente muitas vezes relevante na análise dos mecanismos de condução elétrica em materiais irradiados é a DRIC (Delayed Radiation Induced Conductivity). Esta corrente é registrada após o desligamento da radiação e normalmente apresenta duas partes distintas. Um decaimento rápido seguido de um decaimento lento e prolongado.

2.4 - O SISTEMA DE MEDIDA

O objetivo principal na fabricação do novo sistema de medida era torná-lo polivalente, permitindo não somente fazer medidas de RIC e DRIC, mas também medidas de TSD, TSC, Isotermas e principalmente medidas isotérmicas de RIC em diferentes temperaturas. Um outro ponto a considerar foi tornar o processo de resfriamento da estufa mais rápido. Para isto, utilizamos o que denominamos de "Resfriamento tipo Chaminé" onde as resistências elétricas foram colocadas em contato com a parede interna da câmara (estufa) de medidas mas, por outro lado, também expostas ao ambiente. Isto facilita o processo de resfriamento, o que em muitos experimentos é importante.

Uma outra contribuição importante à nova câmara foi a colocação de duas torneiras com a função de possibilitar alterações no ambiente, podendo ser realizado tanto a troca de gases como um controle da umidade no sistema.

A figura (2.4) apresenta uma visão geral do sistema de medidas. Nela podemos destacar:

- 1 - O sistema de vácuo sobre o qual está a câmara de medidas, chegando a atingir 10^{-5} torr na difusora.
- 2 - Uma dessecadora conectada à câmara via uma das torneiras do sistema cujo objetivo era controlar a umidade, quando necessário.
- 3 - O sistema de raios-X que gera a radiação que incidirá na amostra.
- 4 - A câmara que contém a amostra a ser medida.
- 5 - Mostramos simbolicamente o sistema elétrico montado para controlar a abertura e consequente fechamento da janela de berílio do tubo de raios-X o qual deixa passar a radiação para a câmara. Isto é uma inovação no sistema pois, até então, usava-se um sistema mecânico.

Fig. 2.4 - Sistema completo

Uma outra mudança no sistema de medidas de condutividade induzida por radiação foi a introdução de um microcomputador, tipo Apple, que tinha como função tanto a coleta de dados (corrente, temperatura, tempo) como também o controle do sistema de aquecimento da câmara. A figura (2.5) mostra o diagrama de blocos do novo sistema. Vale ressaltar que não abandonamos o registrador gráfico apesar de termos conectado o microcomputador para leituras sendo, então, possível um acompanhamento gráfico momentâneo dos resultados que estão sendo obtidos, bem como um registro garantido a cada instante dos resultados experimentais caso algo ocorra com o micro, como é o caso de falta de energia elétrica no transcorrer da medida.

Fig.2.5 - Diagrama de blocos do sistema

Em todas as medidas usamos os seguintes equipamentos:

- Eletrômetro Keithley modelo 610C
- Fonte de tensão Keithley modelo 246
- Fonte de alta tensão FLUKE modelo 410B
- registrador ECB modelo RB-102
- Microcomputador TK3000 modelo IIe

O termopar utilizado nas leituras da temperatura foi o **Chromel-Alumel (Ni-CrNi)**. Este termopar é bastante utilizado em medidas que envolvem polímeros pois apresenta uma boa linearidade na faixa de 0 a 300°C, sendo esta faixa de temperatura normalmente usada no aquecimento de materiais poliméricos.

Além das modificações citadas acima, a nova câmara de medida (fig.2.6) foi também alterada em alguns aspectos técnicos. Reduzimos ao máximo toda a massa de isoladores que circundava a amostra, deixando apenas duas placas de Teflon de 1mm de espessura "sanduichando" a amostra. Estas placas, além de servirem de suporte, tinham também o objetivo de dar continuidade à corrente fotônica gerada pela radiação, eliminando a carga espacial devido a saída de elétrons da amostra. Os contatos elétricos, superior e inferior, foram laterais e foram fixados em dois anéis de teflon que serviam também como isoladores da amostra com o meio fig.(2.7).

Fig.2.6 - Câmara de medidas elétricas

fig.2.7 - Posição da amostra no sistema e contatos elétricos

A base do anel inferior era de metal para minimizar um possível gradiente de temperatura entre as duas superfícies da amostra. Acima do anel superior de Teflon foi colocado um anel de chumbo com 4mm de espessura que serviu de colimador para o feixe de raios-X. O orifício deste anel tinha o mesmo diâmetro dos eletrodos das amostras.

Todo o arranjo da figura (2.7) foi fixado em três parafusos, ficando o sistema bem firme. O sistema foi blindado por ligação à terra e os cabos usados foram coaxiais.

A penetração da radiação na câmara de medidas é feita através de uma janela de Mylar com uma espessura de $100\mu\text{m}$. Esse filme de Mylar foi usado devido à sua elevada resistência mecânica, sua baixa densidade e pequena espessura. Devido a sua resistência mecânica à pressão, suportava por muito tempo a pressão de uma atmosfera sem se romper.

2.5 - DETERMINANDO A TAXA DE EXPOSIÇÃO

Para determinar a taxa de exposição na região da amostra em estudo, dois métodos são normalmente usados. No primeiro, pequenos cristais termoluminescentes (ex. CaF_2) espalhados na região da amostra são irradiados por um curto tempo e a dose total absorvida por cada cristal é medida por uma câmara termoluminescente. Este método tem a vantagem de determinar a uniformidade da dose absorvida na região onde a amostra é colocada. O segundo método normalmente utilizado é o da **CÂMARA DE IONIZAÇÃO**

DE AR . Ele mede somente a taxa de exposição à radiação a que está sujeito um certo volume de ar. Em nosso trabalho utilizamos somente o segundo método, já que trabalhos anteriores além de detectarem boa uniformidade do sistema MULLER-PHILIPS com a técnica dos cristais termoluminescentes a uma distância de 10 cm, mostraram também boa concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

Uma nova câmara de ionização de ar foi projetada e construída em nosso laboratório fig.(2.8).

Fig.2.8 - Câmara de Ionização de Ar

Ela difere das até então utilizadas em alguns aspectos importantes, a saber.

1 - As dimensões foram bastante reduzidas, ficando em apenas 1 cm a distância entre as placas coletora (contato inferior) e de alta tensão (contato superior).

2 - A nova forma da câmara foi cilíndrica (anteriormente retangular) e o material utilizado foi lucite. As placas coletora e de alta tensão foram feitas com filmes finos de Mylar evaporados com alumínio e os contatos elétricos ligados às placas foram feitos de latão. Como mencionado anteriormente, uma placa de chumbo de 4 mm de espessura possuindo um orifício com 23 mm de diâmetro, serviu de colimador para o feixe de radiação. Deste modo, o volume de ar irradiado pela fonte philips dentro da câmara de ionização foi definido pelo orifício colimador e pela dimensão entre a placa coletora e a placa de alta tensão. Isto corresponde a um volume cilíndrico de $4,15 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, implicando em uma massa de ar irradiada de $5,36 \times 10^{-6} \text{ Kg}$. Vale ressaltar que a câmara de ionização é colocada na posição onde as amostras ficam no sistema de medidas (atualmente 8 cm de distância). Os fótons gerados que incidem na câmara de ionização interagem com os átomos do meio, ionizando-os, produzindo elétrons secundários energéticos que ao serem ejetados em todas as direções, colidem com outros átomos, causando ionizações em um volume também cilíndrico, mais com um raio maior que o volume inicialmente irradiado. Como a corrente e a tensão de aceleração dos elétrons na produção da radiação-X são constantes para cada medida a ser realizada, é de se admitir que a taxa de formação dos

pares (elétron-íon) seja também constante. Esta ionização é detectada na forma de corrente elétrica ao ser aplicada uma tensão entre as placas da câmara.

Efeitos de recombinação, difusão e migração de cargas fazem com que a corrente externa medida aumente com o aumento da tensão na câmara. Aumentando gradativamente esta tensão, chega-se a uma saturação da corrente, implicando que tudo que é gerado pela radiação no volume de ar da câmara está sendo coletado pela placa coletora, já que a taxa de geração dos pares elétron-íon, é constante. A figura (2.9) apresenta as correntes de saturação medidas em função da tensão na câmara. Para cada corrente do feixe de elétrons (fixamos em 75 kV a tensão do feixe) um valor de saturação é atingido.

Fig.2.9 - Correntes de Saturação em função da tensão na câmara (corrente do feixe variando)

Correntes de saturação diferentes também são obtidas quando se varia a tensão de aceleração dos elétrons no tubo de raios-X (fixamos a corrente do feixe em 15 mA). Os resultados são mostrados na figura (2.10).

Fig 2.10 - Correntes de Saturação em função da tensão na câmara (tensão do feixe variando)

Tendo medido a corrente de saturação e de posse da relação empírica

$$X(R/S) = \frac{I_{sat}}{2,58 \times 10^{-4} \times m}$$

I_{sat} (A) = Corrente de saturação

m (kg) = massa de ar irradiada

podemos determinar a taxa de exposição à radiação em função da corrente do feixe. A tabela (2-1) mostra os valores calculados da taxa de exposição à radiação para cada valor de corrente do feixe utilizado.

I (feixe) (mA)	D (Gy/s)
5	3,0
10	6,3
15	9,5
20	12,0

Tabela 2.1 - Valores calculados da taxa de exposição

A figura (2.11) mostra a linearidade entre a taxa de exposição e a corrente do feixe de raios-X. Esta linearidade é comprometida para taxas superiores a 9,5 Gy/s.

Fig.2.11 -Taxa de dose absorvida em função da cor. do feixe

A mesma linearidade é observada quando traçamos o gráfico da corrente de saturação em função da corrente do feixe fig.(2.12), fugindo da linearidade para correntes do feixe acima de 15mA.

Fig.2.12 - Correntes de saturação em função da corrente do feixe.

CAPÍTULO III

MEDIDAS DE CARÁTER MORFOLÓGICO

Introdução.

Neste capítulo apresentaremos medidas de natureza morfológica realizadas no copolímero P(VDF/TrFE) em suas composições molares 60/40 e 70/30. Estas medidas procuram dar subsídios para a análise das modificações estruturais sofridas pelo material devido à radiação ionizante, bem como auxiliar na aplicação de modelos de mecanismos de condução elétrica que são ativados pela radiação. No próximo capítulo apresentaremos as medidas de condutividade induzida nesses copolímeros, e com a ajuda das medidas de caráter estrutural procuraremos no capítulo seguinte ajustar a evolução da condutividade induzida por meio de modelos teóricos.

Procuramos, pois, na sequência de medidas que apresentaremos a seguir, identificar se a radiação-X ao interagir com polímero perturba a estrutura do material e de que maneira estas perturbações estruturais que a radiação ionizante causa, influenciam na corrente induzida. De um modo geral, os resultados foram satisfatórios, uma vez que as amostras irradiadas mostraram que a estrutura do material torna-se reticulada com a radiação e que a quantidade reticulada aumenta à medida que aumentamos a dose de radiação absorvida. Observamos também que os prováveis agentes reticuladores são macrorradicais detectados em medidas de EPR. Na medidas de infravermelho constatamos a presença de ligações duplas entre os carbonos na estrutura molecular das amostras irradiadas. A relação entre degradação e reticulação foi analisada através de

medidas do peso molecular em amostras irradiadas e não irradiadas. É bom ressaltar que a formação de reticulação, a degradação da cadeia principal, a formação de radicais livres e o surgimento de ligações insaturadas nas moléculas do polímero causadas pela radiação, influenciam na corrente elétrica induzida, contribuindo ao processo de condução elétrica no material.

3.1 - Densidade de ligações cruzadas no 60/40. (% GEL)

Uma das possíveis explicações para o aumento da condutividade elétrica devido a radiação é a formação de ligações cruzadas ("crosslinking") entre as macromoléculas do polímero. A radiação pode quebrar algumas moléculas do polímero e alguns dos radicais formados podem estar ligando as moléculas restantes. Isto aumentaria bastante a condutividade elétrica nas regiões cristalinas do polímero. Um provável processo de formação é o já comentado **mecanismo de radical livre** apresentado no capítulo I. Selecionamos cinco amostras de P(VDF/TrFE) na composição molar 60/40 e com o auxílio da **técnica de simples pesagem**, constatamos a formação de ligações cruzadas neste material, após irradiado. Uma primeira indicação da existência de ligações cruzadas é o fato de o polímero passar a ser insolúvel na presença de um solvente conhecido e isto só ocorre quando a amostra é irradiada. O copolímero 60/40 passou a ser insolúvel ao ser irradiado e colocado no metil-etil-cetona (MEK), que é um bom solvente para este material.

A técnica consiste, basicamente, em se pesar a amostra antes da irradiação e sua parte insolúvel após a irradiação. A pesagem inicial do material a ser irradiado [$P_{pol}(i)$] foi feita com uma balança analítica modelo AE240 (de 0 a 41 mg que apresenta uma tolerância de 0,01 mg), e para a pesagem da fração do material não dissolvido [$P_{pol}(f)$], utilizamos um filtro de papel convencional que foi pesado antes [P_f] e após a filtragem [P_f]. A densidade de ligações cruzadas (ou conteúdo gel) é calculada dividindo-se a fração do polímero não dissolvido após a irradiação pela massa inicial do polímero.

$$\%Gel = \frac{P_{pol}(f)}{P_{pol}(i)} \times 100\% \quad (1)$$

As cinco amostras (H_0, H_1, H_2, H_3, H_4) foram irradiadas com uma mesma taxa de exposição ($X=10$ Gy/s), mas com tempos diferentes. Os resultados das pesagens são apresentados na tabela (3.1) e na figura (3.1) apresentamos um gráfico da taxa de ligações cruzadas(% gel) em função da dose absorvida(D).

AMOSTRA	DOSE ABSORVIDA (x10 ⁴ Gy)	P _{pol(i)}	P _i	P _f	P _{pol(f)} (P _f -P _i)	% Gel	P _{pol(s)} P _{pol(i)} -P _{pol(f)}
H ₀	1,90	0,0420	0,576	0,586	0,010	24%	0,032
H ₁	3,80	0,0333	0,568	0,580	0,012	36%	0,021
H ₂	7,50	0,0357	0,578	0,593	0,015	42%	0,020
H ₃	11,3	0,0361	0,574	0,598	0,024	66%	0,012
H ₄	15,0	0,0331	0,582	0,608	0,026	78%	0,007

Tab. 3.1- % Gel calculado pela técnica da simples pesagem.

Fig. (3.1) - % Gel em função da dose absorvida.

Como podemos observar, a irradiação faz surgir ligações cruzadas entre as moléculas do polímero e um aumento na dose

absorvida aumenta o grau de ligações.

3.2 - Ressonância Paramagnética do Elétron (EPR) [3.2;3.3]

Esta técnica é bastante utilizada quando se deseja detectar a presença de radicais livres em uma substância, sendo este o nosso propósito, já que confirmamos anteriormente a presença de ligações cruzadas nas moléculas do polímero. Os princípios físicos do método são: - Em um campo magnético externo, o momento magnético orienta-se paralelamente às linhas de campo. Pelas leis da mecânica quântica, os elétrons podem assumir duas direções preferenciais. Uma energeticamente mais vantajosa na direção do campo e outra menos vantajosa, na direção contrária ao campo magnético (H). Cada uma das duas possíveis orientações do momento magnético do elétron possui um número quântico magnético m_s ($-1/2$ ou $+1/2$) e uma energia definida do elétron desemparelhado W ($-\mu H$ ou $+\mu H$). Fornecendo uma energia igual à diferença entre os dois estados permitidos ($\Delta W = +2\mu H$) para os elétrons, parte deles podem transicionar de um estado para outro. O método de medida por EPR consiste, então, em transferir uma energia de frequência apropriada (microonda) para uma amostra colocada entre os polos de um magneto. Varia-se a intensidade do campo magnético até encontrar o valor da energia que corresponde exatamente à diferença de energia entre os dois possíveis estados magnéticos do elétron desemparelhado no campo magnético. Esta absorção de energia pela amostra que causa a reorientação de seus elétrons desemparelhados é amplificada e

registrada como uma função do campo magnético aplicado. Estas linhas de absorção são chamadas de **sinal EPR**. Sua intensidade é proporcional à concentração de elétrons desemparelhados e sua forma e largura podem julgar a natureza de suas interações.

Exemplos típicos de radicais livres identificados pela técnica de EPR em polímeros irradiados são mostrados na tabela 3.2

POLÍMERO	RADICAIS
POLIETILENO	a) - $\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 -$ b) - $\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH} = \text{CH} -$
POLITETRAFLUORETILENO	a) - $\text{CF}_2 - \dot{\text{C}}\text{F} - \text{CF}_2 -$ b) - $\text{CF}_2 - \dot{\text{C}}\text{F}_2$

Tab. 3.2 - Radicais livres em polímeros irradiados

Em nossos experimentos de EPR no copolímero 60/40, nenhum sinal foi observado em amostras não irradiadas e um sinal bem intenso foi detetado nas amostras irradiadas por duas e quatro horas com uma taxa de exposição $X=10 \text{ Gy/s}$, mostrando a presença de radicais livres nestas amostras. Isto confirma o surgimento de radicais livres devido a radiação. A figura (3.2) apresenta um sinal de EPR para uma amostra não irradiada e como comentado acima, este sinal não apresenta indícios de presença de radicais livres na estrutura molecular do polímero.

Fig.3.2 - Sinal de EPR do 60/40 não irradiado.

O sinal de EPR em amostras irradiadas perduram por muito tempo. As figuras (3.3) e (3.4) mostram resultados de EPR realizados imediatamente após a amostra ser irradiada (amostras novas) e em amostras irradiadas com 40 dias de antecedência a medida de EPR (amostras velhas). Como podemos observar, os sinais EPR são semelhantes em ambas as amostras.

Um outro ponto curioso é o fato da intensidade do sinal EPR ser maior na amostra velha quando o tempo de irradiação é de apenas duas horas, o que não acontece quando aumentamos o tempo para 4 horas de exposição à radiação.

Fig. 3.3 - Sinal de EPR do 60/40 irradiado por 2 horas

Os sinais EPR da figura (3.4) em sua parte superior apresentam quase que dois picos separadamente, e isto pode ser indício da presença de mais de um tipo de radical na estrutura do polímero. Este fato é bem menos acentuado (mas ainda existe) nas amostras irradiadas por 2 horas. Entretanto, um estudo mais criterioso sobre EPR em amostras irradiadas não foi realizado, e por isso a única conclusão que podemos tirar dessas medidas é que

a radiação cria radicais livres no P(VDF/TrFE).

fig. 3.4 - Sinal de EPR do 60/40 irradiado por 4 horas

3.3 - Difração de raios-X (DX) [3.2;3.4]

Este é outro método bastante utilizado em trabalhos de natureza morfológica. Se um feixe de raios-X incide em um cristal,

ocorre difração surgindo, desta forma, raios difratados que podem ser registrados por uma placa fotográfica ou por meio de um contador de radiação. As direções dos raios difratados são calculada por meio da equação de Bragg, $2d\sin\theta=n\lambda$, sendo (d) o espaçamento da rede e (λ) o comprimento de onda do feixe. Os tipos de informações que são obtidas por meio de experimentos de difração por raios-X são: identificação e quantificação de fases cristalinas, cristalinidade, constantes de rede, empacotamento molecular, etc...

Os difratogramas obtidos de materiais poliméricos, fornecem uma idéia do grau de cristalinidade do material. Quanto maior a cristalinidade, mais agudos são os picos de difração, chegando a uma representação tipo função delta para materiais puramente cristalinos. No caso de materiais amorfos ou semicristalinos, os picos se apresentam mais largos e em menor quantidade.

Os resultados por nós apresentados nesta seção são de difratogramas de raios-X nos copolímeros 70/30 e 60/40 com uma espessura média de 60 μm e por serem estes materiais de natureza semicristalina (50% amorfo), seus espectros apresentam uma única banda de difração, bem larga.

Na figura (3.5) apresentamos os resultados para uma amostra de 70/30. Três espectros de difração foram tirados. Na curva 1 a amostra estava virgem (não irradiada). Na curva 2 a mesma amostra foi irradiada por uma hora com taxa de dose de 9,5 Gy/s à temperatura ambiente e no ar, ou seja, em sua fase ferroelétrica.

Na terceira curva, esta mesma amostra foi irradiada novamente por mais uma hora a $T=120^{\circ}\text{C}$ (fase paraelétrica) com a mesma taxa de dose.

Fig.3.5 -Espectros de raio-X para o 70/30 virgem e irradiado.

Na figura (3.6), os espectros são para uma amostra de 60/40 também irradiada com a mesma dose. Os processos foram os mesmos descritos para o caso do 70/30.

Fig. 3.6 - Espectros de raio-X para o 60/40 virgem e irradiado.

Voltando um pouco ao capítulo I, faremos uma breve análise dos resultados apresentados nas figuras (1.13) e (1.14) do trabalho de Lovinger com o intuito de compararmos estes resultados com os nossos, já que as frações molares dos copolímeros por ele usados são próximas às que medimos.

Com base naqueles resultados, podemos afirmar que o copolímero com um maior conteúdo de VDF (73/27 mol %) apresenta uma maior estabilidade em sua fase ferroelétrica, pois necessita de uma temperatura bem maior (100°C) para começar a mostrar alguma característica paraelétrica. Além disso, o 73/27 só apresenta conformação puramente paraelétrica à 140°C , enquanto o 65/35 já demonstra esse efeito em 110°C . Estes experimentos também evidenciam a transição de fase ferro-paraelétrica, pois à medida que a temperatura vai aumentando, o pico de difração vai assumindo ângulos menores, o que demonstra uma alteração no espaçamento de rede e isto acarreta uma mudança na conformação molecular das cadeias do polímero, que passam de planar zigue-zague para helicoidal, ou seja, de ferro para paraelétrica. Em nossos experimentos - figuras (3.5) e (3.6) - poucas conclusões podem ser tiradas, pois poucos resultados foram obtidos. Em ambas as composições molares, a curva 1 (amostra virgem) é concordante com os resultados de Lovinger e a forma de seu único pico próximo a $2\theta=20^{\circ}$, confirma estarem na fase ferroelétrica. Esta forma de espectro também é encontrada no PVDF-puro estirado, que nós sabemos ser predominantemente ferroelétrico. Com respeito à influência da radiação, o que podemos afirmar, a grosso modo, é que a alteração nos espectros da composição 70/30 é menor que na composição 60/40. Isto é evidenciado pelo fato de não ocorrer significativa mudança na posição dos picos de difração para o 70/30. Já para o 60/40 ocorre uma pequena mudança para a direita. Ainda com respeito à irradiação, notamos também em nossas medidas um estreitamento na

largura média das bandas, demonstrando que a radiação-X, em ambos os copolímeros, pode estar tornando mais compacta e ordenada suas estruturas moleculares. Devemos lembrar que as curvas de número 3 representam os espectros das amostras irradiadas a 120°C (fase paraelétrica), mas tais espectros foram obtidos à temperatura ambiente (fase ferroelétrica).

3.4 - Espectroscopia de infravermelho (IR) [3.4;3.5]

A espectroscopia de absorção no infravermelho permite a determinação de compostos ou grupos de átomos os quais absorvem no infravermelho à uma dada frequência específica, permitindo a identificação da estrutura molecular. A região de interesse do IR quando se estuda polímeros, corresponde à faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} . Quando a radiação infravermelha nesta faixa é absorvida por uma amostra, ela converte-se em energia de vibração molecular e são estas bandas vibracionais em função da frequência de vibração que surgem como um espectro a ser analisado. A frequência de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças das ligações e da geometria dos átomos. As intensidades das bandas são expressas como **Transmitância (T)** ou **Absorbância (A)**. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logarítmo, na base 10, do recíproco da transmitância, $A = \log_{10}(1/T)$. Em nossas medidas, a região de interesse correspondeu à faixa de 1.500 a 300 cm^{-1} , pois nesta região o espectro de IR

apresentou bandas vibracionais bastante intensas. Espectros de IR são melhores obtidos quando as amostras são bastante finas. Por causa disto, utilizamos algumas amostras de 60/40 preparadas por solução, as quais foram obtidas com uma espessura média de $4\mu\text{m}$ (nas obtidas por fusão, $d \approx 60\mu\text{m}$). O solvente utilizado foi o metil etil cetona e medidas de natureza morfológica (IR, DX, etc...) não mostraram influência do solvente no espectro após o processo de evaporação.

A figura (3.7) mostra três espectros de infravermelho no 60/40. Na curva 1 o copolímero não foi irradiado e nas curvas 2 e 3, ele foi irradiado com uma taxa de dose de 10 Gy/s por 2 e 4 horas, respectivamente. Observando esta figura, não detectamos alterações em seus espectros quando comparamos as amostras irradiadas e não irradiadas. Esses espectros podem estar mostrando que a radiação-X não está criando compostos ou radicais novos no interior do material podendo significar, então, que os radicais criados pela radiação tenham a mesma estrutura das macromoléculas do polímero.

Fig. (3.7) -IR no 60/40 virgem e irradiado.

- 1 - Amostra não irradiada
- 2 - Amostra Irradiada por 2 horas com $D=10 \text{ Gy/s}$
- 3 - Amostra Irradiada por 4 horas com $D=10 \text{ Gy/s}$

Espectros semelhantes foram obtidos por Tashiro et al [3.6;3.7] em suas medidas de IR no P(VDF/TrFE). Em seu trabalho, ele observou que todos os picos com características conformacionais Trans estão presentes e que quase nada se observa da conformação Gauche. Estes picos também estão presentes em nossos resultados, significando que as amostras por nós preparadas cristalizam diretamente nesta conformação mais estável. Tashiro constatou que à medida que a concentração de VDF vai aumentando, estes picos (Trans) vão ficando maiores, significando um crescimento da fase ordenada (ferroelétrica). Pelos resultados da figura (3.7), constatamos que a radiação-X não altera o espectro de IR nesta região, podendo significar que a radiação-X não está alterando quimicamente o material.

Odajima [3.10] em seu trabalho sobre efeitos de irradiação no copolímero P(VDF/TrFE), afirma que na composição molar 65/35 a irradiação faz surgir um pico no espectro de IR em torno de $1730\sim 30\text{cm}^{-1}$, o qual pode ser evidência de formação de ligações C=C pela radiação. Nossos resultados também apresentam esse novo pico de IR, como podemos ver na figura (3.8) que é uma continuação dos espectros apresentados na fig.(3.7), estando de acordo com a literatura.

Fig. 3.8 - Pico de IR devido a ligações C=C

3.5 - O coeficiente Piezoelétrico (d_{31}) [3.8;3.9]

A **piezoeletricidade** é a propriedade que alguns materiais cristalinos apresentam em gerar uma polarização elétrica devido a uma deformação mecânica no cristal. Ou ao contrário, uma deformação proporcional a uma tensão elétrica aplicada. A piezoeletricidade, portanto, é caracterizada pelo comportamento elétrico e mecânico do material, e depende fortemente das condições de polarização a que ele foi submetido. O homopolímero PVDF, bem como seus copolímeros, apresentam elevada atividade piezoelétrica e a medida do seu coeficiente (d_{31}) é um parâmetro que permite observar alterações na polarização do material. Em nosso caso, realizamos medidas de d_{31}

para observar se a radiação-X estava alterando a polarização do 70/30. Devemos salientar também que, indiretamente, o coeficiente piezoelétrico acusa alterações nas propriedades mecânicas do material. O coeficiente piezoelétrico pode ser obtido pelos modos de **tensão** ou **deformação**. No modo tensão, os efeitos podem ser **direto** ou **inverso**. O efeito direto é caracterizado pela variação da polarização {P} quando a amostra é submetida a uma tensão {T} (amostra em curto-circuito).

$$d_{31} = dP/dT$$

O efeito inverso é dado por uma deformação (S) causada pela aplicação de um campo elétrico (E) na amostra.

$$d_{31} = dS/dE$$

Em nossos resultados, utilizamos o modo de tensão para as medidas do d_{31} em uma amostra previamente polarizada com $E(p) = 215$ kV/cm a $T = 85^{\circ}\text{C}$ num tempo $t = 30$ min. Após 20 horas do término da polarização (tempo suficiente para que a polarização se estabilize) o d_{31} foi medido. Em seguida, a amostra foi irradiada com uma taxa de dose de 9,5 Gy/s por 30 minutos e três medidas consecutivas de d_{31} foram realizadas. A amostra foi, então, submetida a uma nova irradiação com uma taxa de dose de 12 Gy/s por um tempo de uma hora. Após esta segunda irradiação, novas medidas de d_{31} foram realizadas. Os resultados estão na tabela [3.3]. Pelos valores de d_{31} medidos, concluí-se que a radiação altera muito pouco a polarização no copolímero 70/30. É bom frisar que essa variação pode estar ligada a deterioração das propriedades mecânicas, e não de sua polarização. O valor aproximado de 10 pC/N concorda com a

literatura.

MEDIDAS	PARÂMETROS	d_{31} (pC/N)
polarização	$E(p)=215$ kV/cm $T(p)=85^{\circ}\text{C}$ e $t=30\text{min}$	
1° medida	Após 20 horas da polarização	10
1ª irradiação	$\dot{D}=9,5$ Gy/s $t(\text{irrad.})=30$ min.	
2ª medida	Após 30 minutos da 1ª irradiação	10
3ª medida	Após 3 horas e 30min da 1ª irrad.	9,7
4ª medida	Após 13 horas da 1ª irradiação	10
2ª irradiação	$\dot{D}=12$ Gy/s $t(\text{irrad.})=1$ hora	
5ª medida	Após 30 min. da 2ª irradiação	9,6
6ª medida	Após 5 horas da 2ª irradiação	9,3

Tab. 3.3 - Medidas do d_{31} no 70/30 virgem e irradiado.

3.6 - Medidas do peso molecular.

Na seção sobre degradação e reticulação apresentada no capítulo I, comentamos sobre possíveis alterações no peso molecular de amostras irradiadas por radiação ionizante. Foi dito que um aumento na dose de radiação leva a uma diminuição no peso molecular, ocorrendo uma predominância na degradação em relação às ligações cruzadas.

Medidas de peso molecular por GPC (Gel Permeation Chromatography) em amostras de P(VDF/TrFE) na composição 60/40 foram realizadas e os resultados são apresentados na tabela 3.4.

AMOSTRA (60/40)	MASSA INICIAL (g)	TRATAMENTO	SOLUBILIDADE	MASSA INSOLÚVEL M_F (g)	$\overline{M}_N$ (g/mol)	$\overline{M}_W$ (g/mol)	$\overline{M}_W/\overline{M}_N$
A1	0,0140	Não irradiada	Solúvel	0,0000	60.702	74.580	1,20
A2	0,0112	t(irr.)=2H D=73 kGy	Parcialmente solúvel	0,0035	46.096	59.907	1,30
A3	0,0128	t(irr.)=4H D=145 kGy	Parcialmente solúvel	0,0055	40.415	55.416	1,40

Tab. 3.4 - GPC no 60/40 virgem e irradiado.

A mostra A1 (não irradiada) mostrou-se totalmente solúvel o que demonstra a não existência de reticulação entre as moléculas do polímero. As amostras A2 e A3 foram irradiadas por 2 e 4 horas, respectivamente, recebendo taxas de dose de 73 e 145 kGy. Ambas tornaram-se parcialmente insolúveis, o que leva à existência de ligações cruzadas. Observando os valores de $\overline{M}_N$ e $\overline{M}_w$, constatamos a redução no peso molecular das amostras irradiadas. Isto leva-nos a concluir que existe degradação na cadeia principal do polímero. Um outro ponto a favor da existência da degradação é a ocorrência de alterações na DPM ($\overline{M}_w/\overline{M}_N$) com a dose absorvida. Os resultados apresentados na figura (3.7) confirmam a presença de ligações cruzadas.

Com base nestes resultados, admitindo a existência simultânea de degradação e reticulação, procuramos determinar a relação entre $G(D)$ e $G(C)$ proposta na equação (4) do capítulo I, aqui reescrita;

$$\frac{1}{\overline{M}_{N,D}} = \frac{1}{\overline{M}_{N,0}} + \left[\frac{G(D)}{2} - 2G(C) \right] \frac{D}{100N_A} \quad (2)$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ /mol}$$

$$D(2H) = 4,50 \times 10^{20} \text{ eV/g}$$

$$D(4H) = 9,00 \times 10^{20} \text{ eV/g}$$

1 - Amostra irradiada por 2 horas (D = 73 kGy)

Utilizando os valores de $M_{w,D}$ e $M_{w,0}$ da tabela (3.4) e os valores de N_A e D , encontramos;

$$\frac{1}{59.907} - \frac{1}{74.580} = \left[\frac{G(D)}{2} - 2G(C) \right] \frac{4,5 \times 10^{20}}{100 \times 6,02 \times 10^{23}} \quad (3)$$

$$G(D) = 4G(C) + 0,9 \quad (a)$$

Como $G(D) > 4G(C)$, conclue-se que predomina a degradação.

2 - Amostra irradiada por 4 horas (D = 145 kGy)

$$\frac{1}{55.416} - \frac{1}{74.580} = \left[\frac{G(D)}{2} - 2G(C) \right] \frac{9 \times 10^{20}}{100 \times 6,02 \times 10^{23}} \quad (5)$$

$$G(D) = 4G(C) + 0,6 \quad (b)$$

Novamente $G(D) > 4G(C)$, predominando a degradação.

Os resultados (a) e (b) podem estar indicando que ao aumentarmos a dose de radiação, apesar de continuar predominando a degradação, ocorre um aumento no grau de ligações cruzadas, o que é concordante com os resultados apresentados na figura (3.7) que relaciona a % Gel com a dose absorvida.

Observando os resultados da tabela (3.4) para a relação M_w/M_n e os comentários apresentados no capítulo I referentes a esta relação, podemos concluir que para as taxas de dose utilizadas, a degradação predomina sobre a reticulação.

3.7 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) [3.3;3.4]

Esta é uma técnica de análise térmica bastante utilizada em estudos de morfologia de polímeros. Consiste, basicamente, de dois calorímetros idênticos mantidos em um ambiente estável. Cada calorímetro contém um sensor de temperatura, um aquecedor e um recipiente para se colocar a amostra a ser analisada ou o material de referência. Os calorímetros da amostra e da referência são mantidos à mesma temperatura por adição de potência elétrica em seus aquecedores. A diferença de potência fornecida aos aquecedores para manter os calorímetros à mesma temperatura representa a taxa de variação da energia na amostra em função do tempo ou da temperatura. Trata-se, pois, da medida de energia liberada ou absorvida por uma amostra em estudo, quando ela é sujeita a uma variação de temperatura.

Quando ocorrem transições de fase, a amostra requer mais ou menos energia que a referência, dependendo da natureza da mudança ser endotérmica ou exotérmica. Em materiais poliméricos usa-se no DSC a região de cristalização, a do ponto de fusão e as regiões de transições.

Na figura (3.16) apresentamos algumas medidas de DSC realizadas no copolímero 60/40, cujo objetivo foi verificar possíveis alterações que a radiação-X pudesse causar na já comentada transição de fase. Na curva 1 a amostra era virgem (não irradiada). Na curva 2 a amostra foi irradiada por 2 horas ($D = 73$ kGy) e na curva 3 por 4 horas ($D = 145$ kGy). A taxa de aquecimento em todas as medidas foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Nos três termogramas apresentados, dois fenômenos são bem nítidos. O primeiro pico endotérmico é devido à transição de fase ferro-paraelétrica e o segundo, também endotérmico, é o pico de fusão do material.

Fig. (3.9) - Termogramas de DSC no 60/40

Como podemos observar, existe um nítido deslocamento para

as regiões de mais baixa temperatura tanto na temperatura de fusão como no pico de transição de fase, e quanto maior a dose absorvida, menores são as temperaturas de transição e fusão. Um outro ponto relevante é que o calor de fusão da amostra que sofreu uma maior dose de radiação absorvida (ΔH_3) é menor que o da amostra irradiada por 2 horas (ΔH_2). Isto pode significar que quanto mais irradiada a amostra for, mais rápida será sua fusão.

Quanto ao pico de transição, seu deslocamento para a esquerda pode significar que a radiação pode está acelerando o processo de transição de fase, pois quanto maior a dose absorvida, menor a temperatura de transição.

Semelhantes resultados foram encontrados por Odajima et al. [3.10] no copolímero 52/48 mol % irradiado por feixe de raios- γ de alta energia. Em seus experimentos, ele também encontrou dois picos no DSC em amostras não irradiadas e somente um pico após as amostras serem irradiadas, além do deslocamento para temperaturas menores. Segundo Odajima, quando se trabalha com doses superiores a 200 kGy pode-se chegar a um decréscimo na temperatura de fusão de taxa igual a $1^\circ\text{C}/10\text{kGy}$ absorvida.

Com base nos resultados acima e utilizando a equação (5) do capítulo I que retrata a destruição da cristalinidade de um polímero devido a radiação, calculamos a fração molar (x) de unidades cristalinas destruídas pela radiação para as amostras irradiadas por 2 horas e 4 horas, e para ambas as doses absorvidas, $x \leq 1$. Analisando a equação (6), também do capítulo I, na condição $x=1$ chegamos à conclusão de que ($G_c = 0$), ou seja, não podemos

confirmar se está ocorrendo alterações na cristalinidade dos polímeros irradiados pelo uso destas equações e isto deve-se ao fato de ocorrer apenas 6°C de alteração na temperatura de fusão. Para que estas equações nos dê um resultado mais significativo, é necessário que trabalhem com doses bem mais elevadas.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO III

- [3.1] - YOSHIDA,M. - Dissertação de Mestrado - IFQSC - 1984.
- [3.2] - TAGER,A. - Physical Chemistry of Polymers, Ed. Mir,Moscou,(1972).
- [3.3] - JELLINEK,H.H.G. - Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Ed. Elsevier, N.Y. (1978).
- [3.4] - SAWER,L.C. and GRUBB,D.T. - Polymer Microscopy, Ed. Chapman and Hall,(1987).
- [3.5] - SILVERSTEIN,R.M. and MORRIL,T.C. - Identificação Espectométrica de compostos orgânicos, Ed. Guanabara,(1979).
- [3.6] - TASHIRO,K.;TAKANO,K.;TADOKORO,H. - Ferroelectrics, **57**, 293,(1984).
- [3.7] - TASHIRO,K. and KOBAYASHI,M. - Phase Transation, **18** , 213,(1989)
- [3.8] - SUCHICITAL,C.T.A. - Dissertação de Mestrado - IFQSC - 1978.
- [3.9] - MALMONGE,L.F. - Dissertação de Mestrado - IFQSC - 1989.
- [3.10]- ODAJIMA,A.;TAKASE,Y.;ISHIBASHI,T. and YUASA,K. - Proc. 5th. Intern. Symp. Electrets, Heidelberg, (1985).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS DAS MEDIDAS ELÉTRICAS

Introdução

Neste capítulo apresentaremos um estudo experimental detalhado sobre condutividade induzida por raios-X (RIC) em copolímeros VDF/TrFE, nas proporções molares 70/30 e 60/40. Medidas variando parâmetros experimentais tais como; campo aplicado, taxa de dose, temperatura, meio ambiente (vácuo, atmosferas com diferentes umidades relativas), e naturalmente, a composição do material, nos levaram a uma compreensão dos fenômenos envolvidos com o processo de alteração da condutividade desses materiais. Visto que esses copolímeros apresentam transição de fase estrutural ferro-paraelétrica, também estudamos a influência da conformação molecular (que se altera junto com a mudança de fase) nas medidas da RIC. Além dessa contribuição, esse capítulo procura verificar como os outros parâmetros experimentais, acima citados, interferem na evolução da RIC em ambas as fases desses copolímeros.

Paralelamente foram realizadas outras medidas elétricas complementares, que ajudam a compor um modelo mais adequado ao(s) mecanismo(s) de condução para esses materiais. Medidas de corrente e despolarização termicamente estimuladas (TSC e TSD), constante dielétrica em função da temperatura, componente atrasada da condutividade induzida (DRIC), e de RIC com campo aplicado intermitentemente, fornecem dados adicionais relativos ao material, e à interface polímero-eletrodo, que ajudarão a estabelecer um modelo para a RIC. Nesta seção, quando não especificado, o campo elétrico aplicado nas amostras para as medidas de RIC e DRIC foi

sempre de 30kV/cm e a taxa de dose de 9,5 Gy/s, correspondendo a 34 kGy no período de uma hora.

4.1 - Medidas elétricas auxiliares

4.1.1 - Medidas de TSD no 70/30 e 60/40

Como mencionado no capítulo I, esta é uma medida que demonstra satisfatoriamente a transição de fase no P(VDF/TrFE). Dois resultados típicos de TSD são apresentados nas figuras (4.1) e (4.2) para os copolímeros 60/40 e 70/30, respectivamente [4.1].

Fig.4.1-TSD típico no 60/40

Fig.4.2-TSD típico no 70/30

Como podemos observar, em ambas as figuras existe uma temperatura característica (T_c) na qual a corrente de polarização vai a zero chegando, algumas vezes, a assumir valores ligeiramente negativos. Este ponto representa o instante da transição de fase ferro-paraelétrica. Acima deste ponto o material está na fase paraelétrica, e abaixo dele o material é ferroelétrico. A curva de

TSD do 70/30 é um pouco diferente da apresentada para o 60/40, pois nela identificamos um segundo pico de corrente bem próximo ao primeiro. Na fase ferroelétrica o copolímero apresenta predominância da conformação trans-planar (TT), tal qual a fase β do PVDF[4.1]. Alguns trabalhos utilizando a técnica do perfil de raios-X[4.2] sugerem uma estrutura intermediária na transição ferro-para deste material, ou seja, ocorre inicialmente uma transição ferro-ferro e logo em seguida uma ferro-para.

Como as amostras de copolímero por nós utilizada foram feitas em nosso laboratório, realizamos algumas medidas de TSD com o objetivo inicial de verificar o posicionamento do ponto de Curie. As figuras (4.3) e (4.4) apresentam medidas de TSD em filmes irradiados e não irradiados de 70/30 e 60/40, respectivamente.

Figura 4.3 - TSD no 70/30

Fig. 4.4 - TSD no 60/40

Como podemos observar, nas curvas de número 1 o comportamento do TSD é idêntico em ambas as composições aos das curvas típicas apresentadas anteriormente. A temperatura de Curie no copolímero 60/40 fica em torno de 85°C e na composição 70/30, 105°C e 110°C para o primeiro e segundo pico, respectivamente. Estas medidas foram repetidas e os resultados foram praticamente os mesmos. Isto propiciou uma maior confiança nas amostras a serem pesquisadas.

Antes de descrever detalhadamente os resultados apresentados nas figuras (4.3) e (4.4), lembramos que os procedimentos experimentais foram os mesmos para ambas as amostras. Na curva 1 a amostra foi previamente polarizada nas seguintes condições: $E_p = 340 \text{ kV/cm}$, $t_p = 30 \text{ min}$, $T_p = 80^\circ\text{C}$ e o TSD foi realizado a uma

taxa de aquecimento $\beta=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na curva 2 a amostra foi novamente polarizada nas mesmas condições e um segundo TSD foi realizado. Na curva 3 a amostra sofreu nova polarização e em seguida ela foi irradiada por duas horas com uma dose de 34 kGy, em curto-circuito. Após a irradiação o terceiro TSD foi realizado. Em ambas as composições molares dois fatos se destacam.

A - A corrente de despolarização do segundo TSD sempre é maior que a do primeiro e um terceiro TSD (não mostrado na figura) apresenta uma corrente de despolarização semelhante ao segundo TSD.

B - Ocorre uma redução bem acentuada na corrente de despolarização quando a amostra é irradiada por raios-X. Esta forte influência da radiação na polarização elétrica, sugere que provavelmente parte da estrutura cristalina do material seja destruída pela radiação. Calculando a carga liberada no processo de TSD por integração da corrente de despolarização no 70/30 e 60/40 (tabela 4.1), chegamos à conclusão de que ocorreu uma redução de 60% na carga do 70/30 irradiado e 59% para o 60/40 também irradiado.

TSD	Q (μC)	Q (μC)
COMPOSIÇÃO MOLAR	70/30	60/40
CURVA 1	33	29
CURVA 2	35	30
CURVA 3	14	12

Tabela 4.1 - Carga liberada no TSD

4.1.2 - TSC no 70/30

A figura (4.5) representa uma curva de TSC numa amostra de 70/30 na qual usamos um campo de 30 kV/cm e uma taxa de aquecimento $\beta=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Neste resultado também observamos a transição de fase ferro-ferro em torno de 100°C seguido da transição ferro-para em torno de 105°C . Na tese de doutorado de J. M. Neto[4.1] um trabalho sistemático em

Fig.4.5 - TSC no 70/30

medidas de TSC nos copolímeros 70/30 e 60/40 foi realizado e em suas medidas ele também detectou um único pico de corrente no 60/40 em torno de 85°C e um "ombro" seguido de um pico de corrente no 70/30 na região de transição de fase. Nosso resultado, pois, está em concordância com seus experimentos.

4.1.3 - Medidas de constante dielétrica no 70/30 e 60/40 -Efeito da radiação-X.

Dois objetivos foram considerados quando da realização das medidas de constante dielétrica em função da temperatura: a) observar a transição de fase neste tipo de experimento utilizando nossas amostras, b) observar possíveis alterações na constante dielétrica devido a incidência de radiação-X. As figuras (4.6) e (4.7) apresentam medidas de constante dielétrica em função da temperatura no 60/40 e 70/30, respectivamente.

Fig.4.6 - ϵ em função da temp. no 60/40

Fig.4.7 - ϵ em função da temp. no 70/30

Em ambos os experimentos, os processos foram idênticos. Dois ciclos de medidas são apresentados em cada experimento. Na curva 1 a amostra foi simplesmente aquecida e resfriada a uma taxa constante de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $-0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente. Na curva 2, a amostra foi irradiada com uma dose de 43 kGy (1.200 rad/s por 1 hora) e logo em seguida foi aquecida e resfriada novamente com as mesmas taxas do processo anterior. Analisando os resultados obtidos, confirmamos o objetivo inicial de detectar a transição de fase desses materiais por esta técnica, pois ambas apresentam um pico em torno de sua região de transição e isto é característica de transição de fase. Também constatamos uma histerese térmica entre os processos de aquecimento e resfriamento, ou seja, a temperatura de transição ferro-para é diferente da temperatura de transição para-ferro e segundo a literatura, isto é característica de transição de primeira ordem.

Quanto ao efeito da radiação-X, os espectros são claros em nos informar que pouca influência foi detectada, principalmente no 60/40 onde as curvas 1 e 2 coincidem. Um pouco diferente é a curva 2 (amostra irradiada) em relação à curva 1 no 70/30, onde no processo de aquecimento a amostra irradiada apresentou seu pico de transição em uma temperatura menor.

4.2 - RIC e DRIC nas fases ferro e paraelétrica dos copolímeros 70/30 e 60/40.

Nesta seção mostraremos resultados experimentais de RIC

e DRIC obtidos em amostras de 70/30 e 60/40 em suas fases ferro e paraelétrica. Como será visto, estas medidas responderam satisfatoriamente à pergunta sobre o efeito da radiação-X na condutividade elétrica deste polímero. Em todas as medidas apresentadas nesta seção o campo elétrico foi de 30kV/cm e a dose de radiação de 34 kGy. Elas foram realizadas no ambiente de laboratório, ou seja, na atmosfera ambiente de umidade relativa em torno de 70%. Lembramos, também, que estas medidas foram refeitas e apresentaram boa repetitividade

4.2.1 - RIC e DRIC no 70/30.

As medidas de condutividade induzida por radiação (RIC) e suas componentes atrasadas (DRIC) realizadas no 70/30 obedeceram a duas sequências. Na primeira sequência, **série com a temperatura crescendo**, foram realizadas quatro medidas de RIC, e suas respectivas DRIC numa única amostra, considerando um intervalo de 24 horas de uma medida para outra. Estas medidas foram feitas à temperaturas constantes (isotermas) e obedeceram a ordem de 25, 70, 80, 100 e 120°C, ou seja, partimos da fase ferro para a fase paraelétrica do copolímero. Os resultados são mostrados nas figuras (4.8) para a RIC e (4.9) para a DRIC.

Fig.4.8-RIC no 70/30 - Temperatura crescendo

Fig.4.9-DRIC no 70/30 - Temperatura crescendo

Na segunda sequência uma nova amostra de 70/30 foi novamente submetida a quatro medidas de RIC com posterior DRIC, só que desta vez a ordem obedecida foi de 120, 100, 70 e 25°C, ou seja, numa série com a temperatura decrescendo, o que representa partir da fase paraelétrica para a fase ferro do polímero. Os resultados para a RIC e DRIC estão nas figuras (4.10) e (4.11), respectivamente.

Fig.4.10-RIC no 70/30 - Temperatura decrescendo

Fig.4.11-DRIC no 70/30 - Temperatura decrescendo

4.2.2 - RIC E DRIC no 60/40

Novamente, duas seqüncias de medidas foram usadas, só que em amostras de 60/40. Os mesmos procedimentos utilizados na razão molar 70/30 foram aqui obedecidos. Os resultados de RIC e DRIC para a série com a temperatura crescendo estão nas figuras (4.12) e (4.13), respectivamente. Para a série com a temperatura decrescendo, os resultados estão nas figuras (4.14) para a RIC e (4.15) para a DRIC.

Fig.4.12 - RIC no 60/40 - Temperatura crescendo

Fig.4.13 - DRIC no 60/40 - Temperatura crescendo

Fig.4.14 - RIC no 60/40 - Temperatura decrescendo

Fig.4.15 - DRIC no 60/40 - Temperatura decrescendo

Passemos agora a comentar os resultados da RIC apresentados nesta seção, uma vez que eles servem como suporte para as demais medidas.

Observando as medidas de RIC em ambas as composições molares, um fato é conclusivo. A condutividade elétrica depende da fase em que o polímero se encontra, pois em todas as medidas de RIC apresentadas, a curva da corrente na fase ferro ($T=25$ e 70°C) é bem diferente da observada na fase paraelétrica ($T=100$ e 120°C). Na fase ferro a corrente cresce quase que linearmente por todo o intervalo de medida e este crescimento perdura por mais de três horas de irradiação. Isto será mostrado mais adiante. Já a condutividade na fase paraelétrica, em ambos os copolímeros, tem um comportamento diferente. A corrente inicia crescendo e após 20 minutos ela atinge um máximo e começa, então, a decrescer bem lentamente chegando, em alguns casos raros, a permanecer constante. Na região de transição o comportamento da RIC sofre a influência de ambas as fases. Este efeito é representado pelas curvas de número 3 nas figuras (4.8) e (4.12), onde a corrente foi medida a uma temperatura de 80°C . Nestas curvas a corrente inicia crescendo rapidamente (como na fase paraelétrica) e após 10 minutos, passa a ter um crescimento bem suave (como na fase ferro) que continua até o final da medida. Isto sugere que a mudança conformacional que as cadeias do copolímero sofre altera a condução elétrica neste material. Um outro fato importante é que este comportamento está presente tanto na sequência de temperatura crescendo (da fase ferro para a fase para) como na sequência de temperatura decrescendo (da

fase paraelétrica para a ferro).

A intensidade da corrente RIC na fase paraelétrica chega a ser quase mil vezes maior que na fase ferrolétrica (observar o fundo de escala que se encontra na legenda interna de cada figura). As medidas de condutividade induzida atrasada (DRIC) também diferem nas fases ferro e paraelétrica. Na fase ferro a DRIC decai suavemente por quase todo o intervalo de medida e na fase paraelétrica (100 e 120°C), o processo de decaimento é rápido.

4.2.3 - Efeito da composição molar (% de VDF) na RIC

Muito interessante são os resultados observados quando comparamos as medidas de RIC das composições molares 70/30 e 60/40 nas fases ferro ($T=25$ e 70°C) e paraelétrica ($T=100$ e 120°C). Como podemos ver das figuras (4.16), (4.17), (4.18) e (4.19), ocorre uma inversão na condutividade destes copolímeros. Na fase ferro o 60/40 tem uma condutividade maior e na fase paraelétrica o copolímero com maior conteúdo de VDF (70/30), tem uma condutividade superior. Os resultados experimentais usados nestas figuras foram extraídos das séries com temperatura crescendo. Se fizermos o mesmo para as séries com a temperatura decrescendo, os resultados de inversão serão exatamente os mesmos.

Fig.4.16-RIC no 70/30 e 60/40 fase ferro(T=25°C)

Fig.4.17-RIC no 70/30 e 60/40 fase ferro(T=70°C)

Fig.4.18-RIC no 70/30 e 60/40 fase para(T=100°C)

Fig.4.19-RIC no 70/30 e 60/40 fase para(T=120°C)

4.3 - RIC em diferentes atmosferas.

4.3.1 - RIC no vácuo nos copolímeros de 70/30 e 60/40.

As medidas de RIC apresentadas na seção anterior foram realizadas no ambiente de laboratório (ar com umidade relativa ~75%). Para observar o comportamento da RIC em um ambiente controlado (livre de impurezas, umidade em excesso, etc...), realizamos algumas medidas no vácuo para os copolímeros 70/30 e 60/40 em suas fases ferro ($T=25^{\circ}\text{C}$) e paraelétrica ($T=120^{\circ}\text{C}$), as quais estão representadas nas figuras (4.20) e (4.21), respectivamente. O vácuo atingiu, para essas medidas, 10^{-5} torr.

Fig.4.20-RIC no 70/30 - Vácuo
Fases ferro e para.

Fig.4.21-RIC no 60/40 - Vácuo
Fases ferro e para

O comportamento da RIC a 25°C e 120°C no vácuo é semelhante aos obtidos no ar. As formas das curvas são as mesmas, diferenciando um pouco apenas pelo fato da RIC no vácuo, na fase para, alcançar seu máximo em tempos menores. Para termos clareza do efeito do ambiente nas medidas de condutividade induzida, traçamos alguns gráficos comparando as medidas de RIC no ar e vácuo nos dois copolímeros em estudo. Observando os resultados nas figuras (4.22) a (4.25), chegamos à conclusão de que em ambos os copolímeros, a condutividade elétrica é dependente do meio. Importante, também, é o fato da condutividade na fase paraelétrica ser maior no ar que no vácuo, já que o contrário ocorre na fase ferro.

Fig.4.22-RIC no 70/30-Ar e Vácuo
Fase ferro (T=25°C)

Fig.4.23-RIC no 70/30-Ar e Vácuo
Fase para (T=120°C)

Fig.4.24-RIC no 60/40-Ar e Vácuo Fase Ferro(T=25°C)

Fig.4.25-RIC no 60/40-Ar e Vácuo Fase Para(T=120°C)

4.3.2 - RIC no ar e vácuo no homopolímero de PVDF.

Os copolímeros 70/30 e 60/40 ao sofrerem transição passam de uma fase ferro (tipo β do PVDF) para uma fase paraelétrica (tipo α do PVDF). No sentido de comparar a fase paraelétrica alcançada pelos copolímeros em estudo após sua transição de fase, fizemos algumas medidas com amostras do homopolímero PVDF (tipo α) que sabemos ser paraelétrico nesta conformação estrutural. As medidas foram realizadas no ar e vácuo e a 25 e 120°C. Os parâmetros foram os mesmos utilizados nas medidas com os copolímeros. Na figura (4.26) a RIC foi realizada no ar e na (4.27) no vácuo.

Fig. 4.26 - RIC no PVDF - Ar
Fases ferro e para

Fig. 4.27 - RIC no PVDF - Vácuo
Fases ferro e para

As formas das curvas de número 1 (25°C) em ambas as figuras são semelhantes às obtidas para os copolímeros a 120°C (fase paraelétrica). No ar e vácuo, a corrente cresce até atingir um máximo e logo em seguida se mantém ou constante ou começa a decrescer bem lentamente. No vácuo, a 120°C, após uma rápida subida, a corrente continua a crescer só que lentamente e no ar, também a 120°C, ela atinge um máximo e logo depois começa a decrescer suavemente.

4.3.3 - Efeito da umidade nas medidas de RIC

Nesta sequência de medidas foi necessário adaptarmos à câmara de medidas um dessecador com um volume bem superior ao da cavidade interna da câmara. Para termos um ambiente bem úmido

(umidade relativa de ~95%), colocamos um recipiente com água dentro do dessecador e após fazer vácuo por 30 minutos na câmara, abrimos a torneira que liga os dois recipientes e deixamos o equilíbrio se estabelecer por dois dias. Após este período fizemos a medida da RIC. Para obter um ambiente seco, (~05%) colocamos sílica dentro do dessecador também com dois dias de antecedência e só então, medimos a RIC. Os valores de umidade foram lidos por um medidor colocado dentro do dessecador. As medidas com a umidade intermediária de 75% foram realizadas no ambiente de laboratório. É bom lembrar que a taxa de dose em todas as medidas foi de 9,5 Gy/s e o campo na RIC foi de 30 kV/cm.

4.3.3.1 - Umidade controlada no 70/30

A figura (4.28) apresenta medidas de RIC no copolímero 70/30 na fase ferroelétrica ($T=25^{\circ}\text{C}$). Nesta sequência de medidas, a umidade foi controlada como descrita anteriormente. Na figura (4.29) mostramos medidas de RIC em outra amostra de 70/30 na fase paraelétrica ($T=120^{\circ}\text{C}$).

Fig.4.28 - Umidade no 70/30 - Fase ferro

Fig.4.29 - Umidade no 70/30 - Fase Para

4.3.3.2 - Umidade controlada no 60/40

As medidas com umidade controlada descritas anteriormente para o 70/30 foram repetidas para a composição 60/40 e os resultados para a fase ferro estão na figura (4.30) e para a fase paraelétrica na figura (4.31).

Fig.4.30 - Umidade no 60/40 - Fase Ferro

Fig. 4.31 - Umidade no 60/40 - Fase Para

Fazendo uma breve análise destes resultados podemos, através destes gráficos, destacar alguns pontos essenciais.

- 1 - A umidade não interfere no fato da condutividade no vácuo ser maior na fase ferro e menor na fase paraelétrica do 70/30 e do 60/40.
- 2 - A influência da umidade é bem mais acentuada na fase paraelétrica dos copolímeros, pois pouca variação é observada nas curvas 1, 2 e 3 da fase ferro.
- 3 - Comparando a condutividade induzida na fase paraelétrica

do 70/30 e do 60/40 em ambiente seco (~ 05%) e úmido (~ 95%) é que notamos a forte influência da umidade. Em ambiente seco (curva 1 das figuras 4.29 e 4.31) a condutividade cresce rapidamente, alcançando um máximo em 5 minutos de medida e logo em seguida começa a decrescer até atingir um valor estacionário. Totalmente inverso é o comportamento da RIC em ambiente úmido. Ela começa crescendo bem lentamente nos 10 minutos iniciais e só então começa a crescer com maior intensidade. Transcorridos aproximadamente 30 minutos, a corrente atinge um valor quase estacionário.

Comparando medidas de RIC do 70/30 com o 60/40 em um ambiente de umidade elevada, chegamos à mesma conclusão sobre a inversão da condutividade nas fases ferro e paraelétrica. Isto fica evidente ao observarmos os resultados apresentados nas figuras (4.32) e (4.33), abaixo.

Fig.4.32-RIC no 70/30 e 60/40 - UR=95%
Fase ferrolétrica(T=25°C)

Fig.4.33-RIC no 70/30 e 60/40 - UR=95%
Fase paraelétrica(T=120°C)

4.4 - Efeito do campo elétrico aplicado no 70/30.

A medida de condutividade induzida (RIC) e sua componente atrasada, requer a aplicação de um campo elétrico na amostra, pois só assim se consegue gerar uma corrente elétrica de um valor considerável. É bom ressaltar que o campo elétrico externo muitas vezes influencia nos mecanismos de condução como foi ilustrado no item 1.8 do capítulo I que apresentou, resumidamente, vários efeitos do campo sobre a condução elétrica em materiais isolantes.

Nesta seção apresentaremos resultados de medidas de RIC e DRIC no copolímero 70/30 variando-se o campo elétrico em situações diferentes. Vale ressaltar que experimentos semelhantes foram realizados no copolímero 60/40 e os resultados foram os mesmos encontrados para o 70/30, não sendo, portanto, necessário sua apresentação. Em todos os experimentos a taxa de dose foi de 9,5 Gy/s e as medidas foram realizadas no ambiente de laboratório, ou seja, sem vácuo e com umidade relativa de ~75%.

4.4.1 - RIC em amostras na fase ferroelétrica para diferentes valores de campo aplicado.

Quatro amostras de 70/30 com uma espessura média em torno de 65 μm foram irradiadas com mesma taxa de dose e mesma dose, mas com diferentes campos elétricos aplicados. Os resultados para a condutividade induzida estão na figura (4.34). A figura (4.35) é um

acompanhamento da evolução da RIC em função do campo elétrico aplicado, de maneira que os resultados apresentados nas curvas 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, a 10, 30 e 60 minutos de medida. Como podemos observar, dentro desse intervalo, a condutividade aumenta com o campo elétrico, e em cada instante de tempo observa-se uma relação ôhmica. Os valores da condutividade (σ) em 10, 30 e 60 minutos de medida são, respectivamente; $9,4 \times 10^{-15}$, $3,1 \times 10^{-14}$ e $7,85 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e sua evolução no tempo pode ser acompanhada pelo gráfico apresentado na figura (4.36).

Fig. 4.34-RIC variando o campo em diferentes amostras de 70/30-Fase ferro

Fig.4.35-Evolução da RIC no 70/30- campo variando em Amostras diferentes

Fig.4.36-Evolução de σ no tempo.

A figura (4.37) apresenta as componentes atrasadas da condutividade induzida em função do campo aplicado, e na figura (4.38) correlacionamos o valor da corrente DRIC ao final de 150 minutos de medida com seus respectivos campos. O resultado mostra, também nesse caso, um comportamento linear da DRIC com o campo aplicado. Logo, é válida a relação $J(t) = 1,2 \times 10^{-14} \times E$. Observa-se, pois, que depois de 150 minutos a DRIC alcança um valor quase estacionário.

Fig. 4.37-DRIC variando o campo em diferentes amostras de 70/30-Fase ferro

Fig.4.38-Evolução da DRIC no 70/30-Campo variando em Am. diferentes

A figura (4.39) mostra os resultados de quatro medidas de condutividade induzida realizadas numa única amostra de 70/30. O intervalo de uma medida para outra foi de 24 horas, tempo necessário para que o efeito da DRIC seja desprezível, e para que a amostra recupere, com boa aproximação, suas propriedades originais. Aqui, também, o campo variou de 8 a 120 kV/cm. Na figura (4.40) colocamos no gráfico os valores de corrente em 10, 30 e 60 minutos de medida em função do campo aplicado. Comparando os resultados da figura (4.39) com os da figura (4.34) em que foram usadas amostras diferentes, quase nenhuma alteração é percebida pois em ambos os resultados a condutividade cresce quase linearmente para cada valor de campo aplicado. A figura (4.40) apresenta, tal como foi visto na (4.35), um comportamento linear na curva $I \times E$. Desprezamos, nessa curva, pontos da medida sob campo de 120 kV/cm visto que, visivelmente, ela cresce acima do esperado, efeito que provavelmente deve estar ligado à degradação da amostra depois de sofrer elevada dose de radiação.

Fig.4.39-RIC variando o campo numa única amostra de 70/30-Fase ferro.

Fig.4.40 - Evolução da RIC no 70/30-campo variando numa só amostra.

4.4.2 - RIC em amostras na fase paraelétrica para diferentes valores de campo aplicado.

Quatro medidas de RIC com suas respectivas componentes atrasadas foram feitas numa só amostra de 70/30 em sua fase paraelétrica. A figura (4.41) apresenta os resultados da condutividade induzida. Essas correntes crescem inicialmente, atingem um valor máximo e passam a decair, mais ou menos lentamente dependendo do campo aplicado. Aqui também observou-se que quanto maior o campo, maior a corrente, entretanto, os casos de campo baixo ($E=8\text{kV/cm}$) e campo alto ($E=120\text{kV/cm}$) apresentam comportamentos diferentes. Quanto maior o campo, maior o tempo necessário para atingir o máximo da curva. Na figura (4.42) apresentamos um gráfico da corrente quase estacionária (60 minutos) em função do campo aplicado. Vê-se claramente que a corrente é linear com o campo nesta região e o valor da condutividade é, $2,3 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Fig.4.41-RIC variando o campo numa única amostra de 70/30-Fase para(T=120°C)

Fig4.42-Evolução da RIC-70/30
Estado estacionário

Na figura (4.43) apresentamos os resultados da componente atrasada em função do campo. Como podemos observar, nesta fase do material o decaimento da DRIC é bem mais acentuado que o da fase ferro. Um decaimento rápido (até 5 min) é seguido por um mais lento até atingir o estado quase estacionário.

Fig.4.43-DRIC variando o campo numa única amostra de 70/30-Fase para(T=120°C)

Um outro processo com variação do campo na fase Para do 70/30 foi realizado, só que desta vez, numa única medida.

Após 60 minutos de medida da RIC com um campo de 35kV/cm numa amostra de 70/30 a 120°C, passamos a aumentar o campo a cada intervalo médio de 10 minutos. Variamos o campo para 65, 100, 130 e 160 kV/cm e o resultado é mostrado na figura (4.44). As figuras (4.45) e (4.46) mostram o comportamento da RIC no início de cada campo aplicado (ponto A) e ao final de 10 minutos (ponto B). Como pode ser visto, nas duas situações a corrente é praticamente linear com o campo aplicado, ou seja, a condutividade induzida é constante. Neste caso, é válida a relação $J(t) = 1,4 \times 10^{-12} E$.

Fig.4.44-RIC no 70/30 aumentando o campo por degraus de tensão-Fase para

Fig.4.45-Evolução da RIC-70/30 campos no ponto-A

Fig.4.46-Evolução da RIC-70/30 campos no ponto-B.

4.4.3 - RIC com campo intermitente no 70/30 - Fases Ferro e Para

A medida mostrada na figura (4.47) foi realizada sob campo intermitente, isto é, o campo permanecia aplicado durante 10 minutos alternado a um curto-circuito na amostra de também, 10 minutos. Observa-se que o comportamento da corrente induzida é semelhante ao obtido com campo continuamente aplicado. Este resultado mostra que os mecanismos responsáveis pela evolução da RIC independem do campo aplicado. Portanto, a cinética de geração e destruição dos portadores devem estar ligados a efeitos intrínsecos da interação da radiação com a matéria. O gráfico interno à figura (4.47) compara medidas de RIC com campo contínuo e campo intermitente, aplicados.

Fig.4.47-RIC no 70/30 com campo intermitente-Fase ferro

Medidas semelhantes foram realizadas na fase paraelétrica, e o resultado é apresentado na figura (4.48). Aqui, também, os resultados são os mesmos já que o comportamento da RIC com campo intermitente é o mesmo que os apresentados para campos contínuos. Os ligeiros decaimentos de corrente logo após a aplicação do campo, são devido às correntes naturais de carga da absorção dielétrica.

Fig.4.48-RIC no 70/30 com campo intermitente-Fase para.

4.4.4 - Corrente induzida sob a influência da polarização ferroelétrica.

A corrente fotônica é uma corrente que surge no material devido a radiação ionizante direcional incidente sobre a amostra [4.3]. A curva 1 da figura (4.49), obtida na amostra em sua fase Para, mostra uma corrente fotônica padrão em amostras finas de materiais poliméricos. A curva 2, obtida numa amostra na fase ferro e previamente polarizada com $E_p=340\text{kV/cm}$, $T_p=80^\circ\text{C}$ e $t_p=30\text{ min}$, por outro lado, cresce inicialmente para valores muito acima da fotônica esperada, atinge um máximo e decai em seguida. Estas

medidas foram realizadas no vácuo, e a taxa de dose foi de 9,5Gy/s. Após aproximadamente 60 minutos de irradiação é que se estabiliza no valor esperado para a corrente fotônica.

Fig. 4.49 - Corrente fotônica induzida sob efeito da polarização

O fenômeno observado na curva 2 se explica levando-se em consideração que a amostra tem um campo interno, devido à sua polarização ferroelétrica, e esse campo gera uma corrente indugida. A geração de cargas pela radiação tende a eliminar o campo interno e a RIC deve então decair até que o campo se anula e a medida se reduz à corrente fotônica. Podemos observar, ainda, que as medidas de TSD em amostras previamente irradiadas, mostram claramente um decréscimo na polarização espontânea da amostra (figuras 4.3 e 4.4).

4.5 - Outros efeitos sobre a RIC.

4.5.1 - Tempo de irradiação na fase ferro do 70/30.

Nas medidas de condutividade induzida apresentadas até o momento, o tempo de irradiação foi fixado em uma hora (tempo de medida da RIC) e para este intervalo a RIC sempre foi crescente no tempo. Irradiamos uma nova amostra de 70/30 por três horas com a mesma taxa de dose das medidas anteriores e como resultado, a RIC continuou sempre crescendo. A figura (4.50) apresenta a RIC e a figura (4.51) a correspondente medida da DRIC. Novamente, na DRIC, o decaimento é relativamente lento para todo o intervalo de medida e na RIC uma pequena inclinação começa a surgir em torno de 120 minutos.

Fig.4.50 - RIC no 70/30-T=25°C
t(irradiação)=3 horas

Fig.4.51-DRIC no 70/30-T=25°C
(irradiação)=3 horas

4.5.2 - Efeito da dose de radiação na RIC

4.5.2.1 - Influência da corrente e da tensão de aceleração do tubo de raios-X na RIC

A influência da corrente e tensão utilizada na geração do raio-X pode ser facilmente detectada pelos resultados apresentados na figura (4.52), onde utilizamos uma amostra de 70/30 na fase ferroelétrica. Na curva 1 a amostra foi irradiada com a mínima energia permitida pelo sistema, ou seja, a corrente do feixe de elétrons foi de 5mA e a tensão de 50kV. Isto corresponde a uma taxa de dose de radiação absorvida pela amostra de 2,0 Gy/s. Na curva 2, I=5 mA e V=90 kV correspondendo a 3,3 Gy/s e na curva 3, I=20 mA e V=90 kV, o que corresponde a uma taxa de dose de 13,3 Gy/s.

Fig.4.52-Cor.e tensão do tubo de RX

Observa-se que a condutividade da amostra aumenta com a dose absorvida e que o efeito da corrente do tubo é superior ao da tensão de aceleração aplicada ao feixe. Fato interessante é que mesmo aumentando a dose, as curvas de RIC, apesar de diferirem na intensidade, mantiveram o aumento quase linear no tempo.

4.5.2.2 - Dose de radiação na fase ferro do 60/40

A figura (4.53) apresenta resultados de RIC no 60/40 em sua fase ferro ($T=25^{\circ}\text{C}$). Nesta sequência de medidas, uma única amostra foi irradiada por quatro vezes (com intervalos de 24 horas) com taxas de dose diferentes e a evolução da RIC no tempo foi registrada. Estas medidas foram realizadas no ar e o campo aplicado foi de 30 kV/cm. Na curva 1 a taxa de dose de radiação foi de 3 Gy/s, na curva 2 foi de 6,3 Gy/s, na 3 de 9,5 Gy/s e na 4 de 12 Gy/s, com um tempo de uma hora de irradiação. Na figura (4.54) graficamos o valor da corrente ao final de cada experimento (60 minutos) em função da dose absorvida. Observa-se uma dependência aproximadamente linear da RIC com a taxa de radiação.

Fig.4.53 - Efeito da dose no 60/40

Fig.4.54-I X $\dot{D}$ (Gy/s) no 60/40

4.5.2.3 - RIC estacionária em função da dose de radiação na fase Paraelétrica do 60/40.

Na figura (4.55) apresentamos um gráfico log-log da RIC quase estacionária em função da taxa de dose obtidas em uma amostra de 60/40 em sua fase paraelétrica. Os valores de corrente foram registrados a 3600 segundos de medida e as taxas de dose foram as mesmas utilizadas na fase ferroelétrica. A equação 7 do capítulo I mostra a dependência linear da taxa de geração de portadores (g) com a taxa de dose absorvida e pelo resultado apresentado na figura abaixo, conclui-se que a densidade de corrente na região quase estacionária satisfaz a relação $J(t) \sim D^{\Delta}$, sendo $\Delta=0,5$, isto é, $J(t)$ é proporcional a $(g^{1/2})$.

Fig. 4.55 - RIC estacionária em função da dose na fase Para do 60/40.

4.5.3 - Efeito da polaridade do campo elétrico na RIC e DRIC do 60/40

O efeito da polaridade do campo elétrico nas medidas de RIC e DRIC foi verificado e os resultados se encontram nas figuras (4.56) para a RIC e (4.57) para a DRIC. Em todas as medidas o campo aplicado para a RIC foi de 154 kV/cm, a taxa de dose absorvida foi de 9.5 Gy/s por uma hora de irradiação. É bom resaltar que os experimentos foram realizados no ambiente de laboratório (UR~75%). A curva 1 da figura (4.56) mostra a resposta da RIC para uma amostra 60/40 feita à temperatura ambiente (~ 25°C). A medida mostrada na curva 2 foi realizada com uma nova amostra, entretanto, para essa medida a amostra foi previamente polarizada com um campo de 154 kV/cm por 30 minutos a uma temperatura de 70°C. Essa pré-polarização foi feita no sentido de verificar se a polarização cooperativa ferroelétrica desse material [4.4 e 4.5], apresenta influência na RIC. Após a polarização, o campo continuou aplicado e a segunda RIC foi medida. Na curva 3 outra amostra de 60/40 sofreu o mesmo processo de polarização anterior, só que com campo aplicado no sentido oposto. Na figura (4.57) apresentamos as medidas de condutividade atrasada correspondentes às medidas de cada RIC. Todos os três decaimentos são suaves, pois estas medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Pelos resultados obtidos concluí-se que a inversão do campo elétrico aplicado à amostra, simplesmente inverte o sentido

da corrente gerada pela radiação (curvas 2 e 3). Em relação a curva 1, é de se supor que a polarização elétrica aumenta a condutividade nesses materiais. Alguns autores[4.6] admitem que a polarização pode contribuir na formação de uma estrutura molecular mais compacta e ordenada, e isto pode ser um dos fatores causadores do aumento da condutividade.

Fig.4.56-Polarização na RIC-60/40

Fig.4.57-Polarização na DRIC-60/40

4.6 - Recuperação das amostras irradiadas.

As figura (4.58) e (4.59) demnstram o grau de recuperação no tempo do copolímero 70/30 irradiado, em suas fases ferro e paraelétrica. Não existe recuperação total das amostras mesmo após decorridos 25 dias da última irradiação e este fato é mais pronunciado na fase paraelétrica. Observamos, também, que na fase ferro, a segunda medida (curva 2) é sempre superior à primeira, e o inverso ocorre na fase paraelétrica. Boa recuperação em amostras de TEFLON foi constatado por R. M. Faria [4.7] em seu trabalho de

mestrado quando irradiou amostras desse material em intervalos de 15 dias.

Fig.4.58-Recuperação-fase ferro

Fig.4.59-Recuperação-fase Para

As medidas de EPR realizadas 40 dias após a amostra ter sido irradiada, mostraram que os macrorradicais formados pela radiação, continuavam presentes na estrutura do copolímero. Isto pode ser um dos causadores da não reprodutibilidade apresentadas nas figuras acima.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO IV

- [4.1] - GUIMARÃES NETO, J. M. - Tese de Doutorado - IFQSC - (1991)
- [4.2] - TOSHIHISA, H.; KAZUMI, M. and TAKIMA, T. - Jpn. J. Appl. Phys.
25, 465, (1986).
- [4.3] - GROSS, B. - IEEE Trans. Nucl. Sci. - NS-25, 4 (1978)
- [4.4] - IKEDA, S.; FUKADA, T. and Wada, Y. - J. Appl. Phys., 64,
5 (1988)
- [4.5] - WOMES, M.; BIHLER, E. and EISENMENGER, W. - IEEE Trans. Elect.
Insul. , 24, (1989)
- [4.6] - LOVINGER, A. J. et al. - Polymer, 24, 1233, (1983)
- [4.7] - GROSS, B.; R. M. FARIA and LEAL FERREIRA, G. F. - J Appl. Phys.,
52, 2 (1981).

CAPÍTULO V

MODELO TEÓRICO

5.1 - introdução

Apresentamos no item (1.8.3) do capítulo I, resumidamente, as noções gerais do modelo de transporte dispersivo empregado em sistemas de natureza desordenada. Neste capítulo descreveremos um tratamento detalhado relativo à condutividade induzida em sistemas dispersivos, visto que o polímero por nós estudado assemelha-se, estruturalmente, a um sistema desordenado.

Nos últimos anos, modelos teóricos baseados na cinética de liberação e aprisionamento dos portadores de carga em sistema de múltiplas-armadilhas, têm sido bastante utilizados para explicar a condução em materiais desordenados, principalmente em semicondutores amorfos [5.1]. Entretanto, esses modelos consideravam simplesmente transporte unipolar, descartando a possibilidade de ocorrer recombinação. Recentemente, R. M. Faria [5.2] usou um modelo teórico para explicar o comportamento da condutividade em amostras de PVDF irradiadas continuamente. Tal modelo, baseado na estrutura de bandas de energia aplicado a materiais desordenados-amorfos, assumiu o efeito da recombinação linear e limitou a distribuição de armadilhas a um único nível de energia.

Muitos materiais poliméricos ao serem irradiados continuamente com radiação ionizante, apresentam um comportamento em sua condutividade bastante peculiar. A RIC inicia crescendo linearmente no tempo, alcança um máximo e começa a decrescer lentamente, até atingir um estado estacionário. Este comportamento

da RIC em alguns materiais de estrutura desordenada, levou Arkhipov e colaboradores [5.3] a elaborar um modelo teórico para explicar tal comportamento da RIC. Neste modelo, além de ser considerado o processo de recombinação, considera-se uma distribuição contínua em energia dos níveis de armadilha, o que torna o modelo mais realista. É, pois, um modelo de recombinação controlada por armadilhas para materiais desordenados.

Observando a forma da corrente obtida em nossos experimentos que apresenta as características acima descritas (por exemplo as figuras 4.8 e 4.41), iniciamos uma tentativa de explicá-las através do modelo de Arkhipov. Além disso, esse modelo está de acordo com os seguintes resultados por nós obtidos: 1- a cinética de geração-destruição dos portadores é devida quase que exclusivamente à interação da radiação com a matéria, pois as medidas de RIC com campo intermitente, em ambas as fases do copolímero (figuras 4.47 e 4.48), mostraram que o campo não tem influência sobre a evolução da RIC, além de mostrar que não há qualquer efeito associado com a interface eletrodo-polímero; 2 - a densidade de corrente é linear com a taxa de geração dos portadores (g) na região de crescimento da RIC e varia com $g^{1/2}$ na região após o máximo (fig. 4.55); 3 - a radiação ionizante gera pares de portadores positivos-negativos de maneira uniforme por todo o volume do material, o que nos leva a considerar o efeito da recombinação entre os portadores gerados; e, 4 - a corrente induzida varia linearmente com o campo para qualquer dose absorvida (figuras 4.35, 4.40) e para qualquer temperatura (figura 4.42).

Concluimos que o modelo proposto por Arkhipov pode, portanto, ser usado para nos dar informações sobre a dinâmica dos portadores de carga em nossas medidas de condutividade induzida (RIC).

Nesse sentido, passaremos a descrever detalhadamente o modelo proposto por Arkhipov e no final do capítulo, apresentaremos alguns ajustes teórico-experimentais para assim obter importantes parâmetros do material relativos aos mecanismos de condução. Devemos ressaltar que o problema proposto envolve equações diferenciais não podendo ser integradas analiticamente. Faremos uso, pois, de soluções analíticas para casos particulares, mas que mantém assegurada sua validade num determinado intervalo de medida.

5.2 - O modelo de Arkhipov para materiais desordenados.

O trabalho de Arkhipov e colaboradores, que é agora descrito, aplica-se a sistemas desordenados de alta resistividade, que ao serem irradiados por uma radiação ionizante, gera pares de cargas (positivos-negativos) uniformemente distribuídos no volume da amostra. O processo é caracterizado por uma taxa de geração (g) que determina o número de pares criados por unidade de volume e de tempo, sob a influência de um campo elétrico constante (E) aplicado na amostra. Isto gera uma fotocorrente que depende de alguns parâmetros, a saber:

- 1 - Da "profundidade" energética dos níveis dos estados localizados (armadilhas).
- 2 - Da taxa de geração dos portadores;

- 3 - Do coeficiente de recombinação
- 4 - Dos tempos de aprisionamento e liberação das cargas nas armadilhas.

Em materiais de alta resistividade existe, em geral, uma considerável assimetria entre as mobilidades dos portadores positivos e negativos. Este trabalho assume que a mobilidade das lacunas é bem maior que a dos portadores negativos, de tal forma que somente as lacunas participam da condução. Os negativos são considerados imóveis podendo, apenas, recombinarem-se com uma única lacuna móvel. Isto implica que os negativos não contribuem para a densidade de corrente total. Devemos ressaltar que o mesmo raciocínio é válido para o caso inverso, ou seja lacunas imóveis. Um outro fator a considerar é que o campo aplicado deve ser moderado, para ser válida a condição de quase-neutralidade.

Desta forma, podemos assumir que a densidade de corrente é dada por:

$$J(t) = e\mu p_c(t)E \quad (1)$$

$e \rightarrow$ carga eletrônica

$\mu \rightarrow$ mobilidade dos portadores móveis

$E \rightarrow$ Campo elétrico aplicado

$p_c(t) \rightarrow$ Densidade de portadores móveis

Os processos que determinam a dinâmica dos portadores são:

1 - Os portadores (lacunas) gerados inicialmente são móveis e podem ser capturados pelos estados localizados. Esses portadores localizados (presos nas armadilhas) podem tornar-se móveis via excitação térmica.

2 - Os buracos móveis podem se recombinar com cargas negativas imóveis.

EQUAÇÕES BÁSICAS.

As equações que governam o processo de recombinação controlada por armadilhas no regime de não-equilíbrio são:

$$\frac{dp(t)}{dt} = g - Rp_c(t)p(t) \quad (2)$$

$$p(t) = p_c(t) + \int_0^\infty d\epsilon \rho(t, \epsilon) \quad (3)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t, \epsilon)}{\partial t} = & \omega_o [(1/\epsilon_o) \exp(-\epsilon/\epsilon_o) - (1/N_t) \rho(t, \epsilon)] p_c(t) \\ & - \omega_o (N_o/N_t) \exp(-\epsilon/kT) \rho(t, \epsilon) \end{aligned} \quad (4)$$

$p(t)$ → Densidade total de buracos

ϵ → Energia de um estado localizado

$(\rho d\epsilon)$ → Densidade de buracos capturados pelos estados

localizados, tendo energia entre (ϵ) e $(\epsilon + d\epsilon)$.

R → Coeficiente de recombinação

$(1/\omega_0)$ → Tempo de captura dos buracos móveis com respeito às armadilhas

N_c → Densidade de estados móveis

N_t → Densidade total de armadilhas

Aquí, também, considera-se o modelo exponencial de distribuição em energia das armadilhas e as condições de contorno iniciais, são;

$$p(0) = 0 \quad p_c(0) = 0 \quad \rho(0, \epsilon) = 0 \quad (5)$$

Utilizando as condições de contorno acima, a equação (4) tem como solução para $\rho(t, \epsilon)$,

$$\rho(t, \epsilon) = \frac{1}{\epsilon_0} \exp(-\epsilon/\epsilon_0) \omega_0 \int_0^t dt' p_c(t') \exp(a) * \exp(b) \quad (6)$$

$$a = -\left(\frac{N_c}{N_t}\right) * \exp(-\epsilon/kT) * [\omega_0(t-t')]]$$

$$b = [-(\omega_0/N_t) \int_{t'}^{t''} dt'' p_c(t'')]$$

Substituindo a equação (6) na equação (3), encontramos uma relação entre $p(t)$ e $p_c(t)$, e assumindo que $p_c(t) \ll p(t)$ na condição $t \gg 1/\omega_0$, teremos:

$$p(t) = \Gamma(1+\alpha) * (N_c/N_e)^\alpha \omega_0^{(1-\alpha)} \int_0^t dt' (t-t')^{-\alpha} p_c(t') * \exp(b) \quad (7)$$

Sendo $\Gamma(1+\alpha)$ a função gama de $(1+\alpha)$ e $\alpha = kT/\epsilon_0$, o parâmetro dispersivo, o qual é assumido ser menor do que a unidade. A solução das equações (2) e (7) não é trivial, sendo possível somente sua solução por cálculo numérico o que para nós, no momento, não se faz necessário.

Como comentado anteriormente, a curva $J(t) \times t$ [ou $p_c(t) \times t$] apresenta inicialmente um crescimento, atinge um máximo, decai no tempo e atinge um estado estacionário. Baseado nisso, podemos resolver o problema, estudando soluções aproximadas para os seguintes intervalos:

A - Região de crescimento

B - Região de máximo

C - Região de estado estacionário.

SOLUÇÕES ANALÍTICAS APROXIMADAS

A - Região inicial de crescimento

No início do processo de medida da RIC, a densidade de portadores gerados pela radiação é muito pequena. Desta forma, podemos considerar desprezível o termo de recombinação na equação (2) e podemos, ainda, assumir que o termo exponencial da equação (7) seja igual à unidade. É bom lembrar que este termo descreve o efeito da redução na probabilidade de captura dos portadores devido a ocupação dos estados localizados.

A solução das equações (2) e (7) levando em consideração as aproximações acima, tem como resposta,

$$p(t) = g * t \quad (8)$$

$$p_c(t) = A * g * \omega_o^{(\alpha-1)} * (n)^\alpha * t^\alpha \quad (9)$$

$$A = \Gamma^{-2}(1+\alpha) * \Gamma^{-1}(1-\alpha) \quad e \quad n = N_c / N_t$$

A equação (9) é válida somente no intervalo $t \ll t_R$, onde t_R é o tempo característico de recombinação, a partir do qual o termo de recombinação na eq. (2) não pode ser mais desprezível. Pela

equação (2), assumindo a não-recombinação, teremos,

$$p_c(t) * p(t) < g/R \quad (10)$$

Substituindo as equações (8) e (9) na desigualdade (10), encontramos que,

$$t_R = (1/\omega_o) * (N_t/N_o)^{(\alpha/1+\alpha)} * (gR/\omega_o^2)^{(-1/1+\alpha)} \quad (11)$$

B - Região de máximo

Quando a recombinação se torna relevante, a condição (10) não é mais válida, pois o termo de recombinação na equação (2) aproxima-se do valor da taxa de geração. Consequentemente, (dp/dt) diminui bastante e torna-se desprezível, ou seja,

$$p_c(t) * p(t) = g/R \quad (12)$$

Como nesta região a aproximação de ocupação fraca ainda é válida, podemos substituir na equação (12) o valor de $p(t)$ dado pela equação (7) com seu termo exponencial igual a 1, e determinar a expressão para $p_c(t)$. Depois, é só voltar à equação (12) e determinar a nova expressão para $p(t)$. As soluções são:

$$p_o(t) = B^{1/2} g^{1/2} (1/R)^{1/2} n^{\alpha/2} \omega_o^{-(1-\alpha)/2} t^{-(1-\alpha)/2} \quad (13)$$

e

$$p(t) = B^{-1/2} g^{1/2} (1/R)^{1/2} n^{-\alpha/2} \omega_o^{(1-\alpha)/2} t^{(1-\alpha)/2} \quad (14)$$

sendo

$$B = \frac{\Gamma[3/2-\alpha/2]}{\Gamma(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)\Gamma[1/2+\alpha/2]}$$

Resumidamente, a densidade de portadores varia no tempo em duas situações bem diferentes.

- 1 - $p_c(t) \sim t^\alpha \rightarrow$ Região de crescimento
- 2 - $p_c(t) \sim t^{-(1-\alpha)/2} \rightarrow$ Região de decrescimo

Pelos resultados anteriores, conclue-se que existe um ponto de máximo na curva. O tempo de máximo (t_m) é calculado igualando as equações (9) e (13) e o valor da densidade de portadores no máximo da curva é calculado, substituindo o valor de (t_m) em uma das duas expressões para $p_c(t)$. Os resultados são:

$$t_m = C^{(1/1+\alpha)} g^{-(1/1+\alpha)} \omega_o^{(1-\alpha/1+\alpha)} n^{-(\alpha/1+\alpha)} R^{-(1/1+\alpha)} \quad (15)$$

onde

$$C = \frac{\Gamma[3/2-\alpha/2]\Gamma^3(1+\alpha)\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma[1/2+\alpha/2]} \quad (16)$$

e

$$p_c^m = D^{(1/1+\alpha)} g^{(1/1+\alpha)} \omega_o^{(\alpha-1/\alpha+1)} n^{(\alpha/1+\alpha)} R^{-(\alpha/1+\alpha)} \quad (17)$$

onde

$$D = \frac{\Gamma^{\alpha} [3/2 - \alpha/2]}{\Gamma^{\alpha} [1/2 + \alpha/2] \Gamma^{(2-\alpha)} (1+\alpha) \Gamma(1-\alpha)} \quad (18)$$

Para $t=t_m$, o valor da densidade total de portadores é;

$$p(t_m) = C^{(1/1+\alpha)} g^{(\alpha/1+\alpha)} \omega_o^{(1-\alpha/1+\alpha)} n^{-(\alpha/1+\alpha)} R^{-(1/1+\alpha)} \quad (19)$$

Observando as equações (15), (17) e (19), duas importantes relações podem ser obtidas.

1 - Multiplicando as equações (15) e (17), chegamos a uma relação bastante útil para o coeficiente de recombinação (R) em função dos parâmetros experimentais t_m e p_c^m .

$$R = \frac{(C+D)^{(1/1+\alpha)}}{p_c^m * t_m} \quad (20)$$

2 - Dividindo a eq. (15) pela eq. (19), chegamos a uma relação bem simples entre $p(t_m)$ e t_m .

$$p(t_m) = g * t_m \quad (21)$$

Utilizando as equações (11) para t_R e (15) para T_m , chegamos a uma relação entre estes dois parâmetros.

$$t_m = C^{(1/1+\alpha)} * t_R \quad (22)$$

C - Região de estado estacionário

Se não fosse a redução na probabilidade de captura por causa do preenchimento dos estados localizados, a densidade de portadores móveis, $p_c(t)$, poderia tender a zero quando $t \rightarrow \infty$, e a densidade total, $p(t)$, poderia aumentar no tempo sem limite. O tempo característico para que este efeito comece a influir no processo de condução está relacionado com t_R , pela relação

$$\frac{t_f}{t_R} = \left(\frac{RN_t}{\omega_o} \right)^{[2/(1+\alpha)]} \quad (23)$$

É, pois, o efeito de preenchimento dos estados localizados que estabelece o estado estacionário.

$$p_c^{(st)} = p_c(\infty) \quad e \quad p^{(st)} = p(\infty)$$

Os valores de $p_c^{(st)}$ e $p^{(st)}$ podem ser encontrados pela solução das equações gerais, (2), (3) e (4), fazendo $(dp/dt)=0$ e $\partial p/\partial t=0$, na condição $p_c^{(st)} \ll N_c$. As soluções para a densidade de portadores móveis no estado estacionário e para a densidade total são, respectivamente;

$$p_c^{(st)} = (E)^{-(1/1+\alpha)} * N_c * (g/RN_c N_t)^{(1/1+\alpha)} \quad (24)$$

e

$$p^{(st)} = (E)^{(1/1+\alpha)} * N_t * (g/RN_c N_t)^{(\alpha/1+\alpha)} \quad (25)$$

onde

$$E = [\Gamma(1+\alpha) * \Gamma(1-\alpha)]$$

Para determinar o tempo (t_{st}) em que a densidade de portadores móveis atinge o regime estacionário, basta igualar as equações (13) e (24). A solução é:

$$t_{st} = (F)^{(1/1-\alpha)} (E)^{(1/1+\alpha)} \left(\frac{1}{\omega_o}\right) \left(\frac{N_t}{N_c}\right)^{(\alpha/1+\alpha)} \left(\frac{g}{RN_c^2}\right)^{-(1/1+\alpha)} \quad (26)$$

onde

$$F = \frac{\Gamma[3/2-\alpha/2]}{\Gamma[1/2+\alpha/2]}$$

A relação entre t_f e t_{st} é dada por;

$$t_{st} = (F)^{(1/1-\alpha)} * (E)^{(1/1+\alpha)} * t_f \quad (27)$$

Isto significa que a densidade de portadores atinge o estado estacionário quase imediatamente após o efeito de preenchimento dos estados localizados tornar-se significativo.

5.3 - Ajustes teórico-experimentais.

Como mencionamos no capítulo anterior, faremos uso das soluções analíticas aproximadas propostas pela teoria de Arkhipov e colaboradores. Através dela obteremos alguns parâmetros envolvidos na dinâmica dos portadores de carga gerados ao irradiarmos continuamente nossas amostras.

5.3.1 - Ajustando a RIC na fase paraelétrica

A figura (5.1) mostra os ajustes que obtivemos com um resultado experimental retirado da figura (4.8), que representa uma medida de RIC no 70/30 a 120°C. Para facilitar o trabalho computacional, ajustamos $J(t) = I(t)/AeE$ versus t , ao invés de $I(t)$ versus t . A equação a ser ajustada é, então;

$$J'(t) = \mu * P_o(t) \quad (28)$$

Fig. 5.1 - Ajuste na fase paraelétrica

Duas regiões da curva experimental foram consideradas. A região (1) de crescimento (até 300 seg.) e a região (2) de decaimento da RIC compreendida entre 2500 e 3600 segundos. Para a região de crescimento, utilizamos a eq.(9) e para a segunda região

a eq. (13). O ponto experimental (M) no gráfico representa o ponto de máximo, definido pelo prolongamento das retas a serem ajustadas nas duas regiões. Desta forma, podemos ter experimentalmente os valores de $p_c^{(m)}$ e t_m e com o auxílio da equação (20), determinar o valor da razão entre o coeficiente de recombinação (R) e a mobilidade dos portadores (μ). Os parâmetros que melhor ajustaram a região (1), foram: $\alpha = 0,9$, $\mu = 5,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, $g = 7,0 \times 10^{14} / \text{cm}^3.\text{s}$, $\omega_0 = 0,1$, que corresponde a um tempo de captura $\tau = 10$ segundos e $n_s = 0,4$ (subida). Tendo obtido pelo ajuste inicial os valores de α e μ , podemos determinar o valor de R através da relação R/μ e com este valor, ajustar a região 2. Para $R = 1,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, o parâmetro que sofreu maior alteração no segundo ajuste foi n , alcançando $n_d = 2,2$ (descida). Os outros parâmetros não foram alterados. A variação no parâmetro (n) pode significar que o número total de armadilhas esteja diminuindo com a radiação. Isto, estruturalmente, pode significar uma degradação do material, o que está de acordo com as medidas de alteração do peso molecular devido à radiação, apresentadas no capítulo III.

Pela equação (22), podemos determinar experimentalmente o valor de t_R com $\alpha=0,9$ como parâmetro dispersivo. Desta forma, $t_R \approx 200$ segundos.

Se, experimentalmente, $t_m=600$ segundos e pelos ajustes encontramos que $g=7,0 \times 10^{14} / \text{cm}^3.\text{s}$, podemos calcular o valor da densidade total de portadores $p(t_m)$ pela relação (21). Logo, $p(t_m)=4.2 \times 10^{17} / \text{cm}^3$. O valor da energia necessária para gerar um par

positivo-negativo (W) pode ser estimado pela relação (7) do capítulo I. Fazendo $\rho=1,95 \text{ g/cm}^3$ [5.4], $D=9,5 \text{ Gy/s}$ e considerando o valor de (g) obtido pelo ajuste, encontramos que $W \approx 165 \text{ eV}$.

O regime estacionário não será aqui analisado, pois nossos experimentos não alcançaram esta região.

5.3.2 - Ajustando a RIC na fase ferroelétrica

A figura (5.2) apresenta um ajuste com a equação (9) para uma curva experimental na fase ferroelétrica. O objetivo deste ajuste foi verificar que alterações os parâmetros encontrados na fase paraelétrica poderiam sofrer ao ocorrer uma alteração estrutural no material irradiado. Os parâmetros que melhor ajustaram o resultado experimental da figura (4.50) encontram-se na tabela (5.1), juntamente com os resultados encontrados na seção anterior.

Fig. 5.2 - Ajuste na fase ferroelétrica

PARÂMETROS	FASE FERRO	FASE PARA REGIÃO (1)	FASE PARA REGIÃO (2)
$\mu \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$
$g \text{ (/cm}^3.\text{s)}$	$7.0 \cdot 10^{14}$	$7.0 \cdot 10^{14}$	$7.0 \cdot 10^{14}$
$\tau \text{ (seg.)}$	$1.0 \cdot 10^4$	10	10
$n=N_c/N_t$	0.11	0.4	2.2
α	0.95	0.9	0.9
$R \text{ (cm}^3/\text{s)}$	--	--	$1.0 \cdot 10^{-19}$

Tab. 5.1 - Parâmetros ajustados nas fases Ferro e Para

São consideráveis as alterações que ocorrem nos parâmetros. Muito provavelmente a grande variação das mobilidades estimadas para as fases ferro e paraelétrica, é a razão maior de a corrente induzida ser quase três ordens de magnitude maior na fase para. O tempo de captura (τ) na fase ferroelétrica assume um valor muito grande, já que a curva experimental mostra que mesmo após decorridos 10^4 segundos, a corrente continua subindo, e não apresenta evidências de atingir um máximo. A razão (N_c/N_i) diminui na fase ferroelétrica significando, possivelmente, uma alteração na estrutura do material.

De posse dos resultados conseguidos pelo ajuste na fase ferroelétrica, passamos a analisar o comportamento da taxa de geração de portadores em função da variação do campo aplicado e da dose absorvida pela amostra em sua fase ferroelétrica. Os resultados da figura (5.3) foram obtidos através das curvas experimentais apresentadas na figura (4.53), com exceção da medida com dose mais elevada. Os ajustes foram realizados do mesmo modo anterior, mas, considerando apenas os 500 segundos iniciais da cada medida. Para cada taxa de dose, um valor de (g) foi encontrado.

Na figura (5.4) realizamos o mesmo processo de ajustante, só que desta vez, as medidas foram realizadas variando o campo elétrico aplicado (fig. 4.38)

Fig. 5.3 - g em função da taxa de dose absorvida

Fig. 5.4 - g em função do campo aplicado.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO V.

- [5.1] - NOOLANDI, J. - Phys. Rev. B, 16, 4466, (1977)
- [5.2] - FARIA, R. M. - J. Phys. I France, 2, 1965, (1992)
- [5.3] - ARKHIPOV, V.I.; POPOVA, J.A. and RUDENKO, A.I. - Phil. Magazine
B, 48, 401, (1983)
- [5.4] - NOGUEIRA, J.S. - Dissertação de mestrado - IFQSC-USP,
(1991).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Faremos, neste capítulo, um resumo dos resultados apresentados nos capítulos III e IV e quando necessário, relacionaremos esses resultados com o modelo teórico utilizado para explicar as medidas de RIC nas fases ferro e paraelétrica do copolímero P(VDF/TrFE) nas razões molares 60/40 e 70/30. Ao final do capítulo, daremos algumas sugestões para trabalhos que venham a dar continuidade ao que foi realizado aqui. É bem aceito que a condução elétrica (iônica ou eletrônica) em materiais poliméricos é controlada por mecanismos dispersivos, característicos de materiais desordenados. Um modelo bastante completo para o estudo da RIC em meios dispersivos foi desenvolvido por Arkhipov e colaboradores [6.1], e foi baseado nesse modelo que procuramos ajustar nossos resultados.

6.1 - Medidas complementares sobre estrutura e morfologia dos copolímeros estudados.

Iniciaremos, pois, apresentando os resultados mais significativos obtidos nas medidas de caráter morfológico, lembrando que o copolímero em estudo, se apresenta na fase ferroelétrica à temperatura ambiente e transiciona de fase no ponto de Curie ($T \sim 85^\circ\text{C}$ no 60/40 e $T \sim 110^\circ\text{C}$ para o 70/30), tornando-se paraelétrico.

1 - À medida que o polímero é irradiado, ele vai se tornando insolúvel devido a formação de ligações cruzadas em sua estrutura. Esse efeito está relacionado com o aumento na condutividade desses

materiais.

2 - As medidas de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) mostraram que a radiação gera radicais livres, sendo estes radicais os prováveis agentes reticuladores da rede do polímero. Foi também detectada a presença de radicais livres por EPR, mesmo após 40 dias das amostras terem sido irradiadas.

3 - Medidas de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) em amostras de 60/40, mostraram que a radiação diminui o peso molecular dos polímeros. Isto levou-nos a concluir que existe, também, degradação na cadeia principal do polímero. Os resultados obtidos com a equação 2 do capítulo I indicam que ao aumentarmos a dose de radiação, apesar de continuar predominando a degradação, ocorre um aumento no grau de ligações cruzadas.

4 - O termograma de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) para amostras irradiadas e não irradiadas indica que quanto maior a dose absorvida pelo polímero, menor seu calor de fusão (ΔH). Esse resultado indica que, ou ocorre uma destruição na cristalinidade do material ou uma diminuição na quantidade de material que pode ser fundido, o que pode ser causado pelas ligações cruzadas que a radiação gera. A diminuição na temperatura de fusão nas amostras irradiadas, pode ser causada pela diminuição do peso molecular, já comentado no item 3. A diminuição na temperatura de Curie, leva-nos a supor que a radiação acelera o processo de transição de fase, tornando a fase ferroelétrica do polímero menos estável.

5 - Pouca influência causou a radiação-X nos espectros de RX

(Difração de raios-x) e IR (Espectroscopia de Infravermelho), destacando-se apenas o fato do surgimento do pico a 1745cm^{-1} no IR, o que representa a criação de dupla ligação entre os carbonos (C=C).

6.2 - Medidas de RIC e o modelo de Arkhipov

Passemos, agora, a relacionar o que de mais importante foi obtido em nossos experimentos com medidas elétricas. Devemos ressaltar, que importantes resultados obtidos devem-se à eficiência da técnica de condutividade induzida por radiação ionizante, que nos levou a obter parâmetros pertinentes ao material em estudo.

1 - As medidas de corrente induzida pela radiação apresentadas nas figuras (4.8), (4.10), (4.12) e (4.14) mostram que a condutividade é fortemente afetada pela estrutura do material. O arranjo conformacional de suas cadeias moleculares e, provavelmente, as diferentes estruturas nas regiões cristalinas, faz com que a evolução da condutividade induzida dependa da fase em que se encontra o material, lembrando que a constituição química é a mesma. Na fase ferroelétrica a corrente cresce continuamente, não apresentando indícios de que vai atingir um máximo, mesmo depois de uma dose absorvida muito elevada. Na fase paraelétrica, a corrente atinge um máximo e começa a decair lentamente no tempo. Isto indica que sendo os mecanismos de condução os mesmos, seus parâmetros característicos são diferentes em cada fase. O comportamento da RIC na fase ferroelétrica pode ser explicado se considerarmos que nesta

fase a recombinação é mínima e que as armadilhas possuem um tempo de captura muito longo. Essa suposição é oriunda da comparação dos resultados experimentais com o modelo, o qual prevê essa condição para a região inicial, onde o crescimento da condutividade é linear. Desta forma, a taxa de geração dos portadores é a que mais influencia na corrente induzida. Pelo modelo de Arkhipov, a recombinação só começa a afetar a condução na região bem próxima ao máximo da curva. Em nossas medidas isso só foi observado na fase paraelétrica.

2 - Sobre as medidas elétricas auxiliares, podemos afirmar que os espectros de TSD, TSC e constante dielétrica (ϵ) em função da temperatura mostraram, claramente, a transição de fase em nossas amostras. O TSD em uma amostra previamente irradiada mostrou um decréscimo muito grande na carga de polarização e isto, provavelmente, se deve a uma degradação na cristalinidade do material, causada pela radiação ionizante. As medidas de constante dielétrica mostraram um pico na região de transição de fase e uma histerese térmica em relação ao resfriamento.

3 - Vários resultados experimentais sobre a influência do campo elétrico aplicado na RIC e DRIC dos copolímeros 60/40 e 70/30, foram obtidos. Relacionaremos, nesse item, os resultados mais importantes.

3.1 - As medidas de RIC com variação do campo elétrico em diferentes amostras na fase Ferro dos copolímeros, mostrou que para campos de até 120kV/cm, a condutividade tem um comportamento ôhmico para cada instante de medida ou seja, ela evolue no tempo (ou com

a dose total absorvida) linearmente. O mesmo ocorre quando utilizamos somente uma amostra na série de medidas. Em relação ao modelo proposto, esses resultados indicam que nesta fase, o termo predominante é a geração de portadores, mostrando que quanto maior o campo, maior a taxa de geração, o que concorda com a teoria de Onsager [6.2] da recombinação geminativa.

Na fase paraelétrica (fig. 4.41), o crescimento inicial da RIC é, praticamente, independente do campo aplicado e quanto menor o campo, mais rápido o máximo é atingido. Isto indica que para campos menores, a recombinação começa a influenciar mais cedo no processo de condução. Outro efeito relevante nessas medidas é o fato do regime estacionário ser alcançado mais rapidamente para campos maiores. Isto nos leva a acreditar que o efeito de preenchimento dos estados localizados, que estabelece o estado estacionário, seja influenciado pelo campo elétrico. Nesta região, a condutividade também alcança um regime ôhmico.

Ainda na fase paraelétrica, experimentos variando o campo na região quase estacionária, mostraram mais uma vez um comportamento ôhmico da corrente em relação ao campo aplicado.

3.2 - Medidas de RIC com campo intermitente nas fases Ferro e Para, mostraram que a corrente induzida é devido exclusivamente ao efeito da interação da radiação ionizante com a matéria. Isto é comprovado ao compararmos resultados de RIC com campo contínuo e intermitente.

3.3 - Amostras irradiadas em curto circuito apresentam uma corrente direcional devido à interação fotoelétrica no interior do

material, que é denominada **corrente fotônica** [6.3]. Na amostra paraelétrica esse valor é igual a 3×10^{-10} A. Na amostra ferroelétrica previamente polarizada, a corrente sobe até atingir um máximo, decresce e se estabiliza no valor igual ao observado na fase paraelétrica. Essa corrente fotônica em excesso é oriunda da polarização ferroelétrica do material, que cria um campo interno. Ao se destruir a polarização, e portanto o campo, a corrente tende ao valor puramente fotônico.

4 - A corrente induzida na fase Ferro em função da taxa de dose tem um comportamento linear no tempo. Na fase Para a componente inicial da RIC (região de crescimento) varia linearmente com a taxa de geração dos portadores (g) e na região quase estacionária com $g^{1/2}$. Estando de acordo, pois, com o modelo de Arkhipov.

6.3 - Influência de alguns parâmetros experimentais na RIC

1 - A corrente induzida na fase ferroelétrica é menor no ar do que no vácuo. O contrário ocorre na região paraelétrica

2 - Medidas de RIC no homopolímero de PVDF mostraram que o comportamento da RIC a $T=25^{\circ}\text{C}$ neste material é semelhante ao resultado para o copolímero P(VDF/TrFE) a $T = 120^{\circ}\text{C}$ (fase paraelétrica).

3 - A influência maior da umidade ocorre na fase paraelétrica dos copolímeros. Nesta fase, se a amostra se encontra em ambiente seco, a corrente induzida cresce rapidamente, atinge um máximo e

decai no tempo. Em ambiente bem úmido, a corrente inicia crescendo bem lentamente e só depois de algum tempo, começa a crescer de forma mais rápida até atingir um valor constante. O comportamento inicial da curva em ambiente úmido, pode estar indicando que moléculas de água dissociadas por efeito do campo elétrico, funcionem como armadilhas (ou centros de recombinação) para os portadores móveis gerados pela radiação.

4 - A inversão na polaridade do campo aplicado, simplesmente inverte o sentido da corrente induzida na amostra.

5 - Não é boa a recuperação das amostras previamente irradiadas, principalmente na fase paraelétrica dos copolímeros.

6 - Quanto maior o conteúdo de VDF na composição do copolímero, menor sua condutividade na fase ferroelétrica e maior na fase paraelétrica. Esse resultado também é válido em ambiente com umidade bem elevada.

7 - Sobre a DRIC, o fato mais relevante, presente em todas as medidas realizadas, é que na fase ferroelétrica o decaimento no início da curva é suave, enquanto que o decaimento na fase paraelétrica é bem abrupto. Esse efeito sugere que na fase paraelétrica, o termo de recombinação predomina sobre os outros processos envolvidos, como é o caso da liberação de cargas pelas armadilhas. Na fase ferroelétrica, o efeito de recombinação de portadores é menos acentuado.

Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros, sugerimos que seja realizado um estudo mais detalhado em medidas de EPR, DSC e peso molecular, pois como vimos, essas técnicas apresentam respostas muito importantes com respeito à estrutura do material. A técnica do pulso térmico é outra ferramenta bastante útil para se estudar a condução elétrica em polímeros. Após medir a corrente induzida, podemos acompanhar a evolução das cargas geradas pela radiação, por essa técnica. É necessário fazer um estudo mais minucioso nas medidas de condutividade induzida atrasada (DRIC), principalmente na região inicial, onde na fase Ferro seu decaimento é lento e na fase Para é bem rápido. Seria também interessante um estudo mais detalhado da corrente fotônica em amostras ferroelétricas, variando-se a energia da radiação e a polarização do meio.

Um estudo mais completo sobre mecanismos de condução em polímeros pode ser conseguido, utilizando-se a técnica de condutividade induzida em conjunto com a técnica de carregamento por feixe de elétrons ou com a técnica da descarga corona. Nestas condições, teríamos uma região populada pelos pares de cargas oriundos da radiação-X e uma densidade de carga ou superficial, devido ao processo corona ou no volume, devido ao bombardeamento por feixe de elétrons.

REFERÊNCIAS - CAPÍTULO VI

- [6.1] - ARKHIPOV, V. I.; POPOVA, J.A. and RUDENKO, A.I. - Phil Magazine B, **48**, 401, (1983).
- [6.2] - ONSAGER, L. - J. Chem. Phys. **2**, 599, (1934).
- [6.3] - GROSS, B. - IEEE Trans. Nucl. Sci., **NS-25**, 4, (1978).