

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - IFSC

**ESTUDO DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS:
POLIESTIRENO E POLI (METACRILATO
DE METILA) DOPADO COM O CORANTE
VERMELHO DISPERSO 1**

MAURO MIGUEL COSTA

Tese apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos - IFSC para a obtenção do
título de Doutor em Ciências: Física
Aplicada.

04

USP/IFSC/SBI



8-2-001298

ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI

São Carlos - SP
Novembro/1999

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Costa, Mauro Miguel

Estudo dos sistemas poliméricos: Poliestireno e Poli (metacrilato de Metila) dopado com o corante vermelho disperso 1/Mauro Miguel
Costa – São Carlos, 1999.

105p

Tese (Doutor) - Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti

1. Corona. 2. Polarização elétrica 3. Coeficiente Piroelétrico.
I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MAURO MIGUEL COSTA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12 DE NOVEMBRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Alberto Giacometti/IFSC/USP

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez/IFSC/USP

Prof. Dr. João Mariz Guimarães Neto/UFPi

Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli/IQSC/USP

Prof. Dr. René Armando Moreno Alfaro/UNESP

Dedicação Especial

À minha eterna mãe “Adelaide Miguel G. Costa[†]”, pela paciência, incentivo aos meus estudos, pelo amor e acima de tudo por sempre acreditar em mim, minha grande gratidão.

Ao meu pai “José Felício da Costa”, por quase um século de vida de com amor, compreensão, carinho e muito respeito.

Dedicação

Aos meus irmãos Manoel e Maurílio e irmãs Nely, Marlene e Helena que sempre me deram apoio, força e ajuda para cuidar de meus pais para eu pudesse estudar, minha gratidão eterna a todos.

Ao Silvio, Nelson, Pedro e a Socorro, pelo incentivo e por estarem sempre juntos dos meus pais nas horas mais difíceis.

A Maria, Thiago e André minha segunda família, pela qual tenho muito carinho e amor por todos e por estarem sempre ao meu lado nos momentos difíceis durante o meu trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Giacometti, meu orientador e amigo, que além de sua valiosa orientação, paciência e companheirismo soube entender minhas dificuldades me dando força para conclusão deste trabalho.

A Dra. Débora Balogh, pela orientação e ensinamentos na parte química, além de sua faliosa a ajuda na preparação das minhas amostras.

Ao prof. Guilherme que tantas vezes resolveu em minhas duvidas e pela sua presteza em ensinar.

Ao prof. Chú pela grande amizade e por sua grande disposição em estar sempre pronto a ajudar.

A profª Mariângela pelas discussões constantes durante todo meu trabalho e pelo seu ensinamento fundamental durante o tempo em que trabalhamos juntos na monitoria.

Ao colegas Cleber e Fernando pela amizade, convivência e discussões valiosas durante o trabalho.

Aos amigos de trabalhos Níbio, Bertho e Ademir por sempre estarem dispostos a ajudar com seus valiosos conhecimentos na parte técnica deste trabalho.

A Rosangela por sua amizade e ajuda durante todo esse tempo de convivência.

Aos amigos de trabalho Célio, Walterley, Paulo, Rodrigo e Manoel por estarem sempre dispostos a colaborar com seus conhecimentos.

Aos professores Chico, Denilton e Alfredo pela grande amizade e ao todo corpo docente do Depto de Física da UFMT, que juntos permitiram que eu realizasse esse trabalho, suprimindo minha ausência durante todo esse tempo.

A todos os colegas de grupo que direta ou indiretamente estiveram ao meu lado, em especial aos amigos Neri, Dante, Aldo Job, Aroldo, Tóto, Dhan, Ailton, Lucas, Romildo, Josmary, Sarita, Sandra e Fátima.

Aos casais "Romildo e Arlete", "Walterley e Fátima" e "Manoel e Uilza" pela grande amizade e companheirismo durante todo este tempo que estivemos juntos na mesma batalha.

A CAPES(bolsa), CNPq, FAPESP pelo apoio financeiro na realização do trabalho.

Isaura Rosa, pela compreensão, força, carinho durante todo esse tempo que estivemos próximos um do outro.

SUMÁRIO

ÍNDICES DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
I.1 - Introdução	1
I.2 - Materiais usados em ONL	1
I.3 - Sistemas poliméricos para ONL.....	3
I.4 - Técnicas de caracterização.....	5
I.5 - Técnicas de polarização.....	6
I.6 – Medidas e modelos de relaxação.....	7
I.7 - Proposta e Organização do trabalho.....	8
CAPÍTULO II	11
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	11
II.1 - Introdução.....	11
II.2 - Triodo de corona.....	12
II.2.1 - Triodo de corona - corrente constante	12
II.2.2 - Triodo de corona - tensão de grade constante	16
II.3 – Técnica de raios-X.....	16
II.4 – UV-visível.....	17
II.5 - Analisador de impedância.....	17
II.6 – Corrente termo estimulada (CTE).....	18

II.6.1 – Corrente de despolarização termo estimulada (CDTE)	19
II.6.2 - Corrente de polarização termo estimulada (CPTE).....	20
II.7 – Medida do coeficiente piroelétrico.....	21
CAPÍTULO III.....	24
MATERIAIS POLIMÉRICOS E CORANTES	24
III.1 – Introdução	24
III.2 - Materiais.....	24
III.2.1 - Poliestireno.....	24
III.2.2 - Poli (metacrilato metila)	27
III.2.3 - Moléculas orgânicas (Corantes).....	27
III.3 - Preparação dos filmes	28
III.4 - Caracterização dos filmes.....	30
III.4.1 – Raios-X	31
III.4.2 – Técnica de DSC	33
III.4.3 – UV-visível	35
CAPÍTULO IV	39
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
POLI(METACRILATO DE METILA) COM DR1.....	39
IV.1 Introdução.....	39
IV.2 – Medidas da subida do campo elétrico	40
IV.3 – Constante dielétrica – Método triodo corona	47
IV.4 – Medidas do coeficiente piroelétrico.....	48
IV.5 – Discussão.....	51
CAPÍTULO V	55
RESULTADOS EXPERIMENTAIS POLIESTIRENO	55
V.1 – Introdução	55
V.2 – Evolução do campo elétrico no PS e PS (DR1).....	56
V.3 – Determinação da constante dielétrica.....	60

V.4 – Condução elétrica.....	61
V.5 – Polarização Elétrica.....	63
V.5.1 - UV-Visível.....	64
V.5.2 - Medidas de correntes termo estimuladas.....	65
V.6 - Discussão.....	68
CAPÍTULO VI.....	74
RELAXAÇÃO DIELÉTRICA.....	74
VI.1 – Introdução.....	74
VI.2 – Medidas dielétricas no PS.....	75
VI.3 – Análise dos resultados – PS (DR1).....	79
VI.4 – Medidas com PMMA.....	83
VI.5 – Análise dos resultados – PMMA(DR1).....	87
VI.6 - Comparação geral entre o PS e PMMA.....	90
CAPÍTULO VII.....	91
CONCLUSÃO.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura I.1 – Diagrama esquemático do anel benzênico mostrando as duas ligação D (doador de elétrons) e A (aceitador de elétrons).....	2
Figura I.2 – Representação gráfica dos sistemas a)guest-host, b)side-chain, c)main-chain, d)side-chain crosslinked e e)crosslinked.....	3
Figura II.1– Diagrama esquemático do triodo de corona com corrente constante, mostrando-se a as fontes de tensão V_c para a polarização da ponta corona P, O resistor como divisor de tensão para polarizar o cilindro metálico, V_g tensão de grade (G), SA suporte de amostra, AG anel de guarda, controlador de corrente que controla a corrente de carga através da amostra, Computador para aquisição de dados e a estufa para aquecimento do sistema.	13
Figura II.2– Diagrama utilizado nas medidas de impedância.	17
Figura II.3 - Diagrama esquemático do procedimento experimental na técnica CDTE: (a) campo elétrico versus tempo; (b) temperatura versus tempo e (c) corrente elétrica versus tempo.	20
Figura II.4 – Diagrama esquemático mostrando a dinâmica da voltagem aplicada V_p , temperatura T e a corrente de I_p todos em função do tempo durante o experimento de CPET.	21
Figura II.5 – Diagrama esquemático mostrando os elementos básicos usados nas medidas do coeficiente piroelétrico.	23

Figura II.6 – Gráfico da temperatura e da corrente em função tempo.....	23
Figura III.1 - Diagrama do monômero do PS.....	25
Figura III.2 - Mostra os diagramas das conformações para o PS na conformação Isotática(a), sindiotática(b) e Atática(c).....	26
Figura III.3 - Diagrama da unidade repetitiva do PMMA.....	27
Figura III.4 - Moléculas orgânicas DR1, DANS e DR13, sendo que a eletronegatividade das moléculas se encontra no lado direita da figura. ...	28
Figura III.5 - Difrátogramas de raios-X mostrando que o espalhamento de raios-X do PS e do PMMA são difusos.....	31
Figura III.6 - Difrátogramas para o PS e PS (1.5%).....	32
Figura III.7 – Difrátogramas de raios-X do PMMA com 0 e 6% concentração de DR1.....	33
Figura III.8- Medida DSC de amostras de PS e PS (DR1) com as concentrações 0.5, 1, 1.5 e 2% de DR1.....	34
Figura III.9 - Medida de DSC para o PMMA e PMMA com 4 e 8% DR1.....	35
Figura III.10 - Espectros de absorção dos corantes DR1, DR13 e DANS.....	36
Figura III.11 – Curva de calibração da absorção máxima versus concentração do DR1 em DMF.....	37
Figura IV.1 - Subida do campo elétrico para o PMMA carregado com diferentes polaridades e temperaturas, corrente de carga constante $I_0 = \pm 4$ nA.	41
Figura IV.2 – Subida do campo elétrico para amostra de PMMA (8%), carregada com corrente de carga $I_0 = 3$ nA, temperaturas 70, 80 e 90 °C.	42
Figura IV.3 – Influência da concentração de corante na evolução do campo elétrico $I_0 = 3$ nA.....	42

Figura IV.4 - Evolução do campo elétrico com a corrente de carga, para a temperatura de 80°C.....	43
Figura IV.5 – Campo elétrico de saturação em função da temperatura de polarização. A corrente de carga utilizada foi $I_0 = 3 \text{ nA}$	44
Figura IV.6 – Dependência do campo elétrico de saturação com a concentração de corante.....	45
Figura IV. 7 - Dependência da corrente de condução com o campo elétrico de saturação.....	46
Figura IV.8 – $\ln\sigma$ versus $E^{1/2}$, para duas amostras de PMMA (8%) para temperaturas de 80 e 90° C.....	47
Figura IV.9 – Constante dielétrica relativa medida pelo método triodo de corona em função da temperatura para diferentes concentrações de DR1.....	48
Figura IV.10 – Dependência do coeficiente piroelétrico com o tempo de polarização para diferentes temperaturas.....	50
Figura IV.11 – Dependência do coeficiente piroelétrico com o campo elétrico durante o processo de polarização por corona.....	50
Figura IV.12 – Dependência do coeficiente piroelétrico com a concentração de DR1 no PMMA.....	51
Figura IV.13 – Constante dielétrica relativa medida por impedância e corona para concentração de 6% DR1 em função da temperatura.....	52
Figura IV.14– Coeficiente eletro óptico e piroelétrico em função do campo elétrico aplicado.b	54
Figura IV.15 - Coeficiente eletro óptico e piroelétrico em função do tempo de polarização.....	54

Figura V.1 – Subida do campo elétrico para o PS em diferentes temperaturas, corrente de carga de $I_0 = -2$ nA.	57
Figura V.2 – Subida do campo elétrico para amostra de PS, corrente de carga $I_0 = 2$ nA.	58
Figura V.3 – Subida do campo elétrico para amostra de PS (2%), corrente de carga $I_0 = \pm 2$ nA.	59
Figura V.4 – Influência da concentração de corante na subida do campo elétrico. ...	59
Figura V.5 – Subida do campo elétrico para PS (1.5%), polarizado com $I_0 = 1$ nA em diferentes temperaturas.	60
Figura V.6 – Constante dielétrica real em função da temperatura, para uma amostra de PS (1.5%).	61
Figura V.7 - Curva da corrente de condução em função do campo elétrico, para amostra de PS (1.5%), com temperatura de 90 °C.	62
Figura V.8 – $\ln\sigma$ versus $E^{1/2}$, para uma amostra de PS (1.5%), na temperatura de 90 °C.	63
Figura V.9 – Espectro de absorção para a amostra de PS (1.5%), polarizado com $I_0 = 1$ nA para temperatura de 90 °C.	65
Figura V.10 – Curvas de CDTE para o PS (2.5%), polarizado durante 5 mim. T_p é a temperatura de polarização, Q a carga total liberada, T_m é a temperatura do pico e ΔT é a largura do pico a meia altura, taxa de aquecimento 1,5°C/min.	66
Figura V.11 – Curvas de CDTE para o PS (1.5%), polarizado a 55 °C com diferentes tempos de polarização. t_p é o tempo de polarização, Q a carga total	

liberada, T_m é a temperatura do pico e ΔT é a largura do pico a meia altura.....	67
Figura V.12 – Curvas de CDTE para o PS (DR1) (0, 0,5 e 1,5%) polarizado em 110 °C, durante 5 min e tensão de 500 Volts. Os valores da concentração de DR1, da carga total Q liberada, da temperatura T_m do pico e a largura do pico a meia altura ΔT	68
Figura V.13 – Curvas de CPTE experimental (símbolos vazios) medidas com diferentes temperaturas de polarização e linhas cheias usando o modelo simplificado de WW, a função relaxação usada foi exponencial estendida. ⁵	73
Figura VI.1 – Constante dielétrica real versus frequência para diferentes temperaturas.	76
Figura VI.2 –Constante dielétrica imaginária com a frequência, para o PS, em diferentes temperaturas.	76
Figura VI.3 – Constante dielétrica real com a frequência para o PS(1,5%), em diferentes temperaturas.	77
Figura VI.4 – Constante dielétrica imaginária versus frequência, para diferentes temperaturas.	78
Figura VI.5 – Curvas normalizadas da constante dielétrica imaginária PS(1,5%), em diferentes temperaturas.	78
Figura VI.6 – Pontos experimentais e curva obtida com o modelo de WLF para o tempo de relaxação versus o inverso da temperatura para o PS (DR1). 80	
Figura VI.7 – Gráfico de Arrhenius do tempo de relaxação para o PS puro e PS (1.5%).	81

Figura VI.8 – Ajuste de constante dielétrica imaginária versus frequência com a equação de Havriliak-Negami para o PS(DR1).....	83
Figura VI.9 – Constante dielétrica real versus frequência do PMMA a diferentes temperaturas.	84
Figura VI.10 – Constante dielétrica real com a frequência, para as amostras de PMMA (0, 4, 6 e 8% DR1).	85
Figura VI.11 – Curvas da constante dielétrica real para o PMMA (6%) em diferentes temperaturas.	85
Figura VI.12 – Constante dielétrica imaginária em função da frequência para diferentes temperaturas, PMMA (8%).....	86
Figura VI.13 - Constante dielétrica imaginária em função da frequência para diferentes temperaturas, PMMA (6%).....	86
Figura VI.14 – Gráfico de Arrhenius para o PMMA (6 e 8 %). f_m é a frequência na qual a constante dielétrica imaginária é máxima.	88
Figura VI.15 – Ajuste da constante dielétrica imaginária versus frequência com a equação de Havriliak-Negami para o PMMA(DR1.).....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 – Porcentagem de DR1 nas amostras de PS e PMMA e N é a correspondente densidade de moléculas.	38
Tabela VI.1 – Parâmetros da equação de Havriliak-Negami usados no ajuste as curvas da Figura VI.2. e Figura VI.4.	83
Tabela VI. 2 - Parâmetros da equação de Havriliak-Negami usados no ajuste das curvas nas Figura VI.12 e Figura VI.13	88

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o comportamento elétrico dos sistemas poliméricos preparados com o poliestireno, PS, e poli(metacrilato de metila), PMMA, dopados com o corante vermelho disperso 1, DR1. O processo de polarização dos filmes poliméricos foi realizado usando o triodo de corona operando em duas configurações: i) carregamento com corrente de carga constante, ii) com tensão de grade constante. O processo de polarização por corona foi investigado variando-se os parâmetros do processo, tais como: corrente de carga, tempo, temperatura, campo elétrico de saturação e porcentagem de corante das amostras. As medidas da corrente elétrica no estado estacionário em função campo elétrico permitiram mostrar que o processo de condução elétrica nos dois sistemas obedecem o modelo de Poole-Frenkel. O valor da polarização elétrica induzida foi avaliada através de medidas do coeficiente piroelétrico, o qual é diretamente proporcional a polarização na amostra. No caso do PS(DR1) deu-se ênfase à investigação de medidas de corrente termo estimulada para avaliar a polarização elétrica induzida nas amostras por aplicação de uma ddp. Medidas da constante dielétrica complexa para os dois sistemas poliméricos foram realizadas em função da frequência para diferentes temperaturas. Os resultados obtidos mostraram que a orientação e relaxação dos corantes nas amostras são associados ao movimento das cadeias poliméricas, i.e., relaxação do tipo α .

ABSTRACT

Some electrical properties of guest-host polymeric systems made with polystyrene, PS, and poly(methyl methacrylate), PMMA, and the disperse red 1 dye, DR1 were investigated. The poling process of films were performed with the corona triode set up operating in two modes: i) charging with constant current, ii) with a constant grid voltage. The influence of parameters such as the charging current, electric field at the s, time, temperature and the percentage of DR1 was investigated. Measurements of the steady state current versus the electric field allowed us to show that the electric conduction process in both polymeric systems follow the Poole-Frenkel model. The electric polarization induced in samples was evaluated measuring the piroelectric coefficient, which is directly proportional to the polarization value. For PS(DR1) samples thermally stimulated current measurements were performed to investigate the electric polarization obtained by application of a dc voltage. Measurements of the complex dielectric constant with the two polymeric systems as function of the frequency for different temperatures were performed. Results showed that orientation and relaxation of DR1 dye in samples are related to the chain movement, i.e., α relaxation process.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 - Introdução

Com o objetivo de introduzir o tema do trabalho será feita uma breve descrição dos materiais poliméricos utilizados em ótica não linear (ONL), suas características e interesse em aplicações tecnológicas. Também são brevemente abordadas as técnicas de caracterização destes materiais, como relaxação dielétrica, processo de polarização elétrica dos polímeros, modelos teóricos e o estudo das propriedades eletro ópticas. Para finalizar apresenta-se a proposta do trabalho e a organização da tese.

I.2 - Materiais usados em ONL

Cristais inorgânicos e orgânicos e polímeros têm sido usados em ONL. Com os cristais é possível obter uma grande não linearidade óptica e elevada estabilidade térmica e temporal, mas o custo da obtenção de cristais é muito elevado. Os polímeros têm algumas vantagens em relação aos cristais, pois alguns apresentam boa transparência óptica, propriedades mecânicas aceitáveis, fácil processabilidade, grande área superficial e baixo custo. No entanto, os polímeros não possuem centro

de simetria e precisam ser polarizados eletricamente para apresentarem atividade óptica não-linear de segunda ordem e ainda, possuem a desvantagem da atividade ONL não ser muito estável¹. É importante a busca de polímeros ONL com boa estabilidade,^{2,3} as quais devem ser conservadas durante a preparação de dispositivos e sob as condições de sua utilização. Uma propriedade importante das moléculas responsáveis pela ONL será a sua mobilidade rotacional na estrutura polimérica.^{4,5,6}

A classe de moléculas ONL mais usada é a que apresenta transferência de carga com grupo doador e aceitador de elétrons ligados por um sistema π conjugado (veja seção III.2.3). As moléculas orgânicas com maior probabilidade de apresentar essas propriedades possuem a seguinte estrutura:

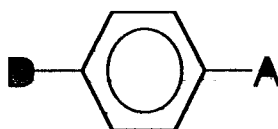


Figura I.1 – Diagrama esquemático do anel benzênico mostrando as duas ligações D (doador de elétrons) e A (aceitador de elétrons).

onde a ligação D é o substituinte doador de elétrons como, $\text{NR}'\text{R}''$, OR' , SR' e a ligação A é o substituinte aceitador de elétrons como, NO_2 , CN , $\text{SO}_2\text{R}'$, COR , CHO (R , R' e R'' podem ser vários grupos químicos). O anel benzênico pode ser substituído por outros anéis contendo nitrogênio. Moléculas que apresentam um excesso de carga elétrica possuem não linearidade óptica muito intensa, mas tem uso muito limitado em materiais ONL por serem também condutores iônicos.⁷

Nos últimos anos tem crescido o número de pesquisadores que buscam materiais poliméricos ONL para aplicação em transmissão e manipulação de informação através de sinais ópticos.⁸ O interesse é a aplicação desses polímeros em

dispositivos para óptica eletrônica integrada,^{9,10} como moduladores eletro ópticos,¹¹ armazenamento óptico,^{12,13} guias de onda, e chaves eletro ópticas.¹⁴

I.3 - Sistemas poliméricos para ONL

Os materiais poliméricos usados em ótica não linear podem ser (veja representação na Figura I.2): a) misturas de polímeros com corantes (“guest-host”), b) polímeros com grupo cromóforo ligados lateralmente à cadeia (“side-chain”), c) com grupos ligados ao longo da cadeia (“main-chain”) e d) polímeros entrecruzados (“cross-linked”). As matrizes poliméricas mais usadas para receber as moléculas ONL são os poliestirenos, acrílicos, poliuretanas, poliamidas e em menor extensão os poliésteres. Os polímeros ONL das classes b), c) e d) são obtidos pela funcionalização de um polímero matriz com moléculas ONL com as características desejadas.

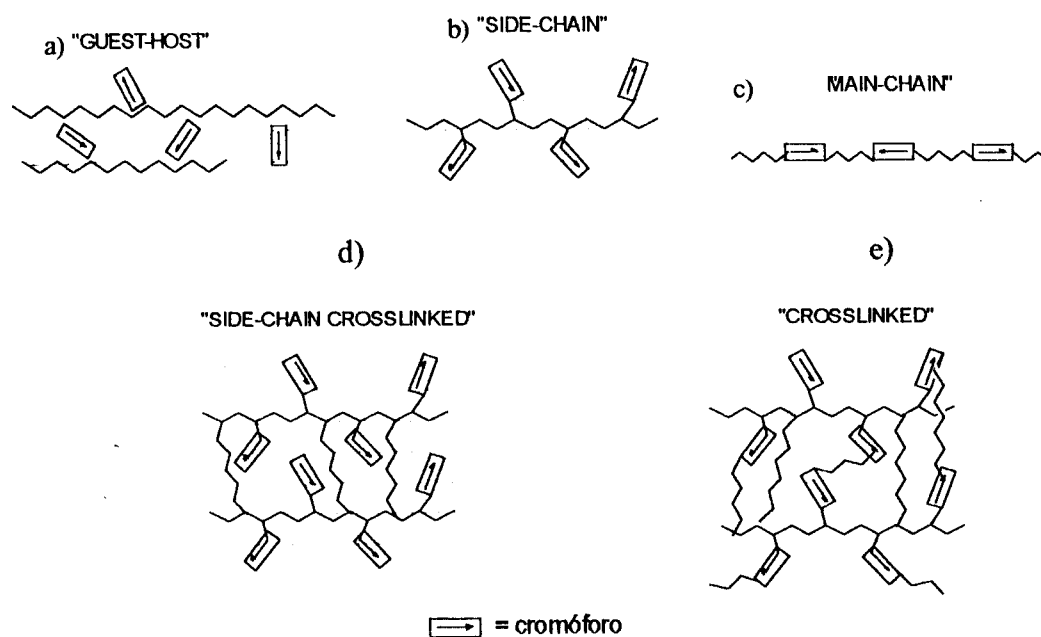


Figura I.2 – Representação gráfica dos sistemas a) guest-host, b) side-chain, c) main-chain, d) side-chain crosslinked e e) crosslinked.

O sistema ONL mais simples é um polímero misturado com moléculas de corantes (“guest-host”) com propriedades ONL.² No entanto, a polarização é pouco estável em temperaturas elevadas,^{15,16,17} a não ser em polímeros que tenham uma temperatura de transição vítrea muito maior que a temperatura de interesse. Este sistema foi o primeiro material polimérico ONL a ser estudado e continua sendo de interesse pois é muito fácil de se preparar e permite principalmente o estudo para a compreensão das propriedades de relaxação dos corantes.

O segundo tipo de sistema é produzido com moléculas ONL ligadas lateralmente à cadeia principal do polímero (“side-chain”). Neste sistema é possível adicionar uma quantidade maior de grupos cromóforos que no sistema “guest-host” e ao mesmo tempo também se consegue uma maior estabilidade da polarização em comparação ao mesmo tipo de polímero no sistema “guest-host”. O processo de relaxação pode ser acentuado e também depende da temperatura de transição vítrea do polímero base.^{18,19} Outro sistema é constituído de monômeros bifuncionais, que contém o grupo ONL, ligados à cadeia polimérica mas com o dipolo do grupo disposto paralelamente à cadeia (“main-chain”). Neste sistema, a quantidade de moléculas que pode ser adicionada também é grande e é possível conseguir uma boa estabilidade da polarização. Entretanto, o processo de orientação dipolar é mais difícil devido à baixa mobilidade das moléculas uma vez que elas estão ligadas por ambas as extremidades à cadeia polimérica.^{20,21}

Outro sistema utilizado é baseado nos polímeros do tipo entrecruzado(d, e), com o qual se consegue a melhor estabilidade da polarização elétrica quando comparados aos demais polímeros. Neste caso podem se usadas grupos ONL monofuncionais ou bifuncionais. Neste sistema é mais difícil orientar as moléculas,

pois exige um maior controle uma vez que o entrecruzamento ocorre simultaneamente com o processo de orientação.^{22,23}

I.4 - Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização elétrica usadas neste trabalho foram:

a) O método de corona com corrente constante. Técnica usada para estudar o processo de polarização e caracterização elétrica das amostras,

b) Medida da constante dielétrica real e imaginária. Permite, no domínio da frequência, estudar os processos de relaxação do material. Pode-se realizar medidas na região da temperatura de transição vítrea, uma região rica em informações a respeito do material,

c) Medida de corrente termo estimulada. Permite relacionar, através da corrente de descarga, a polarização elétrica do material. Esta técnica foi usada para compreender o processo de polarização e também os processos de relaxação,

d) Medida do coeficiente piroelétrico. Grandeza importante, pois ela está relacionada diretamente à polarização do polímero. Neste trabalho foi usada para investigar o processo de polarização.

e) Medida do coeficiente eletroóptico. Grandeza ligada diretamente a polarização elétrica do polímero.

Além das técnicas de caracterização elétrica citadas, usou-se técnicas para a caracterização estrutural do material:

a) a técnica de raios-X foi utilizada como ferramenta para mostrar que os polímeros utilizados são amorfos e também como indicação que o corante não se cristaliza no polímero,

b) a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usada para obter informações da relaxação estrutural do polímero como a temperatura de transição vítrea do material,

c) a técnica de caracterização óptica de absorção, UV-Visível, foi usada para determinar o número de moléculas presente em nossas amostras. Também tem sido utilizada para identificar a orientação dos grupos ONL.

Outras técnicas ópticas são freqüentemente utilizadas. A geração de segundo harmônico (GSH) (conversão da luz de freqüência ω para freqüência 2ω), pode ser usada para caracterizar e estudar a estabilidade temporal das moléculas ONL. Mede-se o coeficiente de geração de segundo harmônico ou a suscetibilidade de segunda ordem. Ela é sensível à rotação das moléculas, pois a geração de segundo harmônico é diretamente proporcional a polarização elétrica do meio.^{24,25,26} A atividade eletro óptica (modificação da variação do índice de refração com o campo elétrico) pode ser medida através de experimentos usando guia de onda ou por interferometria²⁷ usando o interferômetro de Mach-Zehnder.²⁸ A birrefringência induzida ópticamente num material pode ser explorada para caracterizar o polímero.²⁹ Para obter a birrefringência, utiliza-se um feixe fraco entre polarizadores cruzados medindo-se sua transmissão a medida que o feixe de laser induz a orientação das moléculas.

I.5 - Técnicas de polarização

O método de polarização por corona³⁰ é eficiente na orientação das moléculas de corante, pois é possível se atingir valores elevados de campo elétrico. A polarização por corona pode ser feita usando corrente de carga constante (seção II.2.1), com tensão de grade constante (seção II.2.2), ou simplesmente usando um

sistema ponta-plano.³¹ Outro método usado, mas pouco eficiente por não permitir campos elevados, é o método de polarização no qual aplica-se uma ddp aos eletrodos da amostra (circuito-fechado). Neste trabalho usou-se principalmente o método do triodo de corona com corrente constante, pois também permite durante o processo de polarização acompanhar a evolução do campo elétrico e também estudar o processo de condução elétrica da amostra.

Para orientação das moléculas ONL existem outras técnicas de polarização. A polarização por meios ópticos³² é uma técnica bastante recente e produz uma eficiente orientação no caso de materiais poliméricos com crómoforos do tipo azo benzênicos.^{33,34}

I.6 – Medidas e modelos de relaxação

Há grande interesse em compreender os processos de relaxação molecular α (relacionados a transição vítrea do material) e β (cuja origem está associado ao movimento internos à cadeia)^{2,17} uma vez que estes processos estão intimamente ligados aos processos de relaxação e orientação da polarização. O estudo experimental desses processos pode ser feito através de medidas do coeficiente de geração de segundo harmônico³⁵ ou da suscetibilidade óptica não linear de segunda ordem,³⁶ do coeficiente eletro óptico,^{37,38} do coeficiente piroelétrico,^{39,40} medidas da constante dielétrica e perdas⁴¹ e correntes termo estimuladas.⁴²

Vários modelos podem ser utilizados para explicar os processos de relaxação. O modelo mais simples é o de Debye⁴³ que assume um processo com um único tempo de relaxação. Um segundo modelo, considera que existe mais de um tempo de relaxação, conhecido na literatura como distribuição de tempos de relaxação.^{44,45}

Este modelo é semelhante ao modelo de Debye e assume processos completamente independentes um dos outros e que não existe interação dipolo-dipolo. Este modelo pode ainda ser usado com um fator limitante, no qual se considera dois tempos de relaxação independentes.^{24,46} O modelo de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)^{47,48} tem sido freqüentemente usado.^{49,50} Embora ele tenha sido inicialmente considerado uma lei empírica, alguns pesquisadores^{51,52} tem tentado dar algum significado físico para este modelo, com o intuito de compreender os processos de relaxação. O modelo de Dissado-Hill (D-H),⁵³ tem sido considerado como um modelo universal para tratar a relaxação de dipolos. O modelo assume que a relaxação é um processo altamente cooperativo e recentemente foi aplicado com sucesso no estudo de sistemas poliméricos misturados com moléculas de DR1.⁵⁴

Para explicar o comportamento da relaxação com a temperatura tem sido usado o modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF), válido acima da temperatura de transição vítrea (T_g),⁵⁵ o modelo de Arrhenius para um processo termicamente ativado, válido abaixo de T_g , e o modelo Adam-Gibbs⁵⁶ (A-G), para explicar a relaxação em qualquer temperatura, por ser um modelo mais completo que WLF e Arrhenius.

I.7 - Proposta e Organização do trabalho

O propósito deste trabalho é investigar as propriedades das amostras de PS e PMMA dopadas com o corante vermelho disperso 1, DR1 (sistemas guest-host). Nestes sistemas a polarização elétrica não é muito estável, uma vez que moléculas possuem mobilidade mesmo a temperatura ambiente, pois a temperatura de transição vítrea desses polímeros é da ordem de 100°C. Utilizou-se o sistema guest-host, por

ser fácil de preparar filmes e por ser possível polarizar em temperaturas relativamente baixas, i.e., com o uso dos equipamentos que já dispúnhamos no laboratório.

A principal motivação deste trabalho é o estudo das propriedades elétricas do PS e PMMA dopados com DR1 e também a investigação do processo de polarização elétrica usando a técnica do triodo de corona com corrente constante. O estudo do processo de polarização elétrica dos materiais ONL tem sido muito pouco investigado pela comunidade científica que trabalha em polímeros para ONL, o que motivou-nos a investigá-lo. Os trabalhos existentes na literatura, investigam os processos de relaxação, porém não discutem a polarização elétrica destes materiais. Geralmente discutem o efeito da estabilidade do grupo cromóforo na matriz amorfa e o decaimento com o tempo, a maioria dos estudos investigam a estabilidade térmica durante o tempo de envelhecimento, além disso, investigam os processos de relaxação do coeficiente eletroóptico e da geração de segundo harmônico, grandezas essas importantes em materiais para uso em ONL.

A contribuição deste trabalho, foi investigar a polarização elétrica do grupo cromóforo na matriz amorfa, e relacionar essa polarização elétrica com o coeficiente piroelétrico e eletroóptico, usando a técnica de polarização por corona com corrente de carga constante, além disso investigou-se os processos de relaxação usando medidas dielétricas e correntes termo estimuladas.

Serão apresentadas no capítulo II a descrição das técnicas utilizadas para a caracterização dos polímeros e das amostras, tais como: UV-Visível, raios-X, DSC, a técnica do triodo de corona, corrente termo estimulada e o analisador de impedância usado para medidas dielétricas. No capítulo III será apresentado uma descrição geral dos materiais ONL utilizados, bem como suas características, método

de preparação de amostras e resultados de medidas de caracterização. No capítulo IV descreve-se o comportamento elétrico das amostras de PMMA dopadas com DR1 e no capítulo V o comportamento elétrico das amostras de PS dopadas com DR1. No capítulo VI discute-se os processos de relaxação do PS com DR1 e medidas da constante dielétrica complexa para o PMMA dopado com DR1. No capítulo VII serão apresentados algumas conclusões.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.1 - Introdução

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para estudar as propriedades dos polímeros de PS, PMMA e dos corantes. Utilizou-se a técnica de corona com corrente constante como método principal para polarizar as amostras e para medir a subida do potencial de superfície durante o processo de carregamento. Esta técnica tem sido muito usada pelo Grupo de Polímeros no estudo de propriedades elétricas. Além disso, utilizamos outras técnicas de caracterização elétrica como: a) corrente termo estimulada, b) impedância elétrica para medidas de constante dielétrica e perda dielétrica e c) medida do coeficiente piroelétrico. Algumas medidas do coeficiente eletro óptico também foram realizadas com a colaboração de P.A. Ribeiro⁵⁷

Outras técnicas utilizadas para caracterizar os polímeros foram: a) difração de raios-X, b) calorimetria diferencial de varredura (DSC) e c) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e na região UV-Visível.

II.2 - Triodo de corona

A descarga corona é uma descarga elétrica que ocorre quando se aplica uma diferença de potencial elétrico entre uma ponta e um plano. A descarga corona possui muitas aplicações na indústria tais como tratamento de água, produção de ozônio, tratamento de superfícies dos materiais, etc. Inicialmente não se tinha qualquer controle sobre a maneira com que os íons gerados na descarga corona eram depositados e com o uso de uma grade metálica entre a ponta e o plano (ponta-grande-plano) foi possível não só ter um maior controle da deposição mas também realizar o estudo das propriedades elétricas dos isolantes.⁵⁸

Aqui utiliza-se a descarga corona como uma forma de depositar íons sobre a superfície da amostra. Por se tratar de uma técnica bastante utilizada no Grupo de Polímeros, será feito apenas um resumo das características importantes, tendo em vista que existem descrições detalhadas na literatura.^{59,60,61}

II.2.1 - Triodo de corona - corrente constante

O triodo de corona com corrente constante permite o controle do processo de deposição sobre a superfície do filme dos íons gerados na descarga corona. A curva de subida do potencial de superfície em função do tempo permite avaliar as propriedades elétricas da amostra. Esta técnica permite discernir se o material apresenta um processo de condução durante o carregamento, pois neste caso a curva de potencial de superfície tende a atingir um valor estacionário. Esta técnica tem vantagens sobre outros métodos de polarização,^{62,63} pois permite que a polarização seja realizada sem a deposição de eletrodos na amostra ou com apenas um eletrodo,

pode se chegar a campos mais altos que outros métodos, a ruptura elétrica nas amostras é menos freqüente, pode-se usar filmes finos, etc.

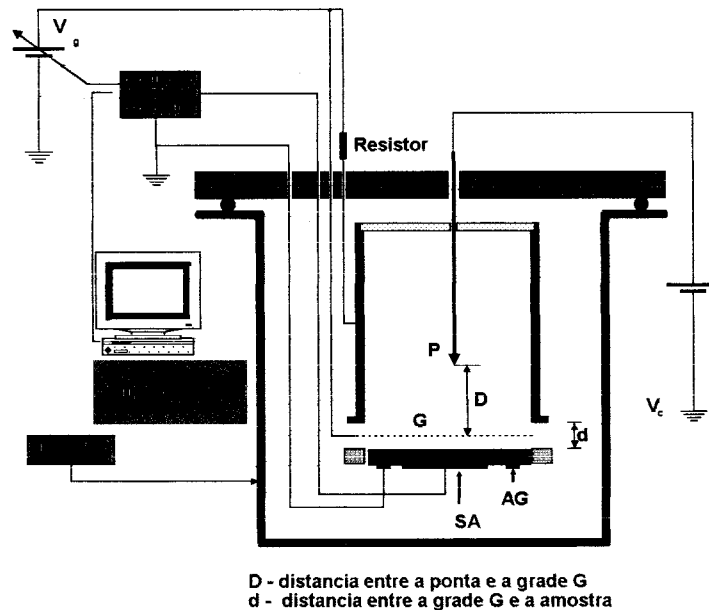


Figura II.1– Diagrama esquemático do triodo de corona com corrente constante, mostrando-se a as fontes de tensão V_c para a polarização da ponta corona P , O resistor como divisor de tensão para polarizar o cilindro metálico, V_g tensão de grade (G), SA suporte de amostra, AG anel de guarda, controlador de corrente que controla a corrente de carga através da amostra, Computador para aquisição de dados e a estufa para aquecimento do sistema.

A Figura II.1 ilustra o diagrama esquemático do triodo de corona com corrente constante. Os elementos básicos do sistema consistem de: ponta (P) onde são gerados os íons que serão depositados na superfície da amostra, grade (G) para o controle do potencial de superfície da amostra durante o carregamento, suporte de amostra (SA) protegido por um anel de guarda (AG) que evita que correntes superficiais venham interferir na medida da corrente, V_c é a fonte de alta tensão usada para gerar a descarga corona na ponta P , controlador de corrente de carga, o resistor serve como divisor de tensão para polarizar o cilindro, a fonte V_g é realimentada com o sinal do controlador de corrente para manter a corrente de carga constante e o computador com uma placa de aquisição para ler a tensão V_g . O cilindro metálico tem

a função de lente eletrostática para otimizar a distribuição da densidade de corrente que chega à superfície na amostra. Os elementos são montados dentro de uma estufa, com controle de temperatura, para permitir o carregamento em diferentes temperaturas.

O princípio de funcionamento básico, consiste em ligar primeiro a fonte V_c para gerar os íons de corona, em seguida liga-se a fonte V_g e por fim o controlador de corrente. A diferença de potencial existente entre a grade e o eletrodo de medida, existe para manter o equilíbrio do sistema. Para que essa diferença de potencial permaneça constante durante o processo de carregamento, e conseqüentemente a corrente de carga permaneça constante, o controlador de corrente realimenta a fonte V_g de modo a manter constante a diferença de potencial inicialmente existente constante.

O controlador de corrente serve para manter a corrente de carga no valor I_0 durante o processo de carregamento da amostra. Quando se inicia o carregamento, o potencial na superfície da amostra começa a aumentar e para que a corrente de carga permaneça constante o controlador aumenta V_g de modo que a diferença de potencial entre a grade e a superfície da amostra ($V_g - V_s$) permaneça constante. O valor $V_g - V_s$, é constante e depende das condições experimentais tais como I_c (corrente de corona), D , d , I_0 , polaridade da corona e umidade do ar. Como ($V_g - V_s$) é constante o valor de V_s é determinado da tensão da grade.

Na técnica do triodo de corona, as duas grandezas físicas importantes são a corrente de carga $I(t)$ e a evolução do potencial de superfície $V_s(t)$. No sistema com corrente constante, $I(t)$ passa a ser igual à I_0 . Desta forma a equação geral da corrente total que atravessa a amostra é dada por:

$$I_0 = \bar{I}_c(t) + C \frac{d}{dt} V_s(t) + \frac{d}{dt} \bar{P}(t) \quad \text{II.1}$$

o primeiro termo é a corrente de condução média, escrita como:

$$\bar{I}_c(t) = \frac{1}{L} \int_0^L I_c(x,t) dx \quad \text{II.2}$$

o segundo termo corresponde a corrente capacitiva e $V_s(t)$ é definido como:

$$V_s(t) = \int_0^L E(x,t) dx \quad \text{II.3}$$

o terceiro termo é a corrente devida a variação da polarização elétrica média $P(t)$, definida como:

$$\bar{P}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L P(x,t) dx \quad \text{II.4}$$

Nos casos em que o material utilizado não é polar e não apresenta condução elétrica a equação fica reduzida simplesmente ao segundo termo, portanto escrita da seguinte forma:

$$I_0 = C \frac{dV_s(t)}{dt} \quad \text{II.5}$$

Portanto, pela equação II.5, numa amostra sem condução elétrica e sem polarização o potencial de superfície deve subir numa taxa constante. A partir da subida do potencial de superfície pode-se determinar a capacitância do material e conseqüentemente determinar o valor da constante dielétrica.

II.2.2 - Triodo de corona - tensão de grade constante

Com a necessidade de carregar as amostras por um período de tempo longo, utilizamos o triodo no modo de tensão de grade constante. O procedimento experimental neste caso consiste em carregar a amostra com corrente constante até atingir o potencial de superfície requerido, e então desliga-se o controlador de corrente e coloca-se a fonte V_g no modo tensão constante.

No modo de tensão de grade constante o potencial de superfície da amostra foi também determinado a partir de V_g e da curva de calibração $V_g - V_s$ versus corrente de carga (obtida sem amostra).⁶⁰ Na maioria das medidas que serão descritas nesta tese encontrou-se que $V_s \approx V_g$ em boa aproximação e a razão para isto é que a corrente de condução através das amostras é pequena.

A maior dificuldade encontrada durante o processo de carregamento das amostras por longo tempo é a ocorrência de ruptura dielétrica que inutiliza a amostra. Foi utilizado o procedimento com tensão de grade constante, pois permitiu que a amostra ficasse sob tensão por longo tempo. No modo corrente constante a tendência era o potencial aumentar até ocorrer a ruptura da amostra e a partir daí perdia-se o controle da medida.

II.3 – Técnica de raios-X

A técnica de raios-X é uma ferramenta que permite estudar a estrutura dos materiais. Esta técnica foi utilizada para mostrar que o PS e PMMA eram totalmente amorfos. Os difratogramas foram obtidos através do difratômetro de raios-X marca Rigaku Rotaflex – modelo RU 200B (raios-X mono energéticos, $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.542\text{\AA}$),

pertence ao grupo de Cristalografia do IFSC – USP. Uma descrição detalhada de métodos de raios-X é encontrada em livros textos.^{64,65}

II.4 – UV-visível

Nas medidas de absorção usou-se um espectrômetro da marca Hitachi modelo U-2001. A técnica do UV-visível permite identificar através do espectro de absorção a quantidade de unidades moleculares nas amostras.

II.5 - Analisador de impedância

As medidas dielétricas foram realizadas com o analisador de impedância da “Solartron Instruments” modelo 1260 (intervalo de frequência de 10 μ Hz até 32MHz). A Figura II.2 mostra o diagrama do sistema utilizado para as medidas. A amostra é colocada dentro de uma estufa através da qual pode-se controlar a temperatura. O computador possui uma placa GPIB a qual permite através de um programa em GWBASIC fazer a aquisição de dados.

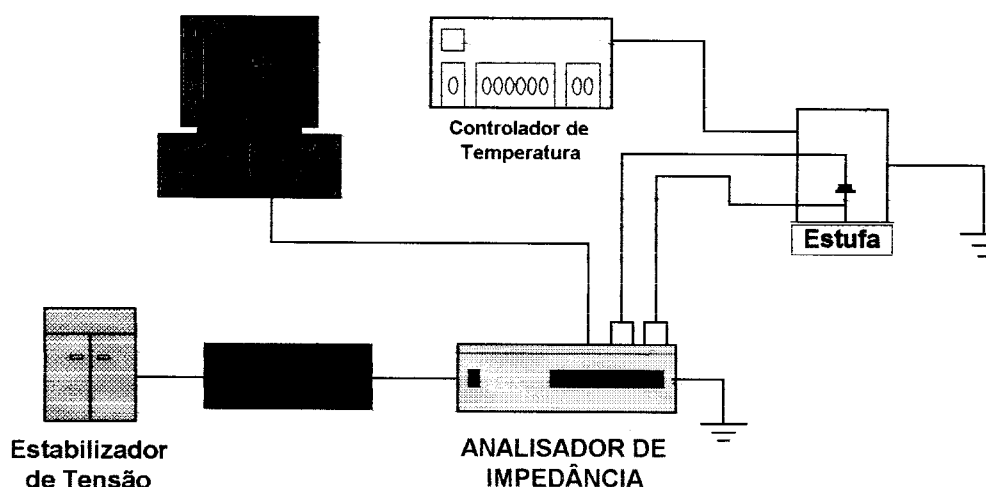


Figura II.2– Diagrama utilizado nas medidas de impedância.

No analisador de impedância, em geral, mede-se a impedância Z^* (Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária) da amostra em função da frequência. A constante dielétrica complexa é definida como ϵ^* ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$) pode ser relacionada com a impedância Z^* ($Z^* = Z' + jZ''$) através de:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \frac{1}{j\omega CZ^*} \quad \text{II.6}$$

onde C é a capacidade geométrica da amostra ($C = \epsilon_0 A/d$), ω é a frequência angular, A é área dos eletrodos de medida (parte metalizada da amostra) e d é a espessura da amostra. Da equação II.6 pode-se escrever a parte real ϵ' e a parte imaginária ϵ'' como:

$$\epsilon' = -\frac{Z''}{\omega C[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad \text{II.7}$$

$$\epsilon'' = \frac{Z'}{\omega C[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad \text{II.8}$$

Outra grandeza de interesse é a tangente de perda, $\text{tg}\delta$, relação entre a constante dielétrica imaginária e a real, escrita como:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{II.9}$$

II.6 – Corrente termo estimulada (CTE)

Esta técnica é mais conhecida pela sigla inglesa TSC (Thermally Stimulated Current). O princípio básico desta técnica consiste na geração de corrente elétrica quando um material carregado ou polarizado eletricamente é aquecido. A curva da corrente permite determinar informações dos fenômenos dipolares, carga espacial,⁶⁶

cargas de armadilhas e transições de fase em materiais. Dependendo das condições experimentais, pode-se ter diferentes procedimentos para esta técnica. Uma delas é a corrente de polarização termo estimulada (CPTE) e a outra é a corrente de despolarização termo estimulada (CDTE).

II.6.1 – Corrente de despolarização termo estimulada (CDTE)

Um diagrama esquemático do procedimento de medida é mostrado na Figura II.3. Aquece-se a amostra até uma determinada temperatura de polarização T_p e então se aplica uma diferença de potencial V_o durante um certo intervalo de tempo t_p e depois a amostra é resfriada até uma temperatura T_o , mantendo a diferença de potencial. A seguir, a amostra é colocada em curto circuito por um intervalo de tempo suficiente para que o transiente de corrente elétrica desapareça. Mantendo o sistema em curto circuito, a amostra é novamente aquecida a uma taxa constante β . Durante o aquecimento ocorre o aparecimento da corrente elétrica devido ao movimento de cargas que estão sendo liberadas das armadilhas, ou dipolos que estão se desorientando. Uma descrição mais detalhada sobre esta técnica de medida pode ser encontrado na literatura.⁶⁷

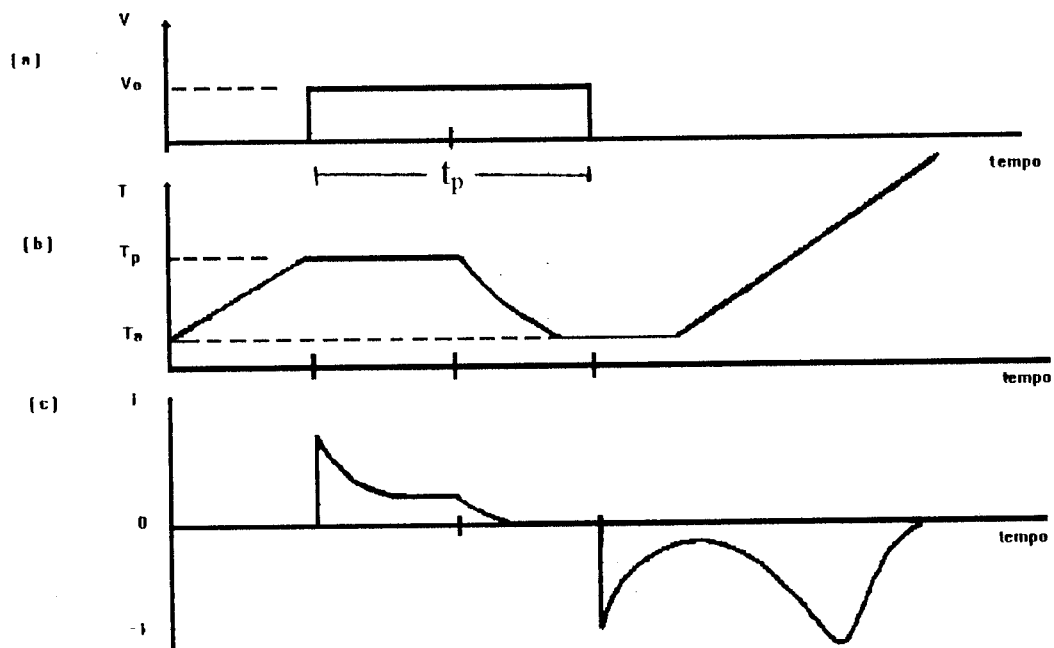


Figura II.3 - Diagrama esquemático do procedimento experimental na técnica CDTE: (a) campo elétrico versus tempo; (b) temperatura versus tempo e (c) corrente elétrica versus tempo.

II.6.2 - Corrente de polarização termo estimulada (CPTE)

O procedimento utilizado nas medidas de correntes de polarização termo estimulada (CPTE), é mostrado na Figura II.4, consiste em aplicar uma tensão V_p à temperatura ambiente, durante um certo intervalo de tempo (até a corrente cair para valor muito pequeno) e aumenta-se a temperatura a uma taxa constante ($1.5^\circ\text{C}/\text{min}$) enquanto a corrente elétrica I_p é registrada.

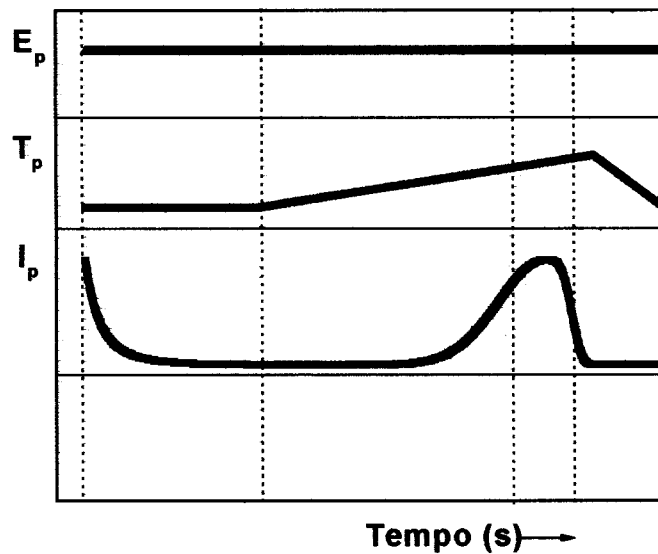


Figura II.4 – Diagrama esquemático mostrando a dinâmica da voltagem aplicada V_p , temperatura T e a corrente de I_p todos em função do tempo durante o experimento de CPET.

II.7 – Medida do coeficiente piroelétrico

O interesse em medir o coeficiente piroelétrico em nossas amostras foi para avaliar a polarização produzida nas amostras quando polarizadas por descarga corona. O coeficiente piroelétrico, p , é uma grandeza física relacionada à polarização elétrica do material.^{68,69,70}

O coeficiente piroelétrico é definido por:

$$p = \frac{dP}{dT} \quad \text{II.10}$$

onde P é a polarização elétrica.

A corrente piroelétrica é diretamente proporcional a derivada da temperatura em relação ao tempo, segundo a equação⁶⁸:

$$i_p(t) = pA \frac{dT}{dt} \quad \text{II.11}$$

onde A é a área do eletrodo da amostra, usando que:

$$\alpha_p = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad \text{II. 12}$$

onde α_p é o coeficiente de variação térmica da polarização.

tem-se que $p = \alpha_p P$, isto é, p é diretamente proporcional a polarização elétrica da amostra.

Supondo que a temperatura T varia com tempo segundo a equação:

$$T(t) = T_o \text{sen}(\omega t) \quad \text{II. 13}$$

onde T_o é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular. A corrente total é dada pela soma da corrente piroelétrica e não piroelétrica:

$$i_T = CT_o \text{sen}(\omega t) + pA\omega T_o \text{cos}(\omega t) \quad \text{II. 14}$$

nota-se que o primeiro termo está em fase com a temperatura (parte não piroelétrica), enquanto que o segundo termo vem da corrente piroelétrica e está defasado de $\pi/2$ em relação a temperatura. A equação II.14 pode ser reescrita como:

$$i_T = \Delta I \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{II. 15}$$

onde ΔI é amplitude da corrente e ϕ é a diferença de fase entre $I(t)$ e $T(t)$. Com o uso das equações II.11 e II.15 pode-se determinar o coeficiente piroelétrico e encontra-se a seguinte relação:

$$p = \frac{\Delta I \text{sen}(\phi)}{A\omega T_o} \quad \text{II. 16}$$

O sistema de medida, conforme mostrado na Figura II.5, consiste de duas células Peltier, dois eletrodos (borrachas condutoras) entre os quais se coloca a amostra, voltímetro digital para a leitura da tensão elétrica dos termopares, gerador

de sinal de baixa frequência, um amplificador de potência, termopares, eletrômetro e microcomputador para aquisição de dados.

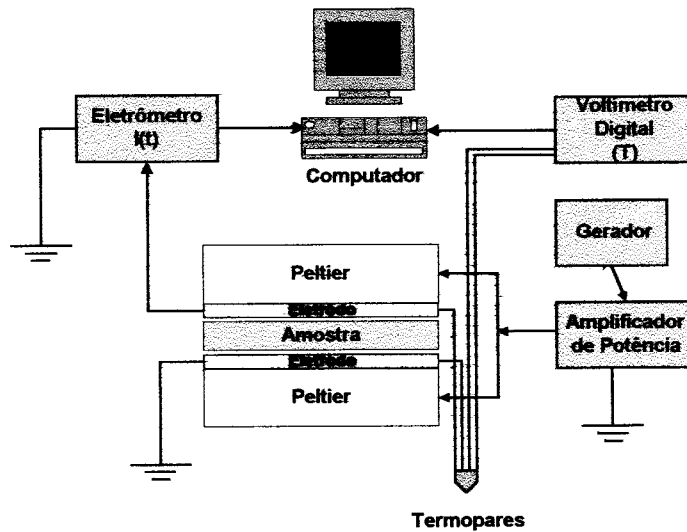


Figura II.5 – Diagrama esquemático mostrando os elementos básicos usados nas medidas do coeficiente piroelétrico.

A Figura II.6 ilustra um exemplo da variação da temperatura, $T(t)$, e da corrente elétrica, $I(t)$, em função do tempo realizados durante alguns ciclos da variação de $T(t)$. A diferença de fase entre a temperatura e a corrente é indicada na figura.

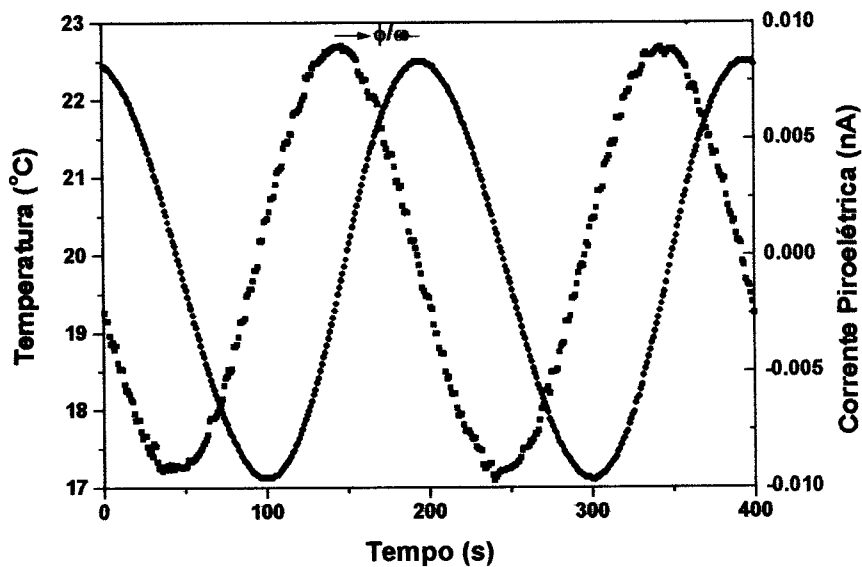


Figura II.6 – Gráfico da temperatura e da corrente em função tempo.

CAPÍTULO III

MATERIAIS POLIMÉRICOS E CORANTES

III.1 – Introdução

Descreve-se neste capítulo as propriedades dos polímeros utilizados neste trabalho e das moléculas orgânicas DR1, DR13 e DANS. É descrita também a caracterização através das técnicas de raios-X, DSC, UV-visível e FTIR e o método de preparação de amostras do tipo hóspede-hospedeiro, que consiste na mistura do polímero com um corante (mistura física). Como é conhecido na literatura, este sistema tem como característica a baixa solubilidade dos corantes nos polímeros; no máximo 10% em massa de corantes podem ser misturados aos polímeros sem que ocorra cristalização dos corantes ou separação de fases.

III.2 - Materiais

III.2.1 - Poliestireno

O polímero poliestireno, PS, pertence ao grupo dos termoplásticos, é obtido a partir da polimerização radicalar do grupo estireno o qual é sintetizado a partir do benzeno e do etileno. O PS possui na sua cadeia como unidade monomérica a

estrutura mostrada na Figura III.1 e o número de unidades nas cadeias pode variar de $1,5 \times 10^3$ a 5×10^5 .

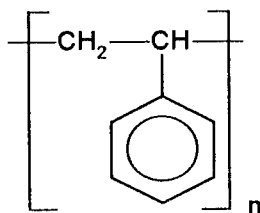


Figura III.1 - Diagrama do monômero do PS.

O poliestireno é um termoplástico com várias propriedades desejáveis, tais como: transparência, fácil coloração e facilidade de fabricação. Apresenta propriedades mecânicas e térmicas adequadas para a fabricação de filmes, mas é levemente quebradiço. O PS pode ser encontrado nas conformações: atática, isotática e sindiotática. A diferença básica entre essas conformações é a disposição lateral dos grupos benzênicos ao longo da cadeia principal (taticidade). A Figura III.2 mostra a diferença entre as três conformações. Nas conformações isotática e sindiotática eles são polímeros semicristalinos e com cristalinidade em torno de 40 à 50%, enquanto na conformação atática é amorfo.

O poliestireno usado para a preparação das amostras é de origem comercial e na conformação atática. Ele apresenta momento de dipolo resultante nulo, pois os grupos laterais são dispostos aleatoriamente a qual é a característica desta conformação. Possui a temperatura de transição vítrea entre 90 e 110°C, dependendo do peso molecular do polímero.

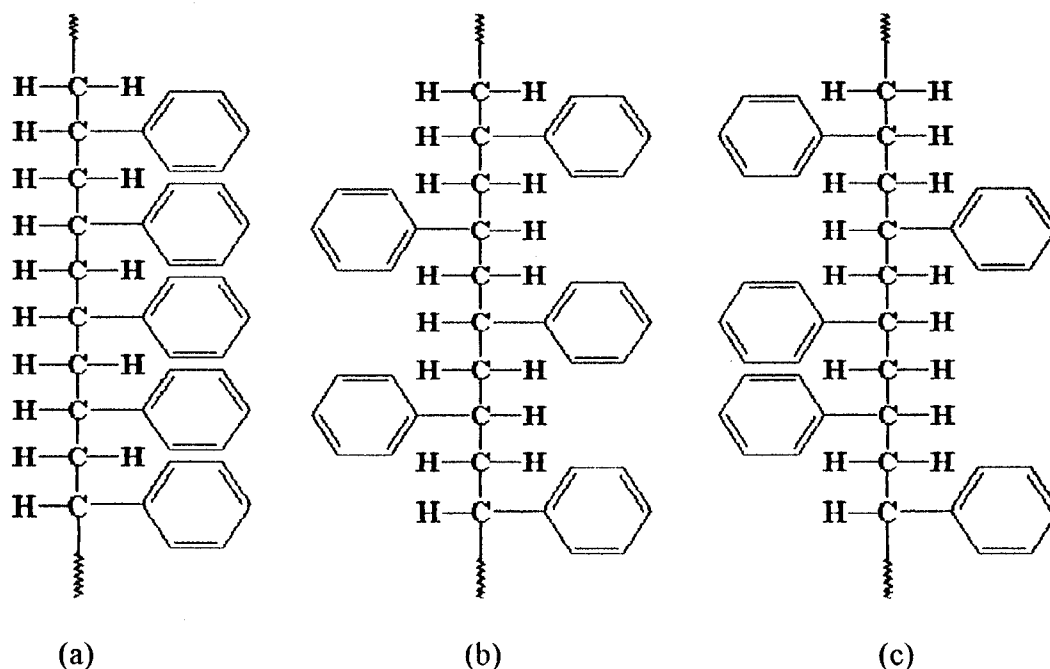


Figura III.2 - Mostra os diagramas das conformações para o PS na conformação Isotática(a), sindiotática(b) e Atática(c)

Para a preparação das amostras, o polímero em pó foi previamente purificado para a eliminação de impurezas e aditivos do produto comercial. Para fazer a purificação são dissolvidos 25 gramas do polímero em 200 ml de diclorometano ou clorofórmio para formar uma solução homogênea. Lentamente adiciona-se metanol sob agitação até que ocorra a completa precipitação do polímero. A fase líquida foi desprezada e a fase sólida colocada num dessecador sob vácuo, durante aproximadamente 24 horas, para eliminação do solvente. Nesta fase a massa foi monitorada até que se atingisse um valor constante, indicativo de que todo o solvente restante na fase sólida havia sido eliminado. Após ser purificado sua massa molecular foi determinada usando o método de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e o valor encontrado foi de 25×10^3 g/mol.

III.2.2 - Poli (metacrilato metila)

O poli (metacrilato metila), PMMA, faz parte dos polímeros denominados acrílicos, é transparente e tem características de resistência ao impacto e propriedades de degradação melhores que o poliestireno. Pelo fato de ser mais transparente que o vidro e ter boa resistência mecânica ele é muito usado na construção de aquários, elementos decorativos, etc. O PMMA tem como monômero o metacrilato de metila e sintetizado pelo processo de polimerização radicalar. A unidade repetitiva do PMMA é mostrada na Figura III.3, e o PMMA é encontrado apenas na conformação atática e portanto um polímero amorfo

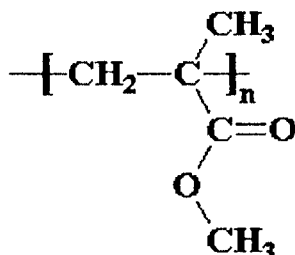


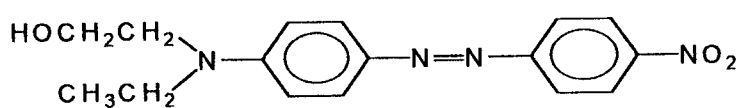
Figura III.3 - Diagrama da unidade repetitiva do PMMA.

Para preparar as amostras de PMMA, utilizou-se o polímero de origem comercial, com massa molecular determinada pelo método de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi de 8.9×10^3 g/mol, sem nenhum processo de purificação.

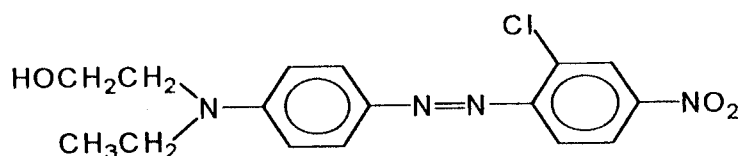
III.2.3 - Moléculas orgânicas (Corantes)

As moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho têm grande momento de dipolo, pois possuem estruturas moleculares conjugadas com terminação doador e aceitador de elétrons. Quando misturadas numa matriz polimérica amorfa elas podem

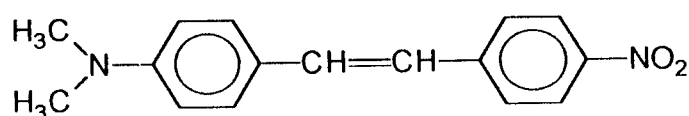
ser orientadas por campos elétricos estáticos à temperatura próxima a temperatura de transição vítrea do polímero. As moléculas mais estudadas são do tipo corantes ou pigmentos de coloração vermelha, pois podem ser utilizados em experimentos com laser de hélio-neônio (luz vermelha) minimizando assim os efeitos de absorção pelo corante. Os corantes mais usados são do tipo azo benzênicos e os estilbenos e a Figura III.4 mostra as estruturas moleculares de alguns corantes: vermelho disperso 1 (DR1) (4-(hidroxietil-etilamino)-4'-nitro-azobenzeno), vermelho disperso 13 (DR13) (4-(2-hidroxietil-etilamino)-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno) e N,N-dimetilamino-4'-nitro-estilbeno (DANS).



Vermelho Disperso 1 - DR1



Vermelho Disperso 13 - DR13



DANS

Figura III.4 - Moléculas orgânicas DR1, DANS e DR13, sendo que a eletronegatividade das moléculas se encontra no lado direita da figura.

III.3 - Preparação dos filmes

Os filmes de poliestireno e poli(metacrilato metila) com corantes foram preparados a partir da solução da mistura da matriz polimérica (hospedeiro) com o

corante (hóspede). Mistura-se o polímero e o solvente sob agitação até que o polímero esteja totalmente dissolvido e então acrescenta-se o corante ainda sob agitação. Utilizou-se o clorofórmio tanto para a preparação da solução corante-PMMA como corante-PS. A solução (polímero-corante-solvente) é filtrada para a eliminação de impurezas e de eventuais partes de polímero ou corantes não dissolvidos.

Para se determinar a quantidade de massa de polímero, M_p , utiliza-se a expressão:

$$M_p = \frac{D_{sol} \cdot V_{sol} \cdot C}{(1+x)(1-C)} \quad \text{III.1}$$

onde D_{sol} é a densidade do solvente e V_{sol} é o volume de solvente, C é a concentração da solução em massa (massa do polímero/massa de solvente) e x é a porcentagem de corante. A solução ideal para preparar as amostras foi com a concentração em massa de $C=10\%$.

Os filmes são obtidos pelas técnicas de espalhamento da solução e por deposição por rotação (spin coating deposition, SCD). Na primeira técnica, espalha-se a solução sobre uma placa de vidro, cuidadosamente limpa, usando um extensor. Após a evaporação do solvente à temperatura ambiente por 24 horas o filme é tratado a 100°C durante 12 horas e a seguir sob vácuo por mais 6 horas para que todo solvente seja eliminado. Posteriormente o filme é destacado da placa de vidro mergulhando-a em água pura. Com a técnica de espalhamento de solução é possível ter um controle da espessura dos filmes, com um erro da ordem de 5%. Na técnica de deposição por rotação, a solução é depositada sobre o substrato em rotação a uma determinada velocidade angular. Variando-se a velocidade e a concentração da

solução pode-se controlar a espessura dos filmes. Em geral, é fácil de se obter filmes com espessura menores que $10\mu\text{m}$.

As maiores dificuldades encontradas para preparar boas amostras foram: escolher a concentração da solução, determinar a maior concentração possível de corante em cada material, condições ambiente durante o preparo dos filmes, velocidade de evaporação de solvente, limpeza das placas de vidro e a maneira de se retirar os filmes das placas de vidro. O PS é hidrofóbico e quebradiço e quando mergulhado em água para se retirar o filme do substrato ele soltava-se muito rapidamente provocando a quebra dos filmes em vários pedaços. O PMMA por ser menos hidrofóbico, a retirada do filme do substrato é um processo mais lento e sem quebra do filme. Com o PMMA foi possível preparar amostras com uma concentração de corante de até 10% de massa de corante enquanto que no poliestireno a máxima concentração conseguida foi de 2%.

III.4 - Caracterização dos filmes

As amostras serão identificadas usando a notação PS e PMMA para amostras sem corantes, PS (DR1) e PMMA (DR1) para amostras com corantes, DR1, onde o número entre parênteses é a porcentagem em massa de corante.

As amostras de PS, PS (DR1), PMMA e PMMA (DR1) foram caracterizadas usando as técnicas de difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e UV-Visível e FTIR.

III.4.1 – Raios-X

Pela técnica de raios-X foi possível verificar que o PS e o PMMA utilizados são filmes totalmente amorfos. Os difratogramas de difração de raios-X, mostrados na Figura III.5, tem a forma alargada a qual é característica de um material amorfo.⁷¹ Nota-se dos difratogramas da Figura III.5, que tanto o PMMA como o PS não apresentaram picos de raios-X característicos de estrutura cristalina. Sabe-se que os líquidos e sólidos amorfos⁶⁴, possuem curvas de espalhamento de raios-X com um ou dois picos alargados. Conforme já foi mencionado anteriormente, o PMMA e o PS se encontram na conformação atática. Os grupos laterais estão aleatoriamente ligados a cadeia principal razão pela qual as suas estruturas são caracterizadas pela falta de periodicidade.

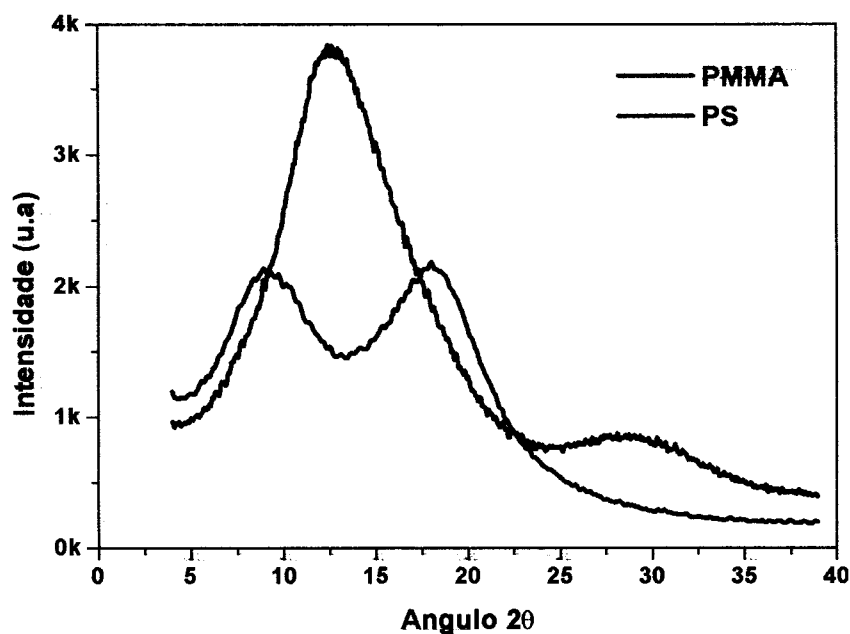


Figura III.5 - Difratogramas de raios-X mostrando que o espalhamento de raios-X do PS e do PMMA são difusos.

Na Figura III.6 são mostrados os espectros de raios-X para o PS e PS (1.5%). Verificamos que não houve mudança no espectro de raios-X da amostra dopada com DR1, indicando que não ocorre mudança na estrutura amorfa do PS.

Na Figura III.7, mostra-se os espectros obtidos para o PMMA (DR1), nas concentrações com 0 e 6% de DR1. Da mesma forma que o PS, não verificamos nenhuma mudança nos espectros de raios-X, indicando que o corante não altera a estrutura amorfa do PMMA.

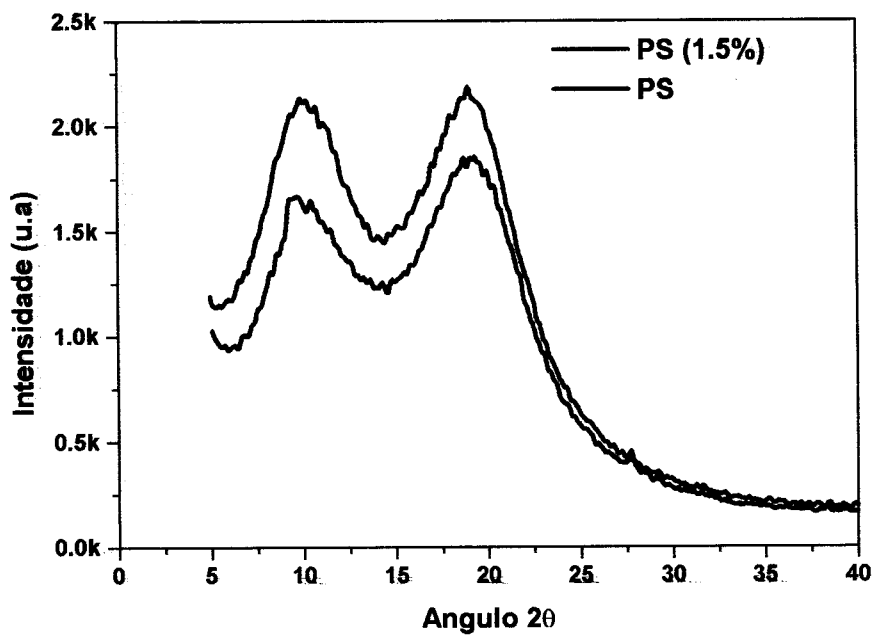


Figura III.6 - Difratogramas para o PS e PS (1.5%).

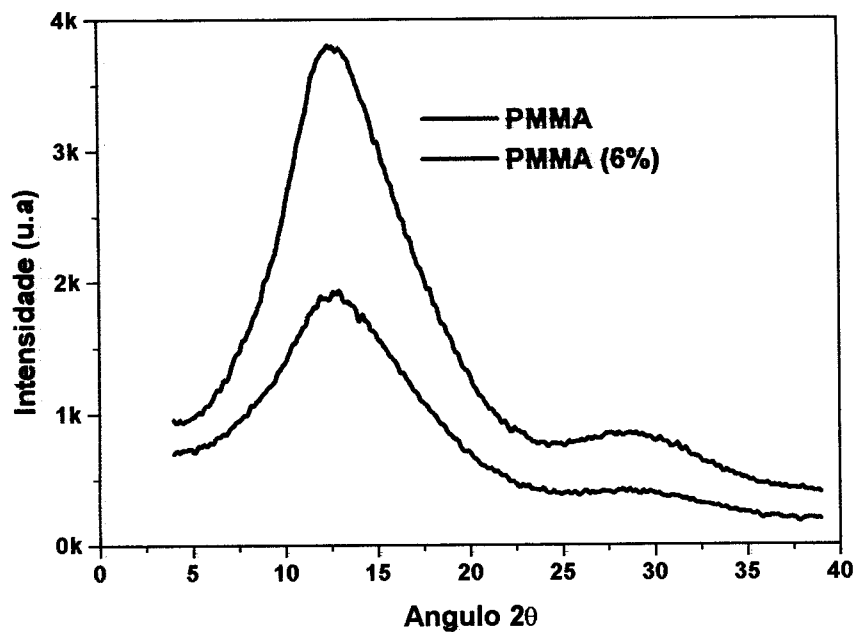


Figura III.7 – Difratoformas de raios-X do PMMA com 0 e 6% concentração de DRI.

III.4.2 – Técnica de DSC

As temperaturas de transição vítrea do poliestireno e do PMMA foram estimadas pela técnica de DSC. A temperatura de transição vítrea, está associada à região amorfa do polímero e é uma transição termodinâmica de segunda ordem.

Para o PS esta transição é indicada nas curvas da Figura III.8 como uma tendência de decréscimo das curvas dos termogramas. Além disso, o aumento da concentração de corante leva à plastificação do polímero,⁴¹ provocando como mostrado na Figura III.8, uma ligeira diminuição do valor de T_g . A variação não foi tão significativa, pois as concentrações permitidas nas amostras de poliestireno não foram superiores a 2%.

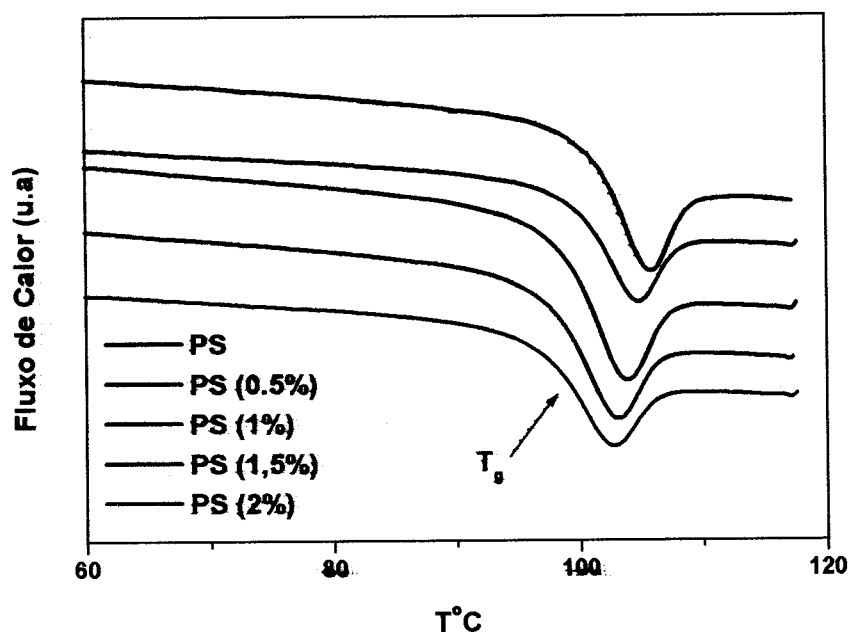


Figura III.8- Medida DSC de amostras de PS e PS (DRI) com as concentrações 0.5, 1, 1.5 e 2% de DRI.

No caso das amostras de PMMA, o efeito da diminuição da temperatura de transição vítrea devido a plastificação, mostra a mesma tendência observada no PS conforme a Figura III.9, embora as concentrações de corantes utilizadas foram de até 8%, portanto bem maiores que no caso do PS.⁴¹

A diferença na forma dos termogramas vistos nas Figura III.8 e Figura III.9, é devida a história térmica das amostras. Nota-se que a forma dos termogramas na Figura III.8 apresenta um pico endotérmico bem acentuado enquanto que na Figura III.9 as curvas são mais suaves. Esse comportamento endotérmico pode estar ligado ao volume livre, pois no PMMA o volume livre é maior que no PS. Como mencionado a tendência observada na diminuição no valor de T_g é muito pequena e está dentro do erro de medida, porém sabe-se da literatura⁷² que este efeito ocorre.

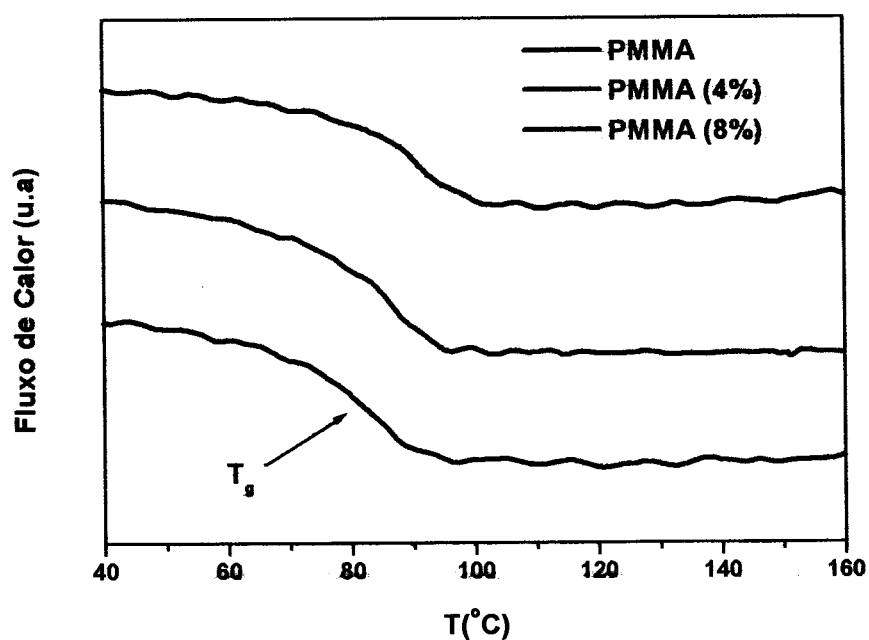


Figura III.9 - Medida de DSC para o PMMA e PMMA com 4 e 8% DR1.

III.4.3 – UV-visível

Utilizou-se a técnica do UV-visível para identificar a região de absorção de cada grupo cromóforo e determinar a densidade de moléculas do corante nas amostras.

Os gráficos da Figura III.10 mostram os picos de absorção dos grupos cromóforos para o DR1, DANS e o DR13. Nota-se que o DR1 e DR13 possuem um pico de absorção com amplitude máxima em torno de 500 nm, pois suas unidades moleculares são semelhantes vide na Figura III.4, enquanto o DANS possui um pico de absorção com amplitude máxima em torno de 435 nm.

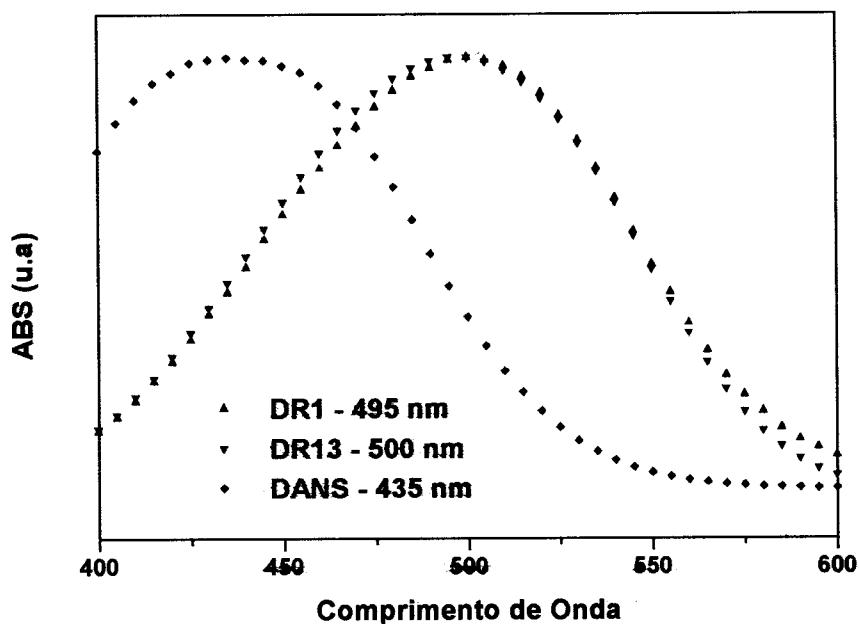


Figura III.10 - Espectros de absorção dos corantes DR1, DR13 e DANS.

Como será mostrado a seguir usando-se soluções de referência de corante pode-se determinar a concentração de corantes nos filmes de PMMA e PS usando os valores máximos de absorbância. Em geral, a curva obtida em função da concentração molar, c , obedece a lei de Beer-Lambert,⁷³

$$ABS = ebc \quad \text{III.2}$$

onde b é o comprimento da cela de medida (1 cm) e e é a absorvidade molar.

Na Figura III.11 é mostrado que valor da absorção máxima (ABS) para o DR1 dissolvido em DMF é diretamente proporcional a concentração molar, obedecendo a lei de Beer-Lambert. Fazendo o ajuste dos pontos obtidos, obtém-se a equação da reta de calibração:

$$ABS = -0.00214 + 33917c \quad \text{III.3}$$

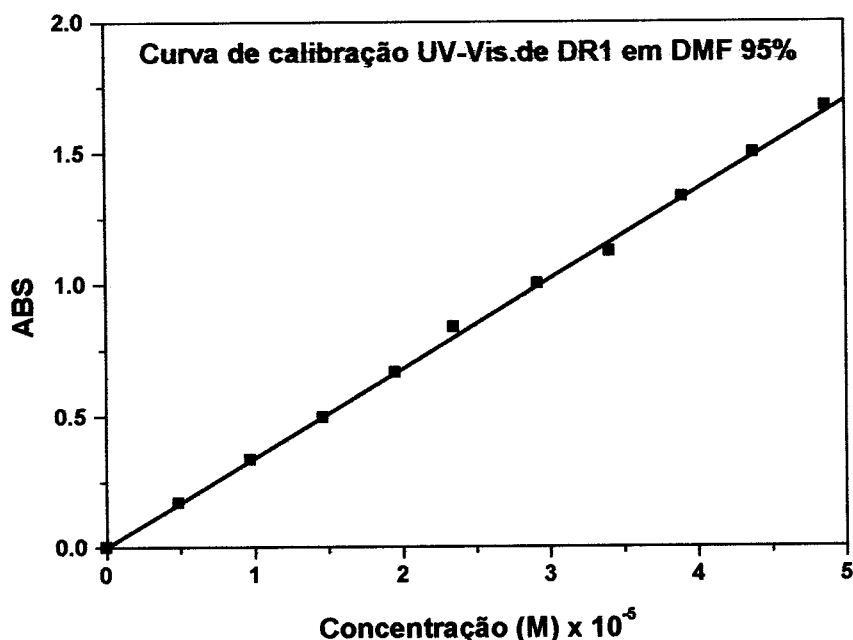


Figura III.11 – Curva de calibração da absorção máxima versus concentração do DR1 em DMF.

A partir da reta de calibração da Figura III.11 pode-se determinar a densidade de moléculas de corante contida no filme polimérico. Dissolve-se a amostra de filme de dimensões conhecidas em 25ml de N,N-dimetil-formamida (DMF) (solução analisadora) e a partir do valor ABS determina-se o valor da concentração molar, c , a partir da equação III-3. Da concentração molar calcula-se o número de moles de corante contido nos 25 ml da solução analisadora e a partir das dimensões do material, pode-se calcular o número de moles por unidade de volume (cm^3). A densidade de moléculas por unidade de volume da amostra analisada é calculada multiplicando-se a concentração molar pelo número de Avogadro.

Multiplicando-se o número de moles pela massa molecular do corante (314 para o DR1) tem-se a massa de corante contida na amostra e dividindo-se pela massa total da amostra calcula-se a porcentagem de corante. Na Tabela III-1 mostra-se os

valores obtidos para a densidade de moléculas, N , para diferentes amostras de PS e PMMA.

Tabela III.1 – Porcentagem de DR1 nas amostras de PS e PMMA e N é a correspondente densidade de moléculas.

	% de DR1	N (10^{19} mol/cm ³)	$P_{\text{máx}}$ (nC/cm ²)
PS	0,5	1,0	30,4
PS	1,0	1,9	59,6
PS	1,5	2,9	91
PS	2,5	5,3	160
PMMA	4	7,63	232,3
PMMA	6	11,7	356,2
PMMA	8	15,1	456,7

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS POLI(METACRILATO DE METILA) COM DR1

IV.1 Introdução

Neste capítulo descreve-se os resultados obtidos com o sistema polimérico poli(metacrilato de metila) dopado com DR1, que será representado pela abreviação PMMA (DR1). O PMMA permite que se adicione uma maior concentração de corante nos filmes quando comparado ao poliestireno e neste trabalho utilizou-se concentrações de até 8% em massa de DR1. A principal meta será o estudo de otimização do processo de polarização elétrica pelo método de descarga corona. Será utilizada a técnica do triodo de corona com corrente constante e também com tensão de grade constante, descritas nas seções II.2.1 e II.2.2. As amostras foram carregadas sem eletrodos nas superfícies e a área da amostra é de 2 cm².

Descreve-se o comportamento da subida do campo elétrico para as amostras de PMMA e PMMA (DR1) para diferentes polaridades, tempo e temperaturas de polarização. Serão usadas temperaturas acima da ambiente e próximas do valor da temperatura de transição vítrea, $T_g = 90$ °C, pois permite um processo de polarização mais eficaz. A medida do coeficiente piroelétrico será utilizada como ferramenta para avaliar a polarização elétrica induzida na amostra, uma vez que o coeficiente

piroelétrico é diretamente proporcional à polarização elétrica, veja equação II.10. Para medir o coeficiente piroelétrico será usada a técnica de temperatura oscilante descrita na seção II.8. Serão mostradas as medidas do coeficiente piroelétrico em função do tempo, temperatura e campo de polarização (por corona) e também para diferentes concentrações de DR1.

IV.2 – Medidas da subida do campo elétrico

Ao invés de mostrar as curvas de evolução do potencial de superfície nas amostras, são apresentadas as curvas do campo elétrico. Isto é necessário para eliminar a dependência dos resultados com a espessura das amostras utilizadas (as amostras preparadas por solução apresentaram uma variação de espessuras da ordem de 10 %).

A Figura IV.1 mostra as curvas da subida do campo elétrico para o PMMA carregado com corrente constante de $I_0 = \pm 4$ nA a diferentes temperaturas. Elas apresentam uma subida quase linear no início e depois tendem a um valor de saturação. Nota-se que, para uma dada temperatura, o valor do potencial de saturação final é sempre maior para as amostras polarizadas com corona negativa (menor condução elétrica). Com o aumento da temperatura o valor do campo elétrico de saturação diminui, indicando que a condução elétrica é maior.

O comportamento da subida do campo elétrico em amostras de PMMA (DR1), mostrou ser diferente em comparação com as amostras de PMMA. Como será mostrado a seguir, o aumento da concentração de DR1 diminui o valor final do potencial de saturação e o valor desse potencial independe da polaridade de carregamento.

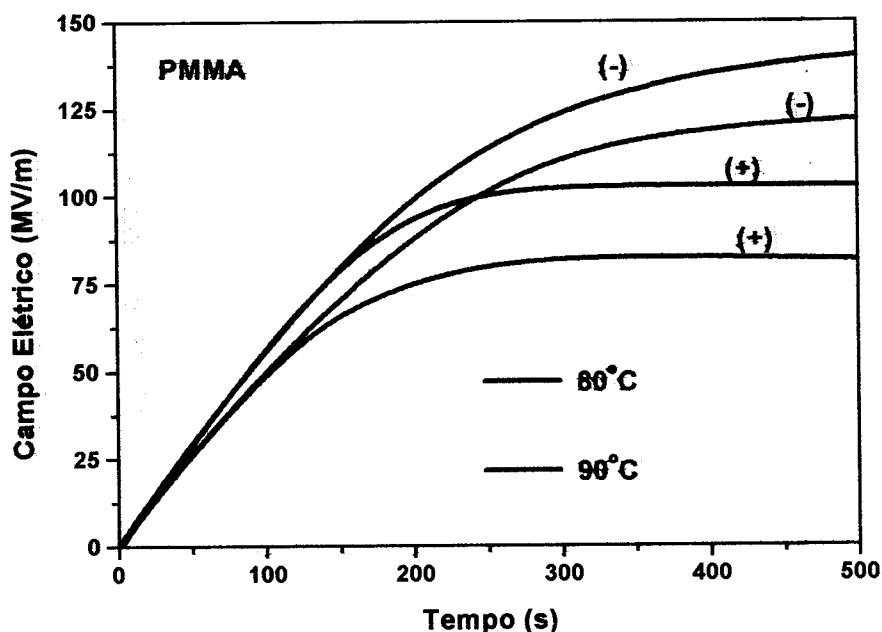


Figura IV.1 - Subida do campo elétrico para o PMMA carregado com diferentes polaridades e temperaturas, corrente de carga constante $I_0 = \pm 4 \text{ nA}$.

A Figura IV.2 mostra as curvas de subida para a amostra de PMMA (8%) carregadas a diferentes temperaturas. Nota-se que a subida do campo elétrico para amostras PMMA (DR1) apresenta o mesmo comportamento das medidas com amostras de PMMA, i.e., sobe linearmente e depois tem a tendência de saturar. O aumento da temperatura diminui o campo elétrico de saturação, mostrando que a condução elétrica aumenta com a temperatura. Resultados experimentais, em amostras de PMMA (DR1), indicam que o campo elétrico de saturação não depende da polaridade de carregamento como ocorre para amostras PMMA.

A Figura IV.3 mostra as curvas de subida do campo elétrico para o PMMA e PMMA (DR1) (4 e 8%), com a corrente de carga $I_0 = +3 \text{ nA}$, a temperatura de 90°C . Observa-se da figura que para o PMMA o campo elétrico de saturação é superior as amostras de PMMA (DR1), indicando que o aumento da concentração de DR1 leva ao aumento da condução, pois o valor do campo elétrico de saturação diminui. Este último resultado indica que o processo de condução elétrica é dominado pela

presença de corante uma vez que nas amostras sem corante o processo de condução depende da polaridade.

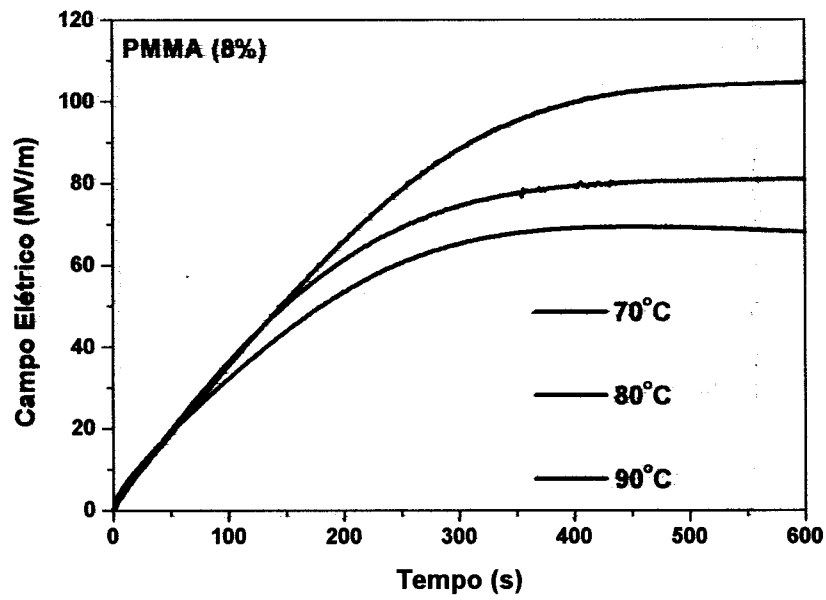


Figura IV.2 – Subida do campo elétrico para amostra de PMMA (8%), carregada com corrente de carga $I_0 = 3 \text{ nA}$, temperaturas 70, 80 e 90 °C.

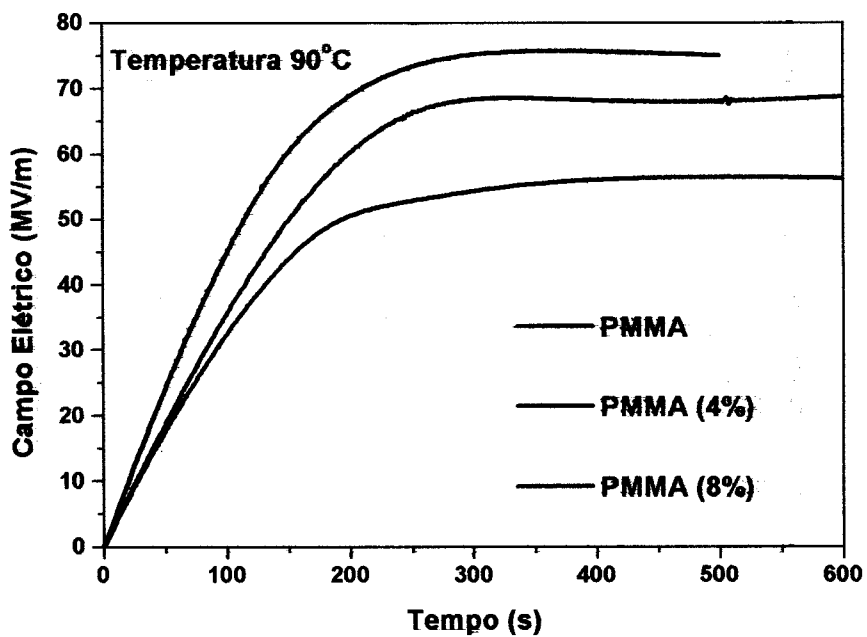


Figura IV.3 – Influência da concentração de corante na evolução do campo elétrico $I_0 = 3 \text{ nA}$.

A Figura IV.4 mostra as curvas de subida do campo elétrico para diferentes correntes de carga para o PMMA (8%), a temperatura de 80 °C. Nota-se do gráfico que o aumento do valor da corrente leva ao aumento da taxa de subida inicial, o campo elétrico de saturação atinge seu valor máximo num tempo menor.

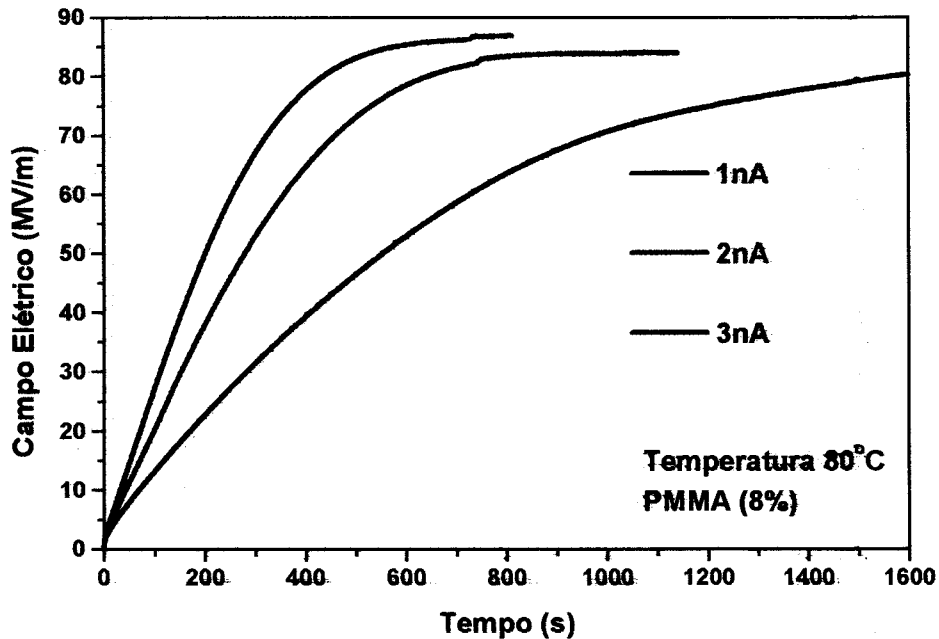


Figura IV.4 - Evolução do campo elétrico com a corrente de carga, para a temperatura de 80°C.

Como comentário geral, saliente-se que foi obtida uma boa reprodutibilidade da subida do campo elétrico, com pequena variação nos valores de saturação atingidos pelo campo elétrico. Uma dificuldade encontrada durante o processo de carregamento foi a ocorrência de ruptura elétrica das amostras. As rupturas ocorriam mais frequentemente para valores de campo elétrico acima de 100MV/m. Observou-se também que mesmo para campos < 100 MV/m a ruptura da amostra ocorria se o processo de carregamento fosse muito longo.

Medidas sistemáticas foram realizadas para investigar a dependência do campo elétrico de saturação com vários parâmetros, tais como: temperatura e concentração de corante. A Figura IV.5 mostra uma dependência linear decrescente

do campo de saturação com a temperatura, mostrando que a condução elétrica aumenta com a temperatura. A Figura IV.6 mostra a dependência linear decrescente com a concentração, indicando que a condução elétrica aumenta com a quantidade de corante.

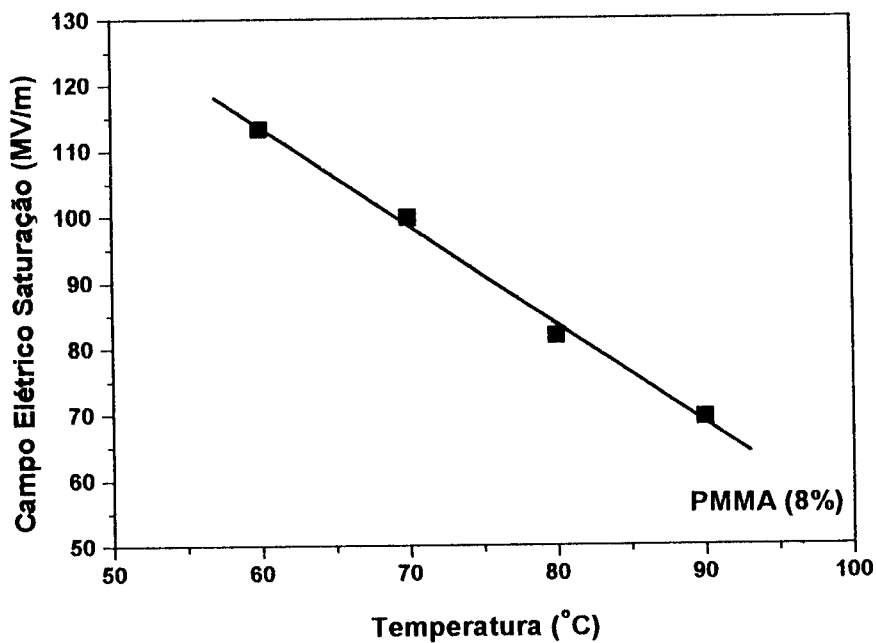


Figura IV.5 – Campo elétrico de saturação em função da temperatura de polarização. A corrente de carga utilizada foi $I_0 = 3 \text{ nA}$

Para se determinar a corrente estacionária de condução elétrica em função de V_s nas amostras foi utilizado o sistema de corona operando no modo tensão de grade constante. Conforme descrito na seção II-2.2 aplica-se uma tensão na grade do triodo e espera-se que a corrente de carga na amostra atinja um valor estacionário no tempo. Nesta condição de equilíbrio, a corrente através da amostra é a corrente de condução, pois todos os processos transientes já desapareceram. O uso deste método foi necessário uma vez que o controlador de corrente constante do triodo não podia ser operado com correntes de carga menores que 1 nA, que seria necessário para que o campo elétrico atingisse um estado estacionário (veja resultados apresentados até

aqui e também como será mostrado no capítulo V). O potencial de superfície da amostra no estado estacionário foi determinada pela tensão aplicada na grade do triodo de corona. O potencial de superfície da amostra foi considerado igual à tensão de grade uma vez que a diferença de potencial existente entre a grade e a superfície da amostra é da ordem de 10 Volts (quando se tem corrente de carga menor que 1nA).

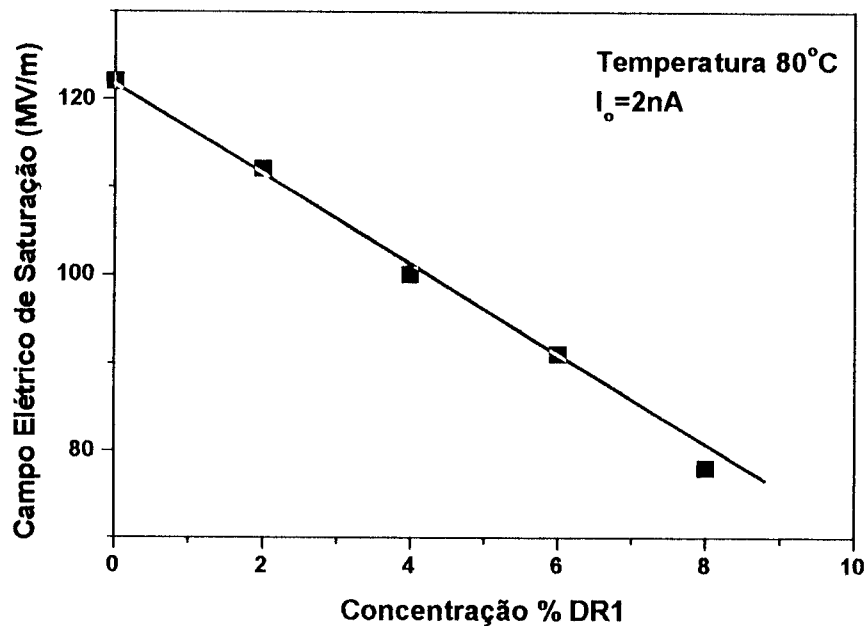


Figura IV.6 – Dependência do campo elétrico de saturação com a concentração de corante.

Como é mostrado na Figura IV. 7 as medidas em amostras de PMMA (8%), para temperaturas próximas de T_g , mostraram uma dependência não linear da corrente elétrica com o campo elétrico de saturação. Observou-se também que a corrente de condução aumenta com a concentração de corante conforme já foi discutido anteriormente. Na Figura IV. 7 são mostrados duas curvas da corrente estacionária em função do campo elétrico para as temperaturas de 80 e 90°C, e nota-se que a forma das curvas tem a característica de uma função exponencial. Na Figura IV.8 apresenta-se as duas curvas obtidas a partir dos dados das curvas mostradas na

Figura IV. 7. A análise detalhada dos resultados, mostra que o logaritmo da condutividade elétrica, σ , varia linearmente com a raiz do campo elétrico de saturação, $E^{1/2}$, indicando que o processo de condução deve ser do tipo Poole-Frenkel.⁷⁴

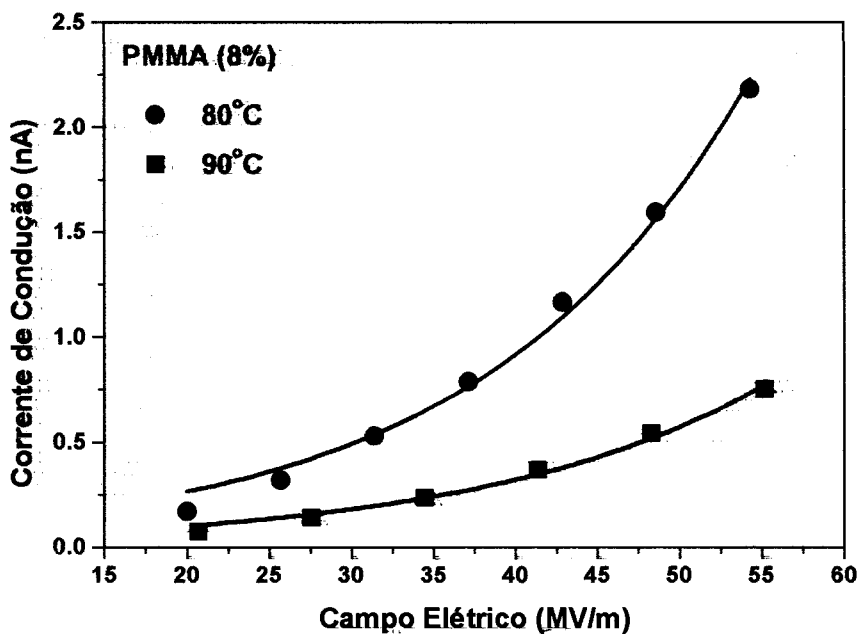


Figura IV. 7 - Dependência da corrente de condução com o campo elétrico de saturação.

A condutividade elétrica para o modelo de Poole-Frenkel⁷⁴ é escrita como:

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{\phi_F - \beta_F E^{1/2}}{2kT}\right) \quad \text{IV.1}$$

onde C é uma constante, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em graus Kelvin, ϕ_F é a energia de ionização do doador (sem campo aplicado) e β_F o coeficiente de Frenkel, cujo valor é $\beta_F = (q^3/\pi\epsilon_0\epsilon)^{1/2}$. Da inclinação da reta do gráfico de $\ln\sigma$ versus $E^{1/2}$ obtêm-se o valor de $\beta_F/2kT$, a partir do qual determina-se o valor da constante dielétrica relativa da amostra. Dos valores de β_F obtidos das curvas da Figura IV.8 encontra-se para a constante dielétrica relativa $\kappa = \epsilon/\epsilon_0 = 5,5$ e

6,6 para as temperaturas de 80 e 90 °C. Estes valores concordam com os resultados mostrados na Figura IV.9 que foram obtidos pelo método de corona.

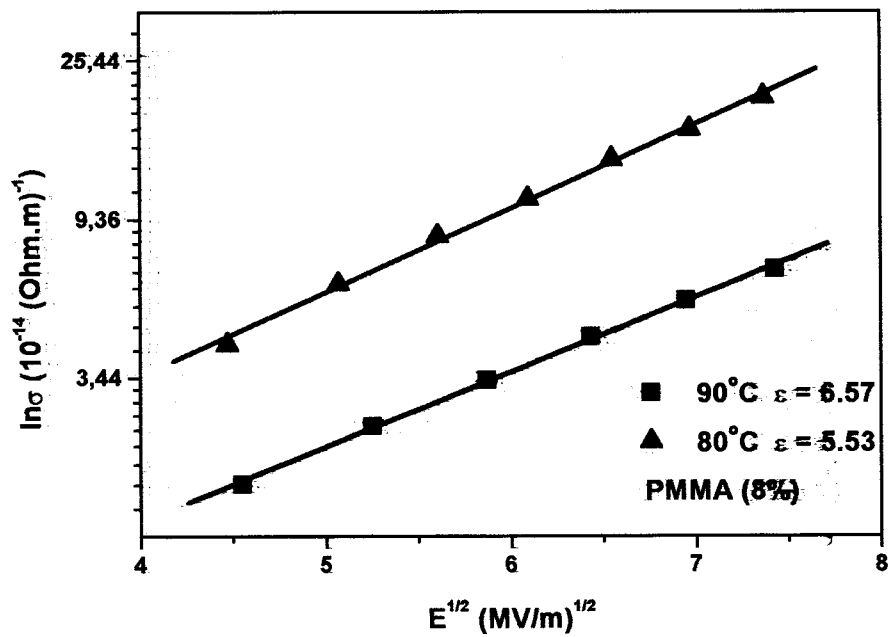


Figura IV.8 – $\ln \sigma$ versus $E^{1/2}$, para duas amostras de PMMA (8%) para temperaturas de 80 e 90° C.

IV.3 – Constante dielétrica – Método triodo corona

Como foi descrito no capítulo II é possível determinar a capacidade elétrica da amostra pelo método de corrente constante. Para o cálculo usa-se a equação II.3 dada por:

$$I_0 = C \frac{dV_s(t)}{dt} = dC \frac{dE(t)}{dt} = A\epsilon \frac{dE(t)}{dt} \quad \text{IV.2}$$

Nessas medidas usou-se a corrente de carga de 9 nA e a partir da inclinação inicial da curva de subida do campo elétrico determina-se a capacidade da amostra e o valor da constante dielétrica relativa.

A Figura IV.9 mostra a dependência da constante dielétrica relativa com a temperatura para as amostras de PMMA e PMMA (DR1) (2, 4, 6 e 8%). Nota-se um aumento da constante dielétrica com a temperatura e concentração de corante. Como será mostrado na discussão deste capítulo estes resultados concordam com os valores medidos com o método de impedância.

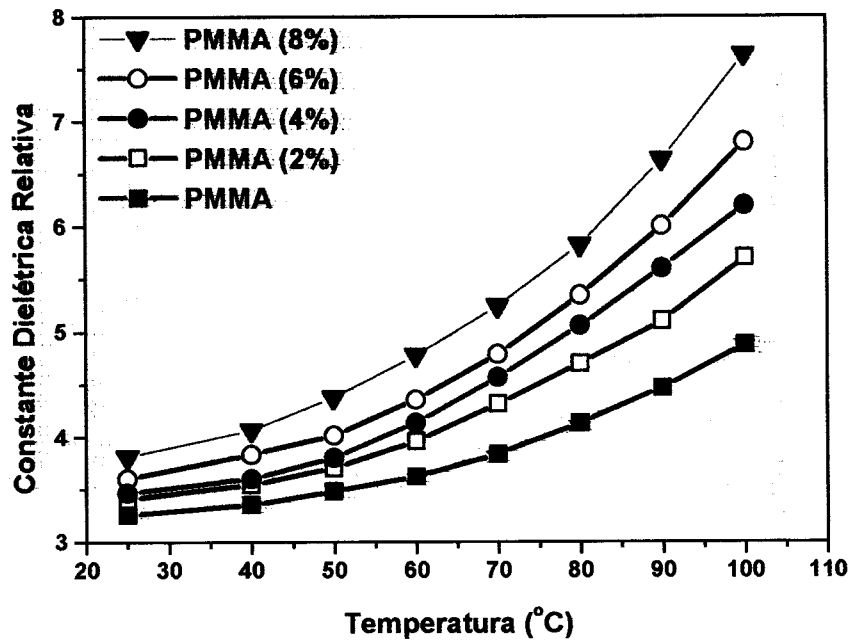


Figura IV.9 – Constante dielétrica relativa medida pelo método triodo de corona em função da temperatura para diferentes concentrações de DR1.

IV.4 – Medidas do coeficiente piroelétrico

Mostra-se nesta seção as medidas do coeficiente piroelétrico em amostras de PMMA (DR1), para diferentes concentrações, em função do campo elétrico, tempo e temperatura de polarização. O procedimento experimental utilizado consistiu em: a) polarizar as amostras usando o triodo de corona no modo corrente constante até que o potencial de superfície da amostra atingisse o valor do campo elétrico desejado, b) colocava-se o sistema no modo tensão de grade, c) mantinha-se o carregamento

durante o intervalo de tempo desejado, d) a amostra era resfriada até a temperatura ambiente com a corona ligada, e) desliga-se o sistema e neutralizava-se o potencial de superfície da amostra, usando corrente de polaridade oposta e f) mede-se o coeficiente piroelétrico.

O coeficiente piroelétrico foi medido à temperatura ambiente usando-se como eletrodos borrachas condutoras em ambos os lados da amostra. A técnica utilizada para realizar essas medidas é descrita na seção II.8 e a variação de temperatura senoidal foi de 4°C e frequência de 5 mHz. Da corrente elétrica gerada pela amostra e a diferença de fase entre a temperatura e a corrente elétrica determina-se o coeficiente piroelétrico pela equação II.12.

A Figura IV.10 mostra a dependência do coeficiente piroelétrico para o PMMA (8%) em função do tempo de carregamento de corona em diferentes temperaturas e sob efeito de um campo elétrico de 80 MV/m. A taxa de crescimento do coeficiente piroelétrico com o tempo é maior para temperaturas mais elevadas, i.e., tende mais rapidamente ao valor de saturação. É interessante notar que a temperatura de 60°C observa-se uma dependência linear com o tempo. É de se esperar, que após um longo tempo de polarização as curvas tendam a um regime estacionário que corresponderia ao máximo valor da polarização elétrica. Como já foi mencionado, uma das dificuldades nas medidas foi o aparecimento de ruptura elétrica nas amostras sob carregamentos de corona prolongados (mesmo para campos menores que 100 MV/m, o que não permitiu polarizar amostras para se obter a saturação do coeficiente piroelétrico. Vale ressaltar que o valor encontrado do coeficiente piroelétrico para PMMA puro foi de $5 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2$.

A Figura IV.11 mostra o coeficiente piroelétrico versus o campo elétrico de polarização. Estas amostras foram polarizadas durante o tempo de 30 minutos e

observou-se a dependência linear com o campo aplicado apesar do campo elétrico ser relativamente alto 80 MV/m, i.e., também não se observou a saturação do coeficiente piroelétrico.

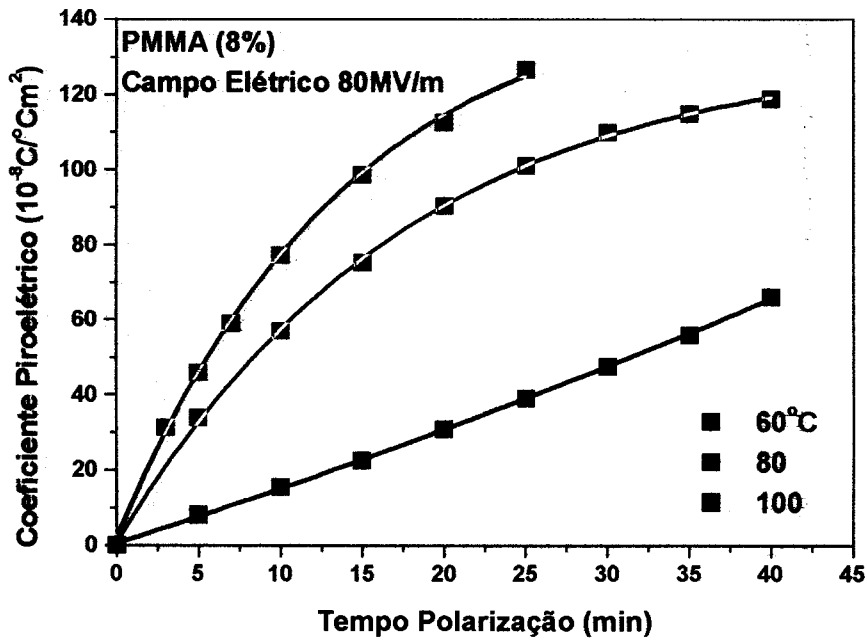


Figura IV.10 – Dependência do coeficiente piroelétrico com o tempo de polarização para diferentes temperaturas.

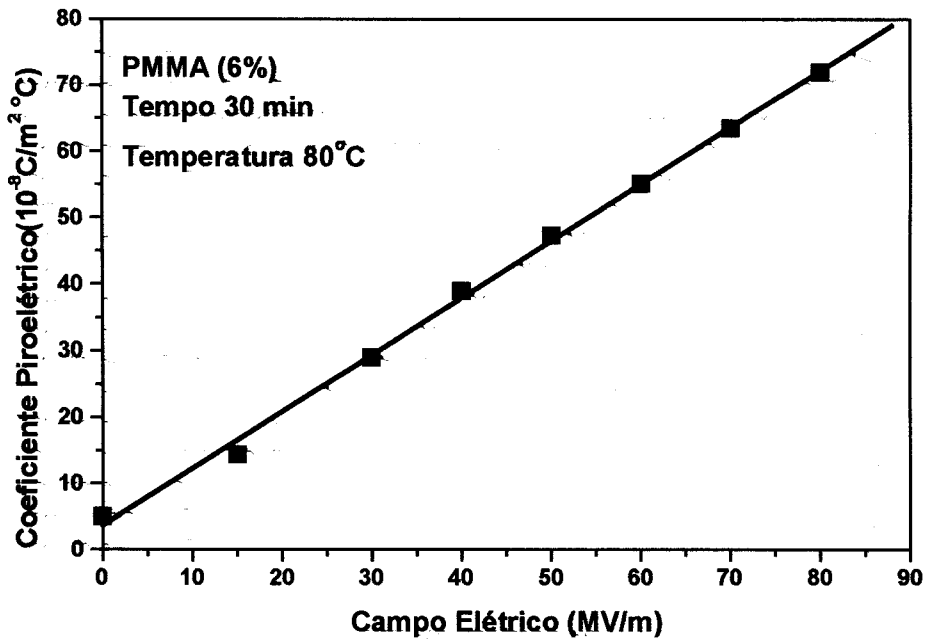


Figura IV.11 – Dependência do coeficiente piroelétrico com o campo elétrico durante o processo de polarização por corona.

A Figura IV.12 mostra que o coeficiente piroelétrico aumenta linearmente em função da concentração de corante. Essas medidas foram feitas com o campo elétrico de 80 MV/m, a temperatura de 80 °C e o tempo de polarização de 30 min. Este resultado indica muito claramente que a polarização elétrica induzida é diretamente proporcional a quantidade de corante adicionada nas amostras.

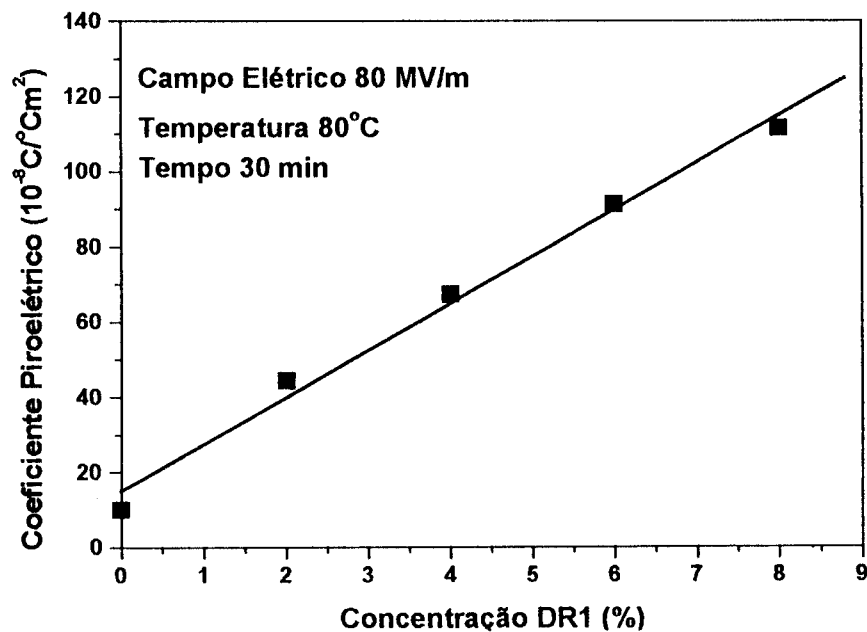


Figura IV.12 – Dependência do coeficiente piroelétrico com a concentração de DR1 no PMMA.

IV.5 – Discussão

O triodo de corona com corrente constante de carga foi usado para investigar o comportamento elétrico das amostras de PMMA (DR1). Durante as medidas observou-se ruptura elétrica e raramente se conseguiu atingir o regime de saturação do campo elétrico. Através das curvas de subida do campo elétrico não foi possível identificar a existência da polarização elétrica, mesmo em amostras de PMMA (DR1) contendo 8% de corante. O valor da polarização elétrica nas amostras

deve ser muito pequena comparada aos valores estimados e mostrados na Tabela III-1. O método de corrente constante foi usado para determinar o valor da constante dielétrica e para caracterizar o processo de condução elétrica. A constante dielétrica real medida pelo método de corrente constante (veja Figura IV.9) concorda com os valores encontrados pelo método de impedância mostrado no capítulo VI (seção VI.4). Na Figura IV.13 mostra-se as duas curvas obtidas pelo método de corona e pelo método de impedância, nota-se que os valores encontrados pelo método de corona são ligeiramente menores que os medidos pelo método de impedância.

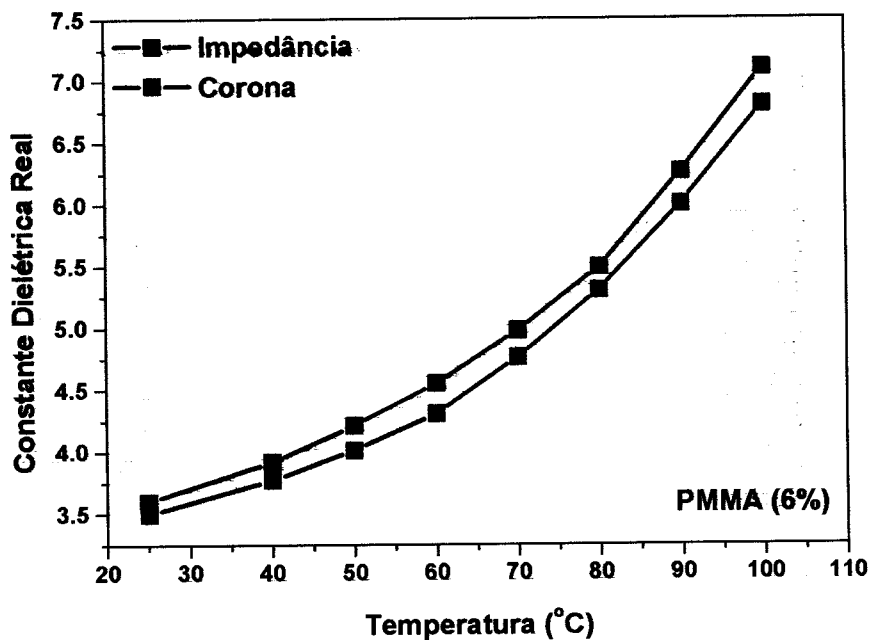


Figura IV.13 – Constante dielétrica relativa medida por impedância e corona para concentração de 6% DR1 em função da temperatura.

Das medidas de corrente elétrica versus campo elétrico de saturação identificou-se que o processo de condução elétrica obedece o modelo de Poole-Frenkel. É interessante notar que a condução elétrica aumenta com a concentração de corante e que o modelo de Poole-Frenkel fornece valores consistentes para a constante dielétrica calculada através da constante β_F para diferentes temperaturas

(veja Figura IV.8). A validade do modelo de Poole-Frenkel é esperada pois ele se aplica a condição de campo elétrico elevado e tem sido freqüentemente utilizado para explicar resultados experimentais em vários materiais poliméricos.^{75,76}

A solução encontrada para se continuar o carregamento por longo tempo sem ocorre a ruptura elétrica da amostra foi utilizar o método do triodo de corona com tensão de grade, isto é, sem controle da corrente de carregamento. A confirmação do processo de orientação dos corantes foi obtida através das medidas do coeficiente piroelétrico. Observou-se que o coeficiente piroelétrico aumenta em função do tempo da temperatura, do campo elétrico de polarização e da quantidade de corante nas amostras.

Medidas preliminares do coeficiente eletro óptico foram realizadas usando a técnica de Mach-Zehnder,²⁸ após a amostra ser polarizada com o triodo de corona com tensão de grade constante. As amostras apresentam a atividade eletro óptica e as medidas do coeficiente eletro-óptico, veja Figura IV.14, mostram uma dependência linear com o campo elétrico aplicado como os resultados obtidos para o coeficiente piroelétrico. Este resultado é esperado pois tanto a atividade eletro óptica como a piroelétrica são diretamente proporcionais à polarização elétrica induzida na amostra. A Figura IV.15 mostra a dependência do coeficiente piroelétrico e do coeficiente eletro óptico com o tempo de polarização por corona. Como era de se esperar observa-se a tendência de saturação de ambos os coeficientes. Esses resultados confirmam, a existência da polarização elétrica nas amostras de PMMA, devido à orientação das moléculas de DR1. O valor máximo do coeficiente eletro-óptico obtido, da ordem de 3,5 pm/V para o PMMA(8%), é relativamente maior que os valores obtidos na literatura.⁷⁷

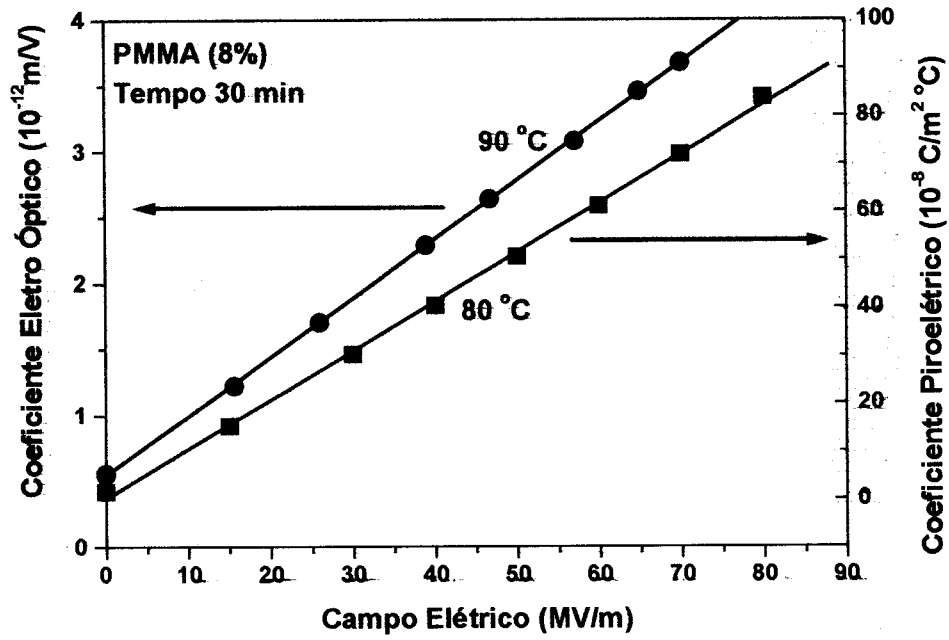


Figura IV.14— Coeficiente eletro óptico e piroelétrico em função do campo elétrico aplicado.b

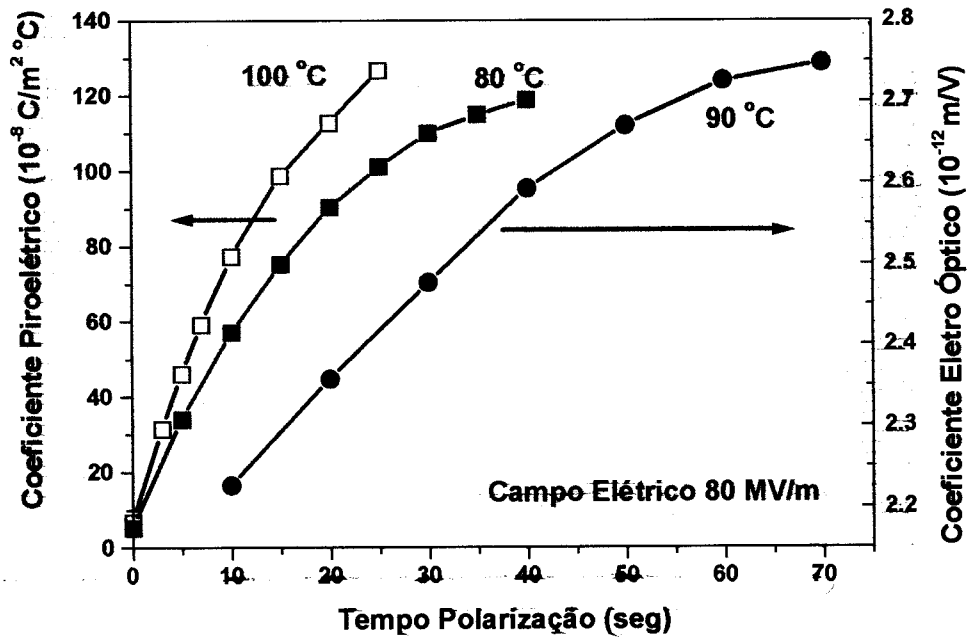


Figura IV.15 - Coeficiente eletro óptico e piroelétrico em função do tempo de polarização.

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS POLIESTIRENO

V.1 – Introdução

A proposta inicial do trabalho de doutorado era investigar as propriedades de polarização elétrica do PS (DR1) usando o método de corona. A escolha deste sistema polimérico foi feita baseada no fato do PS ser um material não polar o que facilitaria o estudo dos fenômenos de relaxação dos corantes na matriz polimérica. Esperava-se das curvas de subida de potencial determinar a polarização elétrica induzida na amostra e relacioná-la com os resultados obtidos em medidas eletroópticas. No entanto, no decorrer do trabalho verificou-se que as medidas de descarga corona não levaram a resultados conclusivos, pois a quantidade de corante máxima que pode ser adicionada nas amostras é pequena, em torno de 2% (veja seção III.3). Os efeitos da polarização elétrica são bastante pequenos, mesmo quando as amostras eram carregadas por corona, em temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea.

Mostra-se neste capítulo os resultados da subida do potencial de superfície em amostras de PS e PS (DR1) durante o processo de carregamento por corona com corrente constante, em diferentes condições. A ênfase será determinar as

propriedades dielétricas e de condução elétrica deste sistema polimérico, o qual foi um dos primeiros materiais a ser estudado para uso em óptica não linear. Determina-se a partir das curvas de subida de potencial a constante dielétrica relativa do PS e a sua dependência com a temperatura. Do valor estacionário do potencial de superfície determinou-se as propriedades de condução elétrica das amostras. Também é mostrado que, apesar da pequena quantidade de corante nas amostras, as moléculas de corantes são orientadas quando os filmes são polarizados próximo a temperatura de transição vítrea do material. Medidas da relaxação dos corantes neste tipo de amostra foram estudadas com as técnicas experimentais de correntes termo estimuladas e medidas da constante dielétrica complexa. Estes resultados serão apresentados e discutidos em detalhes no capítulo VI.

Como no capítulo IV, ao invés de se mostrar as curvas do potencial de superfície são apresentadas as curvas do campo elétrico. As medidas foram feitas acima da temperatura ambiente, mais próximas a temperatura de transição vítrea do PS, $T_g = (105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, uma vez que o objetivo inicial era estudar o processo de orientação dos corantes.

V.2 – Evolução do campo elétrico no PS e PS (DR1)

Mostra-se nesta seção a evolução do campo elétrico em função da polaridade da corrente de carga e da temperatura de polarização de uma amostra sem corante. Entre cada medida, a carga elétrica superficial das amostras foi neutralizada usando corrente de corona de polaridade oposta, durante 10 minutos. O objetivo destas medidas é servir como referência para comparação com os resultados de amostras com corantes.

As amostras de PS foram carregadas com corona negativa, a diferentes temperaturas, usando corrente de carga de 2 nA. Da Figura V.1 nota-se que o campo elétrico inicialmente aumenta linearmente com o tempo e depois a taxa de subida começa a decrescer, provavelmente devido à condução e/ou polarização nas amostras. Para temperaturas acima de 100 °C a curva do campo elétrico tem a tendência de atingir um regime de saturação. Nas medidas aqui realizadas não se conseguiu atingir esse regime, pois sempre ocorria a ruptura elétrica da amostra. Para as temperaturas mais elevadas as curvas tem um campo de saturação menor, ou seja, a condução elétrica é maior quando se aumenta a temperatura.

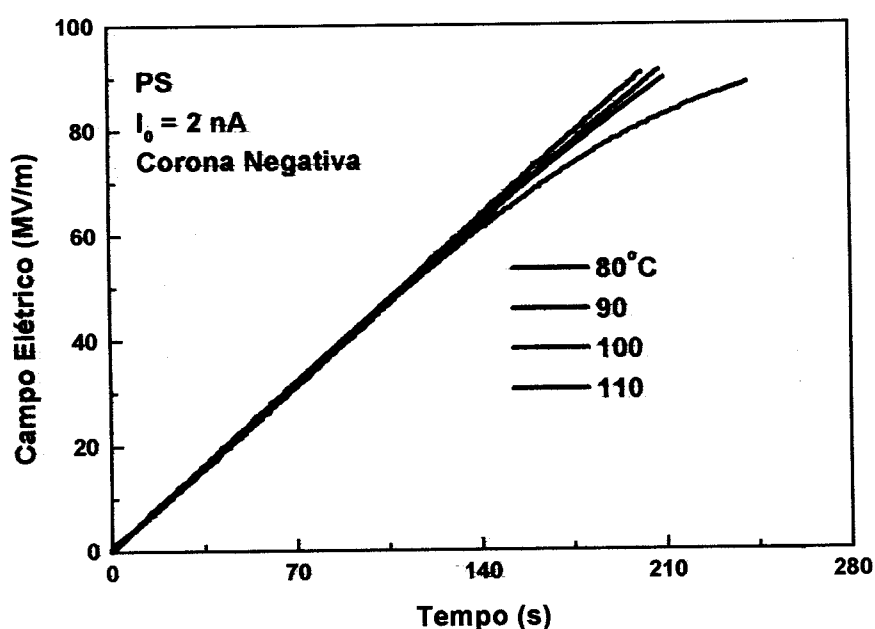


Figura V.1 – Subida do campo elétrico para o PS em diferentes temperaturas, corrente de carga de $I_0 = -2 \text{ nA}$.

Na Figura V.2 mostra-se a evolução do campo elétrico para o PS carregado, em diferentes temperaturas, com corrente de carga de $I_0 = 2 \text{ na}$. O comportamento das curvas de campo é semelhante ao descrito para corona negativa. No entanto, nota-se que para as temperaturas mais elevadas as amostras polarizadas com corona

positiva apresentam curvas com tendência clara para atingir a saturação, ou seja, um efeito de condução maior que as amostras polarizadas com corona negativa.

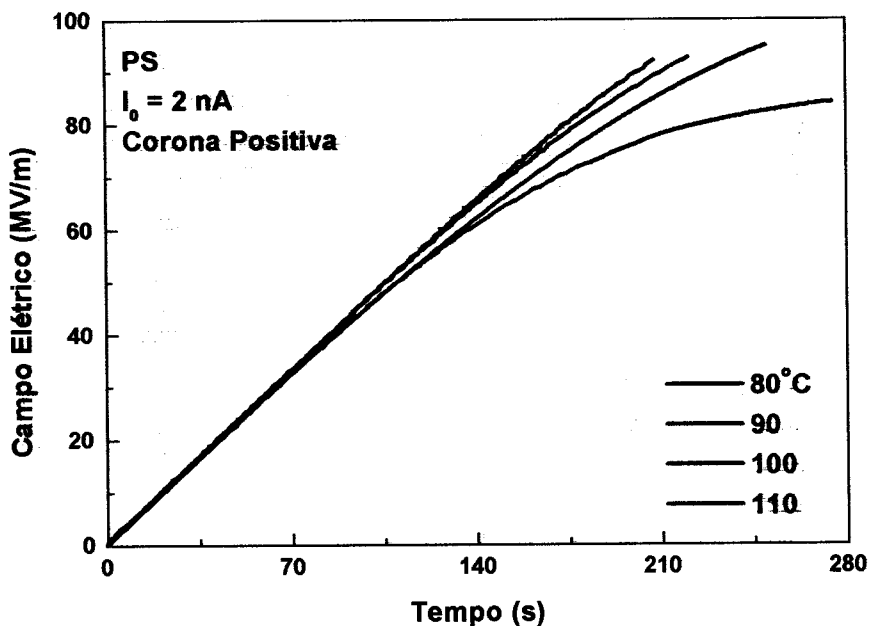


Figura V.2 – Subida do campo elétrico para amostra de PS, corrente de carga $I_0 = 2 \text{ nA}$.

A Figura V.3 mostra a subida do campo elétrico para as amostras de PS (2%), polarizado as temperaturas de 90, 100 e 110 °C, com corrente de carga de (\pm) 2 nA. Observa-se que o campo elétrico tem inicialmente um crescimento linear e depois de algum tempo a taxa de subida passa ser menor. Portanto, conclui-se da Figura V.3 que as amostras dopadas, independentemente da polaridade de carga, apresentam praticamente o mesmo comportamento.

Conforme mostrado na Figura V.4, nas medidas em função da concentração de corante, observa-se um aumento da condução elétrica nas amostras pois o campo elétrico no estado estacionário final tem a tendência de torna-se cada vez menor.

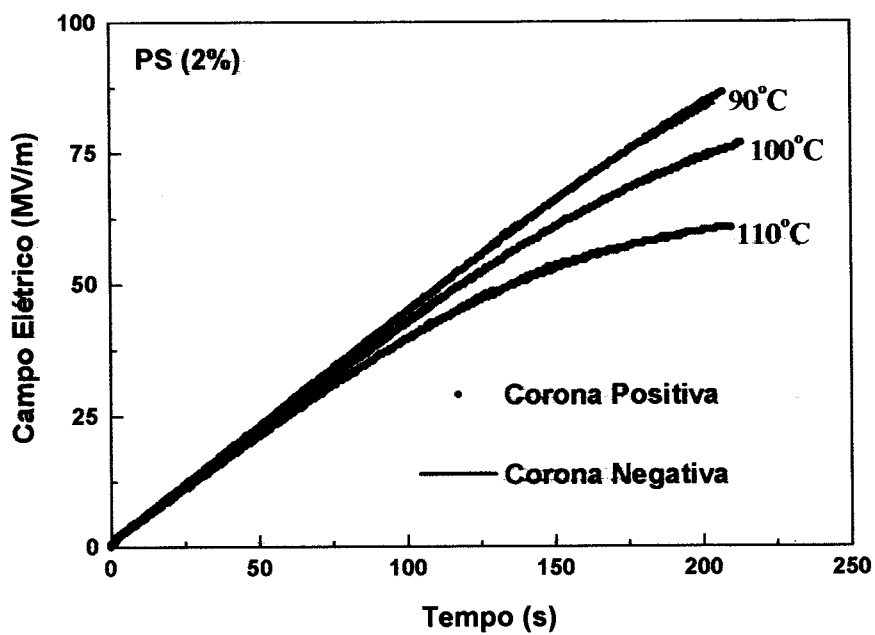


Figura V.3 – Subida do campo elétrico para amostra de PS (2%), corrente de carga $I_0 = \pm 2 \text{ nA}$.

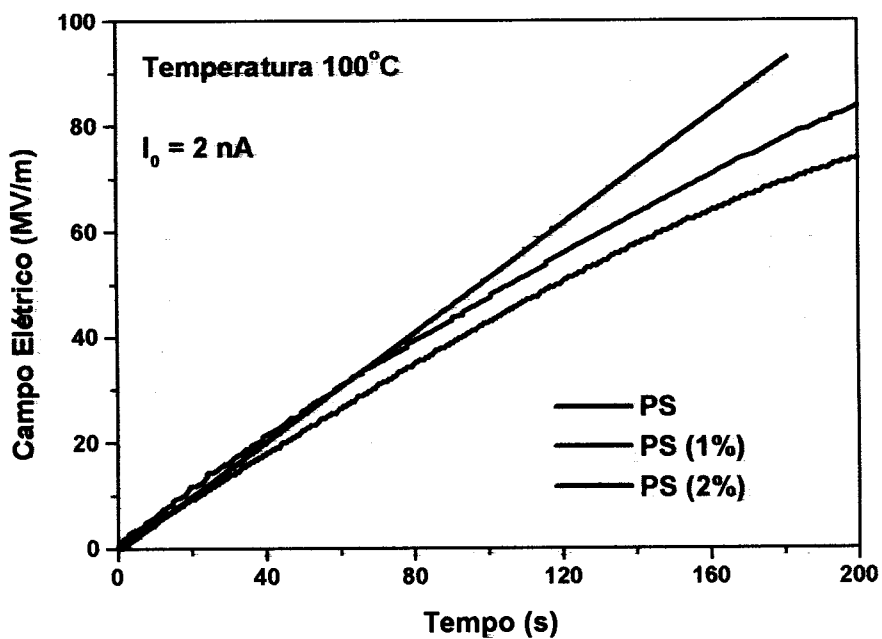


Figura V.4 – Influência da concentração de corante na subida do campo elétrico.

Na Figura V.5, nota-se que o aumento da temperatura provoca a diminuição da taxa inicial de subida do campo elétrico, indicando um aumento da capacidade

elétrica da amostra, pois $\frac{dV(t)}{dt} = \frac{I_0}{C}$, Equação H.3. Essas medidas foram feitas com a mesma amostra e após cada medida a carga superficial da amostra foi neutralizada com descarga corona de polaridade inversa, durante o tempo de 10 min.

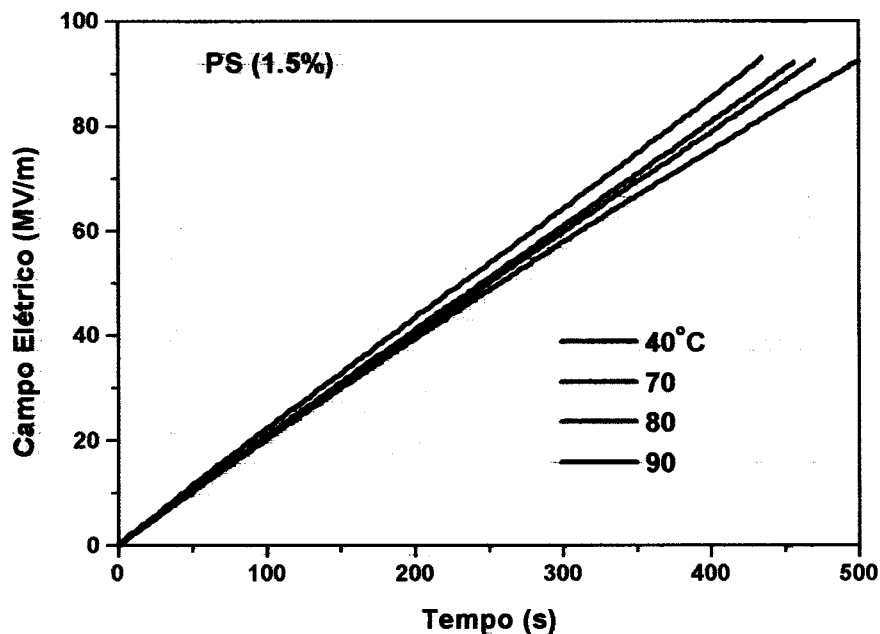


Figura V.5 – Subida do campo elétrico para PS (1.5%), polarizado com $I_0 = 1 \text{ nA}$ em diferentes temperaturas.

V.3 – Determinação da constante dielétrica

A subida inicial das curvas de campo elétrico, mostradas na Figura V.5, permitem determinar a constante dielétrica relativa da amostra. Para o cálculo usou-se a equação II.3 dada por:

$$I_0 = C \frac{dV_s(t)}{dt} = dC \frac{dE(t)}{dt} = A\epsilon \frac{dE(t)}{dt} \quad \text{V. 1}$$

A Figura V.6 mostra que a constante dielétrica, aumenta de forma linear com a temperatura. Para comparação mostra-se também os resultados obtidos de medidas

com o analisador de impedância Solartron, à frequência de 100 Hz. Observou-se sempre uma tendência das medidas feitas usando analisador de impedância, serem ligeiramente superiores aos valores obtidos pela subida inicial do campo elétrico. O efeito pode ser atribuído ao fato da medida com o método de corona corresponder ao limite de frequência nula.

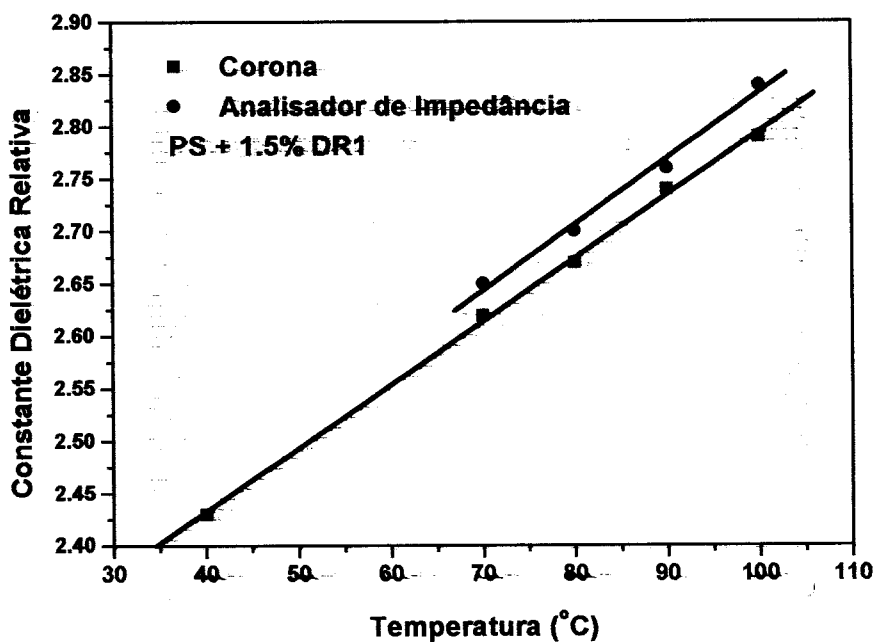


Figura V.6 – Constante dielétrica real em função da temperatura, para uma amostra de PS (1.5%).

V.4 – Condução elétrica

No cálculo da condução elétrica foi usado o mesmo procedimento descrito na seção IV.2. Medidas realizadas nas amostras de PS e PS (DR1) não mostraram condução elétrica considerável para temperaturas abaixo de T_g . Em amostras de PS (1.5%), à temperatura mais elevadas 90 °C, a dependência da corrente elétrica com o campo elétrico é mostrada na Figura V.7. Do gráfico observa-se uma dependência não linear da corrente de condução com o campo elétrico de saturação.

A análise dos resultados da Figura V.7 mostra que, a corrente de condução aumenta com a concentração de corante, conforme Figura V.4. Na Figura V.8, o logaritmo da condutividade elétrica, σ , varia linearmente com a raiz do campo elétrico, $E^{1/2}$.

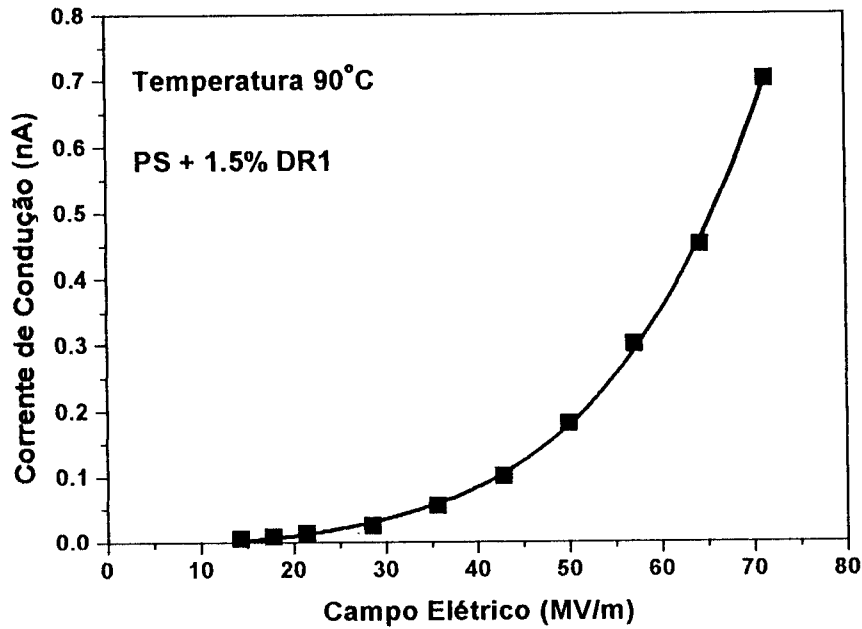


Figura V.7 - Curva da corrente de condução em função do campo elétrico, para amostra de PS (1.5%), com temperatura de 90 °C.

Conforme foi mostrado na seção IV.2 a condutividade elétrica para o modelo de Poole-Frenkel é escrita como:

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{\phi_F - \beta_F E^{1/2}}{2kT}\right) \quad \text{V. 2}$$

A partir da inclinação da reta do gráfico de $\ln\sigma$ versus $E^{1/2}$ obtêm-se o valor de $\beta_F/2kT$ a partir do qual determina-se o valor da constante dielétrica relativa da amostra. O valor encontrado é $\epsilon/\epsilon_0 = 2.75$, comparável aos resultados obtidos anteriormente (pelo método de corona $\epsilon/\epsilon_0 = 2.74$ e pelo analisador de impedância $\epsilon/\epsilon_0 = 2.76$).

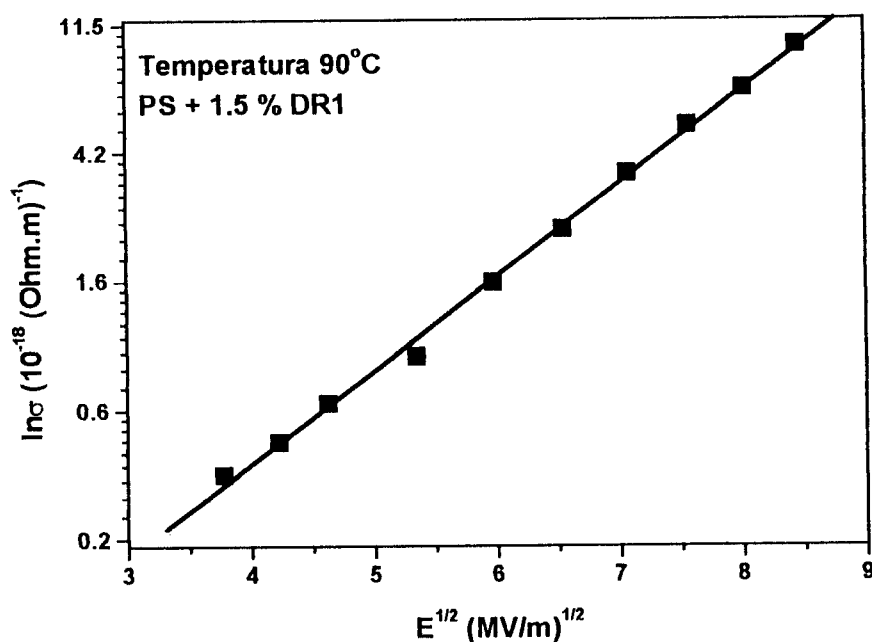


Figura V.8 – $\ln\sigma$ versus $E^{1/2}$, para uma amostra de PS (1.5%), na temperatura de 90 °C.

V.5 – Polarização Elétrica

Para investigar a polarização elétrica nas amostras de PS (DR1), a idéia inicial era usar a técnica de corona com corrente constante. Entretanto, como não foi possível estimar o valor da polarização, devido ao seu pequeno valor nas amostras, realizaram-se medidas de correntes termo estimuladas. Elas mostraram a existência da polarização elétrica e foi possível estimar o seu valor. Medidas do UV-Visível em amostras polarizadas com corona mostram também que ocorreu a orientação das moléculas de corante na matriz amorfa (PS).

V.5.1 - UV-Visível

Uma comprovação da orientação dos corantes pelo campo elétrico, durante o processo de carregamento por descarga, pode ser obtida através do espectro de UV-visível. Inicialmente mede-se o espectro da amostra, polariza-se a amostra e novamente o espectro é medido. Nesta medida a amostra PS (1.5%) foi polarizada com corrente constante 1 nA, 90 °C, até a mesma atingisse um valor de campo elétrico da ordem de 90 MV/m, deixou-se à amostra sob efeito deste campo por mais 15 min e então a amostra é resfriada. Nota-se da Figura V.9 que a amplitude do pico de absorção do corante DR1 sofre um pequeno decréscimo, assim como uma tendência do pico se deslocar para um valor de comprimento de onda maior. A diminuição da absorção ocorre, porque inicialmente as moléculas estão orientadas aleatoriamente na matriz amorfa e com o alinhamento ao longo da direção do campo diminui a interação da luz com as moléculas. Como os espectros de absorção antes e após polarização foram semelhantes, tem-se a indicação de que nenhuma mudança química ocorreu durante o processo de polarização.⁷⁸ Após alguns dias, as alterações observadas desaparecem mostrando a desorientação das moléculas.

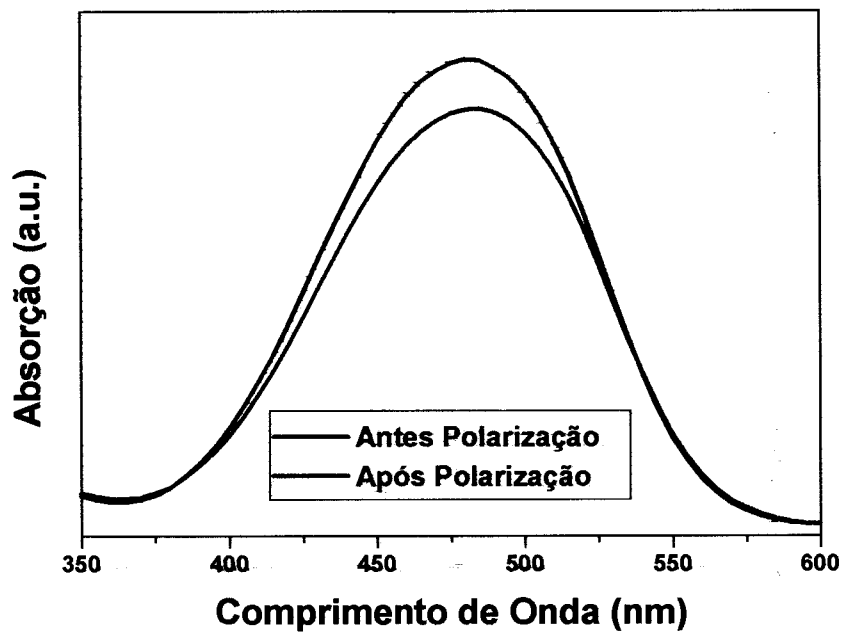


Figura V.9 – Espectro de absorção para a amostra de PS (1.5%), polarizado com $I_0 = 1 \text{ nA}$ para temperatura de 90°C .

V.5.2 - Medidas de correntes termo estimuladas

Para melhor investigar o processo de polarização elétrica e estimar o seu valor nas amostras de PS (DR1), foram realizadas medidas da corrente de despolarização termo estimulada (CDTE). O procedimento para a realização das medidas foi descrito no item da seção II.7. Os principais parâmetros que podem ser variados neste tipo de medida são: temperatura T_p , tempo t_p , campo elétrico de polarização e a porcentagem de DR1. Foram realizadas três séries de medidas nas quais se variou um parâmetro de cada vez.

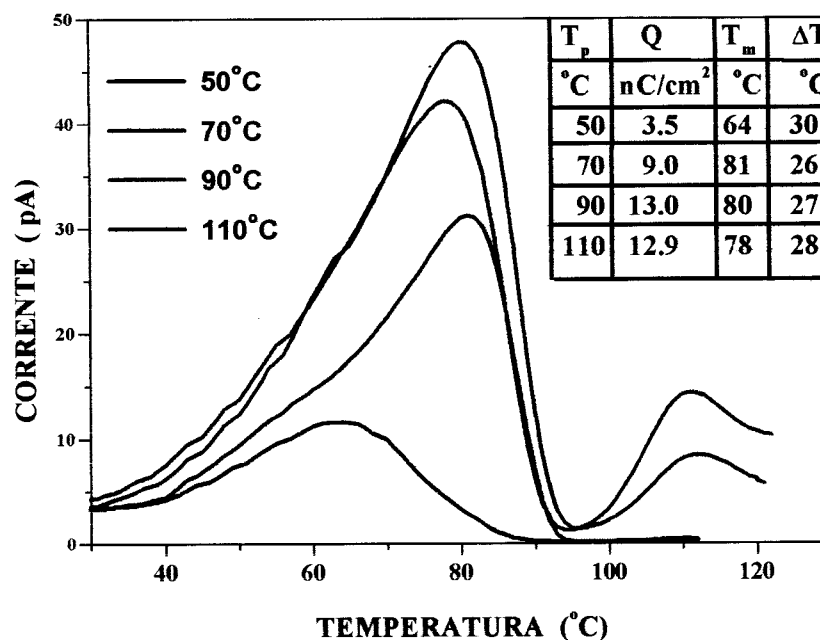


Figura V.10 – Curvas de CDTE para o PS (2.5%), polarizado durante 5 min. T_p é a temperatura de polarização, Q a carga total liberada, T_m é a temperatura do pico e ΔT é a largura do pico a meia altura, taxa de aquecimento $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Figura V.10 mostra as curvas de CDTE para diferentes temperaturas de polarização, T_p . Para $T_p = 50^\circ\text{C}$, o pico apresenta o máximo na temperatura, $T_m = 64^\circ\text{C}$ e com o aumento de T_p (até a temperatura de transição vítrea, T_g) a posição do pico desloca-se para temperaturas mais altas. Para $T_p > T_g$, o valor de T_m torna-se menor que os valores obtidos para $T_p < T_g$. A polarização elétrica da amostra é estimada pela área da curva e vê-se que ela aumenta com o aumento da temperatura de polarização, para $T_p < T_g$ e decresce ligeiramente para valor $T_p > T_g$. Nota-se também que o formato do pico CDTE torna-se mais estreito (veja os valores de ΔT listados na figura) com o aumento de T_p até o valor T_g e volta a alargar quando $T_p > T_g$.

Medidas da CDTE variando-se o tempo de polarização t_p são mostradas na figura na Figura V.11. Os resultados mostram que a polarização aumenta com o

tempo de polarização e que para a temperatura de 55 °C o processo de orientação dipolar é bastante lento e pode durar várias horas para atingir o valor máximo. Do gráfico, nota-se que a temperatura do máximo do pico, T_m é maior que a temperatura de polarização $T_p = 55$ °C, mesmo para tempos curto de polarização e vai se aproximando do valor T_g com o aumento do tempo de polarização. Comparando com os resultados mostrados na Figura V.10, conclui-se que para polarizar as amostras não é necessário usar temperaturas altas, mas sim polarizar as amostras por tempo mais longo. É claro que o aumento da temperatura de polarização exige um tempo menor de polarização para atingir valores mais altos de polarização.

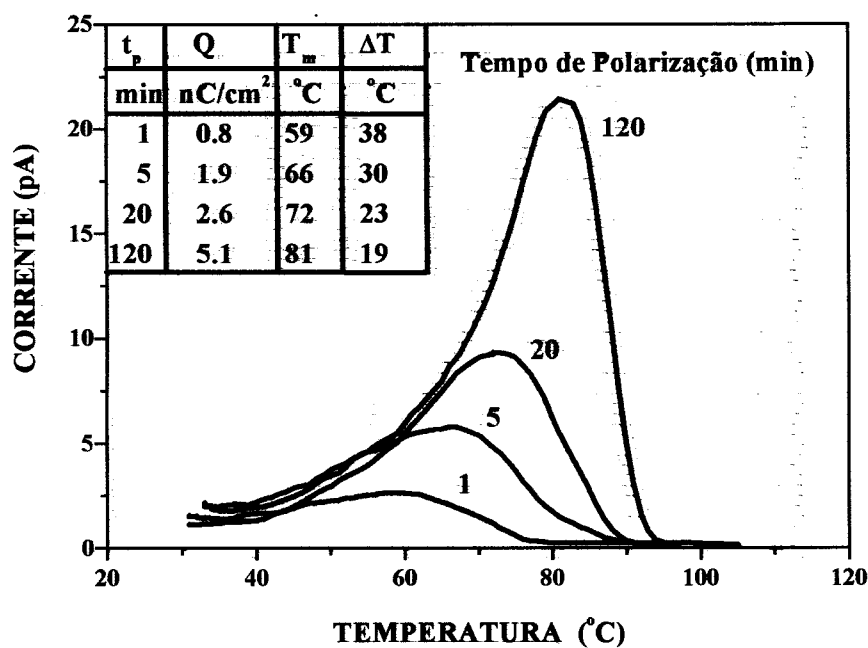


Figura V.11 – Curvas de CDTE para o PS (1.5%), polarizado a 55 °C com diferentes tempos de polarização. t_p é o tempo de polarização, Q a carga total liberada, T_m é a temperatura do pico e ΔT é a largura do pico a meia altura.

A Figura V.12 mostra as curvas de CDTE para diferentes concentrações de DR1 nos filmes de PS (DR1) (0, 0,5 e 1,5%). Vê-se da figura que a carga de polarização, correspondente ao pico de corrente, é proporcional à concentração de

DR1. Portanto, estes resultados nos fornecem a confirmação que o pico de corrente medido é associado com a orientação das moléculas de DR1.

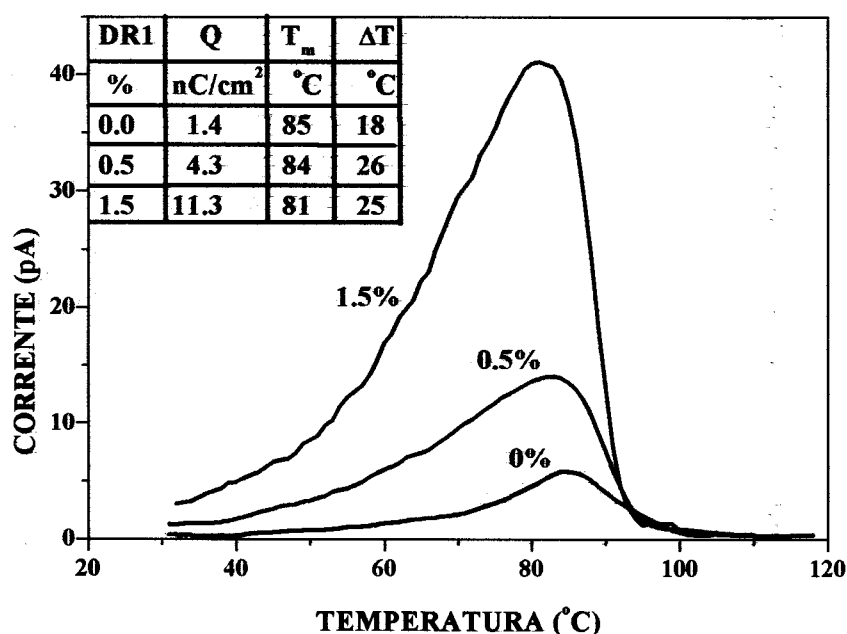


Figura V.12 – Curvas de CDTE para o PS (DR1) (0, 0,5 e 1,5%) polarizado em 110 °C, durante 5 min e tensão de 500 Volts. Os valores da concentração de DR1, da carga total Q liberada, da temperatura T_m do pico e a largura do pico a meia altura ΔT .

V.6 - Discussão

O uso do triodo de corona permitiu determinar a constante dielétrica e caracterizar o processo de condução elétrica dos filmes de PS (DR1). A constante dielétrica medida pelo método de corrente constante concorda com os valores determinados por medidas de impedância dielétrica. Na Figura V.6 mostra-se que os valores encontrados pelo método de corona são ligeiramente menores que os medidos por impedância. A diferença deve estar associada que a medida por impedância é realizada a frequência de 100 Hz enquanto que a medida por corona

corresponderia a uma frequência muito mais baixa pois a taxa de subida do campo elétrico é da ordem de 50 V/s.

No método de corona com corrente constante os filmes de PS (DR1), frequentemente apresentavam ruptura elétrica e dificilmente o regime de saturação do campo elétrico era obtido. Observou-se durante as medidas que as amostras muitas vezes rompiam e não permitia que as amostras continuassem ser carregadas pelo método de corrente constante (perdia-se o controle do carregamento). Durante o carregamento por corona não foi possível detectar, a partir das curvas de subida do campo, a formação da polarização elétrica na amostra. O valor da polarização elétrica nas amostras é muito pequeno e ocorre muito lentamente para afetar a curva de subida do campo elétrico.

Das medidas de corrente elétrica versus campo elétrico de saturação identificou-se que o processo de condução elétrica obedece o modelo de Poole-Frenkel, conforme discussão feita na conclusão do capítulo IV. Nota-se da Figura V.8, que o modelo fornece valores consistentes para a constante dielétrica real.

A solução encontrada para se continuar o carregamento por longo tempo foi utilizar o método do triodo de corona com tensão de grade, isto é, sem controle da corrente de carregamento. A confirmação do processo de orientação dos corantes foi obtida através das medidas de corrente termo estimuladas, que serão discutidas a seguir.

As medidas de despolarização termo estimuladas (CDTE) permitiram avaliar o processo de polarização elétrica e estimar o valor da polarização elétrica induzida nas amostras. O valor máximo da polarização obtido por nós nas amostras de PS (2,5%) foi estimado em 13 nC/cm^2 a partir da área da curva correspondente na Figura V.10 quando a amostra foi polarizada com o campo elétrico de 25 MV/m e

temperatura de 90 °C. Este valor é pequeno quando comparado com a polarização máxima de 160 nC/cm² (Tabela III-1) que se poderia obter supondo todas as moléculas orientadas na direção do campo elétrico (modelo simples que considera $P_{máx} = \mu d$, onde $\mu = 8,7$ Debye é o momento de dipolo do DR1 e d é densidade de moléculas). Nas medidas de CDTE, o campo elétrico máximo usado para polarizar as amostras foi da ordem de 25 MV/m à temperatura de 90 °C, campo esse bem menor do que se consegue na polarização das amostras pelo método do triodo de corona. Nota-se da Figura V.10 que ao se aumentar a temperatura de polarização além de T_g o valor da polarização elétrica da amostra diminui. Assim, o processo de polarização deve ser feito durante um tempo mais longo a temperaturas menores que T_g . A orientação dos corantes também foi confirmada a partir da diminuição da amplitude do pico de absorção do corante no espectro de UV-visível da amostra polarizada, veja Figura V.9.

Uma pergunta que tem de ser levantada é concernente ao processo de orientação ou relaxação dos corantes na matriz polimérica. Para se compreender um pouco do processo pode-se utilizar os resultados de medidas de correntes termo estimuladas.⁷⁹ A interpretação teórica das curvas de CDTE é dificultada pois se desconhece as condições iniciais da amostra. Nas medidas de CDTE verifica-se que a forma e a temperatura em que ocorre o pico de corrente dependem dos parâmetros de polarização da amostra e o problema teórico é como levar em conta essas variações para o modelo. Para fugir desta dificuldade pode-se utilizar as medidas de correntes termo estimuladas nas quais se aplica uma pequena tensão elétrica na amostra virgem e mede-se a corrente elétrica durante o aquecimento (CPTE, veja seção II-6-2). Recentemente, Leal Ferreira et al,⁴⁹ mostraram que a relaxação do corante está associada ao movimento das cadeias poliméricas. A seguir descreve-se de forma

bastante simplificada o modelo e um exemplo do ajuste de curvas de CPTE junto no trabalho de Leal Ferreira et al⁴⁹.

Para explicar os resultados obtidos com o PS (DR1), usou-se o modelo teórico de Williams-Watts (WW)⁸⁰ frequentemente usado em polímeros. No modelo é assumido que existe dois processos de relaxação: o primeiro corresponde à relaxação β (movimento de grupos internos à cadeia) que predomina para temperaturas menores que T_g e o segundo processo corresponde a relaxação α (movimento das cadeias) que ocorre próximo a temperatura de transição vítrea do material.

Para explicar os resultados de medidas de CPTE foi usado o modelo de WW mas numa forma simplificada.⁴⁹ É assumido que uma única função de relaxação descreve o processo em todo o intervalo de temperatura. Ela é escrita como:

$$\Phi(t) = \Phi_\alpha(t)[a + (1-a)\Phi_\beta(t)] \quad \text{V. 3}$$

onde $\Phi_\alpha(t)$ e $\Phi_\beta(t)$ são funções que correspondem a relaxações α e β e elas são decrescentes com o tempo. Além disso, considera-se que o tempo de relaxação $\tau_\beta(T)$ referente ao processo de relaxação β , para $T \ll T_g$, é muito menor que o tempo de relaxação $\tau_\alpha(T)$ referente ao processo de relaxação α . Assim, o processo β é predominante para temperaturas menores que T_g , sendo $\Phi_\alpha(t) \approx 1$ e $a \approx 0$, obtemos da equação V.3 que para $T \ll T_g$:

$$\Phi(t) \approx (1-a)\Phi_\beta(t) \quad \text{V. 4}$$

Para temperaturas próximas, ou acima de T_g , os processos de relaxação α e β se misturam tornando-se um único processo de relaxação que será denominado de α - β . Neste caso a função relaxação, dada pela equação V.3, torna-se:

$$\Phi(t) \approx \Phi_a(t)$$

V. 5

O modelo de WW foi proposto para descrever os processos de relaxação a temperatura constante. Para aplicá-lo na descrição das medidas de CPTe é necessário adaptá-lo pois a temperatura é variável no tempo. Utiliza-se o conceito de tempo intrínseco, $u = t/\tau(T)$, que relaciona a variação tempo-temperatura⁸¹.

Quando se aplica um campo elétrico E_p a uma amostra não polarizada, a polarização $P(t)$ aumenta com o tempo de acordo com a equação:

$$P(t) = \chi E_p (1 - \Phi(t))$$

V. 6

onde χ é a suscetibilidade dielétrica. A corrente elétrica medida é dada por $i(t) = Aq \frac{dP}{dt}$ (q é a taxa de aquecimento, A área da amostra e $C = A\chi E_p$ a capacidade elétrica). Para temperaturas abaixo de T_g , a função de relaxação usada foi do tipo exponencial estendida, a qual tem sido freqüentemente usada por vários autores^{5,84}

$$\Phi(u) = \exp[-(u)^n]$$

V. 7

Com este modelo WW simplificado⁴⁹ foi possível fazer uma análise dos resultados experimentais obtidos com PS (DR1). Para ilustrar o sucesso do modelo, mostra-se na Figura V.13 os resultados experimentais para diferentes temperaturas de polarização e o ajuste obtido com o modelo. Do gráfico nota-se que inicialmente a corrente sofre um rápido decaimento (devida à relaxação β), passa por uma região de amplitude constante e aumenta perto de T_g (relaxação α). Uma corrente negativa foi observada para temperaturas acima de T_g e foi atribuída ao decréscimo da suscetibilidade com a temperatura⁸² ou na grande diferença no coeficiente de expansão térmica do polímero perto de T_g ⁸³ Outra vantagem do modelo é que através

da variação dos parâmetros pode-se explicar a dispersão dos resultados experimentais, devido provavelmente a diferentes histórias térmicas das amostras.

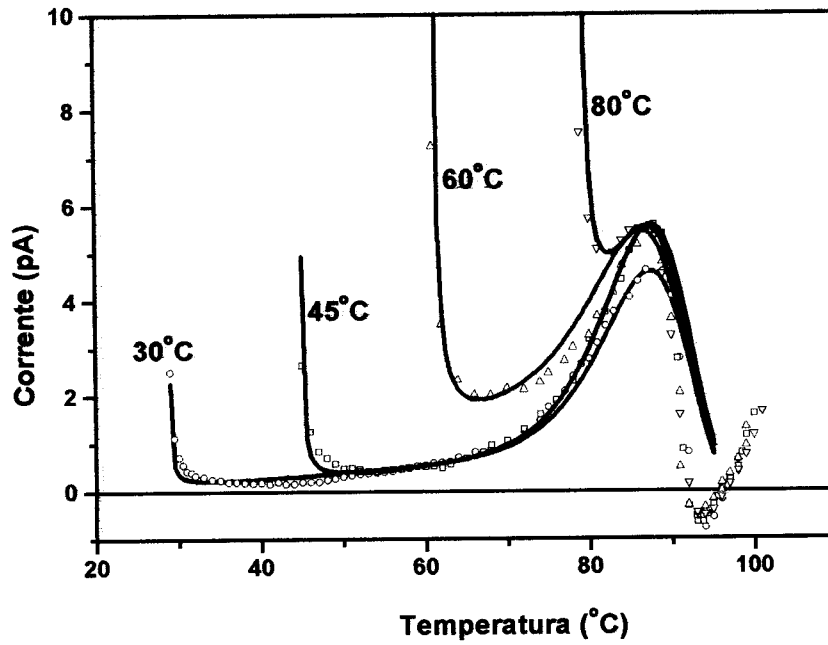


Figura V.13 – Curvas de CPTe experimental (símbolos vazios) medidas com diferentes temperaturas de polarização e linhas cheias usando o modelo simplificado de WW, a função relaxação usada foi exponencial estendida.^{5,84}

Como conclusões gerais do trabalho notou-se que é necessário um tempo intrínseco muito longo para que as moléculas atinjam o equilíbrio e as moléculas relaxam não só em temperaturas próximas de T_g , mas também em temperaturas menores. O modelo ainda prevê de forma adequada a dispersão dos resultados devido as diferentes histórias térmicas das amostras.

CAPÍTULO VI

RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

VI.1 – Introdução

Nesta parte do trabalho mostra-se os resultados da investigação das propriedades de relaxação dielétrica dos sistemas poliméricos PS (DR1) e PMMA (DR1) usando-se medidas da constante dielétrica complexa. O estudo dos processos de relaxação em polímeros ONL pode ajudar na compreensão da dinâmica e estabilidade orientacional das moléculas de corante, pois o movimento das moléculas de corantes num sistema polimérico “guest-host” estão relacionados aos movimentos moleculares do polímero hospedeiro.^{85,86,87}

As principais relaxações que ocorrem nos materiais poliméricos⁸⁸ são: a) relaxação α que aparece perto da transição vítrea e corresponde ao movimento micro browniano da cadeia principal e depende da massa molecular e do tipo de cadeia, e b) a relaxação do tipo β é associada ao movimento local de segmentos da cadeia e observada em temperaturas abaixo de T_g . Os processos de relaxação podem ser estudados através da análise dos picos da curva da constante dielétrica imaginária, ϵ'' , versus a frequência a diferentes temperaturas.

Este capítulo é dividido em duas partes: na primeira, são descritos e analisados os resultados obtidos com o sistema PS dopado com DR1 e na segunda parte

descritos e analisados os resultados com o sistema de PMMA. Apresentam-se medidas da constante dielétrica complexa em função da frequência, a diferentes temperaturas. As medidas foram feitas com o analisador de impedância da Solartron 1260 no intervalo de frequência de 1 Hz a 100 kHz, como descrito na seção II.6.

VI.2 – Medidas dielétricas no PS

Na Figura VI.1 mostra-se as curvas da constante dielétrica real, $\kappa' = \epsilon'/\epsilon_0$ de amostras de PS em função da frequência, a diferentes temperaturas. O valor da constante dielétrica diminui com a frequência e o aumento da temperatura produz a diminuição de κ' (para uma determinada frequência). Estas medidas correspondem ao intervalo de temperatura acima da temperatura de transição vítrea, T_g , que para o PS é da ordem de 95 °C. No intervalo de temperatura abaixo de T_g , a constante dielétrica aumenta com a temperatura (resultados não mostrados aqui) em bom acordo com os resultados calculados a partir das curvas de subida do campo elétrico obtidas no carregamento com o triodo de corona (veja seção II.2.1).

Nas curvas da constante dielétrica imaginária, $\kappa'' = \epsilon''/\epsilon_0$, mostradas na Figura VI.2, pode-se ver que as posições dos picos deslocam para alta frequência com o aumento da temperatura e as suas amplitudes não se alteram (acima da temperatura de 110 °C). Os picos das curvas de κ'' da figura são atribuídos à relaxação tipo α do polímero enquanto que o pico que seria atribuído à relaxação β não pode ser visto na figura, pois está fora do intervalo de frequência do equipamento usado neste trabalho.

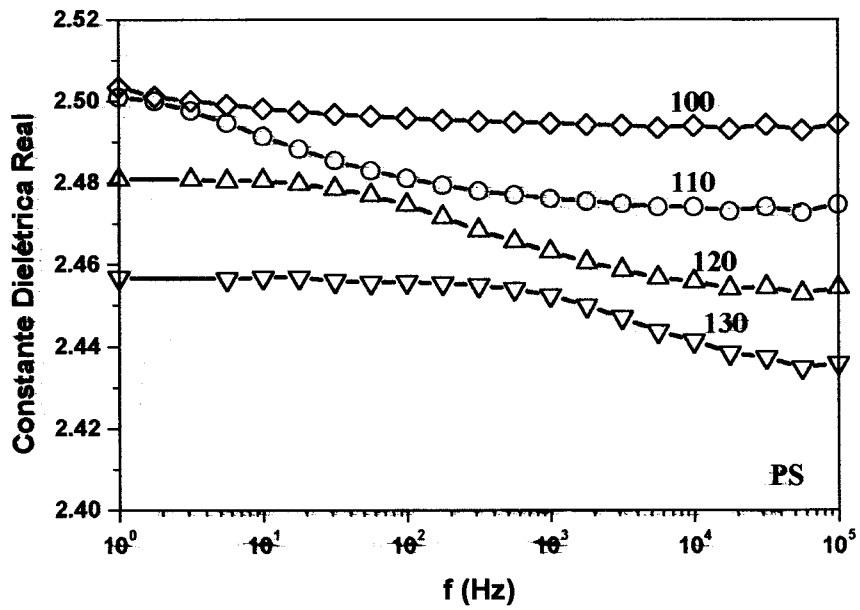


Figura VI.1 – Constante dielétrica real versus frequência para diferentes temperaturas.

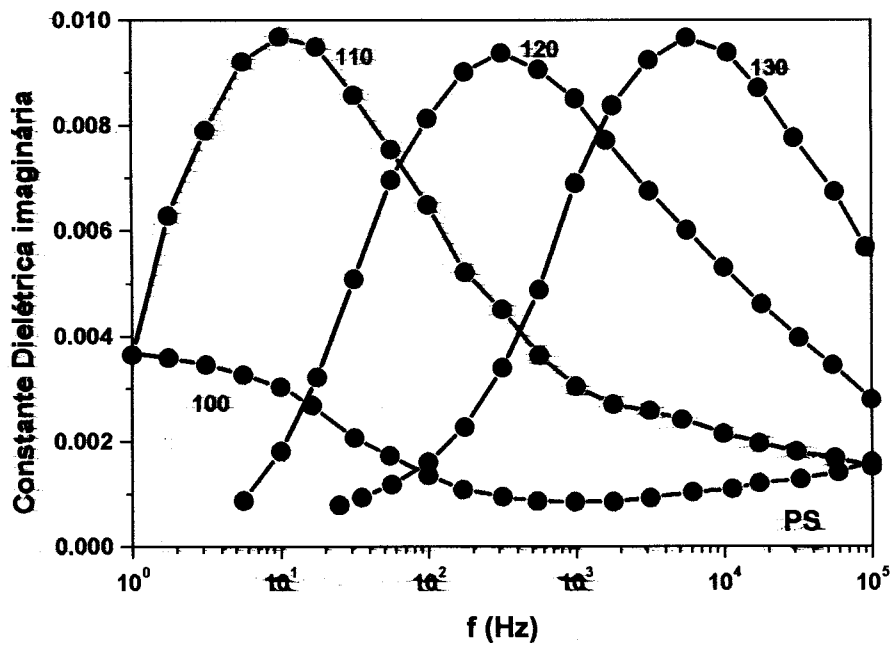


Figura VI.2 – Constante dielétrica imaginária com a frequência, para o PS, em diferentes temperaturas.

Em amostras de PS (DR1) as curvas de κ' , mostradas na Figura VI.3, vê-se que a constante dielétrica real aumenta com a temperatura na região de temperatura

menor que T_g , e diminui com a temperatura acima de T_g , i.e., tem-se o mesmo comportamento das amostras puras. Saliente-se que a existência do corante na amostra leva ao aumento da constante dielétrica do material, fato este, já observado nas medidas de κ' pelo método de corona com corrente constante.

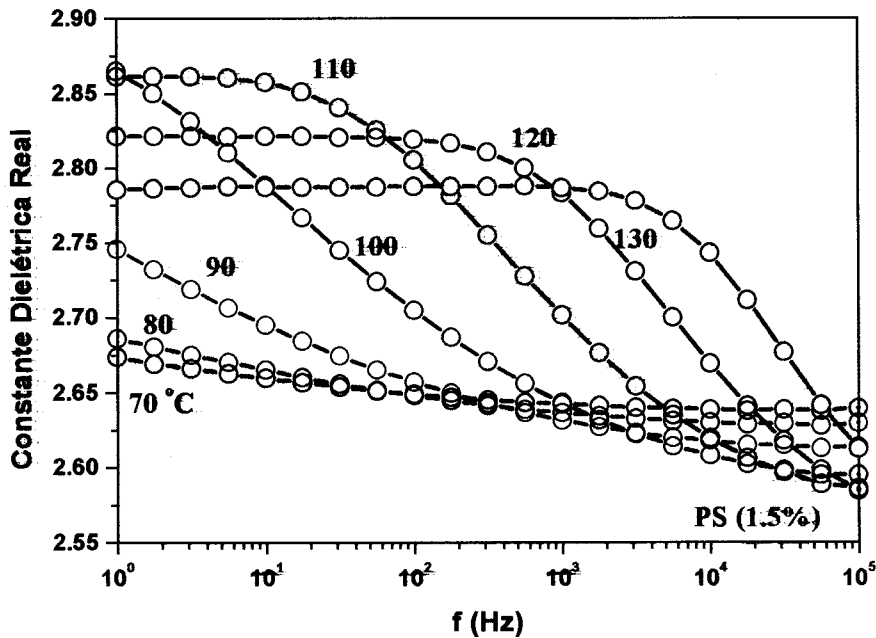


Figura VI.3 – Constante dielétrica real com a frequência para o PS(1.5%), em diferentes temperaturas.

Da Figura VI.4 vê-se que as posições dos máximos das curvas deslocam para valores de alta frequência com o aumento da temperatura. A presença do DR1 nas amostras afeta a posição do pico de relaxação α quando comparado (para a mesma temperatura) aos picos observados nas amostras de PMMA. Para temperaturas menores que 90 °C; o pico não aparece nas curvas pois ele estaria na região de baixas frequências. Nota-se também que as amplitudes máximas dos picos aumenta com a temperatura., ao contrário do PS(0%), que é constante.

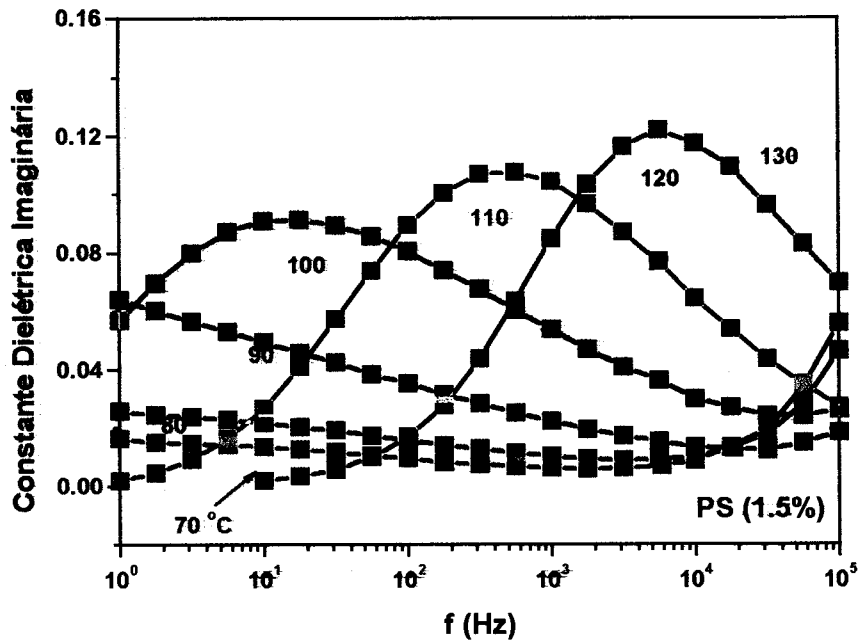


Figura VI.4 – Constante dielétrica imaginária versus frequência, para diferentes temperaturas.

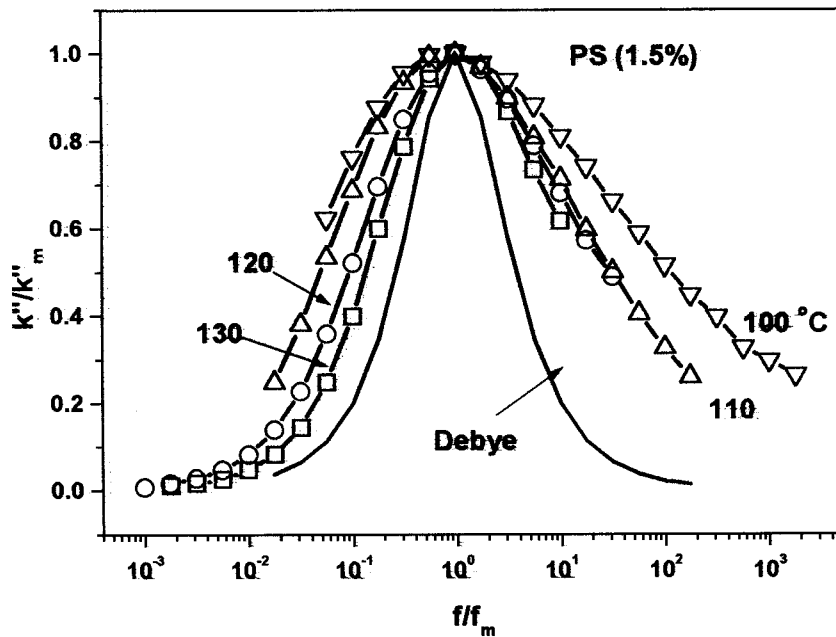


Figura VI.5 – Curvas normalizadas da constante dielétrica imaginária PS(1,5%), em diferentes temperaturas.

As curvas da constante dielétrica imaginária versus frequência da Figura VI.4, são mostradas na Figura VI.5 de forma normalizada em relação a amplitude e a

frequência correspondente ao pico das curvas. Para comparação, a curva teórica correspondente ao modelo de Debye também é mostrada na figura. Como pode ser visto da figura as curvas experimentais são assimétricas e mais largas que a curva de Debye, indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Observa-se também o estreitamento dos picos das curvas com o aumento da temperatura, indicando que a distribuição de tempos de relaxações torna-se mais estreita. Os resultados normalizados não fornecem uma curva universal para as diferentes temperaturas, em contraste com dados publicados anteriormente.¹⁷ A razão para esta aparente discrepância reside no fato que neste trabalho o intervalo de temperaturas utilizado foi diferente (de 90 a 130 °C contra 119 a 138 °C do citado trabalho).

VI.3 – Análise dos resultados – PS (DR1)

Os resultados mostram que no PS (DR1) a constante dielétrica é maior que os valores medidos no PS puro o que pode ser atribuído à existência das moléculas de DR1, que possuem um momento de dipolo de 8 Debye (DR1). Os valores de κ' no estado vítreo (região de temperatura abaixo de T_g) cresce com a temperatura nas amostras PS e PS (DR1). Na região acima de T_g as amostras mostraram que κ' decresce com a temperatura.

A posição dos picos correspondentes à relaxação α desloca-se para frequências mais elevadas quando se adiciona corante na amostra de PS, veja Figura VI.2 ou quando a temperatura aumenta, veja Figura VI.4. A partir da posição em frequência dos picos na Figura VI.4 pode-se encontrar o valor do tempo de relaxação para o PS (DR1) e determinar a sua dependência com a temperatura. A determinação de τ é feita de forma aproximada usando que o máximo da curva da constante

dielétrica imaginária, κ'' , ocorre para $\omega\tau = 1$. É mostrado na Figura VI.6 que a curva τ versus temperatura pode ser ajustada usando a equação de WLF,⁸⁹ aplicável para temperaturas acima de T_g , sendo C_1 e C_2 os parâmetros de WLF,

$$\log\left[\frac{\tau}{\tau(T_g)}\right] = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad \text{VI.1}$$

Os valores dos parâmetros usados para ajustar a curva são: $\tau(T_g) = 200$ s, $C_1 = 15$, $C_2 = 50$ °C, $T_g = 94$ °C), da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por A. Dhinojwala et al¹⁷ ($\tau(T_g) = 200 - 300$ seg, $C_1 = 15$, $C_2 = 40$ °C, $T_g = 94$ °C, para o PS dopado com DR1) e por W. Koehler et al⁹⁰ ($\tau(T_g) = 27$ s, $C_1 = 11,6$, $C_2 = 46,3$ °C, $T_g = 91$ °C para o PS dopado com DANS).

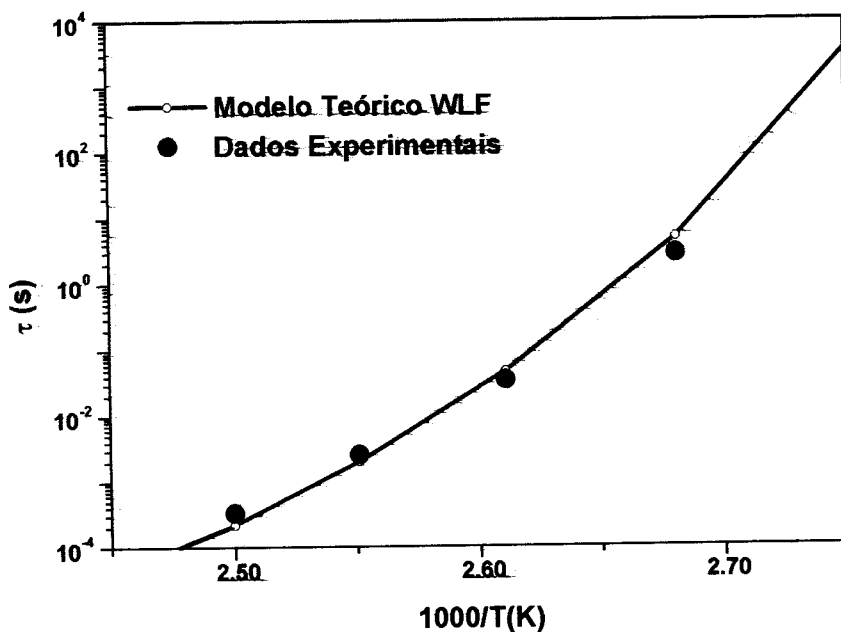


Figura VI.6 – Pontos experimentais e curva obtida com o modelo de WLF para o tempo de relaxação versus o inverso da temperatura para o PS (DR1).

Usando a aproximação de Arrhenius, a qual é usada para descrever a dependência com a temperatura para $T < T_g$, é possível estimar o valor da energia de ativação associado ao processo de relaxação α . A Figura VI.7 é obtida a partir dos

valores de τ calculados a partir da frequência do máximo das curvas da Figura VI.4, para diferentes temperaturas. O valor da energia de ativação encontrado para PS (1.5%) é de 32,3 kcal/mol e para o PS puro é 42,3 kcal/mol. O valor para o PS encontrado na literatura é da ordem 45-50 kcal/mol.¹⁷ Essa diferença no valor da energia de ativação do PS puro é associada à diferença da massa molecular, M_w , dos polímeros.

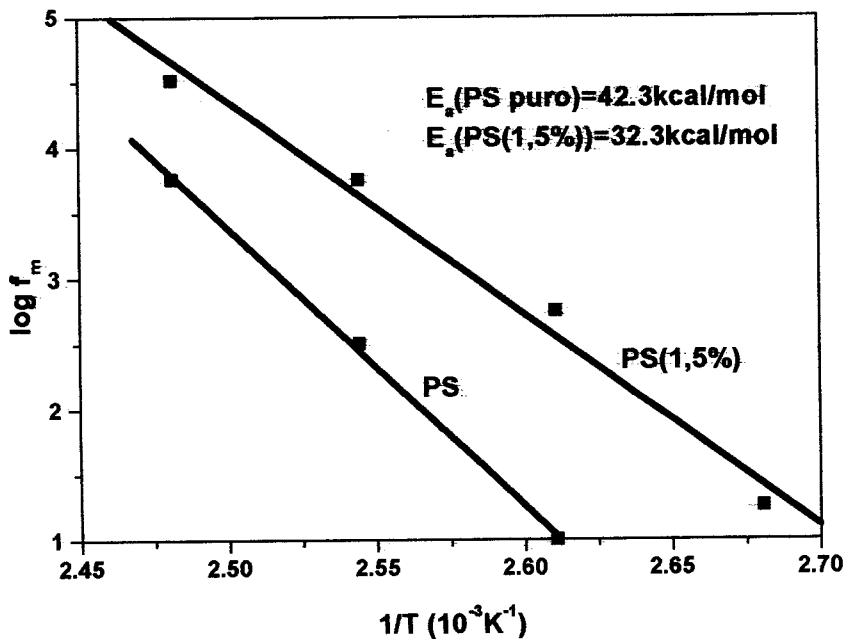


Figura VI.7 – Gráfico de Arrhenius do tempo de relaxação para o PS puro e PS (1.5%).

Como pode ser observado nas Figura VI.4 e Figura VI.5, as curvas da constante dielétrica imaginária relativa, κ'' , versus frequência para amostras de PS (DR1) não são simétricas em relação a frequência na qual o máximo ocorre. As curvas experimentais de k' e k'' podem ser ajustadas com a equação empírica de Havriliak-Negami⁹¹ (H-N) da constante dielétrica complexa:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad \text{VI.2}$$

onde os parâmetros que devem ser ajustados são: α , β , τ e $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. O parâmetro α determina a largura da distribuição de tempos de relaxação enquanto que β determina a assimetria da curva, τ é o tempo de relaxação e $\Delta\epsilon$ mede a intensidade de polarização do meio (“dielectric strength”). Na Figura VI.8 é mostrado um exemplo do ajuste dos resultados experimentais com a equação H-N e na Tabela VI.1 são mostrados os parâmetros usados nos ajustes para as amostras PS e PS (DR1), a diferentes temperaturas.

A amplitude máxima da curva de κ'' versus frequência para o PS (DR1) aumenta com o aumento da temperatura e as curvas se aproximam da curva teórica Debye principalmente no intervalo baixa frequência. O estreitamento da curva é medido pelo parâmetro α , ver Tabela VI.1, que decresce de 0,451 (100 °C) para 0,121 (130 °C) para o PS (DR1), ou seja, vai tendendo para zero que seria o valor correspondente a curva de Debye. A assimetria das curvas é mostrada claramente no intervalo de altas frequências e ela é determinada pelo valor do parâmetro β ($\beta = 1$ para a curva com simetria). Vê-se da Tabela VI.1 que β tem um valor de $\sim 0,438$ a 100 °C e diminui para $\sim 0,354$ a 120 °C para o PS (DR1). A contribuição da constante dielétrica $\Delta\epsilon = 0,5 - 0,57$ no PS (DR1) foi muito maior que o valor observado para o PS $\Delta\epsilon = 0,04 - 0,045$, indicando que o acréscimo da constante dielétrica real é resultado das moléculas do corante DR1 adicionadas ao polímero.

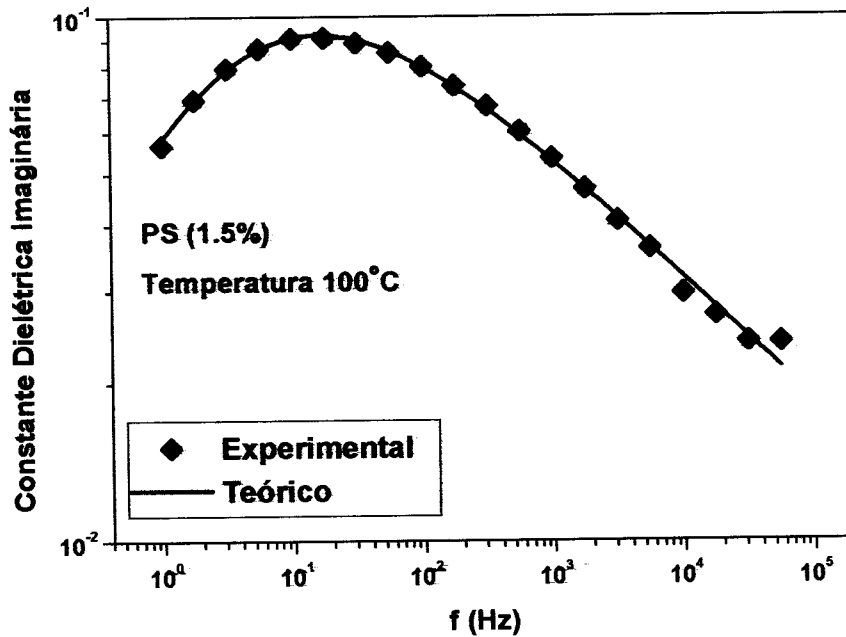


Figura VI.8 – Ajuste de constante dielétrica imaginária versus frequência com a equação de Havriliak-Negami para o PS(DR1).

Tabela VI.1 – Parâmetros da equação de Havriliak-Negami usados no ajuste as curvas da Figura VI.2. e Figura VI.4.

Parâmetros Ajustes	PS + 1.5 % DR1				PS puro		
	100°C	110°C	120°C	130°C	110°C	120°C	130°C
α	0,451	0,323	0,194	0,121	0,139	0,127	0,216
β	0,438	0,508	0,354	0,398	0,379	0,278	0,403
τ (ms)	258,4	5,42	0,59	0,078	262,46	13,17	0,53
$\Delta\epsilon$	0,573	0,505	0,548	0,504	0,039	0,045	0,042

VI.4 – Medidas com PMMA

Na Figura VI.9 são mostradas as curvas da constante dielétrica real, κ' , versus frequência para amostras de PMMA a diferentes temperaturas. A constante dielétrica diminui suavemente com o aumento da frequência e o seu valor, para uma

dada frequência, aumenta com a temperatura. Medidas realizadas acima da temperatura de transição vítrea do polímero mostraram que κ' decresce com a temperatura, como no caso do polímero PS. Os resultados em amostras PMMA concorda muito bem com os valores publicados na literatura.⁹² No PMMA existe em sua estrutura o grupo polar $O=C-O-CH_3$, veja Figura III.3, e o aumento da temperatura facilita a mobilidade do grupo polar o que produz o aumento da constante dielétrica com a temperatura.

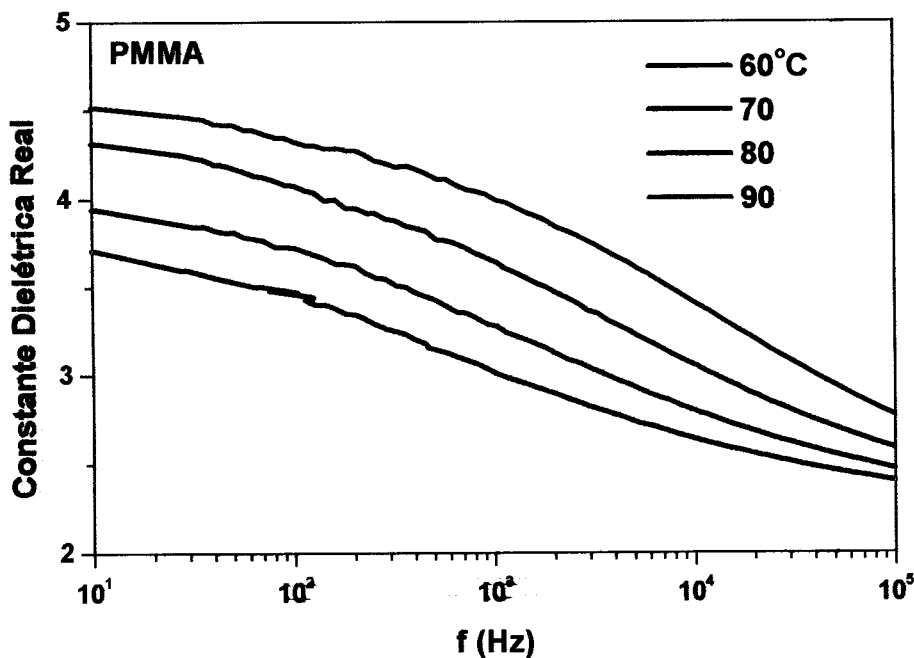


Figura VI.9 – Constante dielétrica real versus frequência do PMMA a diferentes temperaturas.

Na Figura VI.10 são mostradas as curvas da constante dielétrica real κ' do PMMA e PMMA(DR1) em função da frequência, a temperatura de 100 °C. Como nas amostras puras a constante dielétrica diminui com a frequência e o aumento da concentração de corante leva ao aumento no valor da constante dielétrica, sendo esse efeito visto mais claramente na figura em baixas frequências.

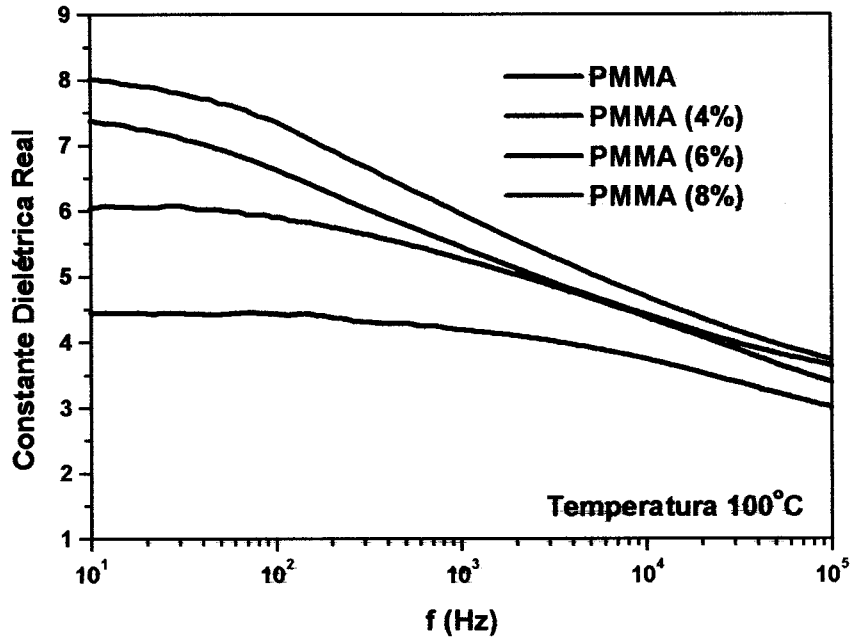


Figura VI.10 – Constante dielétrica real com a frequência, para as amostras de PMMA (0, 4, 6 e 8% DRI).

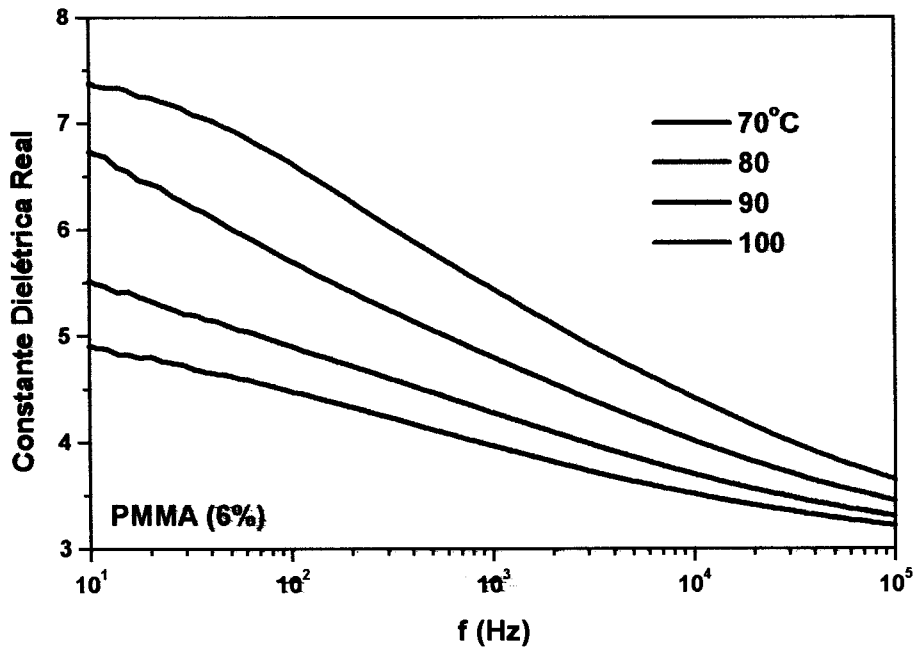


Figura VI.11 – Curvas da constante dielétrica real para o PMMA (6%) em diferentes temperaturas.

Na Figura VI.11 mostra-se as curvas de κ' versus frequência para diferentes temperaturas para a amostra de PMMA(6%). Nota-se que a constante dielétrica

aumenta com a temperatura e a diferença de seu valor com a frequência é mais suave para as temperaturas mais elevadas. Os resultados encontrados com o PMMA com outras concentrações de DR1 mostraram o mesmo tipo de comportamento.

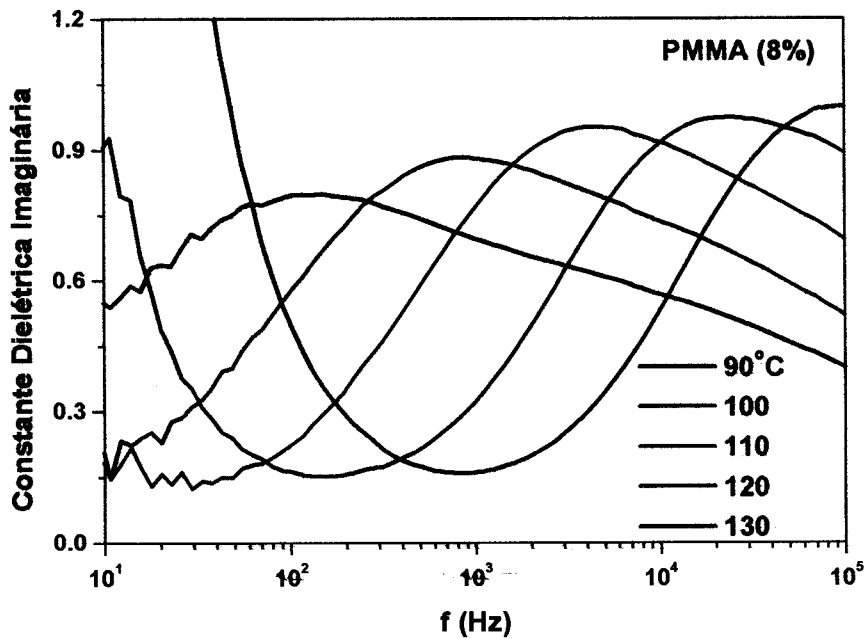


Figura VI.12 – Constante dielétrica imaginária em função da frequência para diferentes temperaturas, PMMA (8%).

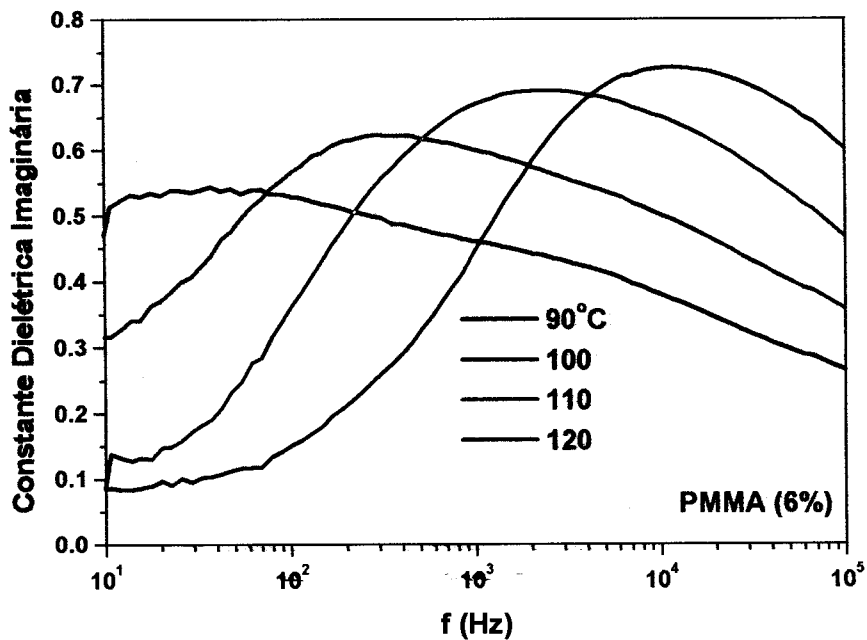


Figura VI.13 - Constante dielétrica imaginária em função da frequência para diferentes temperaturas, PMMA (6%).

Na Figura VI.12 e Figura VI.13 são mostradas as curvas de κ'' versus frequência, a diferentes temperaturas, para amostras de PMMA (6%) e PMMA (8%). Como nas amostras de PS os picos crescem de amplitude e deslocam para a região de altas frequências com o aumento da temperatura.

VI.5 – Análise dos resultados – PMMA(DR1)

Dos resultados obtidos com o PMMA(DR1) a constante dielétrica é maior que os valores encontrados para o PMMA, aumento esse atribuído à existência de moléculas de DR1 que são adicionadas ao PMMA. Os valores de k' na região abaixo da temperatura T_g cresce com o aumento da temperatura, conforme Figura VI.9 e Figura VI.11, enquanto que acima de T_g o valor de k' diminui. Para uma dada temperatura observa-se um aumento da constante dielétrica com o aumento da concentração de corante, conforme Figura VI.10.

A posição do pico correspondente à relaxação α desloca para frequências mais altas com o aumento da temperatura, e diminui com o aumento da concentração, conforme Figura VI.12 e Figura VI.13. Pode-se estimar o valor da constante de tempo τ a partir da posição do máximo da curva de κ'' , i.e., usando $\omega\tau=1$. Estes resultados para diferentes valores de temperatura permite determinar a energia de ativação associada ao processo de relaxação α . O cálculo é uma aproximação pois é utilizada a dependência de Arrhenius, a qual é usada para descrever a dependência a temperaturas menores que T_g . Os resultados dos cálculos estão mostrados na Figura VI.14 e as energias de ativação de 92,1 kcal/mol (PMMA(8%)) e 98,8 kcal/mol (PMMA(6%)) são menores que o valor conhecido de 100-110 kcal/mol para o PMMA.⁴¹

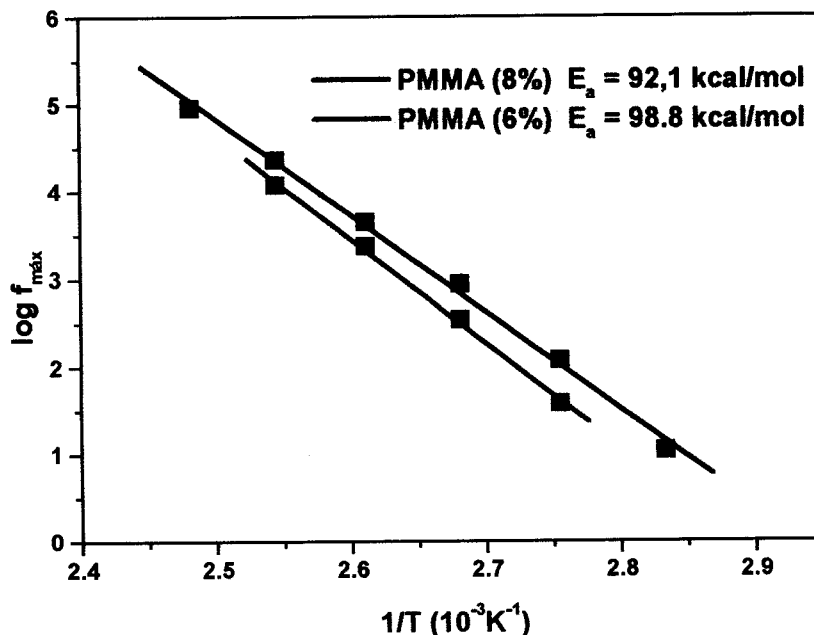


Figura VI.14 – Gráfico de Arrhenius para o PMMA (6 e 8 %). f_m é a frequência na qual a constante dielétrica imaginária é máxima.

As curvas experimentais de k'' para o PMMA(8%) e PMMA(6%) por serem assimétricas e mais largas que as de Debye (são características do sistema “guest-host”) foram ajustadas com a equação empírica de Havriliak-Negami, equação VI.2 descrita na seção VI.3. Na Figura VI.15 é mostrado um exemplo do ajuste dos resultados experimentais com a equação de H-N e na Tabela VI.2 são mostrados os parâmetros usados nos ajustes para as amostras de PMMA com 0, 6 e 8% DR1, a diferentes temperaturas.

Tabela VI. 2 - Parâmetros da equação de Havriliak-Negami usados no ajuste das curvas nas Figura VI.12 e Figura VI.13

Parâmetros Ajustes	PMMA + 8 % DR1				PMMA+6%DR1			PMMA	
	100°C	110°C	120°C	130°C	100°C	110°C	120°C	90 °C	100°C
α	0,335	0,305	0,27	0,26	0,27	0,3	0,28	0,64	0,7
β	0,55	0,708	0,769	0,78	0,52	0,63	0,685	0,461	0,51
τ (ms)	1	0,15	0,03	0,005	3,8	0,28	0,06	0,025	0,0065
$\Delta\epsilon$	6,32	5,48	5,43	5	5,29	4,79	4	2,7	2,6

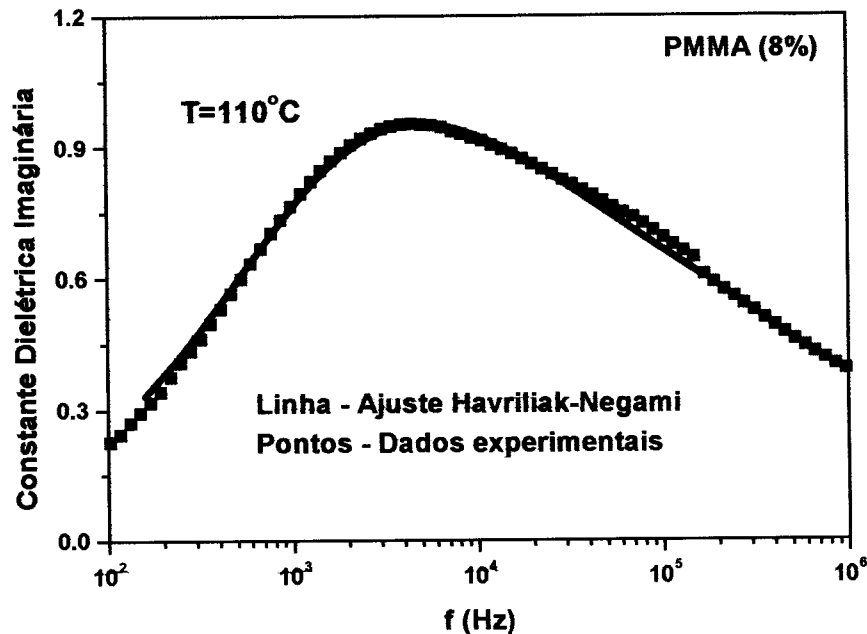


Figura VI.15 – Ajuste da constante dielétrica imaginária versus frequência com a equação de Havriliak-Negami para o PMMA(DR1.)

O valor da constante dielétrica no PMMA(DR1) é maior que o valor encontrado para o PMMA puro, conforme Figura VI.10. Outro fator que contribui para o aumento da constante dielétrica é a quantidade de moléculas do corante adicionadas ao PMMA.^{41,93} O valor de $\Delta\epsilon$ representa a intensidade de polarização do meio e desta forma conclui-se que o PMMA(DR1) possui uma capacidade maior de polarizar que o PMMA puro, conforme Tabela VI.2. Nota-se que o valor de $\Delta\epsilon$ aumenta com o aumento da concentração e diminui com o aumento da temperatura, para valores acima de T_g . Abaixo de T_g não foi possível fazer uma análise detalhada, pois o máximo na curva k'' , ocorre em frequências menores que 10Hz, não sendo possível obter resultados experimentais. Se compararmos o valor de $\Delta\epsilon$ para um sistema “side-chain” com um sistema “guest-host”, o valor de $\Delta\epsilon$ é maior no primeiro caso, pois as moléculas estão ligadas quimicamente, tornando o movimento da cadeia mais restrito.

O valor do tempo de relaxação diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração de corante. Para uma dada temperatura constante, o tempo de relaxação é menor quando a concentração é maior, como pode ser visto na Figura VI.13. Para melhor entender, faz-se uma análise da energia de ativação Figura VI.14. Nota-se que o aumento da concentração de corante, diminui a energia de ativação e conseqüentemente o valor de T_g como discutido na seção III.4.2. Esse comportamento foi observando tanto no PS como no PMMA. O corante tem um efeito de plastificador do polímero, que justifica o tempo de relaxação ser menor quando a concentração de corante aumenta.

VI.6 - Comparação geral entre o PS e PMMA

Tanto no PS como no PMMA observa-se que: a) a energia de ativação diminui com o aumento da concentração de corante, b) o tempo de relaxação diminui com o aumento da temperatura, c) o valor de $\Delta\epsilon$ é maior no PMMA, devido a presença do grupo polar, d) o valor da constante dielétrica aumenta com a temperatura até valores abaixo de T_g , acima de T_g o valor da constante dielétrica diminui, e) as curvas de k' e k'' em função da frequência, foram ajustadas usando a função empírica de Havriliak-Negami, f) o valor encontrado para a energia de ativação, usando o modelo de Arrhenius, está em bom acordo com a literatura.^{17,41}

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

O estudo dos sistemas poliméricos PS e PMMA dopados com DR1 é bastante interessante do ponto de vista acadêmico. As amostras são relativamente fáceis de preparar, são polímeros amorfos e as medidas podem ser feitas em temperaturas relativamente baixas pois a temperatura de transição vítrea deles são da ordem de uma centena de graus centígrados. Apesar destes sistemas não terem aplicação prática em óptica não linear, vários trabalhos tem sido publicados e o foco principal tem sido estudar os processos de relaxação do corante na matriz amorfa.

Uma das propostas deste trabalho foi estudar o processo de polarização elétrica pelo método de descarga corona com o objetivo de otimizá-lo e obter o maior valor de polarização possível. Este tema foi pouco explorado na literatura mas é grande importância para se obter materiais poliméricos com atividade ONL de segunda ordem. Como já foi mencionado, a atividade ONL de segunda ordem requer que os grupos ONL estejam orientados numa direção preferencial. É ainda interessante notar que a técnica de corona é a preferida como método de polarização pois permite aplicar campos elétricos mais elevados que o método convencional de aplicação de tensão elétrica a eletrodos colocados na amostra. Além disto, o método do triodo de corona com corrente constante permite caracterizar o processo de orientação dos corantes durante o carregamento das amostras. Essas informações

podem ser obtidas das curvas de subida do potencial de superfície em diferentes temperaturas.

No caso do polímero PS(DR1) os resultados obtidos da subida do potencial (mostradas no texto como campo elétrico) em função do tempo mostraram que não foi possível obter informações do processo do estabelecimento da polarização nas amostras pois o potencial subiu de forma praticamente linear, mesmo em temperaturas mais elevadas. Este resultado indica que tanto a condução elétrica como a polarização elétrica devem ser muito pequenos para afetar a subida linear do potencial de superfície. A temperatura máxima utilizada foi de 90 °C, um pouco abaixo de $T_g \approx 110$ °C, devida a natureza quebradiça das amostras. O campo elétrico máximo empregado foi da ordem de 100 MV/m, limitado pela ruptura elétrica das amostras. A informação que pôde ser obtida das medidas de corona com corrente constante foi o valor da constante dielétrica do PS(DR1) em diferentes temperaturas e concentrações de DR1, resultados estes em bom acordo com os medidos pelo método de impedância. O método do triodo de corona com tensão de grade constante permitiu também a avaliação do processo de condução elétrica do PS(DR1), o qual mostrou ser compatível com o modelo de Poole-Frenkel. Além das limitações de temperatura e campo elétrico máximo, o PS não permite que se adicione uma porcentagem maior que 2% em massa de corante. Assim, o método de corona com corrente constante não permite obter informação do processo de orientação dipolar durante o processo de carregamento, pelo fato do processo ser lento ou pela pequena quantidade de corante que se pode utilizar nas amostras e a alternativa para estudar o sistema foi empregar o método de corrente termo estimulada de amostras pré polarizadas. Outro método de se avaliar a polarização elétrica resultante do processo de polarização no PS(DR1) seria o coeficiente eletro-óptico dos filmes PS(DR1) mas

ele é pequeno e ainda teve-se a dificuldade de realizar medidas deste tipo pois ao retirar os filmes do suporte do triodo eles quebravam. Outras tentativas de avaliar a polarização por medidas de absorvância em 490 nm também foram infrutíferas, i.é, os resultados foram não conclusivos pois a variação da amplitude das curvas era muito pequena.

Ao contrário do PS(DR1), nas amostras de PMMA(DR1) as curvas de subida do potencial de superfície mostraram que foi possível obter, em temperaturas mais elevadas, a saturação do potencial de superfície durante o carregamento com corrente constante. Este resultado mostra que a condução elétrica no PMMA(DR1) deve ser maior que no PS. Tal fato pode ser visto comparando as figuras IV.8 e V.8 e como no PS(DR1) mostrou-se também que o processo de condução obedece o modelo de Poole-Frenkel. É interessante notar que a condução elétrica tanto nas amostras de PS(DR1) e de PMMA(DR1) crescem com o aumento da concentração de corantes das amostras, fato observado em outros materiais nos quais se acrescentam corantes.^{16,93} Da subida inicial das curvas de subida de potencial pôde-se também determinar a constante dielétrica das amostras. As tentativas de explicar a subida do potencial de superfície no PMMA(DR1) com modelos que levam em conta a formação de polarização elétrica durante o carregamento com corrente constante foram infrutíferos. A comparação dos resultados experimentais foi feita com os modelos descritos por G. Minami⁹⁴ nos quais são considerados casos nos quais a polarização possui diferentes dependências com o tempo e também incluiu-se efeitos de condução.

Nas amostras de PMMA(DR1) a polarização elétrica induzida durante a polarização por corona foi monitorada usando medidas do coeficiente piroelétrico realizadas a temperatura ambiente após o processo de polarização. Saliente-se que as amostras foram polarizadas usando o método do triodo de corona com tensão de

grade constante. O coeficiente piroelétrico é diretamente proporcional ao campo de polarização e a concentração de DR1, como era de se esperar. Verificou-se que mesmo em temperaturas da ordem de 100 °C, próxima de T_g , o tempo necessário para polarizar as amostras deve ser da ordem de horas, fato este surpreendente pois medidas de relaxação dielétrica mostram valores significativamente menores. Deste resultado pode-se compreender o insucesso na aplicação de modelos para descrever a formação da polarização elétrica durante o carregamento com corrente constante, uma vez que, nelas o tempo de carga usado é da ordem de uma dezena de minutos, o qual é insuficiente para induzir uma polarização elétrica apreciável nas amostras. Recentemente⁹⁵ mostrou-se que o tempo de relaxação do decaimento da suscetibilidade de segunda ordem podem atingir valores da ordem de horas mesmo a temperaturas da ordem de 90 °C.

Também foram realizadas medidas preliminares do coeficiente eletro óptico, em colaboração com Paulo Ribeiro⁵⁷, e os resultados mostraram comportamento semelhante aos observados com os das medidas do coeficiente piroelétrico. Os valores conhecidos na literatura^{19,77,93} para o coeficiente eletro óptico é da ordem de 2,5 pm/V para amostras com densidade de corante em torno $1,1 - 2,74 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ e polarizadas com um campo elétrico da ordem de 60MV/m. Como pode ser visto nas figuras IV.14 e IV.15 os nossos resultados podem atingir valores maiores que os publicados.

Outro ponto que merece destaque nesta discussão são os resultados obtidos nas medidas de relaxação dielétrica. Em primeiro lugar saliente-se que para analisar as amostras de PS e PMMA usou-se a equação empírica de Havriliak-Negami, a partir da qual se determinou os parâmetros α , β , τ e $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. No PMMA a constante dielétrica é sempre maior que a do PS pois o PMMA é um polímero de

natureza polar pela existência do grupo polar ester. Isto também pode ser avaliado pelo valor da variação da constante dielétrica $\Delta\epsilon$, Tabelas VI.1 e VI.2, que é uma medida da intensidade da polarização do material. No caso do PS o valor de $\Delta\epsilon$ para o polímero puro é da ordem de $4,5 \times 10^{-2}$ e seu valor é 100 vezes maior quando se acrescenta 1.5% de DR1 na temperatura de 120°C. No caso do PMMA vê-se que $\Delta\epsilon$ é da ordem de 2,6 para o polímero puro e dobra seu valor mesmo que se acrescenta 8% de DR1 na amostra. Como o PS não é polar a variação de $\Delta\epsilon$ é muito significativa quando se acrescenta uma pequena porcentagem de moléculas polares. Ao contrário, como o PMMA é polar o acréscimo de moléculas não altera de forma significativa a polarização do meio. Se a dependência da constante de tempo τ , encontrada no ajuste das curvas pela equação de HN, for representada pela dependência de Arrhenius pode-se estimar a energia de ativação do processo. Os resultados mostram que as energias de ativação são da mesma ordem das obtidas para a relaxação α do polímero tanto para o PS(DR1) como para o PS(DR1), indicando que a relaxação das moléculas sob campo elétrico alternado é associada ao movimento da cadeia polimérica. Este resultado é compatível com as conclusões do trabalho de Ferreira et al⁴⁹ obtidos em medidas de polarização termo estimuladas no PS(DR1). Note também que o tempo de relaxação, para uma dada temperatura, é muito maior para o PS do que para o PMMA. A possível razão desta diferença é que a temperatura de transição vítrea do PS é aproximadamente 20 °C maior que a do PMMA. Outro resultado interessante é comparar o tempo necessário para orientar os corantes pelo método de corona com o tempo de relaxação obtido nas medidas de relaxação. Como mostrado na Tabela VI.2, para a temperatura de 100 °C, obtém-se τ da ordem de milésimo de segundos enquanto que a figura IV.10 mostra que será

necessário polarizar a amostra durante um tempo pelo menos uma hora para que se atinja a saturação da polarização elétrica na amostra. Este resultado não é facilmente compreendido mas indica que apesar da orientação dos corantes na matriz amorfa ser dependente do movimento da cadeia polimérica ela deve ser restringida a um outro mecanismo tal como o movimento de grupos de cadeia que estão em torno do corante. Efeitos da variação do volume livre do polímero, determinado pela história térmica da amostra, também afetam de maneira importante os resultados de orientação do corante.^{6,15,30,95} Por exemplo, tratamentos térmicos a diferentes ou resfriamentos controlados da amostra mostram que pode ocorrer um aumento de uma ordem de grandeza na constante de tempo de decaimento da atividade eletro óptica de segunda ordem.

Para finalizar listamos abaixo as publicações obtidas durante a realização deste trabalho

- 1) FEDOSOV, S N; GIACOMETTI, J A; LEAL FERREIRA, G F; COSTA, M M.- Formation and relaxation of poled order in dye doped polystyrene probed by isothermal and nonisothermal current measurements J. Appl. Phys., v.82, n.9, p.4355-61, Nov. 1997.
- 2) MENDONCA, C R; COSTA, M M; GIACOMETTI, J A; NUNES, F D; ZILIO, SC. - Nonlinear refractive indices of polystyrene films doped with azobenzene dye Disperse Red 1. Electron. Lett., v.34, n.1, p.116-7, Jan. 1998
- 3) MINIEWICZ, A, BARTKIEWICZ, S, SWORAKOWSKI, J, GIACOMETTI, JA, COSTA, M M. - On the optical phase conjugation in polystyrene films containing azobenzene dye disperse red 13 Pure and Applied Optics (A), v.7, n 4, p.709-721, Julho 1998

- 4) J. A. GIACOMETTI, , M M COSTA, , FEDOSOV, S N, Space charge and polarization phenomena in corona charged polymers. In: 3rd International Conference on Electric Charge in Solid Insulators, Tours 29 June - 3 July, 1998, França, (apresentado como invited paper), p.196-204
- 5) M M COSTA,, J. A. GIACOMETTI,. Polarization orientation on polystyrene with disperse red employing the corona triode with constant current. - In: 1997 MATERIALS RESEARCH SOCIETY FALL MEETING, Boston, 1997. Abstracts. Materials Research Society, 1997. p.264, res.J9.37
- 6) M. M. Costa., C. WISNIEWSKI, MANOEL G. MIRANDA AND J. A. GIACOMETTI. "Dielectric Relaxation and Polarization Phenomena in Poly(methyl metacrylate) with the Disperse Red 1 dye. Trabalho apresentado no 10th International Symposium on Electrets – 22-24 September 1999, Greece.
- 7) S. N. Fedosov, J. A. Giacometti, G. F. Leal Ferreira and M. M. Costa. Thermally Stimulated Depolarization Currents in Corona Pol,ed Doped Polystyrene. Trabalho apresentado no 10th International Symposium on Electrets – 22-24 September 1999, Greece.
- 8) S. N. Fedosov, P. Pissis, J. A. Giacometti, M. M. Costa and A. E Sergeeva. Dielectric Properties of Polystyrene Doped with DR1 Guest Molecules. Trabalho apresentado no 10th International Symposium on Electrets – 22-24 September 1999, Greece.
- 9) J. A. Giacometti, S. Fedosov and M. M. Costa. "Corona Charging of Polymers: Recent Advances on Constant Current Charging" – Brazilian Journal of Physics, vol 29 n.02, june 1999.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ zXU, C. et al. Stabilization of the dipole alignment of poled nonlinear optical polymers by ultrastructure synthesis. *Macromolecules*, v.26, n.20, p.5303-5309, 1993.
 - ² SUZUKI, A., MATSUOKA, Y. Relaxation processes in poled nonlinear optical polymer films. *J. Appl. Phys.*, v. 77, n.3, p. 965-969, feb. 1995.
 - ³ SHI, Y. et al. Improving the thermal stability by anchoring both ends of chromophores in the side-chain nonlinear optical polymers. *Appl. Phys. Lett.*, v.63, n.16, p.2168-2170, 1993.
 - ⁴ KOHLER, W., et al. Second harmonic generation and thermally stimulated current measurements: a study of some novel polymers for nonlinear optics. *J. Chem. Phys.*, v.93, n.12, p.9157-9166, Dez. 1990.
 - ⁵ SINGER, K.D., KING, L.A. Relaxation phenomena in polymer nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.*, v.70, n.06, p.3251-3255, set. 1991.
 - ⁶ DHINOJWALA, A., WONG, G.K., TORKELSON, J.M. Rotational Reorientation Dynamics of nonlinear optical chromophores in rubbery and glassy polymers: α -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation. *Macromolecules*, v.26, n.22, p.5943-5953, 1993.
 - ⁷ NAKAYAMA, H. et al. Second-order nonlinearity of nonpoled polymeric thin films doped with pyrylium salts with blue window characteristics. *Appl. Phys. Lett.*, v.69, n.19, p.2813-2815, nov. 1996.
 - ⁸ ULRICH, D.R. Polymers for nonlinear optical applications. *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, v.189, p.3-38 1990.
 - ⁹ LYTEL, R. et al. Nonlinear optical and electroactive polymers. Edited by P. N. Prasad, D. R. Ulrich (Plenum, New York, 1998).
 - ¹⁰ L. R. Dalton. et al. Polymeric electro-optic modulators: materials synthesis and processing. *Adv. Mater.*, v.7, n.06, p.519-540, 1995.
 - ¹¹ W. Wang. et al. Traveling wave electro-optic phase modulator using cross-linked nonlinear optical polymer. *Appl. Phys. Lett.*, v.65, p.929-931, 1994.

-
- ¹² ROCHON, J.G. et al. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azo-aromatic polymers. *Appl. Phys. Lett*, v.60, p.4, 1992.
- ¹³ NATANSOHN, A. et al. Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4'-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene]. *Macromolecules*, v.25, n.08, p.2268-2273, 1992.
- ¹⁴ ISLAM, M. N. Ultrafast switching with nonlinear optics. *Phys. Today*, p.34-40, 1994.
- ¹⁵ GOODSON III, T., WANG, C.H. Dipolar orientational relaxation in guest/host amorphous polymer probed by second harmonic generation. *Macromolecules*, v.26, n. 8, p.1837-1840, 1993.
- ¹⁶ ZIMMERMAN, F. et al. Electric-field-induced polarization current studies in guest-host polymers. *J. Appl. Phys*, v.75, n. 3, p.1267-1285, feb. 1994.
- ¹⁷ DHINOJWALA, A., WONG, G.K., TORDELSON, J.M. Rotational reorientation dynamics of disperse red 1 in polystyrene: α -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation. *J. Chem. Phys*, v.100, n. 8, p.6046-6054, abr. 1994.
- ¹⁸ SINGER, K.D. et al. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films. *Appl. Phys. Lett*, v.53, n.19, p.1800-1802, nov. 1988.
- ¹⁹ HAYDEN, L.M. et al. Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers. *J. Appl. Phys*, v.68, n.02, p.456-465, jul. 1990.
- ²⁰ WEDER, C. et al. Orientational relaxation in electric-field-poled films from main-chain nonlinear optical polyamides. *Macromolecules*, v.28, n.07, p.2377-2382, 1995.
- ²¹ HAGEN, R. et al. Poling and orientational relaxation: comparison of nonlinear optical main-chain and side-chain polymers. *J. Appl. Phys*, v.80, n.6, p.3162-3166, set. 1996.
- ²² B. Reck, M. Eich, D. Jungbauer, R. J. Twieg, C. G. Wilson, D. Y. Yoon e G. C. Bjorklund., *Proc. SPIE* 1147, 74 (1989)
- ²³ R. D. Miller, D. M. Buland, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, J. I. Thackara, R. J. Twieg, T. Verbiest e W. Volksen., *Macromolecules*, 28, 4970 (1995).

-
- ²⁴ HAMPSCH, H.L. et al. Second harmonic generation in doped glassy polymer films as a function of physical ageing and dopant size. *Polym. Commun*, v.30, p.40-43, feb. 1989.
- ²⁵ HAMPSCH, H.L. et al. Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing. *J. Appl. Phys*, v.67, n.02, p.1037-1041, jan. 1990.
- ²⁶ HAMPSCH, H.L. et al. Orientation and second harmonic generation in doped polystyrene and poly(methyl methacrylate) films. *Macromolecules*, v.21, n. 2, p.526-528, 1988.
- ²⁷ NORWOOD, R.A., KUZYK, M.G., KEOSIAN, R.A. Electro-optic tensor ratio determination of side-chain copolymers with electro-optic interferometry. *J. Appl. Phys*, v.75, n.04, p.1869-1874, fev. 1994.
- ²⁸ CHO, H. R. et al. Mach-Zehnder interferometer measurement of the Pockels effect in a poled polymer film with a coplanar electrode structure. *Appl. Phys. Lett*, v.69, n.25, p.3788-3790, dez. 1996.
- ²⁹ XIE, S., NATANSOHN, A., ROCHON, P. Recent developments in azo aromatics compounds. *Chem. Matter*, v.5, p.403-411 1993.
- ³⁰ HAMPSCH, H.L. et al. Dopant Orientation Dynamics in doped second-order nonlinear optical amorphous polymers. 1. Effects of temperature above and below T_g in corona-poled films. *Macromolecules*, v.23, n.15, p.3640-3647, 1990.
- ³¹ MORTAZAVI, M.A. et al. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. *J. Opt. Soc. Am. B*, v.6, n.04, p.733-741, abr. 1989.
- ³² FIORINI, C., NUNZI, J.M. Dynamics and efficiency of all-optical poling in polymers. *Chemical Physics Letters*, v.286, p.415-420, abr. 1998.
- ³³ CÉLINE, F. et al. Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers. *J. Opt. Soc. Am. B*, v.14, n.08, p.1984-2003, 1997.
- ³⁴ PHAM, V.P. et al. Novel azo dye-doped poly(methyl methacrylate) films as optical data storage media. *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 1*, v.36, n.1B, p.429-438, jan. 1997.

-
- ³⁵ TSUTSUMI, N. et al. Second harmonic generation from a NLO dye aligned by the internal electric field in a blend of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, v.28, n.04, p.950-955, 1995.
- ³⁶ BROWER, S.C., HAAYDEN, L.M. Activation volume associated with the relaxation of the second order nonlinear optical susceptibility in a guest-host polymer. *Appl. Phys. Lett.*, v.63, n.15, p.2059-2061, out. 1993.
- ³⁷ NAHATA, A. et al. Electro-optic determination of the nonlinear-optical properties of a covalently functionalized disperse red 1 copolymer. *J. Opt. Soc. Am. B*, v.10, n.09, p.1553-1564, set. 1993.
- ³⁸ LEE, S.H. et al. Relaxation studies of thin films oriented by corona poling for a poly(p-phenyleneterephthalate) with nonlinear optical side groups. *Appl. Phys. Lett.*, v.74, n.14, p.2067-2069, abr. 1999.
- ³⁹ SHARP, E.J., GARN, L.E. Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part II: experiment. *J. Appl. Phys.*, v. 53, n.12, p.8980-8987, dez. 1982.
- ⁴⁰ GARN, L.E., SHARP, E.J. Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part I. theory. *J. Appl. Phys.*, v.53, n.12, p.8974-8979, dez. 1982.
- ⁴¹ LEI, D. et al. Dielectric properties of azo dye-poly(methyl methacrylate) mixtures. *Macromolecules*, v.20, n.08, p.1797-1801 1987.
- ⁴² FEDOSOV, S., GIAGOMETTI, J.^a, FERREIRA, G.F.L., COSTA, M.M. Formation and relaxation of poled order in dye doped polystyrene probed by isothermal and nonisothermal current measurements. *J. Appl. Phys.*, v.82, n.09, p.4355-4361, nov. 1997.
- ⁴³ DEBYE, P. *Polar Molecules* (Lancaster, Lancaster, Pa., 1929).
- ⁴⁴ GARTON, C.G. The distribution of relaxation times in dielectrics. *Trans. Faraday Soc.* XLIIA. p.56-60, 1946.
- ⁴⁵ BOTTCHEER, C.J. e BORDEWIKJ, P. *Theory of electronic polarisation* (Elsevier, Amsterdam, 1978, vol 2).
- ⁴⁶ VAN DER VORST, C. P. J. M., VAN GASSEL, R.A P. Thermal relaxation of poled non-linear optical sidechain polymers: a new, semi-empirical model. *Macromol. Symp.* v.90, p.47-64, 1994.

-
- ⁴⁷ KOHLRAUSCH, R. Pogg. Ann. Physik. v.91, p.198, 1854.
- ⁴⁸ WILLIAMS, G., WATTS, D.C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. Trans. Faraday Soc. v.66, p.80-85, 1970.
- ⁴⁹ LEAL FERREIRA, G.F., FIGUEIREDO, M.T., FEDOSOV, S.N., GIACOMETTI, J.A. Thermally stimulated polarization in dye doped polystyrene explained via the Williams-Watts α - β relaxation model. J. Phys. D: Appl. Phys., v.31, p.2051-2056, 1998.
- ⁵⁰ KUZYK, M.G., MOORE, R.C., KING, L.A. K. Second harmonic-generation measurements of the elastic constant of a molecule in a polymer matrix. Opt. Soc. Am. B v.7, p.64-72, 1990
- ⁵¹ KLAFTER, j., SHLESINGER, M.F. On the relationship among three theories of relaxation in disordered systems. Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), v.83, p.848-851, 1986.
- ⁵² WERON, K. A probabilistic mechanism hidden behind the universal power law for dielectric-relaxation-general relaxation equation. J. Phys. Condens. Matter v.3, p.9151-9162, 1991.
- ⁵³ DISSADO, L.A., HILL, R.M. Non-exponential decay in dielectrics and dynamics of correlated systems. Nature v.279, p.685-689 1979
- ⁵⁴ DUREIKO, R.D., SCHUELE, D.E., SINGER, K.D. Modeling relaxation processes in poled electro-optic polymer films. J. Opt. Soc. Am. B. v.15, n.1, p.338-350, jan. 1998.
- ⁵⁵ MCCRUM, N.G., READ, B.E., WILLIAMS, G. Anelastic and Dielectric Relaxation in polymeric Solids. Wiley, London, 1967.
- ⁵⁶ ADAM, G., GIBBS, J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. J. Chem. Phys. v.43, p.139-146, 1965.
- ⁵⁷ RIBEIRO, P.A. Caracterização dielétrica e eletroóptica do copolímero acrílico funcionalizado com o cromóforo 4-[N-etil-N-(2-hidroxietil)]amino-2'-cloro-4'-nitro-azobenzeno. Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, set. 1999.

-
- ⁵⁸ MORENO, R. Um método para o estudo de transporte de cargas em filmes isolantes carregados or descarga corona. Aplicação ao polietileno. Tese de Doutorado, Instituto Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ⁵⁹ GIACOMETTI, J. A. Corona com constante: um novo método para o estudo de transporte de carga em isolante. Aplicações em polímeros. São Carlos, 1982. Tese de Doutorado, Instituto Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ⁶⁰ SINÉZIO, J.C.C. Novo triodo dcorona e sua aplicação no estudo das propriedades elétricas do polímero PVDF. São Carlos, 1990. Tese de Doutorado, IFQSC-USP-São Carlos, SP.,(1990). Tese de Doutorado, Instituto Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ⁶¹ GIACOMETTI, J. A.J. Radial current-density distributions and sample charge uniformity in a corona triode. *Phys. D: Appl. Phys.* 20, p.675-682, 1987.
- ⁶² FURUKAWA, T., JOHNSON, G.E. Measurements of ferroelectrics switching characteristics in polyvinylidene fluoride. *Appl. Phys. Letts*, v.38, n.12, p.1027-1029, 1981.
- ⁶³ DICKENS, B. et al. Hysteresis measurements of remanent polarization and coercive field in polymer. *J. Appl. Phys*, v.72, n.09, p.4258-4264, 1992.
- ⁶⁴ CULLITY, B. D.. *Elements of X-Ray Diffraction*.
- ⁶⁵ KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures, For Polycrystalline and Amorphous Material*.
- ⁶⁶ LEAL FERREIRA, G.F., FIGUEIREDO, M.T. Corona charging of electrets. *IEEE Transactions on electrical insulation*, v..27, n.04, p.719-738, 1992.
- ⁶⁷ SILVA, J.R. Estudo do copolímero metacrilato com grupo lateral derivado do vermelho disperso 13. São Carlos, 1998, 78p Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ⁶⁸ GARN, L.E., SHARP, E.J. Use of Low-Frequency Sinusoidal Temperature Waves to Separate Pyroelectric Currents from Nonpyroelectric Currents. Part I. Theory. *J. Appl. Phys*, 53, v.12, p.8974-8979, 1982.
- ⁶⁹ SHARP, E.J., GARN, L.E. Use of Low-Frequency Sinusoidal Temperature Waves to Separate Pyroelectric Currents from Nonpyroelectric Currents. Part II. Experiment. *J. Appl. Phys*, 53, v.12, p.8980-8987, 1982.

-
- ⁷⁰ - DIAS, C. et al. Measurement of the pyroelectric coefficient in composites using a temperature-modulated excitation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.26, p.106-110, 1993.
- ⁷¹ GUERRA, G. et al. Polymorphism in melt crystallized syndiotactic polystyrene samples. *Macromolecules*, v.23, n.05, p.1539-1544, 1990.
- ⁷² LIU, L.Y., RAMKRISHNA, D., LACKRITZ, H.S. Rotational brownian motion of chromophores and electric field effects in polymer films for second-order nonlinear optics. *Macromolecules*, v.27, n.21, p.5987-5999, 1994.
- ⁷³ SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3^aEd, 1979.
- ⁷⁴ KAO, K.C., HWANG, W. *Electrical transport in solids. International series in the science of the solid state*, vol. XIV, Pergamon Press, 1^a edição, USA 1981.
- ⁷⁵ ZANIN, M. *Propriedades elétricas do elastômero EPDM para aplicação em isolamento elétrica*. São Carlos, 1992. Tese de Doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ⁷⁶ DUNLAP, D.H., PARRIS, P.E., KENKRE, V.M. Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers. *Phys. Rev. Lett.*, v.77, n.03, p.542-545, jul. 1996.
- ⁷⁷ SINGER, K.D., KUZYK, M.G., SOHN, J.E. Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties. *J. Opt. Soc. Am. B*, v.04, n.06, p.968-976, jun. 1987.
- ⁷⁸ YAMAOKA, K., CHARNEY, E. Electrical dichroism studies of macromolecules in solutions. I. Theoretical considerations of electric dichroism and electrochromism. *J. Am. Chem. Soc.*, v.94, p.8963-8974, 1972.
- ⁷⁹ VAN TURNHOUT J, *Electrets (Topics in Applied Physics 33)* (Berlin: Springer), pg 81 1987.
- ⁸⁰ WILLIAMS, G., WATTS, D.C. Multiple dielectric relaxation processes in amorphous polymers as a function of frequency, temperature and applied pressure.,p.17-44, “*Dielectric Properties of Polymers*, edited by FRANK E.K, 1972.
- ⁸¹ HALPERN, V. A phenomenological theory of thermally stimulated relaxation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* v.26, p.397-311 1993.

-
- ⁸² VANDERSCHUEREN, J. et al. Simulation of thermally stimulated currents in dielectrics: effect of thermal expansion. *J. Appl. Phys.* v.58, n.12, p.4654-4657, dez. 1985.
- ⁸³ FERREIRA, G.F.LEAL., MORENO, R.A. Kinetics of the polarization reversal process in a non-constant applied electric field and the generalized superposition principle. *Ferroelectrics*, v.189, p.63-72, 1996.
- ⁸⁴ BAUER-GOGONEA, S. et al. Pyroelectrical investigation of the dipole orientation in nonlinear optical polymers during and after photoinduced poling. *J. Appl. Phys.* v.76, p.2627-2635 1994.
- ⁸⁵ BURLAND, D.M., MILLER, R.D., WALSH C.A. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. *Chem. Rev.* v.94, p.31-75, 1994
- ⁸⁶ T.J.Marks and M.A.Rathner, *Anrew. Chem.* 1995, **34**, 155.
- ⁸⁷ F.Ghebremichael, M.G.Kuzyk and H.S.Lackritz, *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 1147.
- ⁸⁸ HEDVIG, P. *Dielectric spectroscopy of polymers*, Adam Hilger, Bristol, 1977.
- ⁸⁹ FERRY, J.D. *Viscoelastic properties of polymers*, Willey, London, 1980.
- ⁹⁰ KOEHLER, W., et al. *Macromolecules*, , v.24, p.4589 1991.
- ⁹¹ HAVRILIK, S., NEGAMI, S. *J. Polym. Sci. Polym. Simp.* v.14, p.99. 1966
- ⁹² DIONÍSIO, M., RAMOS, J.J., WILLIAMS, G. Dipolar relaxation behaviour in poly(methyl methacrylate)/4-nitroaniline solid solutions. *Polymer International* 32, ano 1993, pg 145-151.
- ⁹³ REN, W., et al. Optimized poling of nonlinear optical polymers based on dipole-orientation and dipole-relaxation studies. *J. Appl. Phys.* v. 75, n. 11, p.7211-7219, 1994.
- ⁹⁴ MINAMI, G. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Física de São Carlos.
- ⁹⁵ WONG, K.Y and SHEN Q. Effects of physical aging on the relaxation of poled nonlinear optical polymers. *J. Appl. Phys.* vol 86, n. 06, ano 1999.