

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO PERFIL  
DE POLARIZAÇÃO DO POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)

Aline Bruna da Silva

São Carlos  
2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO PERFIL  
DE POLARIZAÇÃO DO POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)

Aline Bruna da Silva

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência  
e Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Célio Wisniewski

Agência Financiadora: Capes, FAPESP

São Carlos

2009

## DEDICATÓRIA

*Dedico a minha mãe Romilda, a pessoa que me ensinou as mais valiosas lições, de amor e de vida.*

*As coisas que olhos não viram, nem ouvidos ouviram,  
Nem penetraram ao coração do homem,  
São as que Deus preparou para os que o amam.*

*I Co 2:9*

## VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Física pela Universidade Federal de São Carlos (2006)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE  
ALINE BRUNA DA SILVA  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 25 DE MARÇO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. RINALDO GREGORIO FILHO  
ORIENTADOR  
PPG-CEM/UFSCar

---

Profa Dra. ROSÁRIO ELIDA SUMAN BRETAS  
PPG-CEM/UFSCar

---

Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO  
UNESP/ ILHA SOLTEIRA



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Ao Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho, pela orientação. Contribuindo para a minha formação profissional com excelentes discussões e aconselhamentos e também pela amizade durante esses dois últimos anos.

Ao Prof. Dr. Célio Wisniewski, pela co-orientação, treinamento com o Método de RT, do qual foi precursor, além das discussões e assistência.

Aos Técnicos Níbio e José Roberto do IFSC USP, pela assistência técnica em reparo de equipamentos e metalização das amostras.

Ao Técnico Lourival Varanda pela ajuda com a realização de medidas de DSC.

Dra Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, por ter gentilmente fornecido os filmes da Piezotech S.A.

A Dra Márcia Cristina Branciforti, do grupo de reologia, pelas medidas de raios X e pelas discussões pertinentes a este trabalho.

Ao aluno de Iniciação científica, João Vitor Esteves pela ajuda na realização das medidas de permissividade elétrica.

A aluna de mestrado Ligia Manzine Costa pela preparação das mantas de nanofibras.

Aos meus pais, Fernando e Romilda, pelo apoio e incentivo incondicionais.

A todos os meus amigos que demonstraram apoio e solidariedade durante a realização deste trabalho.

A Capes e a Fapesp pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho a polarização ferroelétrica do PVDF- $\beta$  foi determinada, diferenciando as contribuições da orientação e da fase cristalina na polarização remanescente. Foi a primeira vez que a caracterização ferroelétrica de amostras de PVDF- $\beta$  não orientadas foi realizada. Até então a polarização ferroelétrica só havia sido determinada para amostras obtidas a partir do estiramento mecânico de filmes de PVDF- $\alpha$ . Filmes de PVDF na fase polar  $\beta$  foram obtidos a partir da cristalização por solução com DMF, a temperaturas inferiores a 70°C. Alguns destes filmes foram estirados. Foram obtidos também amostras a partir do estiramento a 80 e 150°C de filmes de PVDF- $\alpha$  adquiridos da Bemberg-Folien GmbH. Foram utilizados ainda amostras da Bemberg não orientadas, amostras fornecidas pela Piezotech, com uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e amostras eletrofiadas na fase  $\beta$ . As amostras foram caracterizadas quanto a fase cristalina, grau de cristalinidade, orientação e propriedades dielétricas, utilizando as técnicas DSC, difração de raios-X, FTIR e espectroscopia dielétrica. Através da técnica de rampas de tensão (RT) os perfis de polarização das amostras foram determinados. Neste método o campo elétrico é aplicado na forma de rampas, isto é, com a relação  $dE/dt$  constante, e o número de rampas, de mesma polaridade ou reversa, pode ser controlado, possibilitando a aplicação de uma sucessão arbitrária de rampas. Desta forma, pode-se determinar a dependência da polarização com o campo elétrico aplicado e então obter a curva de histerese. Através da correlação entra as propriedades estruturais e a polarização remanescente das amostras estudadas, foi verificado que a polarização ferroelétrica estável do PVDF tem origem em sua fase cristalina e que a polarização metaestável, que relaxa após um curto período de tempo, ocorre na região de interfase amorfo-cristalina.



## PROCESSING, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF THE POLARIZATION IN THE POLY(VINYLDENE FLUORIDE)

### ABSTRACT

This work characterized the ferroelectric polarization of the  $\beta$ -PVDF differentiating the individual contributions of the orientation and the crystalline phases in the remanent polarization of the PVDF. Those contributions are not known separately, because until recently the loop hysteresis was obtained only to  $\beta$ -PVDF from stretching the  $\alpha$  phase films. Unoriented films exclusively in the  $\beta$ -phase were obtained from the crystallization of PVDF from solution with N,N-dimethyl formamide at temperatures below 70°C. Some of these films were uniaxially stretched. Also were obtained films from the uniaxial stretching of the PVDF- $\alpha$  from Bemberg-Folien GmbH at 80°C and 150°C and still unoriented samples from Bemberg in  $\alpha$  phase, ( $\alpha+\beta$ ) samples from Piezotech and  $\beta$  sample were obtained by electrospinning. The crystalline phase, orientation and dielectric properties of the samples were determined by differential scanning calorimetry (DSC), X-Ray diffraction, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and dielectric spectroscopy. The ferroelectric characterization was done by ramp voltage technique, in this method the electric field is applied in the form of ramps, i.e, with the relationship  $dE/dt$  equal to a constant ( $k$ ). The numbers of the voltage ramps, of same polarity or reverse, is controlled, making possible the application of an arbitrary sequence of ramps, therefore the dependence of the polarization with the field can be determined in order and obtain the hysteresis loop. Through the relation between structural and ferroelectric characteristics of the samples proved that origin of permanent polarization is in the crystalline phase. The role of the interface among amorphous and crystalline phase in the metaestable polarization of the PVDF was also studied.



## PUBLICAÇÕES

IMAMURA, R.; SILVA, A. B.; GREGÓRIO JR., R.,  $\gamma \rightarrow \beta$  phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 3242-3246, 2008.

IMAMURA, R.; SILVA, A. B.; GREGÓRIO R. JR., *Transformação de fase  $\gamma \rightarrow \beta$  no Poli(fluoreto de Vinilideno) induzida pelo Estiramento*. In: IX Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande-PB, 2007. **Anais do 9º CBPol**, v. 01, **2007**.

SILVA, A. B. ; GREGORIO JR. R., *Study of the Influence of the crystalline phase and orientation in ferroelectric polarization of the poly(vinylidene fluoride) films in the  $\beta$  phase*. In: VII Encontro SBPMat/7th Brazilian MRS Meeting, Guarujá-SP, 2008. **Anais do VII SBPMat**, v. 01, 2008.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA .....	I
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XVII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XXIII
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS .....	1
1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA .....	2
1.2.1 <i>Objetivos Específicos</i> .....	3
1.3 MOTIVAÇÃO .....	4
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
2.1 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO), PVDF .....	7
2.2 NOMENCLATURA .....	8
2.3 ESTRUTURA MOLECULAR E CRISTALINA DO PVDF .....	8
2.3.1 <i>Fase <math>\alpha</math></i> .....	10
2.3.2 <i>Fase <math>\beta</math></i> .....	11
2.3.3 <i>Fase <math>\gamma</math></i> .....	13
2.3.4 <i>Fase <math>\delta</math></i> .....	14
2.4 CRISTALIZAÇÃO DO PVDF .....	15
2.4.1 <i>Cristalização a partir da solução</i> .....	15
2.4.2 <i>Cristalização a partir do fundido</i> .....	17
2.5 CONVERSÃO ENTRE FASES POR ESTIRAMENTO.....	18
2.6 CONDUÇÃO EM POLÍMEROS [33]: .....	21

2.6.1	<i>Fonte de íons em polímeros</i> .....	23
2.7	CONCEITOS BÁSICOS SOBRE FERROELETRICIDADE.....	23
2.8	PROPRIEDADES DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	25
2.9	EQUAÇÃO GERAL DA DENSIDADE DE CORRENTE .....	27
2.10	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	28
2.10.1	<i>Aspectos teóricos da espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i> ...	28
2.10.2	<i>Caracterização dos filmes de PVDF por FTIR</i> .....	29
2.10.3	<i>Determinação da fração relativa da fase <math>\beta</math>, <math>F(\beta)</math></i> .....	32
2.10.4	<i>Orientação molecular [38]</i> .....	33
2.11	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	37
2.12	CARACTERIZAÇÃO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL, DSC	38
2.13	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ELÉTRICA .....	39
2.13.1	<i>Índice de perdas dielétricas</i> .....	42
2.13.2	<i>Relaxações em polímeros</i> .....	44
2.13.3	<i>Processos de polarização no PVDF</i> .....	45
2.14	CARACTERIZAÇÃO DA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA .....	49
2.14.1	<i>O método de Sawyer-Tower</i> .....	50
2.14.2	<i>Método de Rampa de Tensão (RT)</i> .....	52
2.14.3	<i>Condutividade</i> .....	53
2.14.4	<i>Determinação da polarização ferroelétrica</i> .....	54
3	IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL.....	57
3.1	INTRODUÇÃO.....	57
3.2	DESCRIÇÃO GERAL DO SISTEMA UTILIZADO NO MÉTODO RT .....	57
3.3	EQUIPAMENTOS .....	58
3.3.1	<i>O microcomputador</i> .....	58
3.3.2	<i>Fonte de alta tensão</i> .....	59
3.3.3	<i>Placa processadora de sinais e a interface GPIB</i> .....	59
3.3.4	<i>Câmara de vácuo e conexões elétricas</i> .....	60
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS:.....	63
4.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	63

4.3	METODOLOGIA .....	64
4.3.1	<i>Introdução</i> .....	64
4.3.2	<i>Amostras de PVDF:</i> .....	65
4.4	LIMPEZA DO MATERIAL UTILIZADO.....	69
4.5	ESPESSURA DAS AMOSTRAS.....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO PVDF .....	71
5.1.1	<i>Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i> .....	71
5.1.2	<i>Análise por calorimetria exploratória diferencial, DSC:</i> .....	84
5.1.3	<i>Análise por difração de raios X</i> .....	88
5.2	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA ELÉTRICA.....	90
5.3	CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA.....	96
5.3.1	<i>Amostras A, obtida a partir da solução</i> .....	97
5.3.2	<i>Amostra B, obtida por solução, prensagem e estiramento</i> .....	102
5.3.3	<i>Filmes da Bemberg estirado a 80°C com R= 4 (Amostra D)</i> .....	106
5.3.4	<i>Filmes da Piezotech (Amostra F)</i> .....	109
5.3.5	<i>Filmes da Bemberg como recebido (Amostra C)</i> .....	112
5.3.6	<i>Filmes da Bemberg estirado a 150°C, R= 4 (Amostra E)</i> .....	115
5.3.7	<i>Eletrofiada 2000 rpm, prensada</i> .....	119
5.3.8	<i>Análise do perfil da corrente de condução</i> .....	123
5.3.9	<i>Permissividade elétrica, obtido pelo método de RT</i> .....	125
6	CONCLUSÕES.....	127
6.1	INFLUENCIA DA FASE CRISTALINA E DA ORIENTAÇÃO NA POLARIZAÇÃO FERROELÉTRICA DE FILMES DE PVDF .....	127
6.2	CONTRIBUIÇÃO DA INTERFASE AMORFO-CRISTALINA.....	129
6.3	FILMES DE NANOFIBRAS, OBTIDOS A PARTIR DA ELETROFIAÇÃO .....	131
6.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	131
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	133
8	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	135



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Bandas de absorção no FTIR características do PVDF- $\alpha$ [36]. ....	29
Tabela 2.2 Bandas de absorção no FTIR características do PVDF- $\beta$ [36].....	29
Tabela 2.3 Bandas de absorção no FTIR características do PVDF- $\gamma$ [36]. ....	30
Tabela 2.4 Valores dos ângulos de difração ( $2\theta$ ) característicos de cada fase cristalina do PVDF [42].....	37
Tabela 4.1 Amostras estudadas e seus respectivos métodos de obtenção.....	65
Tabela 5.1 Frações relativas da fase $\beta$ , $F(\beta)$ , para as diferentes amostras: ....	76
Tabela 5.2 Grau de dicroísmo e função orientação obtidos por FTIR polarizado. ....	81
Tabela 5.3 Temperaturas de fusão $T_m$ , entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e porcentagem de cristalinidade (%) das amostras estudadas.....	87
Tabela 5.4 Fase cristalina predominante e porcentagem de cristalinidade das amostras A e B (orientada e não orientada, respectivamente). ....	89
Tabela 5.5 Valores de $\epsilon_r'$ , na frequência de 10 kHz, e de $\epsilon_r''$ para a frequência ....	95
Tabela 5.6 Tempo de curto, polarização remanescente, campo coercitivo e campo máximo aplicado para a determinação do perfil de polarização das amostras estudadas.....	123
Tabela 5.7 Valores de $\epsilon_r'$ para as frequências de 10 kHz e $10^{-2}$ Hz. ....	125



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmentos das cadeias normais às lamelas [16]. ...	9
Figura 2.2: Forma $\alpha$ não polar do PVDF [16,26].....	11
Figura 2.3 Forma $\beta$ polar do PVDF [16,26] .....	13
Figura 2.4 Representação esquemática da célula unitária da fase $\gamma$ [26] .....	14
Figura 2.5: Representação esquemática da célula unitária da fase $\delta$ [26].....	15
Figura 2.6 Diagrama esquemático dos cristalitos antes e depois do estiramento. [17]. a) Antes do estiramento ; b) Após estiramento. ....	20
Figura 2.7 Esquema de um dispositivo utilizado no processo de estiramento uniaxial de filmes [28]. .....	20
Figura 2.8 Representação esquemática das barreiras de potencial entre os possíveis estados que o íon pode ocupar, antes e após a aplicação do campo elétrico (E) [33]. ....	22
Figura 2.9 Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típico de um material ferroelétrico. $P_r$ é a polarização remanescente e $E_c$ o campo coercitivo [2]. .....	24
Figura 2.10 Representação esquemática de um material ferroelétrico polarizado [2]. ....	25
Figura 2.11 Espectro FTIR característico de uma amostra de PVDF na fase $\alpha$ . .....	30
Figura 2.12 Espectro FTIR característico de uma amostra não orientada de PVDF na fase $\beta$ . ....	31
Figura 2.13 Espectro FTIR característico de uma amostra de PVDF com uma mistura de fases $\alpha+\gamma$ . Somente as bandas características da fase $\gamma$ estão indicadas na figura. A banda em 840 aparece como um ombro da 833 $\text{cm}^{-1}$ .....	31
Figura 2.14 Ângulos de Euler utilizados para especificar a orientação de um conjunto de eixos $OX_1X_2X_3$ fixos [38]. ....	33

Figura 2.15 Absorção da radiação de infravermelho para o campo elétrico da radiação polarizado nas direções paralela e perpendicular a direção do momento de transição $\mu$ .....	35
Figura 2.16 Orientação do dipolo na transição no infravermelho em relação ao eixo ao longo da molécula polimérica e ao conjunto de eixos fixos $OX_1X_2X_3$ . Assume-se que os eixos $OX_1$ e $OX_3$ , pertencem ao plano da amostra [38]. .....	36
Figura 2.17 Capacitor de Placas Paralelas: (a) Preenchido com vácuo; (b) Preenchido com material dielétrico.....	40
Figura 2.18: Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer em um material dielétrico hipotético [48]......	42
Figura 2.19: Diagrama de um circuito representando um dielétrico real, com uma tensão alternada senoidal aplicada. ....	42
Figura 2.20 Diagrama de impedância para o circuito R-C em série. ....	43
Figura 2.21: Variação de $\epsilon'_r$ e $\epsilon''_r$ do PVDF, obtido a partir do fundido, com frequência do campo elétrico aplicado para várias temperaturas [49].....	45
Figura 2.22: Variação de $\epsilon'_r$ , $\epsilon''_r$ com a temperatura para a frequência do campo elétrico igual a 10Hz [49]......	47
Figura 2.23 Fator de Perda dielétrica do PVDF $\alpha$ para diferentes razões de estiramento em função da temperatura, para a frequência de 500Hz [59]. .....	48
Figura 2.24: Diagrama esquemático do circuito tradicional de Sawyer-Tower para determinação do ciclo histerese.....	51
Figura 2.25: Variação da tensão e corrente com o tempo em uma medida típica com método RT. Os dois ciclos de tensão triangular unipolar na carga e recarga (a). As correntes resultantes para uma amostra com componente de condução desprezível e sem polarização metaestável(b) e com componente de condução da ordem da corrente medida e uma pequena polarização metaestável (c).....	53
Figura 3.1: Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado do método de Rampas de Tensão (RT).....	58

Figura 3.2:Diagrama esquemático da câmara de vácuo mostrando as conexões elétricas da amostra e as conexões para a realização de vácuo.....	61
Figura 3.3 Fotos do sistema experimental utilizados no método de RT: (a) Fonte de alta tensão, eletrômetro e bombas de vácuo; (b) Em detalhe o eletrômetro e o porta amostras.....	62
Figura 4.1 Prensa Hidráulica (30 Ton) com controlador de temperatura Contemp. ....	67
Figura 5.1 Espectros FTIR das amostras A e B.....	72
Figura 5.2 Espectros FTIR das amostras C, D e E. ....	72
Figura 5.3 Espectros FTIR das amostras C (como recebida) e C <sub>1</sub> (C polarizada pelo método de RT com campo máximo de 250MV/m). ....	73
Figura 5.4 Espectros FTIR das amostras E e E <sub>1</sub> (E polarizada pelo método de RT com campo máximo de 250MV/m).....	73
Figura 5.5 Espectro FTIR da amostra F.....	74
Figura 5.6 Espectro no FTIR da amostra G. ....	74
Figura 5.7 Espectros FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm <sup>-1</sup> : Amostras A e B.....	78
Figura 5.8 Espectros de FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm <sup>-1</sup> : Amostras C e C <sub>1</sub> . ....	78
Figura 5.9 Espectros de FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm <sup>-1</sup> : Amostra D.....	79
Figura 5.10 Espectros FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm <sup>-1</sup> : Amostras E e E <sub>1</sub> . ....	79
Figura 5.11 Espectros FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm <sup>-1</sup> : Amostra F. ....	80
Figura 5.12 Espectros de FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm <sup>-1</sup> : Amostra G.....	80
Figura 5.13 Curva DSC das amostras A e B.....	85
Figura 5.14 Curvas DSC das amostras C e E.....	85
Figura 5.15 Curva DSC da amostra F (Piezotech).....	86
Figura 5.16 Curva DSC da amostra G (eletrofiada). ....	86

Figura 5.17 Difratoograma de raios X das amostras A e B, cristalizadas a partir da solução a 60°C, não estirada e estirada (R=4 a 150°C), respectivamente. ....	89
Figura 5.18 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para as amostras A e B. ....	92
Figura 5.19 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para as amostras C, D e E. ....	93
Figura 5.20 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para a amostra F. ....	94
Figura 5.21 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para a amostra G. ....	95
Figura 5.22 Curva de histerese apresentada pela amostra A, sem tempo de curto e com tempo de curto de 24h. ....	98
Figura 5.23 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra A; (a) sem tempo de curto (b) com tempo de curto de 24h. Foi descontada a corrente capacitiva. ....	99
Figura 5.24 Correntes de recarga para a amostra A (a) sem tempo de curto, (b) com tempo de curto de 24h com e sem a contribuição capacitiva. $I_{cap}$ é a corrente capacitiva. ....	100
Figura 5.25 Curva de histerese apresentada pela amostra B, com tempo de curto circuito de 0 e 24h. ....	103
Figura 5.26 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra B. (a) Sem tempo de curto e (b) Com tempo de 24h. Foi descontada a corrente capacitiva. ....	103
Figura 5.27 Correntes de recarga para a amostra B, (a) Sem tempo de curto e (b) com tempo de 24h de curto, com e sem a contribuição capacitiva. ....	104
Figura 5.28 Curva de histerese da amostra D, com tempo de curto circuito de 22h. ....	107
Figura 5.29 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra D. Foi descontada a corrente capacitiva. ....	107
Figura 5.30 Correntes de recarga para a amostra D, sem e com a contribuição capacitiva. ....	108

Figura 5.31 Curva de histerese da amostra F, com tempo de curto circuito de 0 e 24h.....	109
Figura 5.32 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra F. Foi descontada a corrente capacitiva. ....	110
Figura 5.33 Correntes de recarga para a amostra F, (a) Sem tempo de curto e (b) com 24h de curto. Sem e com a contribuição capacitiva.....	111
Figura 5.34 Curva de histerese da amostra C, com tempo de curto de 0 e 24h. ....	113
Figura 5.35 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra C. Foi descontada a corrente capacitiva. ....	114
Figura 5.36 Correntes de recarga para a amostra C, (a) sem tempo de curto e (b) com curto de 24h. Com e sem a contribuição capacitiva.....	115
Figura 5.37 Curva de histerese da amostra E, com tempo de curto de 0 e 24h .....	116
Figura 5.38 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra E. Foi descontada a corrente capacitiva. ....	117
Figura 5.39 Correntes de recarga para a amostra E, (a) sem tempo de curto e (b) com curto de 24h. Com e sem a contribuição capacitiva.....	118
Figura 5.40 Curvas de histerese para a amostra G, sem e com tempo de curto circuito de 24h.....	120
Figura 5.41 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra G, sem (a) e com (b) tempo de curto de 24h. Foi descontada a corrente capacitiva .....	121
Figura 5.42 Corrente de recarga para a amostra G. (a) Sem tempo de curto e (b) com tempo de curto de 24h. Com e sem a contribuição capacitiva...	122
Figura 5.43 Perfil de corrente devido a condução iônica. ....	125



## SÍMBOLOS E ABREVIações

$a$  – Parâmetro de rede da célula unitária do PVDF

$a$  - Distância entre dois estados adjacentes que um íon pode ocupar

$A$  - Área superficial das placas do capacitor ( $m^2$ )

$A_\alpha$  – Absorbância para a fase  $\alpha$

$A_\beta$  – Absorbância para a fase  $\beta$

$A_{||}$  – Absorbância para o vetor campo elétrico da radiação polarizado na direção paralela a direção de deformação da amostra

$A_{\perp}$  – Absorbâncias para o vetor campo elétrico da radiação polarizado na direção perpendicular a direção de deformação da amostra

$A_{iso}$  – Absorbância de um polímero isotrópico de mesma espessura, devido à orientação aleatória em torno do eixo  $Ox_3$ .

$b$  – Parâmetro de rede da célula unitária do PVDF

$c$  – Parâmetro de rede da célula unitária do PVDF

$C$  – Capacitância para um capacitor preenchido com um material dielétrico

$C_o$  – Capacitância para um capacitor preenchido com vácuo

$C_i$  – Concentração de monômeros

$d$  – Distância de separação entre as placas de um capacitor de placas paralelas

$D$  – Deslocamento elétrico

D – Relação dicróica

$D_i$  – coeficiente de difusão do íon

$D_0$  – Constante

e – Carga do elétron

E – Campo elétrico

$E_C$  – Campo coercitivo

$f_i$  – Função orientação de Herman's

$F(\beta)$  – Fração relativa da fase  $\beta$

$I_i$  – Intensidade de radiação transmitida

$I_i^o$  – Intensidade de radiação incidente

$I_{cap}$  – Corrente capacitiva

J – Densidade de corrente elétrica

$J_c$  – Densidade de corrente de condução

$J_{cap}$  – Densidade de corrente capacitiva

$J_1$  – Densidade de corrente que flui no circuito externo, com chaveamento ferroelétrico

$J_2$  – Densidade de corrente que flui no circuito externo, sem chaveamento ferroelétrico

$J_{c1}$  – Densidade de corrente de condução que flui no circuito externo, com chaveamento ferroelétrico

$J_{c1}$  – Densidade de corrente de condução que flui no circuito externo, sem chaveamento ferroelétrico

$k$  – Constante de Boltzmann

$k_i$  – Coeficiente de absorção

$k_{\parallel}$  – Coeficiente de absorção proporcional à energia incidente absorvida da radiação polarizada na direção paralela ao estiramento

$k_{\perp}$  – Coeficiente de absorção proporcional à energia incidente absorvida da radiação polarizada na direção normal ao estiramento

$L$  – Espessura da amostra

$\overline{M_w}$  – Peso molecular médio (g/mol)

$n$  – número de unidades estruturais por unidade de volume

$n_i$  – Densidade de íons livres para conduzir

$N(\theta)$  – Função orientação uniaxial

$P$  – Polarização no material ferroelétrico

$P_r$  – Polarização remanescente ou espontânea

PVDF – Poli(floureto de vinilideno)

$\langle P_2(\cos\theta) \rangle$  – Segundo termo da função polinomial de Legendre ou função orientação de Herman's (fi).

$Q_0$  – Quantidade de cargas em uma das placas de um capacitor de placas paralelas preenchido com vácuo

R – Razão de estiramento

RT – Método de rampas de tensão

T – Temperatura

$t_c$  – tempo de curto circuito,

$t_R$  – tempo de aplicação da rampa,

$\tan \delta$  – Fator de perda ou de dissipação

$T_g$  – Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_m$  – Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_2$  – Temperatura de fusão para a endoterma de fusão observada entre  $30^{\circ}$  e  $90^{\circ}\text{C}$

$T_3 G^+ T_3 G^-$  – Conformação helicoidal da fase  $\gamma$

(TTT) – Conformação zig-zag planar da fase  $\beta$

(TGTG') – Estrutura conformacional do tipo trans-gauche da fase  $\alpha$

$V$  – diferença de potencial

$V_{drift}$  – Velocidade de deslocamento dos íons

$x$  – Fração da fase  $\alpha$  calculada por FTIR

$X_i$  – Grau de cristalinidade

$X_c$  – Reatância capacitiva

$y$  – Fração da fase  $\beta$  calculada por FTIR

$z$  – Valência do íon

$\alpha$  – fase cristalina apolar do PVDF

$\beta$  – fase cristalina polar do PVDF

$\gamma$  – fase cristalina do PVDF

$\delta$  – fase cristalina do PVDF

$\alpha$  – processo de relaxação observado em matérias poliméricos

$\beta$  – processo de relaxação observado em matérias poliméricos

$\gamma$  – processo de relaxação observado em matérias poliméricos

$\sigma$  – Condutividade

$\sigma_{Total}$  – condutividade elétrica total

$\sigma_{iônico}$  – contribuição iônica para a condutividade

$\sigma_{eletrônico}$  –contribuição eletrônica para a condutividade

$\epsilon$  – Permissividade do dielétrico.

$\epsilon_0$  – Permissividade do vácuo

$\epsilon_r'$  – Permissividade relativa

$\epsilon_r''$  – índice de perdas dielétricas

$\mu$  – mobilidade elétrica

$\mu$  – dipolo de transição no infravermelho ou eixo do momento de transição

$\mu_{\perp}$  – componente perpendicular do momento de dipolo

$\mu_{\parallel}$  – componente paralela do momento de dipolo

$\phi$  – ângulo de Euler

$\psi$  – ângulo de Euler

$\theta$  – ângulo de Euler

$\chi$  – Susceptibilidade do material

$\tau_s$  tempo de chaveamento dipolar

$\Delta H_m$  – Valor da energia da barreira de potencial entre dois estados adjacentes

$\Delta H_f$  – Entalpia de fusão

$\Delta H_{100}$  – Entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina

$\Delta H_{\alpha}$  – Entalpia de fusão para um material 100% cristalino na fase  $\alpha$

$\Delta H_{\beta}$  – Entalpia de fusão para um material 100% cristalino na fase  $\beta$

$\Delta P_F(E)$  – Polarização ferroelétrica estável;

$\Delta P_1(E)$  – Polarização estável + metaestável

$\Delta P_2(E)$  – Polarização ferroelétrica metaestável.

$\Delta X_c$  – Porcentagem de cristalinidade

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Polímeros Ferroelétricos tem se destacado como materiais de grande potencial para aplicações tecnológicas por apresentarem propriedades piro e piezoelétricas. Dentre os polímeros ferroelétricos destacam-se o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os copolímeros formados pelo fluoreto de vinilideno (VDF) e o trifluoretileno (TrFE), com % em mol de VDF entre 50 e 80, por apresentarem propriedades piro e piezoelétricas mais intensas entre os polímeros ferroelétricos conhecidos. Eles constituem materiais de grande interesse científico e tecnológico, sendo aplicados como transdutores, sensores, detetores, hidrofones, memórias ferroelétricas, etc. [1]. O PVDF possui um polimorfismo bem característico, podendo apresentar no mínimo quatro distintas fases cristalinas,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  [1]. A fase  $\beta$  é a de maior interesse sob o ponto de vista tecnológico por fornecer ao polímero intensa atividade piro e piezoelétrica.

Os polímeros ferroelétricos possuem grupos polares e são caracterizados pela ausência de um centro de simetria em suas células unitárias, de maneira que o momento de dipolo total não se anula quando um campo elétrico externo é aplicado. Acredita-se que os polímeros possuam regiões de pequeno volume onde existe um alinhamento mútuo dos dipolos elétricos, conhecidas como domínios de histerese, mesmo na ausência de um campo externo. Cada domínio possui uma orientação aleatória em relação aos outros. Quando um campo elétrico é aplicado, os domínios ferroelétricos orientam-se na direção do campo, e o material permanece polarizado mesmo após a retirada do campo.

Wisniewski e colaboradores [2,3] demonstraram a existência de dois tipos de polarização ferroelétrica em amostras de PVDF e nos copolímeros de Polifluoreto de vinilideno com trifluoretileno P(VDF-TrFE), uma estável e outra metaestável. A primeira permanece por longo tempo, enquanto que a segunda

relaxa em no máximo 14 horas após a remoção do campo elétrico externo, e corresponde a aproximadamente 20% da polarização ferroelétrica total.

Moura [4], utilizando o método de pulso eletro-acústico (PEA), mostrou que em cerâmicas de PZT, que também apresentam alta atividade piezoeétrica, existe uma dependência entre a polarização ferroelétrica, a injeção de cargas a partir dos eletrodos e a frequência do campo elétrico aplicado. Entretanto, em polímeros os mecanismos de formação da polarização ferroelétrica ainda são pouco conhecidos. Sabe-se que essa polarização apesar de estar presente em amostras onde predomina a fase  $\alpha$ , é mais intensa quando predomina a fase  $\beta$ . Além disso, não só o tipo de fase cristalina parece contribuir para a polarização ferroelétrica total (estável e metaestável) desses materiais, mas também a orientação molecular, a fase amorfa e a região de interfase amorfo-cristalina, porém a forma como isto ocorre é uma dúvida ainda não esclarecida. A fase cristalina e a orientação molecular também exercem uma forte influência nas propriedades dielétricas (permissividade e índice de perdas) do PVDF [5].

Através das diferentes técnicas de processamento de filmes, pode-se controlar suas variáveis morfológicas e, conseqüentemente, as respostas ferroelétricas, piro e piezoeétricas. O conhecimento e controle das atividades piro e piezoeétricas do PVDF e dos demais polímeros ferroelétricos são extremamente importantes, uma vez que suas principais aplicações tecnológicas fazem uso destas propriedades.

## **1.2 Objetivos da pesquisa**

A presente pesquisa teve como objetivos gerais:

A implementação do sistema experimental para medidas de polarização ferroelétrica em polímeros, utilizando a técnica de Rampas de Tensão;

A caracterização estrutural de filmes de PVDF obtidos por diferentes técnicas de processamento;

A determinação das propriedades dielétricas, polarização remanescente e do campo coercitivo dos filmes obtidos, correlacionando essas propriedades a estrutura;

Obter maiores informações sobre os principais processos que contribuem para a polarização ferroelétrica (estável e metaestável) e não ferroelétrica, e determinar as condições de processamento que maximizem essas polarizações e, conseqüentemente, melhorem as propriedades dielétricas, piro e piezelétricas desses materiais.

### **1.2.1 Objetivos Específicos**

Implementar o sistema experimental para determinar a curva de histerese de filmes poliméricos, utilizando a técnica de Rampa de Tensão, permitindo sua posterior utilização no Laboratório de Propriedades Elétricas de polímeros do DEMa;

Preparar filmes de PVDF, orientados e não orientados, com diferentes fases cristalinas e porcentagens de cristalinidade, através de diferentes técnicas de processamento;

Preparar mantas de PVDF constituídas por nanofibras não tecidas através da técnica de eletrofiação;

Caracterizar os filmes e as mantas utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), raios X e DSC;

Determinar os perfis de polarização (estável e metaestável), através do método de Rampas de Tensão, e as propriedades dielétricas (permissividade e índice de perdas), por espectroscopia de impedância, dos filmes obtidos;

Determinar o método de processamento que otimize a polarização (ferroelétrica estável e não ferroelétrica) desses filmes com conseqüente melhora de suas propriedades dielétricas, piro e piezelétricas, assim como verificar a possibilidade de novas aplicações tecnológicas.

### 1.3 Motivação

O Grupo de Pesquisa “Desempenho Elétrico e Térmico de Polímeros” do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar vem há vários anos desenvolvendo pesquisas em morfologia e propriedades elétricas e térmicas de polímeros e copolímeros ferroelétricos. Duas patentes internacionais e uma nacional resultaram dessas pesquisas, todas referentes a técnicas de processamento de filmes orientados e não orientados de PVDF exclusivamente na fase  $\beta$ . Além disso, técnicas para obter filmes desse polímero com distintas morfologias esferulíticas e com predominância da fase  $\gamma$ , cujas propriedades dielétricas, piro e piezelétricas ainda são desconhecidas, também foram desenvolvidas [6,7].

Desta forma, atualmente pode-se produzir, com excelente reprodutibilidade, filmes de PVDF orientados e não orientados, com qualquer das fases cristalinas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e com diferentes tipos e tamanhos de esferulitos. Filmes dos copolímeros P(VDF-TrFE) com diferentes morfologias e distintas temperaturas de transições ferro-paraelétrica também podem ser produzidos [8,9]. Mantas constituídas por fibras nanométricas orientadas e não orientadas de PVDF, obtidas pelo processo de eletrofiação, também estão sendo processadas.

Recentemente nosso grupo adquiriu, através do PADCT III/Milênio, Institutos do Milênio, e do “Grant” CNPq, os equipamentos necessários (amplificador Mod. 610 da Trek, sistema de alto vácuo e porta amostra com temperatura controlada) para a montagem de um sistema que permite determinar as polarizações ferroelétrica e não ferroelétrica, assim como as curvas de histerese e os coeficientes piroelétricos de filmes poliméricos através do método de Rampa de Tensão. Com esses equipamentos e mais um eletrômetro Keithley 610C e um microcomputador com um conversor analógico digital o sistema pode ser montado. Além disso, o Grupo adquiriu, através de um Auxílio à Pesquisa FAPESP, também uma capela fechada, com controle de temperatura e umidade, necessária para a confecção dos filmes em ambiente controlado, e uma prensa hidrostática (30 Ton) com controle de temperatura

( $\leq 350^{\circ}\text{C}$ ), que permite a obtenção de filmes na fase  $\beta$  não orientados e isento de porosidade. Foi confeccionada também uma placa quente que permite um excelente controle do valor e da homogeneidade da temperatura, utilizada na cristalização por solução dos filmes em diferentes condições de tempo e temperatura.

A aquisição de toda a infraestrutura descrita e o conhecimento que nosso grupo de pesquisas possui em relação ao processamento de polímeros ferroelétricos, nos motivou a caracterizar as propriedades dielétricas e ferroelétricas dos filmes produzidos através das novas técnicas de processamento. Além disso, entendemos que uma investigação detalhada da influência da estrutura nas propriedades ferroelétricas e dielétricas dos polímeros e copolímeros ferroelétricos, permitirá um melhor conhecimento sobre os fenômenos responsáveis pela polarização desses materiais, além de ampliar suas possibilidades de aplicações tecnológicas.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e os copolímeros formados pelo fluoreto de vinilideno (VDF) e o trifluoretileno (TrFE), com % em mol de VDF entre 50 e 80, tem sido extensivamente estudados desde a descoberta da piezoelectricidade no PVDF, em 1969 por Kawai [10]. Por combinarem propriedades piro e piezelétricas com excelente processabilidade, resistência mecânica e a agentes químicos, o PVDF e os copolímeros são explorados em uma vasta gama de aplicações, tais como transdutores, sensores, detectores, hidrofones, microcondensadores, memórias ferroelétricas, etc. Recentemente filmes de PVDF vêm sendo utilizados também como membrana polimérica em uma variedade de aplicações de separação [11]. O PVDF tem demonstrado também excelentes resultados em aplicações biomédicas, tais como enxerto para ossos [12], suturas em cirurgias vasculares [13] e inúmeras outras aplicações [11].

O PVDF é um polímero semicristalino, com porcentagem de cristalinidade variando entre 40 e 60%, dependendo do método de preparação [15]. Apresenta polimorfismo, podendo cristalizar em pelo menos quatro conformações, conhecidas como fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ .

A fase  $\alpha$ , apolar, é a mais facilmente obtida. Pode ser formada pela cristalização a partir do estado fundido, ou por solução a altas taxas de evaporação do solvente [14]. A fase polar  $\beta$ , a mais importante do ponto de vista tecnológico, pode ser obtida a partir do estiramento mecânico de filmes originalmente na fase  $\alpha$  ou por solução a baixas taxas de evaporação do solvente. As fases  $\gamma$  e  $\delta$  também são polares, sendo que a  $\delta$  é uma versão polar da fase  $\alpha$  [15]. Maiores detalhes sobre essas conformações serão fornecidos nos itens seguintes.

## 2.2 Nomenclatura

A nomenclatura das fases cristalinas apresentadas pelo PVDF é encontrada na literatura em três formatos: Através das letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , na forma de algarismos romanos II, I, III e IV, e também como algarismos arábicos 1, 2, 3 e 4, havendo correspondência entre as fases nos três formatos, em relação a ordem de disposição. De acordo com a discussão apresentada por Lovinger [16], a representação mais adequada é através das letras gregas, e esta tem sido utilizada com maior frequência nas publicações mais recentes.

## 2.3 Estrutura molecular e cristalina do PVDF

O PVDF é um polímero linear formado por unidades repetidas  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ , e, como já citado, pode apresentar quatro estruturas cristalinas distintas [1]. Transições entre as várias fases podem ocorrer dependendo do método de manufatura, tratamento térmico e/ou mecânico e aplicação de pressão ou polarização elétrica. Há uma forte dependência das propriedades piro e piezelétricas desse polímero com relação a sua orientação, estrutura cristalina e ao seu estado de polarização.

Quanto á estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias, devido à existência de uma diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono [17]. O pequeno raio atômico do flúor não oferece um grande impedimento a rearranjos conformacionais das macromoléculas, o que favorece a ocorrência de diferentes tipos de conformações e conseqüentemente diferentes estruturas cristalinas.

O peso molecular médio ( $\overline{M}_w$ ) do PVDF é da ordem de  $10^5$  g/mol, correspondendo a 2000 unidades de repetição. Esse polímero cristaliza-se, a partir da fusão ou solução, em estruturas denominadas esferulitos [16]. Os esferulitos consistem de conjuntos de lamelas, entre as quais existe material

amorfo, que crescem radialmente a partir de um centro comum durante a cristalização (Figura 2.1) Essas lamelas têm tipicamente 10nm de espessura e 20 $\mu$ m de comprimento, porém esses valores dependem das condições de cristalização. As lamelas crescem paralelas ao eixo do núcleo, podendo divergir e ramificar, dando a forma radialmente simétrica ao esferulito. As lamelas podem ainda sofrer um processo de torção durante o crescimento, fornecendo ao esferulito um aspecto anelado quando observado por microscopia ótica com luz polarizada (MOLP) [18].

O material amorfo tem a característica de um líquido super-resfriado, com uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , de aproximadamente  $-35^{\circ}\text{C}$  [19]. Como o comprimento das cadeias é da ordem de 100 vezes a espessura das lamelas, as cadeias se dobram no interior das lamelas, com os eixos das cadeias perpendiculares ao raio do esferulito, e grande parte do material amorfo está localizada entre lamelas adjacentes. A fração do volume do material cristalino varia entre 40 e 60% [16], dependendo da história térmica do polímero.

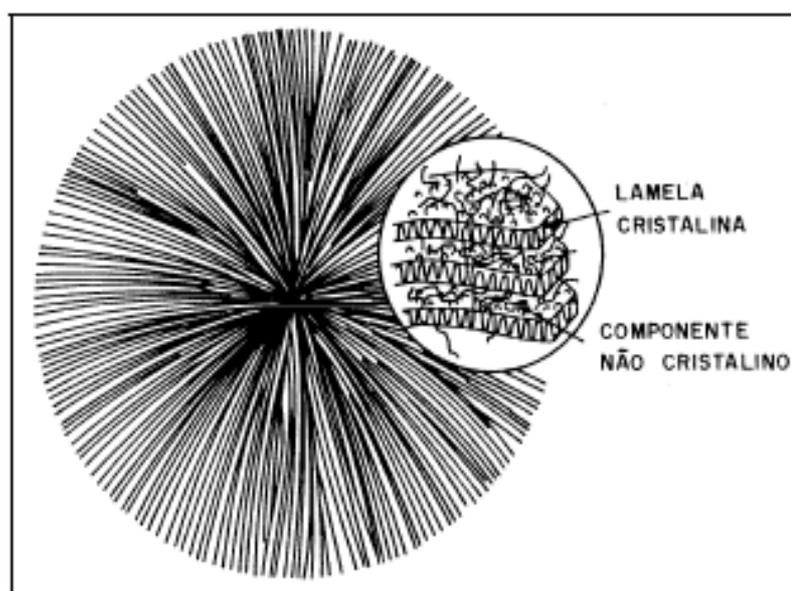


Figura 2.1 Diagrama esquemático de um esferulito, mostrando em detalhe a estrutura lamelar com segmentos das cadeias normais às lamelas [16].

Na região amorfa, a conformação molecular muda continuamente de forma, devido à rotação através da ligação carbono-carbono. O momento de dipolo médio de um grupo de moléculas na região amorfa é nulo na ausência de campo elétrico externo, devido à orientação aleatória dos dipolos individuais. Na fase cristalina, certas conformações moleculares são energeticamente mais favoráveis para o empacotamento do cristal. Nessa fase é possível a existência de regiões em que os dipolos permanecem com uma orientação preferencial, os denominados domínios ferroelétricos.

### 2.3.1 Fase $\alpha$

A fase cristalina mais comum do PVDF é a apolar  $\alpha$ , normalmente obtida pelo resfriamento a partir do fundido, mas também pode ser obtida através da cristalização a partir da solução, com DMF (dimetilformamida) ou DMA (dimetilacetamida), a temperaturas superiores a 120°C [20]. Filmes nessa fase orientados podem ser produzidos por estiramento mecânico em temperaturas superiores a 120°C. O estiramento em temperaturas inferiores causa uma transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  [5,7,21-24].

Nessa fase as cadeias posicionam-se em uma estrutura conformacional do tipo *trans-gauche* (TGTG'), com as moléculas na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia. Assim, a fase  $\alpha$  apresenta a menor energia potencial em relação às outras formas cristalinas deste polímero. Esta fase é apolar devido ao empacotamento das cadeias que resulta em momentos de dipolo dispostos antiparalelamente [25]. A célula unitária desta fase tem estrutura ortorrômbica com dimensões:  $a=4,96$ ,  $b=9,64$  e  $c=4,62$  Å (eixo ao longo da cadeia), apresentando densidade de  $1,92\text{g/cm}^3$  e calor de fusão  $103,4\text{J/g}$  [43]. As representações esquemáticas da célula unitária e da conformação dessa fase estão na (

Figura 2.2) [16,23].

O empacotamento dessas cadeias, numa formação não polar devido ao arranjo antiparalelo das cadeias, resulta num momento dipolo líquido nulo, embora cada monômero tenha um momento dipolo de  $4,0 \times 10^{-28}$  e  $3,4 \times 10^{-28}$  Ccm perpendicular e paralelo a cadeia, respectivamente.

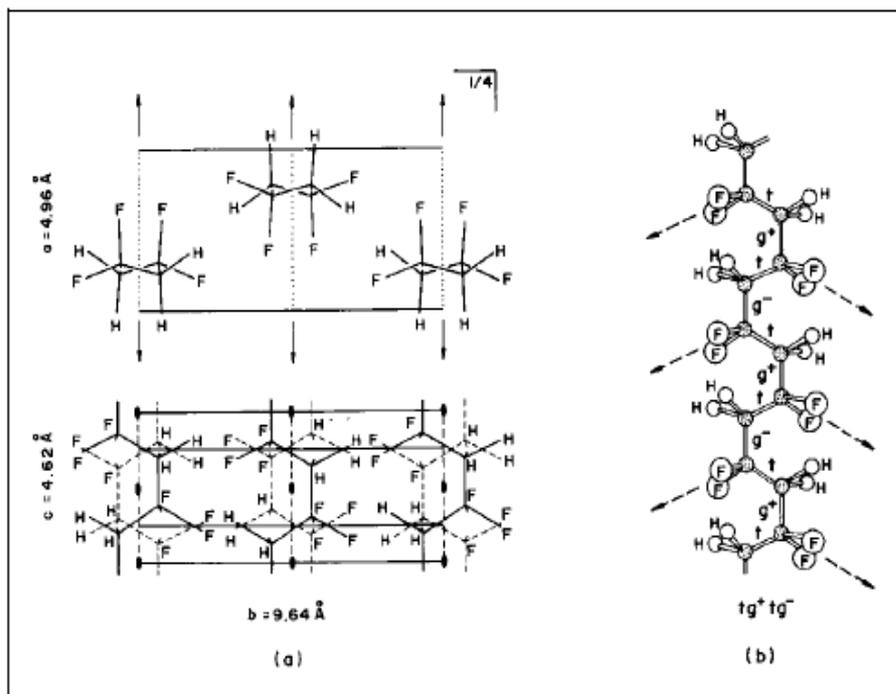


Figura 2.2: Forma  $\alpha$  não polar do PVDF [16,26]

- a) Representação esquemática da célula unitária;  
 b) Conformação molecular.

A partir da fase  $\alpha$  é possível obter as outras três fases cristalinas por meio de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados [16]. Além da mudança de fase, a orientação dos dipolos nessa fase pode ocorrer sob a ação de um campo elétrico externo. A mudança induzida pelo campo na orientação dipolar e na mudança de fase pode ocorrer pela rotação do flúor ao redor da ligação carbono-carbono ou por rotação dos segmentos moleculares ao redor do seu eixo ou por ambas. A aplicação de um campo elétrico elevado ( $\approx 150 \text{ MV/m}$ ) polariza essa fase, ocorrendo uma conversão para a fase  $\delta$  [17].

### 2.3.2 Fase $\beta$

Dentre as polimórficas do PVDF, a fase polar  $\beta$  é a de maior importância, por apresentar atividades piro e piezelétricas mais intensas.

Normalmente é obtida pelo estiramento mecânico uni ou biaxial de filmes originalmente na fase  $\alpha$ , com razões de estiramento ( $R$ = relação entre o comprimento inicial e final) entre 4 e 6 e temperaturas entre 70 e 100°C [5,7,21-24]. Pode também ser obtida pela cristalização a partir da solução com DMF ou DMA a temperaturas inferiores a 70°C [27], ou pelo estiramento de amostras na fase  $\gamma$ , como foi demonstrado recentemente pelo nosso grupo de pesquisas [28]. Nesse trabalho foi verificada a ocorrência da transição de fase  $\gamma \rightarrow \beta$  pelo estiramento uniaxial a 130°C e  $R=4$  de amostras contendo uma mistura de fases  $\alpha$  e  $\gamma$ .

Amostras originalmente na fase  $\beta$  quando estiradas resultam sempre nesta fase orientada, qualquer que seja a temperatura de estiramento, desde que esteja abaixo da temperatura de fusão.

Na fase  $\beta$  as cadeias seguem uma conformação *zig-zag* planar (TTT), com um pequeno desvio da planaridade, causado por uma deflexão de 7° entre as ligações carbono-flúor adjacentes. A célula unitária desta fase é polar, constituída por duas cadeias em uma estrutura ortorrômbica com dimensões  $a= 8,58$ ,  $b=4,91$  e  $c=2,56$  Å e apresentando densidade de 1,97g/cm [16]. As representações esquemáticas da célula unitária e da conformação da fase  $\beta$  estão representadas na (Figura 2.3) [25,26].

O momento de dipolo da cadeia polimérica nesta fase é de  $7,0 \times 10^{-28}$  Ccm e está na posição aproximadamente normal à direção da cadeia, resultando em um cristal não centrossimétrico. Como o comportamento ferroelétrico origina-se das regiões cristalinas, se considerarmos uma amostra de PVDF  $\beta$  com 100% de cristalinidade, a polarização espontânea máxima, quando todos os dipolos estiverem orientados, seria de 230 mC/m<sup>2</sup> [29] (valor estimado supondo o momento dipolar da célula unitária no vácuo e considerando o campo elétrico local). Entretanto, as amostras de PVDF são constituídas de regiões cristalinas e amorfas, com aproximadamente 50% de cristalinidade [16], o que reduz a metade o valor dessa polarização.

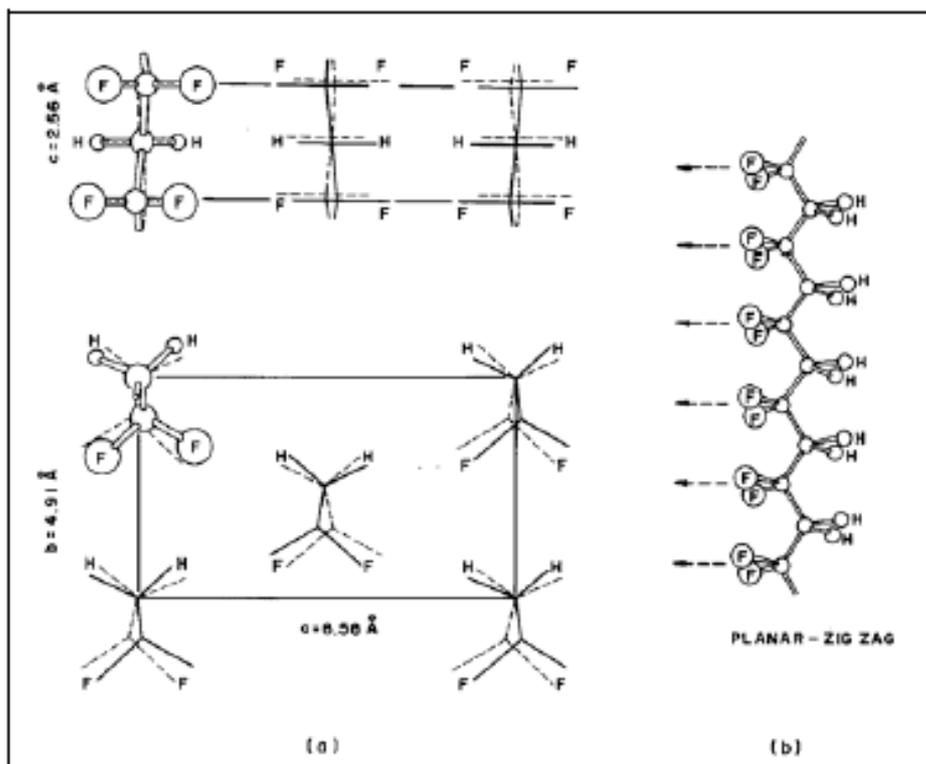


Figura 2.3 Forma  $\beta$  polar do PVDF [16,26]

- (a) Representação esquemática da célula unitária;  
 (b) Conformação Molecular.

### 2.3.3 Fase $\gamma$

A fase  $\gamma$ , também polar, é obtida pela cristalização a partir da solução com DMF ou DMA ou a partir do fundido, a elevada temperatura ( $T > 160^\circ\text{C}$ ) longo período de tempo ( $t > 6\text{h}$ ) [7]. O recozimento de filmes originalmente na fase  $\alpha$  a elevada temperatura ( $T > 155^\circ\text{C}$ ) por longo tempo ( $t > 4\text{h}$ ) também produz a fase  $\gamma$ , pela transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  no estado sólido [7]. Nessa fase as cadeias poliméricas são dispostas em um arranjo conformacional ( $T_3GT_3G$ ), com célula unitária polar, apresentando estrutura monoclinica com dimensões  $a=4,96$ ,  $b=9,58$ ,  $c=9,23\text{\AA}$  e ângulo  $\theta=92,9^\circ$  [16,25,26]. A representação esquemática da célula unitária da fase  $\gamma$  está na Figura 2.4

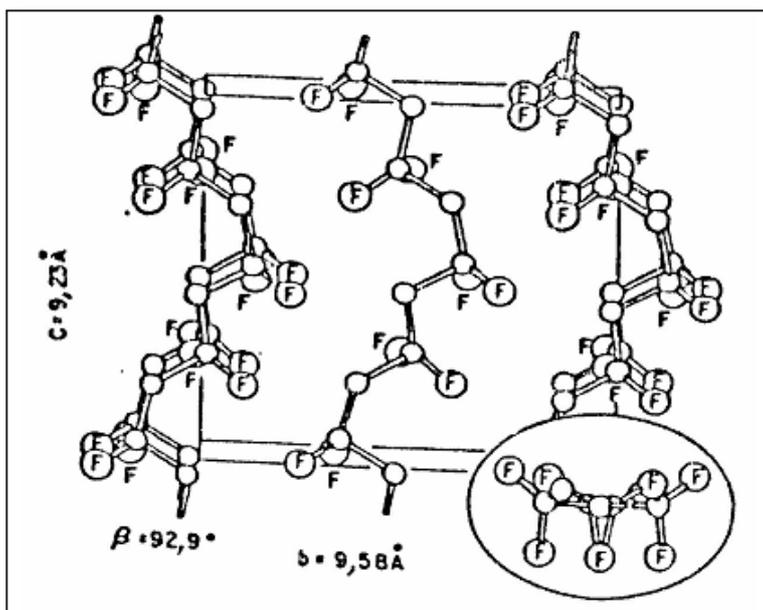


Figura 2.4 Representação esquemática da célula unitária da fase  $\gamma$  [26]

### 2.3.4 Fase $\delta$

A fase  $\delta$  é obtida a partir da fase  $\alpha$ , através da aplicação de um intenso campo elétrico ( $\geq 150$  MV/m), que induz uma inversão dos dipolos elétricos das cadeias, obtendo-se uma versão polar da fase  $\alpha$  [26,30].

Assim, tanto a fase  $\delta$  como a fase  $\alpha$  apresentam a mesma conformação das cadeias, diferindo no modo de empacotamento (momento dipolar não nulo) [16]. Embora a conformação das cadeias e as dimensões da célula unitária da fase  $\alpha$  sejam mantidas, os dipolos das células unitárias tornam-se alinhados em uma mesma direção. A Figura 2.5 mostra uma representação esquemática da célula unitária da fase  $\delta$ .

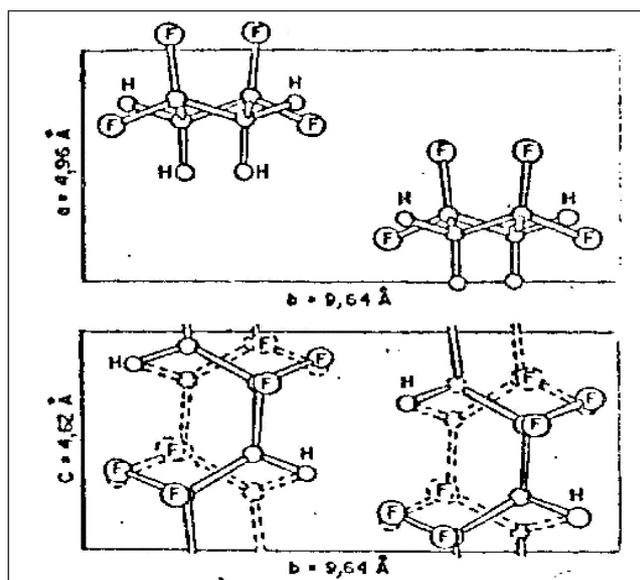


Figura 2.5: Representação esquemática da célula unitária da fase  $\delta$  [26].

## 2.4 Cristalização do PVDF

Filmes de PVDF podem ser obtidos tanto pela cristalização por solução como a partir do fundido.

### 2.4.1 Cristalização a partir da solução

Este é um processo importante para a obtenção de filmes finos ou filmes depositados sobre superfícies. Foi demonstrado que a cristalização do PVDF em solução pode ocorrer em qualquer uma das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , ou em uma mistura delas, sendo a fase predominante determinada pela temperatura e pelo tempo de cristalização [20,14].

Recentes pesquisas do nosso grupo [14] demonstraram que a fase predominante independe do solvente utilizado, sendo principalmente uma função da velocidade de cristalização, ou seja, da taxa de evaporação do solvente. A dependência com a temperatura de cristalização ou tipo de solvente ocorre apenas de maneira indireta. Os resultados obtidos indicam que taxas de cristalização lentas favorecem a formação da fase  $\beta$  e taxas de

cristalização rápidas da fase  $\alpha$ . A fase  $\gamma$  só cristaliza a elevadas temperaturas ( $>155^{\circ}\text{C}$ ) e por longos períodos de tempo ( $>6$  horas).

Se o DMF é utilizado como solvente, a cristalização exclusivamente na fase  $\beta$  ocorre para temperaturas inferiores a  $70^{\circ}\text{C}$ . Temperaturas superiores a  $120^{\circ}\text{C}$  resultam exclusivamente na fase apolar  $\alpha$ , e a cristalização a temperaturas intermediárias resulta em uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

#### **2.4.1.1 Processamento de filmes de PVDF- $\beta$ isentos de porosidade**

As aplicações do PVDF como material eletroativo, atuador ou sensor, estão relacionadas à fase  $\beta$ , assim qualquer aumento na quantidade dessa fase implica na possibilidade de desenvolvimento de novas aplicações e/ou ampliação das existentes. Para aplicações piro ou piezelétricas os filmes devem ser previamente polarizados. Filmes cristalizados por solução com DMF a  $60^{\circ}\text{C}$  produzem exclusivamente a fase  $\beta$ , como visto no item anterior. No entanto, filmes processados nessas condições são muito porosos, com aparência leitosa e propriedades mecânicas ruins, o que inviabiliza a sua polarização.

Em um trabalho recente Sencadas et alii [27] demonstraram que a prensagem em determinadas condições ( $140^{\circ}\text{C}$  e  $150$  MPa) reduz a porosidade dos filmes produzidos por solução, melhorando suas propriedades mecânicas. Os filmes que antes de serem submetidos a prensagem eram quebradiços e com uma aparência leitosa, tornaram-se transparentes e flexíveis, permitindo sua polarização.

A Figura 2.6, retirada do trabalho de Sencadas et alii [27], apresenta uma fotografia do filme após a prensagem. A região circular, onde foi aplicada a pressão, tornou-se transparente devido a redução da porosidade. Micrografias obtidas por MEV demonstraram que a prensagem reduz drasticamente a porosidade dos filmes (Figura 2.7). A caracterização desses filmes antes e após a prensagem, através de FTIR e DSC, mostrou que o processo não modifica a fase cristalina presente e aumenta ligeiramente a porcentagem de

crystalinidade. Tal técnica mostrou-se eficiente na obtenção de filmes não orientados de PVDF exclusivamente na fase polar  $\beta$  para aplicações piro e piezelétricas.



Figura 2.6: Filme cristalizado a partir da solução com DMF a 60°C, submetido a tratamento térmico de prensagem (15 MPa) a 140°C por 10 min (na região circular) [27].

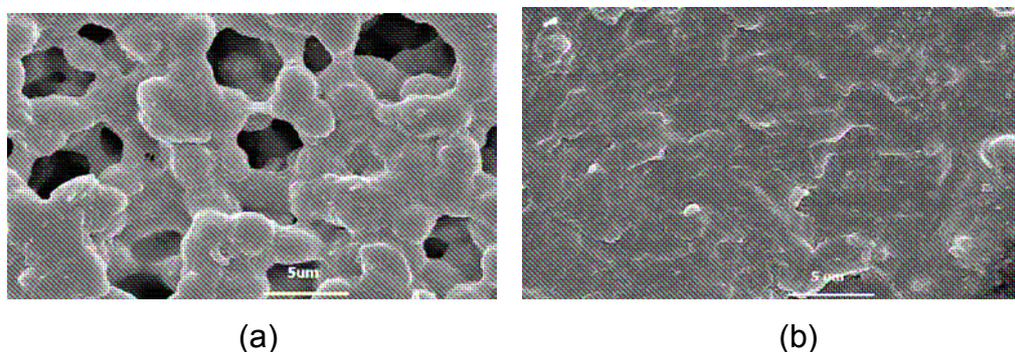


Figura 2.7: Micrografia (MEV) antes (a) e após (b) a prensagem [27].

#### 2.4.2 Cristalização a partir do fundido

Na cristalização do PVDF a partir do estado fundido a cristalização na fase apolar  $\alpha$  é favorecida em temperaturas inferiores a 155°C, resultando em uma morfologia esferulítica. Em temperaturas superiores a 155°C por longos períodos (>6 horas), obtêm-se filmes com uma mistura das estruturas  $\alpha$  e  $\gamma$ . Nessas condições são produzidas duas formas diferenciadas de esferulitos. Uns maiores, apresentando anéis concêntricos e alta birrefringência, e outros

menores, de texturas radiais (não anelados) e menos birrefringentes. Os esferulitos anelados são formados predominantemente pela fase  $\alpha$ , enquanto que os esferulitos radiais são formados por estruturas predominantemente na fase  $\gamma$ , porém com pequenas inclusões da fase  $\alpha$  [7]. Se a amostra permanecer a  $T > 155^{\circ}\text{C}$ , após a total cristalização ocorre uma transformação de fase  $\alpha \rightarrow \gamma$  no interior dos esferulitos anelados. A taxa com que essa transformação ocorre aumenta com a temperatura [7].

## 2.5 Conversão entre fases por estiramento

A deformação uniaxial ou biaxial de filmes de PVDF originalmente na fase  $\alpha$  em temperaturas entre 70 e  $100^{\circ}\text{C}$  induz a transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  [22]. Os cristalitos são orientados de maneira que as cadeias poliméricas se disponham paralelamente à superfície do filme, na direção do estiramento [24]. Na região amorfa as cadeias também são preferencialmente orientadas, originando um arranjo mais regular e denso das cadeias. Isto favorece a orientação dos dipolos elétricos, perpendiculares à superfície do filme, apesar de dificultarem a mobilidade destes na região amorfa devido a redução do volume livre.

As principais variáveis deste processo são a temperatura e a razão de estiramento. Temperaturas superiores a  $100^{\circ}\text{C}$  não causam a transformação de fase, resultando na fase  $\alpha$  orientada [31]. Neste caso só razões de estiramento muito altas (maiores que 6) podem causar a conversão  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Uma possível causa dessa dependência da transição com a temperatura foi sugerida por Gregório e Cestari [20]. Temperaturas inferiores a  $90^{\circ}\text{C}$ , onde é elevada a viscosidade do material, a deformação causa tensões suficientes para destruir os arranjos cristalinos durante o processo de estiramento e, ao cessar o processo, os cristais reorganizam-se na fase em que a cristalização é mais provável. Abaixo de  $100^{\circ}\text{C}$ , a fase  $\beta$  é a mais estável, uma vez que, na cristalização por solução, sua taxa de cristalização é maior que a da fase  $\alpha$  nesta faixa de temperatura e, assim, a reorganização dos cristalitos deve

ocorrer predominantemente nessa fase. Para temperaturas superiores a 100°C, a viscosidade diminui, aumentando a mobilidade das cadeias, permitindo que os cristais se orientem na direção de estiramento sem sofrerem deformações. Assim, os estiramentos realizados a estas temperaturas apenas orientam os cristais, não causando qualquer conversão de fase.

Outra transformação de fase induzida por estiramento é a transição  $\gamma \rightarrow \beta$ , recentemente demonstrada [28]. Essa transição pode ocorrer mesmo a 130°C, onde a mobilidade das cadeias é elevada, provavelmente porque a conformação  $T_3G^+T_3G^-$ , da fase  $\gamma$  [16] é mais fácil de converter-se na conformação TTT, da fase  $\beta$  [32] do que a conformação  $TG^+TG^-$  da fase  $\alpha$ . Os cristalitos na fase  $\gamma$  não devem ter a ordem cristalina destruída e recristalizada durante o estiramento, porque se isto ocorresse a formação da fase  $\alpha$  seria favorecida a 130°C. Os cristalitos devem sofrer uma transformação no estado sólido  $\gamma \rightarrow \beta$ , semelhante à transição  $\alpha \rightarrow \gamma$  observada durante o recozimento a elevada temperatura ( $T \geq 155^\circ\text{C}$ ) de filmes na fase  $\alpha$ . Filmes na fase  $\beta$  obtidos nessas condições devem ser mais orientados do que aqueles obtidos pelo estiramento de filmes originalmente na fase  $\alpha$  entre 70 e 90°C, uma vez que o aumento da temperatura de estiramento facilita o processo de orientação permitindo maiores valores de R.

A Figura 2.6 mostra o comportamento dos cristalitos do PVDF antes e depois do estiramento e a Figura 2.7 ilustra o esquema do dispositivo que foi utilizado neste trabalho no processo de estiramento de filmes.

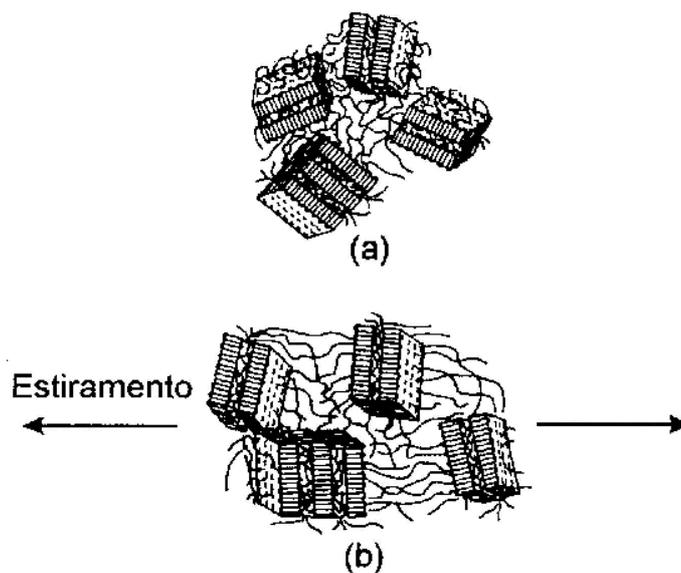


Figura 2.6 Diagrama esquemático dos cristaltos antes e depois do estiramento.  
[17]. a) Antes do estiramento ; b) Após estiramento.

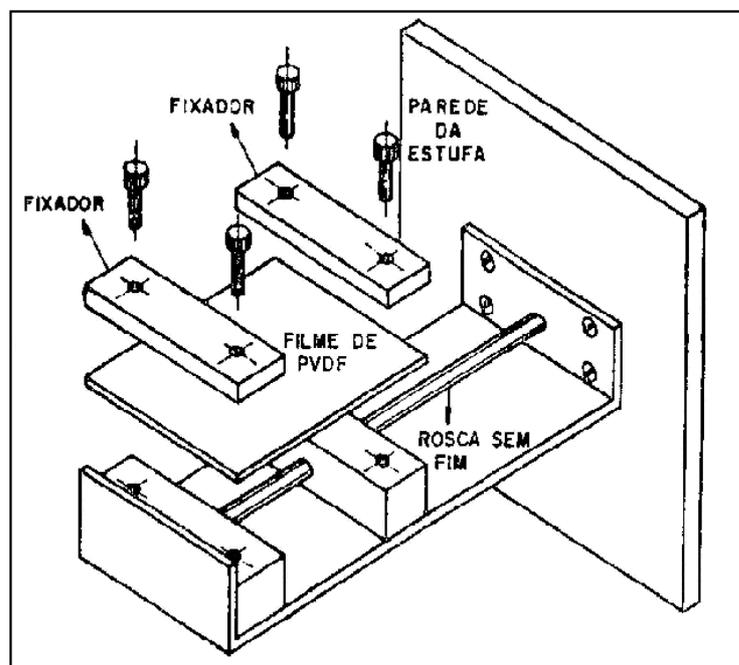


Figura 2.7 Esquema de um dispositivo utilizado no processo de estiramento uniaxial de filmes [28].

## 2.6 Condução em polímeros [33]:

A condutividade total de um polímero é dada pela soma entre as contribuições eletrônica e iônica:

$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{eletrônico}} + \sigma_{\text{iônico}} \quad (2.1)$$

Sendo predominante a contribuição da condução iônica devido as ligações intramoleculares que são do tipo covalente (ligações primárias fortes), resultando na ausência de elétrons livres para conduzir. A condutividade iônica para um polímero é proporcional à densidade de íons livres para conduzir. Os íons são capazes de migrar ou se difundir quando um campo elétrico está presente e o movimento líquido dos íons resulta em uma corrente elétrica. A condutividade iônica é dada por:

$$\sigma_{\text{iônico}} = n_i z e \mu \quad (2.2)$$

Onde  $n_i$  é a densidade de íons livres para conduzir,  $z$  a valência de cada íon,  $e$  a carga do elétron e  $\mu$  sua mobilidade. O coeficiente de difusão do íon é dado por:

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Onde  $D_0$  é uma constante,  $\Delta H_m$  o valor da energia da barreira de potencial entre dois estados adjacentes,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

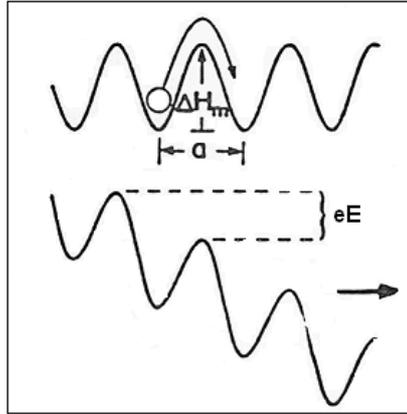


Figura 2.8 Representação esquemática das barreiras de potencial entre os possíveis estados que o íon pode ocupar, antes e após a aplicação do campo elétrico ( $E$ ) [33].

A velocidade com que os íons se deslocam é dada por:

$$v_{drift} = 2va \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (2.4)$$

Onde  $v \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right)$  é a probabilidade por unidade de tempo do portador (íon) saltar a barreira  $\Delta H_m$ ,  $v$  é a frequência de vibração do íon na rede,  $E$  o campo elétrico aplicado e  $a$  é a distância entre dois estados adjacentes que o íon pode ocupar (Figura 2.8).

A mobilidade dos íons é dada pela razão entre a sua velocidade de deslocamento e o campo elétrico:

$$\mu = \left(\frac{v_{drift}}{E}\right) = \frac{2va}{E} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (2.5)$$

Das expressões (2.2), para  $z=1$ , e (2.4), obtêm-se a condutividade iônica:

$$\sigma = \frac{2nev}{E} a \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (2.6)$$

Como a densidade de corrente é expressa por:

$$J = \sigma E \quad (2.7) \rightarrow \quad J = 2neva \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (2.8)$$

Ou, para uma temperatura constante:

$$J \propto \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (2.9)$$

Para campos elétricos de baixa intensidade:

$$\left(\frac{eEa}{kT}\right) \ll 1 \quad (E < 10^7 \text{ V/m}) \quad \rightarrow \quad \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \approx \left(\frac{eEa}{2kT}\right)$$

Neste caso  $\sigma$  é independente do campo elétrico aplicado e o comportamento é Ôhmico:

$$J = ne^2 a^2 v \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) E \quad (2.10)$$

### 2.6.1 Fonte de íons em polímeros

A fonte de íons livres para conduzir em um polímero provém de uma série de defeitos como fragmentos de polimerização (pontas de cadeia ou ramificações com falhas durante a polimerização), degradação e dissociação do polímero, água adsorvida dissociada ( $\text{OH}^+$  e  $\text{H}^-$ ) e mesmo devido a presença de impurezas.

## 2.7 Conceitos básicos sobre ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são caracterizados pela presença de dipolos permanentes e por apresentarem domínios ferroelétricos, ou seja, regiões com polarização espontânea, mesmo na ausência de um campo elétrico externo,

antes da aplicação de um campo elétrico externo a polarização é aleatória. A aplicação de um campo elétrico externo nesses materiais causa a orientação dos dipolos na direção e sentido do campo, tornando-os polarizados.

A relação entre a polarização no material ferroelétrico ( $P$ ) e o campo elétrico ( $E$ ) aplicado é caracterizada pelo ciclo de histerese (Figura 2.9), similar ao caso dos materiais ferromagnéticos. O ciclo de histerese é obtido medindo-se a densidade de corrente elétrica através da amostra,  $J(t)$ , quando esta é submetida a um campo variável com o tempo,  $E(t)$ . A densidade de corrente carrega todas as informações sobre a amostra, tais como: a densidade de corrente capacitiva, de condução elétrica e de polarização (ferroelétricas e não ferroelétricas).  $P$  é obtida através da integração de  $J(t)$  em um intervalo de tempo, descontadas as contribuições da corrente capacitiva e de condução. O ciclo de histerese também pode ser obtido controlando-se  $J(t)$  e medindo-se  $E(t)$ .

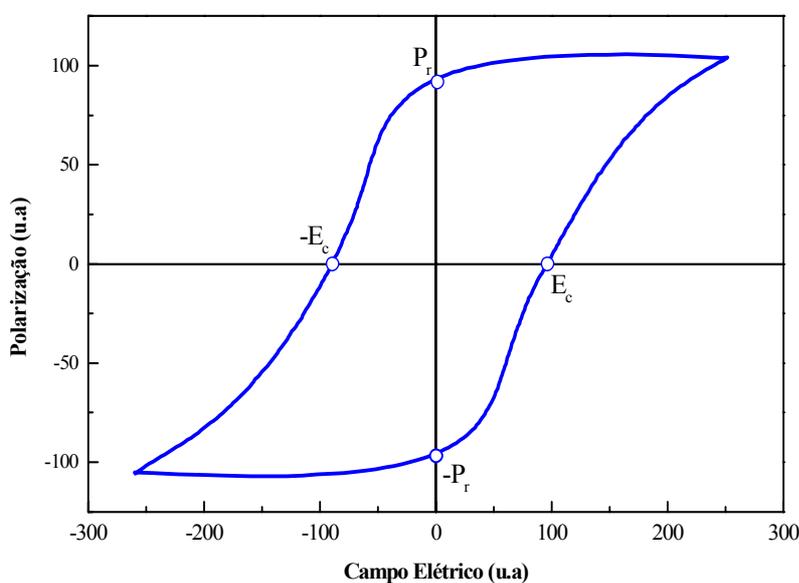


Figura 2.9 Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típico de um material ferroelétrico.  $P_r$  é a polarização remanescente e  $E_c$  o campo coercitivo [2].

As grandezas  $P_r$  e  $E_c$ , que caracterizam um material ferroelétrico são representadas na Figura 2.9 e são denominadas de *polarização remanescente* e *campo coercitivo*, respectivamente.

## 2.8 Propriedades dos materiais ferroelétricos

Quando uma amostra ferroelétrica é polarizada pela aplicação de uma tensão elétrica entre dois eletrodos metálicos (capacitor), cargas livres acumulam-se na superfície das placas para neutralizar a carga superficial de polarização. Removendo-se o campo aplicado, a orientação dipolar, ou seja, o estado polarizado da amostra continua em uma configuração energética favorável, fazendo com que as cargas livres permaneçam praticamente inalteradas. A situação é ilustrada na Figura 2.10. Portanto, podemos afirmar que o estado polarizado do material ferroelétrico é estável e, neste caso, não existe campo despolarizante no interior da amostra.

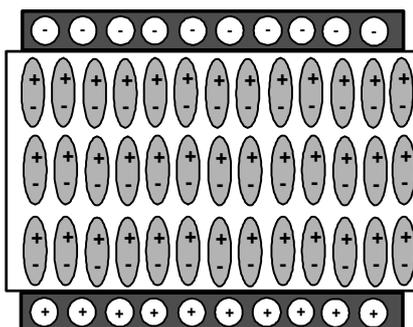


Figura 2.10 Representação esquemática de um material ferroelétrico polarizado [2].

A aplicação de uma tensão reversa na amostra faz os dipolos se reorientarem, dando origem a uma corrente (fluxo de cargas livres) no circuito externo em quantidade suficiente para neutralizar as cargas livres que lá se encontravam e para neutralizar a nova carga de polarização.

O ciclo de histerese é uma maneira conveniente de investigar as propriedades fenomenológicas dos materiais ferroelétricos. Saliente-se que em geral todas as medidas de histerese são realizadas de forma contínua, isto é, a tensão aplicada na amostra é variada de forma cíclica e sem interrupção. Na presença de polarizações que relaxam no tempo e contribuições de correntes

elétricas oriundas da condutividade elétrica, as medidas certamente levarão a resultados que dependem da frequência da tensão aplicada. Os parâmetros que descrevem o ciclo de histerese são:

**a) Polarização remanescente ou espontânea,  $P_r$ :** é a polarização que permanece nos materiais ferroelétricos após a retirada do campo elétrico externo.  $P_r$  é igual ao produto do número de dipolos por unidade de volume, ( $n=N/V$ ) pelo momento de dipolo, ( $p$ ), ou seja,  $P_r=np$ . Quando a temperatura diminui,  $P_r$  normalmente aumenta até atingir a saturação a baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, um material ferroelétrico passa por uma transição de fase, que é acompanhada pelo desaparecimento da polarização espontânea. A temperatura na qual ocorre a transição de fase é denominada de temperatura de Curie. Pode-se dizer que o estado ferroelétrico (polar), em geral, desaparece acima dessa temperatura, diz-se então que o material está no estado paraelétrico (não polar). Para o PVDF- $\beta$  obtido pelo estiramento de filmes originalmente na fase  $\alpha$ , valores típicos de  $P_r$  estão entre 50 e 80 mC/m<sup>2</sup> [34].

**b) Campo coercitivo,  $E_c$ :** é o campo necessário para anular uma polarização previamente induzida.  $E_c$  é uma quantidade não muito bem definida. Ela pode depender não somente da temperatura, mas também da intensidade, frequência e forma de onda da tensão aplicada. Para filmes de PVDF- $\beta$  obtidos pelo estiramento, valores típicos de  $E_c$  estão entre 50 e 120MV/m [34].

**c) Inclinação da curva do ciclo de histerese:** esta inclinação é denominada susceptibilidade do material,  $\chi = \frac{P}{E}$ , seu valor varia com a temperatura e intensidade do campo elétrico aplicado.

**d) Tempo de chaveamento dipolar,  $\tau_s$ :** é o tempo necessário para reverter uma polarização previamente induzida.

## 2.9 Equação geral da densidade de corrente

A densidade de corrente total que atravessa uma amostra sujeita a um campo elétrico num circuito fechado é dada por:

$$J(t) = \frac{\partial D(x,t)}{\partial t} + J_c(x,t) \quad (2.11)$$

Onde  $J_c(x,t)$  é a densidade de corrente de condução e  $D(x,t)$  o vetor deslocamento elétrico.  $D(x,t)$  é dado por:

$$D(x,t) = \epsilon E(x,t) + P(x,t) \quad (2.12)$$

Onde  $E(x,t)$  é o campo elétrico aplicado,  $P(x,t)$  é a polarização elétrica induzida e  $\epsilon$  é a permissividade (ou constante dielétrica) do material.

Integrando-se a equação (2.11) sobre a espessura,  $L$ , da amostra, obtêm-se:

$$J(t) = \epsilon \frac{d\bar{E}(t)}{dt} + \frac{d\bar{P}(t)}{dt} + \bar{J}_c(t) \quad (2.13)$$

Onde o traço sobre as grandezas indica os valores escalares médios, isto é:

$$\bar{X}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L X(x,t) dx, \text{ onde } X = E, P \text{ ou } J_c \quad (2.14)$$

Por conveniência far-se-á a supressão do traço, as grandezas médias serão representadas por  $E(t)$ ,  $P(t)$  e  $J_c(t)$  no restante do texto. Outra substituição importante é a utilização, em alguns cálculos e resultados, do potencial de superfície da amostra (para um capacitor de placas paralelas). Neste caso,

$$V(t) = E(t)L \quad (2.15)$$

O cálculo do deslocamento elétrico, em função do valor da densidade de corrente total, é feito a partir das equações 2.11 e 2.12 combinadas com as equações 2.13 e 2.14, que resulta:

$$D(t) = \int_0^t [J(t) - J_C(t)] dt \quad (2.16)$$

## 2.10 Caracterização estrutural

As amostras foram caracterizadas quanto a fase cristalina, quantidade de cada fase e orientação (FTIR), porcentagem de cristalinidade (difração de raios X) e temperaturas de transições (DSC).

### 2.10.1 Aspectos teóricos da espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, e compreendem os comprimentos de onda entre 0,78 e 400  $\mu\text{m}$  (12.500 a 25  $\text{cm}^{-1}$ ). Quando a radiação no infravermelho com frequências na faixa entre 10.000 e 100  $\text{cm}^{-1}$  é absorvida por um material, ela converte-se em energia de vibração molecular.

A energia total de uma molécula polimérica é representada pela soma das energias de translação molecular, movimentação de elétrons na molécula, vibração atômica e rotação total da molécula. Para sólidos (cristais e polímeros) os graus de liberdade associados à rotação da molécula podem ser ignorados. Portanto a energia total da molécula pode ser determinada pela movimentação dos elétrons e vibração atômica.

Existem dois tipos de vibrações atômicas e/ou de grupos na molécula [35]: as deformações axiais, que é o movimento rítmico ao longo do eixo da ligação química, e as deformações angulares. No infravermelho convencional observamos somente as vibrações que resultam em deformações axiais.

### 2.10.2 Caracterização dos filmes de PVDF por FTIR

As fases polimórficas do PVDF possuem modos de vibração molecular característicos, devido às diferentes conformações moleculares que as cadeias podem assumir em cada fase. Assim as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF podem ser distinguidas por bandas de absorção características no infravermelho, que estão na faixa de comprimento de onda entre 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas características de cada fase e seus respectivos modos de vibrações são mostradas nas tabelas 2.1, 2.2 e 2.3. Os índices r,  $\delta$ , w, v e t indicam balanço (rocking), deformação (bending), vibração (wagging), estiramento (stretching) e torção (twisting), respectivamente.

Tabela 2.1 Bandas de absorção no FTIR características do PVDF- $\alpha$  [36].

Banda Característica	Assinalamento
408	r(CF <sub>2</sub> ) + r(CH <sub>2</sub> )
532	$\delta$ (CF <sub>2</sub> )
615	$\delta$ (CF <sub>2</sub> ) - $\delta$ (CCC)
764	$\delta$ (CF <sub>2</sub> ) + $\delta$ (CCC)
796	r(CH <sub>2</sub> )
855	r(CH <sub>2</sub> )
976	t(CH <sub>2</sub> )

Tabela 2.2 Bandas de absorção no FTIR características do PVDF- $\beta$  [36].

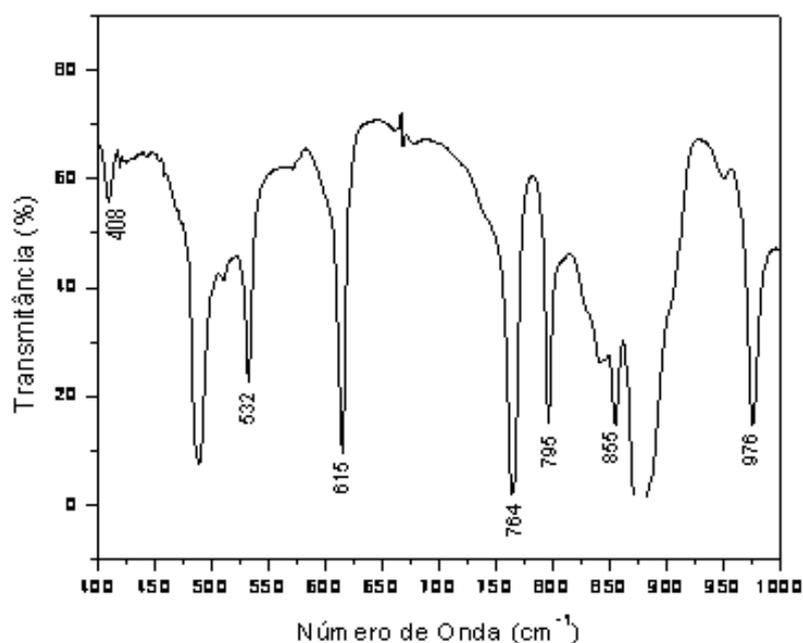
Banda Característica	Assinalamento
444	r(CF <sub>2</sub> ) + r(CH <sub>2</sub> )
472	$\omega$ (CF <sub>2</sub> )
510	$\delta$ (CF <sub>2</sub> )
840	r(CH <sub>2</sub> ) + v <sub>a</sub> (CF <sub>2</sub> )

Tabela 2.3 Bandas de absorção no FTIR características do PVDF- $\gamma$  [36].

Bandas Características	Assinalamento
431	r(CF <sub>2</sub> )
512	$\delta$ (CF <sub>2</sub> )
776	r(CH <sub>2</sub> )
812	r(CH <sub>2</sub> )
833	$\nu_s$ (CF <sub>2</sub> )
840	r(CH <sub>2</sub> ) - $\nu_a$ (CF <sub>2</sub> )

É importante salientar que a banda em 472 cm<sup>-1</sup> característica da fase  $\beta$  só aparece em amostras orientadas e sua intensidade é proporcional à razão de estiramento.

Os espectros característicos para as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF obtidos por FTIR são mostrados respectivamente nas Figuras 2.11 a 2.13. As bandas correspondentes a cada fase estão indicadas nas figuras.

Figura 2.11 Espectro FTIR característico de uma amostra de PVDF na fase  $\alpha$ .

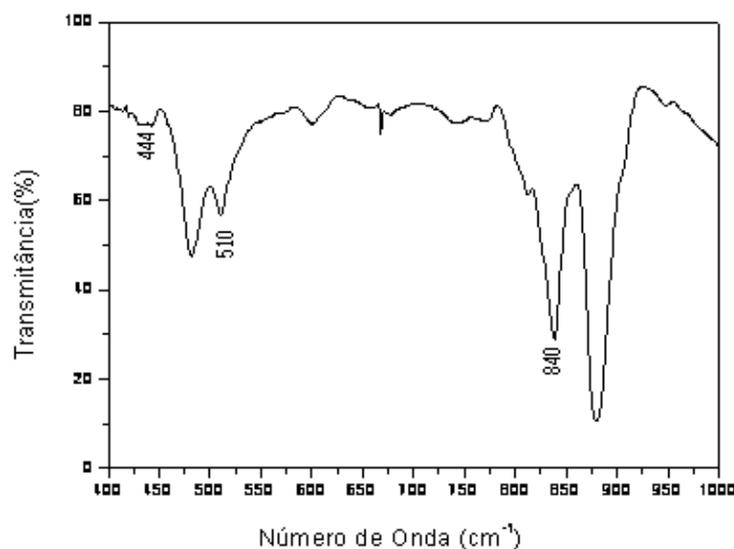


Figura 2.12 Espectro FTIR característico de uma amostra não orientada de PVDF na fase  $\beta$ .

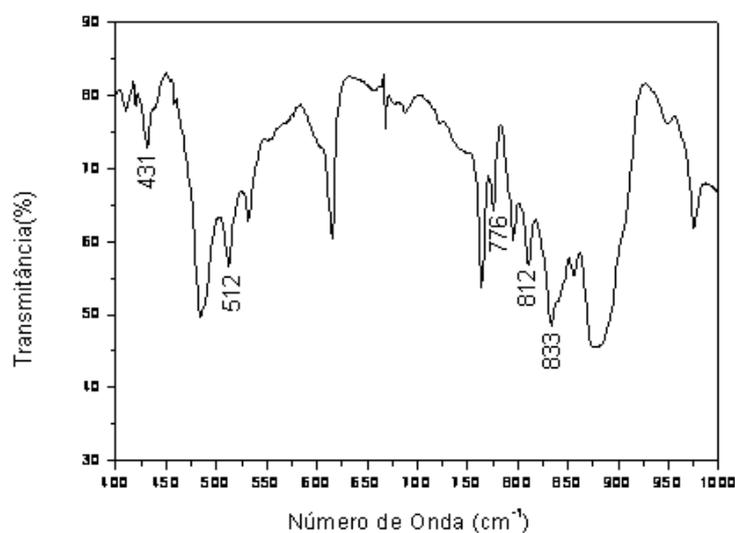


Figura 2.13 Espectro FTIR característico de uma amostra de PVDF com uma mistura de fases  $\alpha+\gamma$ . Somente as bandas características da fase  $\gamma$  estão indicadas na figura. A banda em 840 aparece como um ombro da 833  $\text{cm}^{-1}$ .

As bandas de absorção em 488, 600 e 880  $\text{cm}^{-1}$  que aparecem em todos os espectros são características da fase amorfa e, portanto, não são indicativas da presença de qualquer uma das fases.

### 2.10.3 Determinação da fração relativa da fase $\beta$ , $F(\beta)$

Para determinar as frações relativas das fases presentes em amostras contendo uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , foram utilizadas as bandas de absorção no infravermelho em 764 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , características das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. O procedimento utilizado foi similar ao utilizado por Osaki e Ishida [37], também aplicado por Gregório e Cestari [20]. Assumindo que a absorção segue a lei de Lambert-Beer, as absorbâncias  $A_\alpha$  e  $A_\beta$ , em 764 e 840  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, são determinadas pelas expressões 2.17 e 2.18:

$$A_\alpha = \log \frac{I_\alpha^o}{I_\alpha} = k_\alpha C_\alpha X_\alpha L \quad (2.17)$$

$$A_\beta = \log \frac{I_\beta^o}{I_\beta} = k_\beta C_\beta X_\beta L \quad (2.18)$$

Para uma amostra de espessura  $L$  e concentração de monômeros  $C_i$ . As intensidades  $I_i^o$  e  $I_i$  são referentes às radiações incidente e transmitida, respectivamente,  $k_i$  é o coeficiente de absorção no respectivo número de onda e  $X_i$  o grau de cristalinidade de cada fase. O índice  $i$  refere-se às fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF.

Os valores das absorbâncias  $A_\alpha$  e  $A_\beta$  são determinadas traçando-se uma linha base para as bandas características de cada fase utilizada. Os valores de  $k_i$  foram estimados utilizando amostras que apresentam somente as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , cristalizadas a partir da fusão a 140°C e a partir da solução a 60°C, respectivamente. O grau de cristalinidade,  $X_i$ , foi determinado por análise de Raios X, através da relação entre áreas dos picos de difração e da área total do espectro. O valor de  $C_i$  foi calculado a partir das densidades cristalinas das fases,  $\alpha$  (1,925  $\text{g} / \text{cm}^3$ ) e  $\beta$  (1,973  $\text{g} / \text{cm}^3$ ). Os valores obtidos para os coeficientes de absorção  $k_\alpha$  e  $k_\beta$  foram respectivamente,  $6,1 \times 10^4$  e  $7,7 \times 10^4$   $\text{cm}^2 / \text{mol}$  [20, 40]. A fração relativa da fase  $\beta$ ,  $F(\beta)$ , em uma amostra contendo ambas as fases é dada pela equação 2.19.

$$F(\beta) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} = \frac{A_\beta}{\left(\frac{k_\beta}{k_\alpha}\right)A_\alpha + A_\beta} = \frac{A_\beta}{1,26A_\alpha + A_\beta} \quad (2.19)$$

#### 2.10.4 Orientação molecular [38]

Os materiais poliméricos são compostos por um elevado número de unidades estruturais idênticas.

Cada unidade pode ser caracterizada por um conjunto de eixos cartesianos retangulares  $OX_1X_2X_3$ . Pode-se assumir que a simetria de orientação do polímero seja ortotrópica, isto é, contém um sistema de três direções mutuamente perpendiculares, de tal maneira que se existir uma rotação de  $180^\circ$  sobre qualquer um destas direções a distribuição da orientação permanece inalterada, relativamente a um observador fixo. Os eixos  $OX_1X_2X_3$  são escolhidos paralelamente a estas três direções simétricas da amostra. A orientação de cada unidade estrutural particular pode ser especificada em termos dos três ângulos de Euler,  $\theta$ ,  $\phi$  e  $\psi$  representados na Figura 2.14:

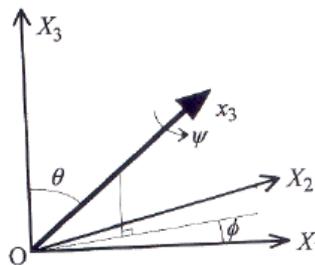


Figura 2.14 Ângulos de Euler utilizados para especificar a orientação de um conjunto de eixos  $OX_1X_2X_3$  fixos [38].

Se o material possui orientação uniaxial, então as seguintes condições podem ser aplicadas:

- $\phi$  é aleatório em torno de  $OX_3$ . Isto é, a distribuição não se altera por rotação da molécula.

- $\psi$  é aleatório. Isto é, não existe orientação preferencial das unidades estruturais em torno do eixo  $OX_3$ .

Para o tipo mais simples de orientação uniaxial a função orientação é só função de  $\theta$ ,  $N(\theta)$ . A maioria dos métodos experimentais fornece informações limitadas a respeito de  $N(\theta)$ . Muitas técnicas fornecem  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ , *valor médio de*  $\cos^2 \theta$ . A média  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$  da função:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.20)$$

Que corresponde ao segundo termo da função polinomial de Legendre de  $\cos \theta$  é usualmente utilizada, ao invés de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ .  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$  é a de função de orientação de Herman's ( $f$ ). O valor de função da função orientação de Herman's varia de 0, para orientação aleatória a 1 para completa orientação., para orientação perpendicular a direção da cadeia a função orientação ( $f$ ) é igual a  $-\frac{1}{2}$ .

#### 2.10.4.1 Dicroísmo

Para cada modo de vibração particular no espectro de infravermelho existe uma determinada direção dentro da cadeia do polímero, denominada por dipolo de transição no infravermelho ou eixo do momento de transição, que é a direção do dipolo de absorção,  $\mu$ .

A radiação no infravermelho é absorvida por uma cadeia particular do polímero apenas se duas condições são satisfeitas:

A frequência da radiação corresponde à frequência de absorção.

- Existe uma componente do vetor elétrico,  $E$ , da radiação incidente paralela ao eixo do momento de transição.

Define-se o grau de dicroísmo  $D$ , para um determinado modo de vibração por [38]:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (2.21)$$

Onde  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  são as absorbâncias para o vetor campo elétrico da radiação polarizado na direção paralela ( $\parallel$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) a direção de deformação da amostra, respectivamente [38]. Na Figura 2.15 é ilustrada a absorção da radiação no infravermelho observada para o campo elétrico da radiação polarizado na direção paralela e perpendicular ao eixo do momento de transição.

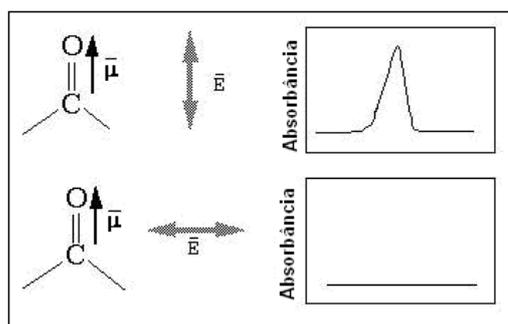


Figura 2.15 Absorção da radiação de infravermelho para o campo elétrico da radiação polarizado nas direções paralela e perpendicular a direção do momento de transição  $\mu$ .

A absorção da radiação só ocorre quando o vetor campo elétrico e o vetor transição de momento são paralelos.

As absorbâncias  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  definidas para as duas direções de polarização, para uma amostra com orientação definida, podem ser descritas da seguinte forma:

$$A_{\parallel} = k_{\parallel} nL \quad (2.22) \quad \text{e} \quad A_{\perp} = k_{\perp} nL \quad (2.23)$$

Onde  $k_{\parallel}$  e  $k_{\perp}$  são proporcionais à fração média de energia incidente por unidade de área, absorvida da radiação polarizada nas direções paralela e normal ao estiramento das cadeias, respectivamente,  $n$  é o número de unidades estruturais por unidade de volume e  $L$  é a espessura da amostra.

A absorção acontece quando existe um dipolo oscilando,  $\mu$ , associado a vibração. Assim,  $A_{\parallel} \propto \langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$  e  $A_{\perp} \propto \langle \mu_{\perp}^2 \rangle$ , onde  $\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle$  e  $\langle \mu_{\perp}^2 \rangle$  são respectivamente, as componentes paralela e perpendicular do momento de

dipolo, em relação à direção de estiramento no plano da amostra, isto é, paralelo ao eixo  $OX_1$  (Figura 2.16):

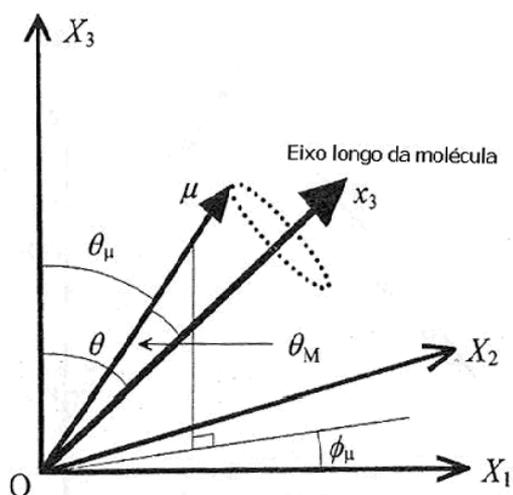


Figura 2.16 Orientação do dipolo na transição no infravermelho em relação ao eixo ao longo da molécula polimérica e ao conjunto de eixos fixos  $OX_1X_2X_3$ . Assume-se que os eixos  $OX_1$  e  $OX_3$ , pertencem ao plano da amostra [38].

Sendo a energia absorvida para uma unidade estrutural proporcional ao quadrado da componente do vetor elétrico paralelo ao momento dipolar de oscilação, então:

$$K_{\parallel} = 3k \langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle \quad (2.24) \quad \text{e} \quad K_{\perp} = 3k \langle \sin^2 \theta_{\mu} \cos^2 \phi_{\mu} \rangle \quad (2.25)$$

Assim,

$$A_{\parallel} = C \langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle \quad (2.26)$$

Assumindo simetria uniaxial:

$$A_{\perp} = C \langle \sin^2 \theta_{\mu} \cos^2 \phi_{\mu} \rangle = \frac{1}{2} C \langle \sin^2 \theta_{\mu} \rangle \quad (2.27)$$

Onde:

$$C = A_{\parallel} + 2A_{\perp} = 3A_{iso} \quad (2.28) \quad \text{e} \quad \langle \cos^2 \theta_{\mu} \rangle = \frac{A_{\parallel}}{A_{\parallel} + 2A_{\perp}} \quad (2.29)$$

Consequentemente,  $A_{iso}$  é a absorvância de um polímero isotrópico de mesma espessura, devido à orientação aleatória em torno do eixo  $OX_3$ .

Substituindo a equação (2.21), que fornece o valor de  $D$ , na equação (2.29), obtêm-se:

$$\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \frac{D}{D+2} \quad \text{ou} \quad (2.30)$$

$$\langle P_2(\cos \theta_\mu) \rangle = f_i = \frac{D-1}{D+2} \quad (2.31)$$

## 2.11 Caracterização por difração de raios X

Cada fase cristalina do PVDF apresenta distâncias interplanares características [41,42]. Os valores do ângulo de difração ( $2\theta$ ) que estão relacionados à distância interplanar através da lei de Bragg para as fases cristalinas do PVDF estão listados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 Valores dos ângulos de difração ( $2\theta$ ) característicos de cada fase cristalina do PVDF [42].

Fase	Ângulo de difração ( $2\theta$ ) (graus)	Planos Cristalinos (hkl)
$\alpha$	17,8°	(100)
	18,5°	(020)
	Pico intenso em 20,06°	(110)
	26,8	(021)
$\beta$	Pico intenso em 20,6° e	(110) + (200)
	36,29°	(001)
$\gamma$	18,3°	(020)
	20,4°	(110) + (021)
	26,3°	(022)

## 2.12 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial, DSC

Na análise térmica por DSC pode-se estudar as transições térmicas em polímeros, como o ponto de fusão,  $T_m$ , e a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . A técnica envolve a análise da variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. A área sob a curva de transição de fusão é proporcional a quantidade total de calor absorvido pela amostra durante o processo de fusão. Através dessa área pode-se calcular a cristalinidade do material.

A percentagem de cristalinidade da amostra, conhecida a entalpia de fusão, é dada por:

$$\Delta X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \right) \times 100 \quad (2.32)$$

Onde:

$\Delta X_c$  = Percentagem de cristalinidade;

$\Delta H_f$  = Entalpia de fusão (área sob a curva de transição de fusão);

$\Delta H_{100}$  = Entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina.

No caso do PVDF que possui pelo menos quatro fases polimórficas, a equação 2.29 é rearranjada, de acordo com a quantidade de cada fase apresentada pela amostra. Para uma amostra com mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , cuja quantidade de cada fase pode ser calculada por FTIR (equação 2.19), a percentagem de cristalinidade é dada por:

$$\Delta X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{x\Delta H_\alpha + y\Delta H_\beta} \right) 100 \quad (2.33)$$

Onde  $x$  e  $y$  são, respectivamente, as frações das fases  $\alpha$  e  $\beta$  calculadas por FTIR,  $\Delta H_\alpha$  e  $\Delta H_\beta$  são as entalpias de fusão para um material 100% cristalino nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . O valor de  $\Delta H_\alpha$  é 103,4 J/g [43] e de  $\Delta H_\beta$  ainda não foi determinado. É freqüente utilizar o valor de  $\Delta H_\alpha$  para estimar a percentagem de cristalinidade também das amostras de PVDF- $\beta$ .

### 2.13 Caracterização por espectroscopia elétrica

Quando uma diferença de potencial,  $V$ , é aplicada através de um capacitor de placas paralelas, uma das placas é carregada positivamente e a outra negativamente, segundo a Lei de Coulomb. Se no espaço entre as placas existir vácuo a intensidade dessas cargas será dada por:

$$Q_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} V \quad (2.34)$$

Onde  $A$  é a área superficial das placas do capacitor,  $d$  a distância de separação entre as placas e  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo, cujo valor é  $8,854 \times 10^{-12}$  Fm. Para que os efeitos de borda possam ser desprezados,  $A \gg d^2$ .

Essa capacidade de armazenar cargas que o sistema possui é denominada de capacitância,  $C_0$ , e expressa a proporcionalidade entre a quantidade de cargas,  $Q_0$ , e a diferença de potencial aplicada entre as placas  $V$  ( $Q_0 = C_0 V$ ). Seu valor pode ser determinado por:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.35)$$

Se um material dielétrico é colocado na região entre as placas, responderá a tensão aplicada redistribuindo suas cargas, sendo as cargas positivas atraídas em direção à placa negativa e as negativas em direção a placa positiva. Esse efeito é denominado de polarização do material e as cargas armazenadas em cada placa terão a intensidade dada por:

$$Q = \epsilon \frac{A}{d} V \quad (2.36)$$

Onde  $\epsilon$  é a permissividade do dielétrico. A relação entre as capacitâncias do capacitor com e sem dielétrico será:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r' \quad (2.37)$$

O dielétrico aumenta a capacitância (ou carga armazenada) em relação ao vácuo pelo fator adimensional  $\epsilon_r'$ , denominado permissividade relativa (ou constante dielétrica relativa) estática do dielétrico. O termo, "estática", é utilizado para indicar que a tensão elétrica aplicada é constante. A

permissividade mede a capacidade que o material tem de armazenar mais cargas que o vácuo [44-47]. Na Figura 2.17, a e b, estão representados os capacitores de placas paralelas, sem e com um material dielétrico, respectivamente.

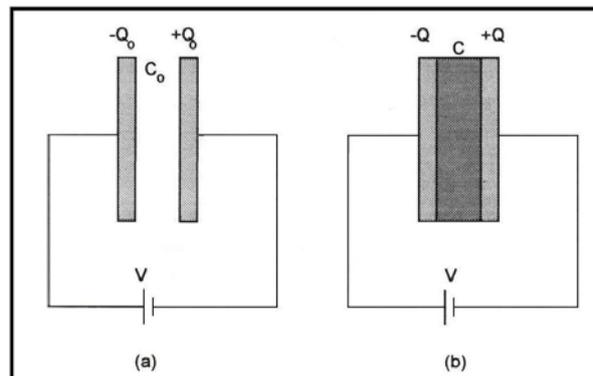


Figura 2.17 Capacitor de Placas Paralelas: (a) Preenchido com vácuo; (b) Preenchido com material dielétrico.

Essa capacidade de armazenamento de cargas do dielétrico está relacionada aos possíveis processos de polarização que podem ocorrer no seu interior, sob a ação do campo elétrico externo. Nos materiais apolares, o aumento na capacitância é devido basicamente ao efeito de duas polarizações:

**a) Polarização Eletrônica:** Nesse caso o campo elétrico causa uma leve deformação da nuvem eletrônica dos átomos (carga negativa), em relação ao núcleo (carregado positivamente), resultando na produção de um momento de dipolo induzido pelo campo elétrico. A polarização é pequena (o campo elétrico existente entre um elétron e um próton é da ordem de  $10^{11}$  V.m<sup>-1</sup>, enquanto os valores de campo utilizados em laboratório não ultrapassam  $10^9$  V.m<sup>-1</sup>). Este processo possui tempo médio de relaxação bastante curto, em torno de  $10^{-15}$  s, por isso ocorre em toda faixa de frequências da tensão aplicada. Essa polarização ocorre em todos os materiais.

**b) Polarização Iônica:** Ocorre quando substâncias iônicas (cerâmicas, por exemplo) são submetidas à aplicação de um campo elétrico externo, produzindo distorções em sua rede, devido ao deslocamento de íons de cargas de sinais opostos. Este tipo de polarização é mais lento que o processo de

polarização eletrônica, sua contribuição para a permissividade relativa do material é restrita a valores de frequência abaixo de  $10^{14}$  Hz.

Os dipolos formados nos dois processos descritos acima desaparecem quando cessa a ação do campo elétrico externo, sendo, portanto, denominados de dipolos induzidos. Nos materiais polares, nos quais dipolos permanentes estão presentes, um terceiro processo pode contribuir para a polarização total.

**c) Polarização por orientação de dipolos:** Este processo envolve a reorientação de dipolos elétricos permanentes presentes no material, devido à assimetria de suas moléculas. O tempo de relaxação para este processo é maior do que os dos dois processos anteriores,  $10^{-5}$  segundos, pois este tipo de polarização normalmente envolve a movimentação de uma estrutura molecular (polímeros), estando sujeita a uma determinada força de atrito.

No caso de materiais dielétricos compostos por duas ou mais fases com diferentes condutividades e permissividades, como é o caso dos polímeros semicristalinos, que possuem uma fase cristalina e outra amorfa, um quarto tipo de polarização ainda pode ocorrer:

**d) Polarização Interfacial ou por cargas espaciais:** Nesse caso, os materiais dificilmente apresentam-se totalmente puros. Algumas das impurezas mais comuns encontradas nos polímeros são: água adsorvida, resíduos de solventes, estabilizantes, cargas, traços de monômeros e agentes catalisadores. Se essas impurezas são portadoras de carga, estas cargas têm a capacidade de migrar através do material quando ele estiver sujeito a um campo elétrico. Quando essas cargas são impedidas de movimentar-se, devido ao aprisionamento em armadilhas ou em uma interface, o livre descarregamento nos eletrodos também fica impedido, acarretando no aparecimento de cargas espaciais e de uma distorção macroscópica no campo elétrico. Esta distorção é percebida como um aumento da capacitância da amostra e não pode ser diferenciada de um real aumento no valor da permissividade elétrica. Como conseqüência, um acúmulo localizado de cargas formará cargas de mesmo módulo e sinais opostos no eletrodo adjacente, causando um aumento no momento dipolar total e na polarização do material. Geralmente ocorre para frequências bastante baixas ( $10^{-5}$  a  $10^2$  Hz), causando

um grande aumento na permissividade relativa do material nessa faixa de frequência. A Figura 2.18 mostra esquematicamente a variação da permissividade e do índice de perdas de um material hipotético com a frequência da tensão aplicada, destacando alguns tipos de polarizações.

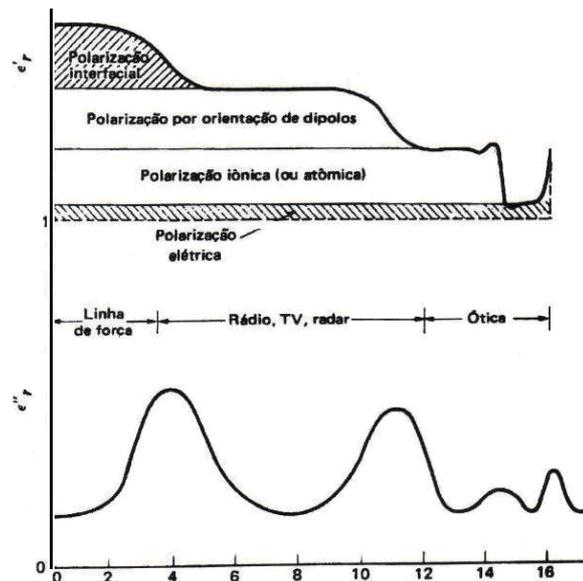


Figura 2.18: Representação esquemática dos tipos de polarização que podem ocorrer em um material dielétrico hipotético [48].

### 2.13.1 Índice de perdas dielétricas

Um dielétrico real pode ser representado pela combinação de um capacitor ideal com capacitância  $C$  em série com uma resistência  $R$ , conforme ilustrado na figura (Figura 2.19):

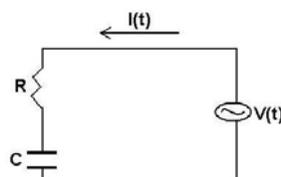


Figura 2.19: Diagrama de um circuito representando um dielétrico real, com uma tensão alternada senoidal aplicada.

O módulo da impedância do sistema representado na Figura 2.19 é dado por:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_c^2} \quad (2.38)$$

Onde  $X_c = 2\pi fC$  é a reatância capacitiva do sistema e  $f$  a frequência da tensão aplicada.

O diagrama da impedância é ilustrado na Figura 2.20:

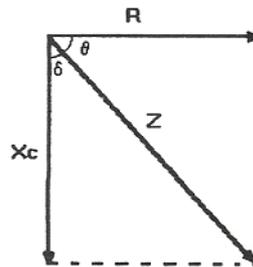


Figura 2.20 Diagrama de impedância para o circuito R-C em série.

Para um capacitor ideal ( $R=0$ ), a corrente,  $I(t)$ , estará defasada da tensão de um ângulo de  $90^\circ$ . Porém se o capacitor possui um dielétrico real, há uma defasagem menor que  $90^\circ$ . O ângulo de perda,  $\delta$ , é dado por:

$$\delta = 90^\circ - \theta \quad (2.39)$$

A perda de energia durante o processo de polarização no interior do dielétrico real ocorre na forma de calor a cada inversão de polaridade, devido a movimentação das cargas elétricas no material, que se redistribuem a cada inversão de tensão. A tangente de  $\delta$  é um valor conhecido como fator de perda ou de dissipação. O produto  $\epsilon_r' \tan \delta$  é denominado índice de perda,  $\epsilon_r''$ , e é proporcional à relação entre a potência perdida e a armazenada no sistema.

O inverso da frequência onde ocorre o máximo valor de  $\tan \delta$  fornece o tempo de relaxação do processo de polarização observado experimentalmente.

A permissividade ( $\epsilon_r'$ ) e o índice de perda ( $\epsilon_r''$ ) de um dielétrico estão intrinsecamente relacionados aos processos de polarização que nele pode ocorrer. Quanto maior a possibilidade de orientação de dipolos elétricos no

material e maior a densidade desses dipolos, maior será a permissividade elétrica do material.

### 2.13.2 Relaxações em polímeros

Como já foi citado anteriormente, o valor de  $\tan \delta$  está relacionado à dissipação de energia que pode ocorrer no material. Para materiais polares essa perda está relacionada ao movimento dos dipolos presos às moléculas, ou ao movimento de portadores livres, normalmente de íons de impureza. Perdas por condução iônica só predominam em temperatura elevada ( $>100^\circ\text{C}$ ) ou baixas frequências ( $<10\text{Hz}$ ). Perdas por polarização interfacial só predominam em baixas frequências ( $<10^2\text{Hz}$ ). Em médias e altas frequências e temperaturas não muito elevadas, as perdas estão relacionadas principalmente à orientação dos dipolos presentes no material. Como a polarização está associada ao movimento de segmentos de cadeia na estrutura do polímero, e tal movimento tem um forte efeito no valor de  $\tan \delta$ , o estudo da variação deste com a temperatura permite determinar os processos de relaxação que podem ocorrer no material. No intervalo de temperatura onde ocorre um dado movimento molecular (relaxação),  $\tan \delta$  apresenta um pico, devida a energia dissipada no processo.

Para polímeros no estado amorfo o pico mais intenso de  $\tan \delta$  ocorre em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e é atribuído à dissipação de energia causada pelo rearranjo conformacional de longo alcance das cadeias devido à orientação dos dipolos. É denominada de relaxação primária. Movimentos de curto alcance, tais como rotação de grupos laterais ou movimentos restritos da cadeia principal, resultam em picos menores e, normalmente ocorrem abaixo da  $T_g$  (relaxações secundárias). Para polímeros semicristalinos picos entre a  $T_g$  e a temperatura de fusão são atribuídos às relaxações que podem ocorrer na região cristalina do polímero. Transições de fase envolvendo mudança na estrutura cristalina também podem produzir picos nessa região de temperatura.

Por convenção, os picos de relaxações dielétricas são denominados  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,..., iniciando-se no pico de mais elevada temperatura [44]. Os mesmos processos de relaxação geralmente são responsáveis também pela dispersão nas propriedades mecânicas, ainda que um particular processo de rearranjo molecular possa produzir um efeito dielétrico maior que o mecânico, ou vice-versa.

### 2.13.3 Processos de polarização no PVDF

No PVDF os processos de polarizações por orientação dipolar e interfacial são os mais comumente estudados. O primeiro ocorre até altas freqüências ( $10^5$  Hz, aproximadamente), enquanto o segundo tipo é restrito a valores de até 10Hz, ambos a temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura os picos de  $\tan\delta$  tendem a deslocar-se para valores maiores de freqüência, indicando uma redução do tempo de relaxação,  $\tau$ , devido a maior mobilidade das moléculas (Figura 2.21).

A relaxação dielétrica que ocorre a elevadas freqüências é denominada de *relaxação  $\beta$* , enquanto a relaxação a baixas freqüências é denominada de *relaxação  $\alpha$* . Para uma freqüência fixa de campo elétrico aplicado, e utilizando a temperatura como parâmetro variável, a *relaxação  $\alpha$*  ocorrerá próxima a  $70^\circ\text{C}$  e a *relaxação  $\beta$*  em torno de  $-35^\circ\text{C}$ .

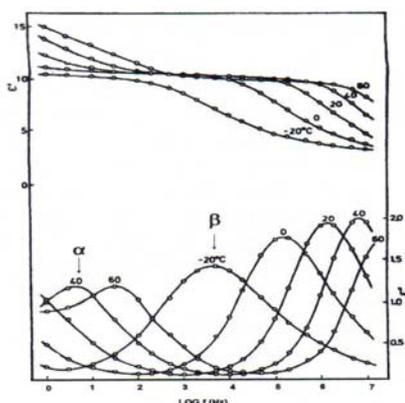


Figura 2.21: Variação de  $\epsilon'_r$  e  $\epsilon''_r$  do PVDF, obtido a partir do fundido, com freqüência do campo elétrico aplicado para várias temperaturas [49].

**a) Relaxação  $\beta$ :** A origem da *relaxação  $\beta$*  do PVDF ainda tem gerado controvérsias. Alguns autores atribuem esse processo ao movimento micro-Browniano<sup>1</sup> dos segmentos de cadeia na fase amorfa do polímero [50-52]. A temperatura acima da transição vítrea do polímero ( $T_g$ ), as moléculas nessa fase possuem mobilidade suficiente para que os dipolos se orientem com o campo elétrico aplicado. Outros autores [53,54] atribuem esta relaxação ao movimento dos segmentos de cadeia localizados na interfase cristalina-amorfa, existente na superfície das estruturas lamelares em que se arranjam as cadeias em polímeros semi-cristalinos, como é o caso do PVDF.

**b) Relaxação  $\alpha$ :** Para a *relaxação  $\alpha$*  também não existe um consenso quanto a sua origem. Alguns autores atribuíram esse processo a movimentos de segmentos de cadeia na região cristalina do polímero [50,51]. Outros relacionam este processo a movimentos moleculares tanto de regiões internas às lamelas como nas dobras das cadeias, localizadas nas superfícies das lamelas da região cristalina do polímero [52]. Em trabalhos paralelos Kakutani [55], Furukawa e All [56] observaram o pico de  $\epsilon_r''$  ( $\epsilon' \tan \delta$ ) associado à *relaxação  $\alpha$*  em amostras de PVDF cristalizadas na fase apolar  $\alpha$ , enquanto em amostras estiradas a baixas temperaturas, nas quais a fase predominante era a polar  $\beta$ , este pico não foi observado. Esse resultado, apresentado na Figura 2.22, levou os autores a associar o processo de *relaxação  $\alpha$*  aos movimentos moleculares na região cristalina da fase  $\alpha$  do PVDF.

---

<sup>1</sup> Movimento Browniano: movimento aleatório de partículas macroscópicas num fluido como consequência dos choques das moléculas do fluido nas partículas.

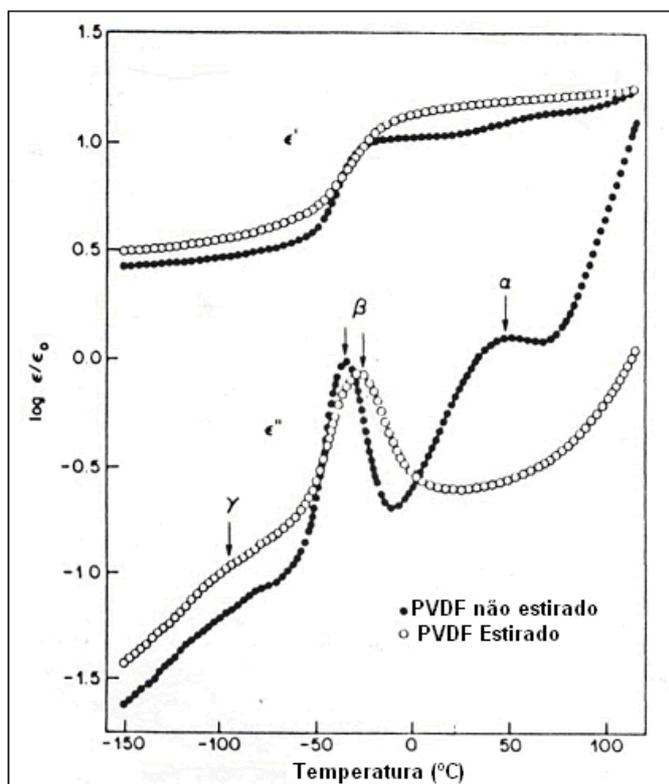


Figura 2.22: Variação de  $\epsilon'_r$ ,  $\epsilon''_r$  com a temperatura para a frequência do campo elétrico igual a 10Hz [49].

Analisando amostras de PVDF  $\alpha$  não estiradas e amostras estiradas uni e biaxialmente contendo uma mistura das fases  $\alpha+\beta$ , e amostras na fase  $\beta$  estiradas uniaxialmente, Yamada e colaboradores [57] também observaram que a *relaxação  $\alpha$*  estava presente somente nas amostras não estiradas. Em um outro estudo Miyamoto [58] constatou que filmes estirados a altas temperaturas (fase  $\alpha$  orientada) tiveram uma redução significativa na intensidade dessa relaxação, comparada com amostras  $\alpha$  não estiradas. A conclusão dos pesquisadores foi que este fato está relacionado à diminuição da interação do campo elétrico aplicado com a componente do momento de dipolo paralelo a direção das cadeias, uma vez que o estiramento promove a orientação da região cristalina na direção da deformação mecânica [24]. Recentemente, 2008, Ozkazanc e colaboradores [59] estudaram o efeito da orientação nos processos de relaxação em filmes de PVDF  $\alpha$ , com diferentes graus de estiramento. Assim como nos trabalhos anteriores, eles verificaram que o pico de  $\epsilon''$  associado a *relaxação  $\alpha$*  diminui gradualmente com o aumento

da razão de estiramento. O resultado obtido por estes autores é apresentado na Figura 2.23.

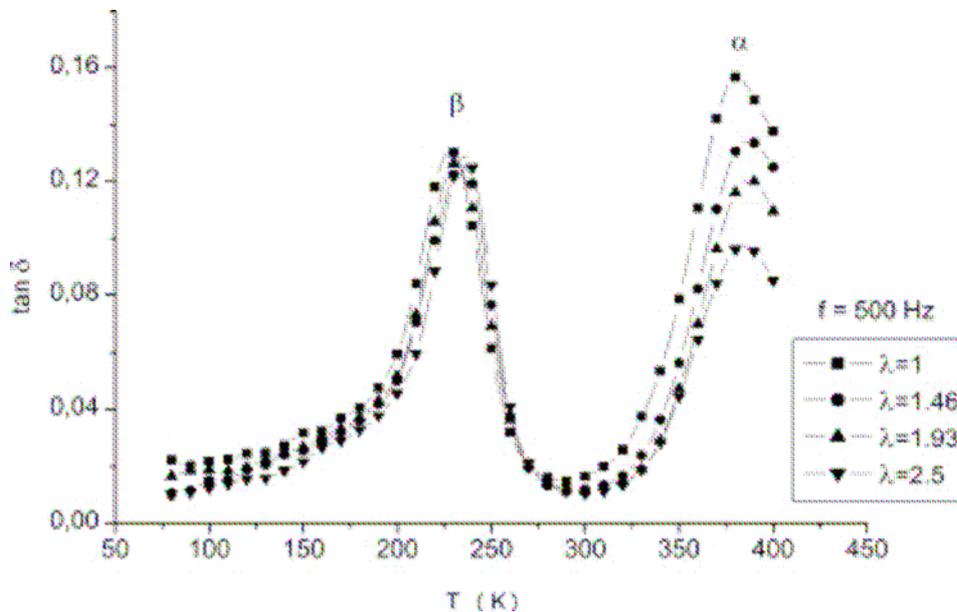


Figura 2.23 Fator de Perda dielétrica do PVDF  $\alpha$  para diferentes razões de estiramento em função da temperatura, para a frequência de 500Hz [59].

Esses pesquisadores também atribuíram a relaxação  $\alpha$  à fase cristalina do PVDF, e concluíram que com o aumento do grau de estiramento das amostras há a formação de uma morfologia mais regular e os dipolos podem ser orientados mais facilmente pelo campo elétrico, reduzindo as perdas.

Portanto, nota-se que ainda existem controvérsias sobre as causas do aparecimento do processo de relaxação  $\alpha$  no PVDF. Um dos objetivos deste trabalho foi obter uma maior compreensão sobre esse processo. Isto foi realizado através da investigação dos processos de relaxação e da polarização em amostras de PVDF cristalizadas nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , orientadas e não orientadas.

## 2.14 Caracterização da polarização ferroelétrica

A corrente que flui no circuito externo quando um material ferroelétrico está sujeito a uma polarização alternada pode ser utilizada para caracterizar o material. A densidade de corrente total é composta pela contribuição devido às polarizações ferroelétricas e de outras contribuições, tais como a densidade de corrente de condução,  $J_C$  (nem sempre ôhmica), a polarização reversível,  $J_{rev}$ , e a resposta capacitiva,  $J_{cap}$ . A determinação da polarização ferroelétrica é importante para a caracterização do PVDF. Wisniewski e colaboradores [2,3] demonstraram a existência de dois tipos de polarização ferroelétricas em amostras de PVDF, nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e nos copolímeros P(VDF-TrFE), uma estável e outra metaestável.

A primeira permanece por longo tempo, enquanto que a segunda relaxa em no máximo 14 horas depois de retirado o campo elétrico externo e corresponde a aproximadamente 20% da polarização ferroelétrica total. Moura [4] utilizando o método de pulso eletro-acústico (PEA) mostrou que em cerâmicas de PZT, que também apresentam alta atividade piezoeétrica, existe uma dependência entre a polarização ferroelétrica, a injeção de cargas a partir dos eletrodos e a frequência do campo elétrico aplicado. Vários autores [60-62] atribuem a estabilização da polarização remanescente no PVDF às cargas espaciais, que segundo alguns modelos propostos são aprisionadas pelos dipolos elétricos na superfície dos cristalitos, e são responsáveis pela permanência dos dipolos alinhados após a retirada do campo elétrico externo [60]. Entretanto, em polímeros os mecanismos de formação da polarização ferroelétrica ainda são pouco conhecidos. Sabe-se que essa polarização apesar de estar presente em amostras onde predomina a fase  $\alpha$ , é mais intensa quando predomina a fase  $\beta$ . Além disso, não só o tipo de fase cristalina parece contribuir para a polarização ferroelétrica total (estável e metaestável) do PVDF, mas também a orientação molecular, a fase amorfa (entre 40 e 55% no PVDF) e a região de interface amorfo-cristalina, porém a forma como isto ocorre é uma dúvida ainda não esclarecida. O papel desempenhado pelas cargas espaciais na estabilidade da polarização também é ainda assunto que

gera muitas controvérsias. Uma compreensão das propriedades piezelétricas desses materiais, e da relação entre estas e a microestrutura, é crítica para a determinação dos limites práticos de aplicação dos dispositivos, assim como para possibilitar novas aplicações.

Na literatura são encontradas várias técnicas empregando sistemas tipo tensão-corrente para a determinação apenas da contribuição ferroelétrica da polarização. Dentre estes sistemas destacam-se os que empregam corrente constante [63] e tensão variando periodicamente [64-65]. Além dessas, outras também têm sido adaptadas com o intuito de estudar os materiais poliméricos [65]. Nos sistemas que empregam tensão variando periodicamente, em geral, utiliza-se o circuito de Sawyer-Tower [34,66] e obtém-se o ciclo de histerese ferroelétrico (Figura 2.9).

Em circuito fechado, destaca-se o método de Rampas de Tensão (RT), que foi utilizado para a caracterização ferroelétrica neste trabalho, e também o método de corrente constante, ambos desenvolvidos por Wisniewski e colaboradores[2]. O termo *circuito fechado* é usado para designar que a amostra possui dois eletrodos metálicos concêntricos separados pela amostra (Figura 2.24).

Neste trabalho o método RT foi utilizado para a determinação da polarização ferroelétrica estável e metaestável em amostras de PVDF processadas por distintas técnicas. A combinação apropriada de rampas de tensão (de mesma polaridade ou invertidas) e tempos de curto circuito variável foi explorada.

A seguir serão apresentados mais detalhes sobre o circuito tradicional de Sawyer-Tower e o método RT.

#### **2.14.1 O método de Sawyer-Tower**

É importante descrever o método de Sawyer-Tower para a determinação da polarização ferroelétrica, pois o método de Rampas de Tensão utilizado

para medidas de histerese neste trabalho é uma adaptação deste método. O diagrama esquemático do circuito de Sawyer-Tower é mostrado na Figura 2.24. Ele consiste de uma fonte de alta tensão programável, uma amostra e um eletrômetro para medir a corrente elétrica. O campo elétrico aplicado é uma função que pode ser senoidal ou triangular.

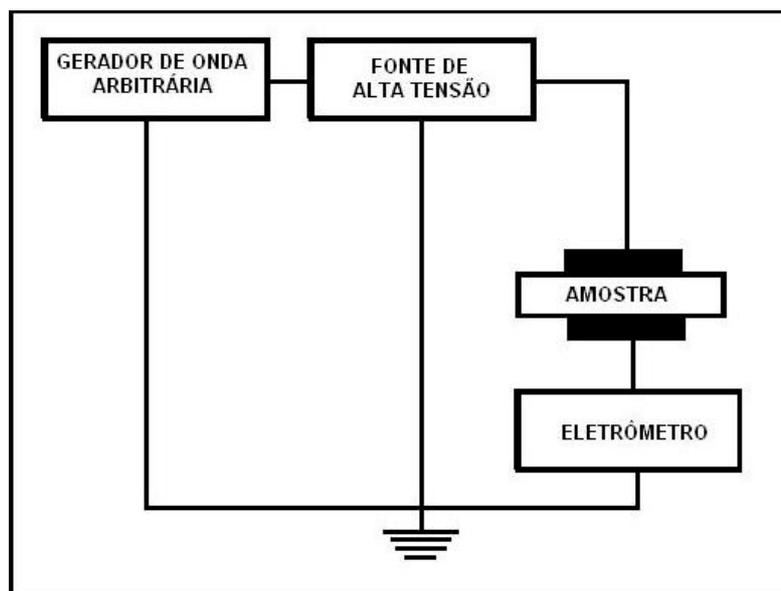


Figura 2.24: Diagrama esquemático do circuito tradicional de Sawyer-Tower para determinação do ciclo histerese.

O deslocamento elétrico é diretamente proporcional a integral da diferença entre densidade de corrente total  $J(t)$  e a densidade de corrente de condução  $J_C(t)$  em função do tempo (equação 2.6). O campo elétrico  $E(t)$  é obtido pelo quociente entre a tensão aplicada aos eletrodos da amostra e a espessura da mesma (equação 2.5). A corrente de condução normalmente pode ser desprezada. Entretanto, quando seu valor é comparável à corrente total, é necessário determinar o seu perfil em função do campo aplicado.

Construindo-se o gráfico do deslocamento elétrico  $D(t)$ , em função do campo elétrico  $E(t)$ , obtemos então o ciclo de histerese. A determinação da polarização  $P(t)$  é feita subtraindo-se a componente capacitiva da corrente elétrica total medida e integrando esta no tempo. É importante destacar que a medida é feita com ciclos contínuos e é difícil determinar qual a contribuição de

cada tipo de polarização (ferroelétrica e não ferroelétrica) para a polarização total. Outra dificuldade inerente ao método é determinar, com precisão, a contribuição da corrente de condução, assim como o valor da capacitância da amostra.

### **2.14.2 Método de Rampa de Tensão (RT)**

O método de RT proposto por Wisniewski e colaboradores [2] consiste em uma variação do método de Sawyer-Tower. Neste método a função de onda, ou o campo  $E(t)$ , é aplicada na forma de rampas de tensão, isto é, com a relação  $dE/dt$  constante ( $k$ ), embora um sinal senoidal ou outra função de onda possa ser aplicado.

A grande vantagem desse método é a possibilidade da aplicação de rampas consecutivas, de mesma polaridade. Além disso, esse método permite fazer várias combinações entre o tempo de curto circuito,  $t_C$ , o tempo de aplicação da rampa,  $t_R$ , (ou valor da constante  $k$ ). Na Figura 2.25 (a) é mostrada a sequência de rampas de tensão com mesma taxa de subida e descida, utilizadas durante o experimento neste trabalho. As figuras 2.25 (b) e (c) mostram a corrente induzida para uma amostra sem e com condução, respectivamente.

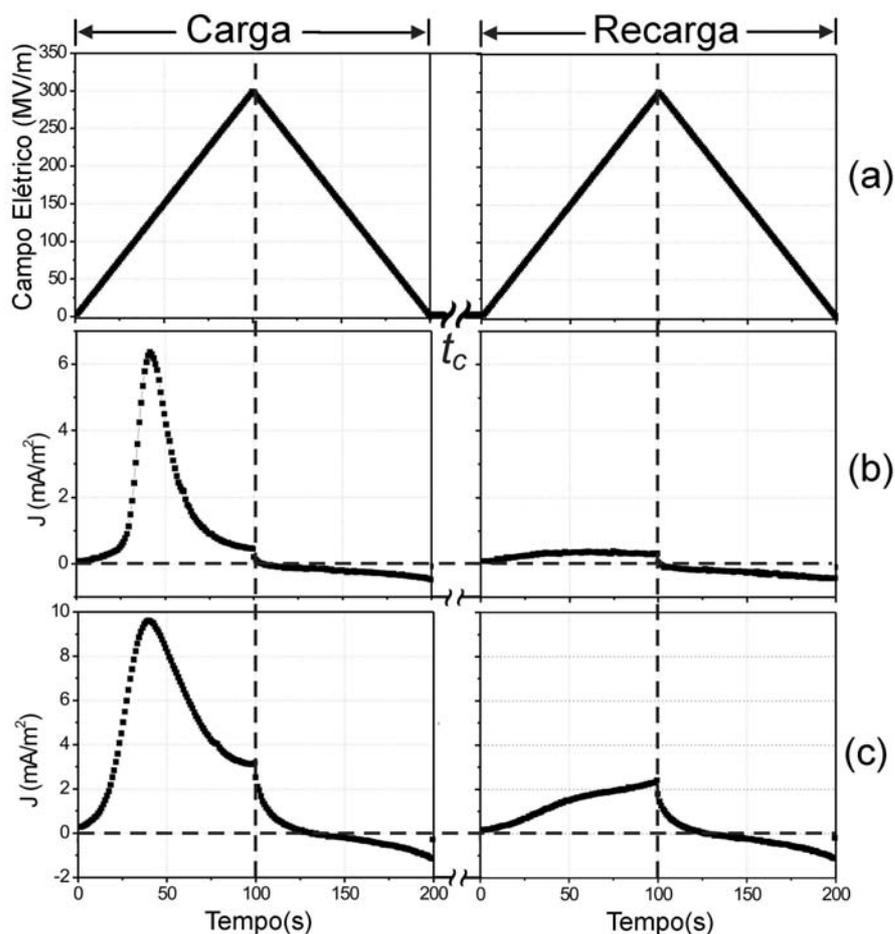


Figura 2.25: Variação da tensão e corrente com o tempo em uma medida típica com método RT. Os dois ciclos de tensão triangular unipolar na carga e recarga (a). As correntes resultantes para uma amostra com componente de condução desprezível e sem polarização metaestável (b) e com componente de condução da ordem da corrente medida e uma pequena polarização metaestável (c).

### 2.14.3 Condutividade

A condutividade da amostra é de fundamental importância na determinação das diversas formas de polarização elétrica, tanto nas aproximações e restrições feitas nas equações utilizadas quanto na qualidade dos dados experimentais medidos. Quanto maior a condução, maior a dificuldade para separar-se as componentes da corrente elétrica devido às

polarizações ferroelétricas e não ferroelétricas. Wisniewski [2] demonstrou que filmes de PVDF adquiridos da Kureha Chemical Industry Co apresentam condutividade desprezível (quando comparada às correntes de carga ou recarga). Na medidas de condutividade realizadas por Wisniewski [2] a condutividade do PVDF foi considerada desprezível em ambiente de vácuo, da mesma forma que para o copolímero P(VDF-TrFE) e a blenda P(VDF-TrFE)/PMMA (obtidos por fusão e prensagem), embora os últimos apresentem condutividade elétrica superior a do PVDF.

#### 2.14.4 Determinação da polarização ferroelétrica

As curvas da figura 2.25 (a) (ou rampas) correspondem ao carregamento da amostra com e sem chaveamento, respectivamente. As correntes que fluem no circuito externo podem ser descritas, respectivamente, por:

$$J_1(t) = \varepsilon\kappa + \frac{dP(t)}{dt} * J_{c1}(t) \quad (2.40) \quad \text{e} \quad J_2(t) = \varepsilon\kappa + J_{c2}(t) \quad (2.41)$$

Admitindo-se que a corrente de condução  $J_c(t)$  seja muito pequena que possa ser desprezada, ou com valor correspondente a uma fração da corrente de polarização, podemos escrever a variação da polarização (de -P para +P = chaveamento ferroelétrico) na forma:

$$\Delta P(t) = \int_0^t J(t) dt - \varepsilon E(t) \quad (2.42)$$

Como o campo elétrico é uma função do tempo, a variação da polarização pode ser escrita em função do campo  $[\Delta P(E)]$ . Se o índice 1 indica a carga (com chaveamento) e o índice 2 a recarga (sem chaveamento), determina-se experimentalmente  $\Delta P_1(E)$  e  $\Delta P_2(E)$  pela expressão 2.41. A polarização ferroelétrica pode então ser obtida pela expressão 2.43.

$$\Delta P_f(E) = \Delta P_1(E) - \Delta P_2(E) \quad (2.43)$$

Aqui existe uma diferença importante entre os métodos tradicionais de medida da polarização ferroelétrica e o método RT. A polarização ferroelétrica

pode ser classificada em estável e metaestável. A polarização ferroelétrica estável é a polarização permanente, isto é, a polarização que permanece por longo tempo após a remoção do campo. A polarização ferroelétrica metaestável possui um tempo de relaxação, isto é, após a remoção do campo a polarização relaxa e anula-se em poucas horas. Nas medidas tradicionais a polarização metaestável contribui para o valor final da polarização ferroelétrica e no método RT é possível separá-la e, além disso, averiguar o comportamento da relaxação. Desta forma, os termos da equação acima podem ser definidos como:

- $\Delta P_F(E)$ : é o termo correspondente a polarização ferroelétrica estável;
- $\Delta P_1(E)$ : corresponde a polarização total (estável + metaestável);
- $\Delta P_2(E)$ : é o termo da polarização ferroelétrica metaestável.

Note que  $\varepsilon E(t)$ , termo capacitivo da expressão 2.41, para carga e recarga (Figura 2.25 (b)), logo, esta componente anula-se e não contribui para a polarização ferroelétrica. Da mesma forma, admitindo-se que a condução elétrica comporta-se da mesma forma (Figura 2.25 (c)), ela também será subtraída. Entretanto, à medida que o valor da polarização torna-se pequeno, quando comparado ao termo capacitivo e de condução, o método perde resolução.



### 3 IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

#### 3.1 Introdução

Foi implementado no Laboratório de Desempenho Elétricas de Polímeros do DEMa o sistema experimental para o método RT, desenvolvido por Wisniewski e colaboradores no Instituto de Física de São Carlos –IFSC da Universidade de São Paulo. A seguir é apresentada uma descrição detalhada do método experimental e dos procedimentos adotados.

#### 3.2 Descrição geral do sistema utilizado no método RT

O sistema experimental foi implementado para controlar o campo elétrico aplicado aos eletrodos das amostras em circuito fechado. As amostras foram colocadas em um sistema fechado com ambiente de vácuo e temperatura variável (ambiente até 120<sup>0</sup>C). A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do arranjo experimental. O sistema consiste de um microcomputador, para controle e aquisição de dados através da placa A/D, um amplificador de alta tensão, um eletrômetro e uma câmara de vácuo.

Através da saída analógica da placa A/D, uma função de onda (rampa, triangular, senoidal ou arbitrária) é aplicada na entrada da fonte de alta tensão. Esta amplifica o sinal em 1000 vezes e a tensão amplificada é então aplicada no eletrodo  $E_1$  da amostra. A corrente elétrica que circula no circuito é medida pelo eletrômetro. O eletrômetro opera como um conversor corrente/tensão transformando a corrente medida em um sinal de tensão que, a menos de um fator de escala, é diretamente proporcional à tensão medida. Os valores da tensão de referência e as saídas da fonte de alta tensão e do eletrômetro são recebidos pela placa A/D e os dados processados pelo microcomputador.

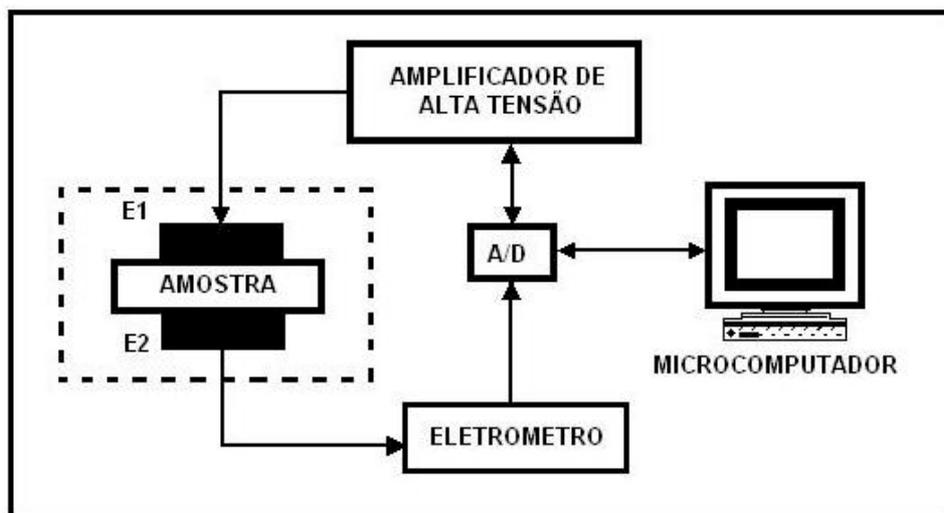


Figura 3.1: Diagrama funcional das conexões e dos módulos do sistema automatizado do método de Rampas de Tensão (RT).

O microcomputador atua no sistema fornecendo o sinal de referência (rampas de tensão) ao amplificador de alta tensão e recebendo a corrente elétrica, convertida pelo eletrômetro em um sinal de tensão, proporcional à corrente medida. Para evitar erro na aquisição, a tensão do amplificador de alta tensão é medida e comparada com a tensão de referência. A variável tempo é fornecida pelo temporizador da placa de aquisição de dados. As informações são armazenadas em arquivo e analisadas posteriormente com os programas *Office Excel da Microsoft* e *Origin 6.0 da Microcal Inc.*

### 3.3 Equipamentos

#### 3.3.1 O microcomputador

O microcomputador, através de um programa especializado em *Visual Basic 5.0* é utilizado para controle de todos os sistemas, aquisição de dados e processamento dos sinais. No método RT gera a função de onda (rampas de tensão ou outra função) para o amplificador de alta tensão e faz a aquisição e

processamento dos dados (campo elétrico aplicado e corrente elétrica resultante). O microcomputador também atua como dispositivo de segurança abortando a medida sempre que há a ruptura da amostra. A interação com o sistema de medida é feita através do conversor A/D e de uma interface tipo GPIB, ambas controladas via *software* pelo microcomputador. O sistema de controle (programa) é multitarefa e as informações são trocadas com as placas através de interrupções automáticas (através de geração de eventos pela placas), permitindo rapidez e agilidade na aquisição e processamento dos dados.

### **3.3.2 Fonte de alta tensão**

Foi utilizada neste trabalho uma fonte de alta tensão TREK MODEL 10/10B , operando no modo “AMPLIFIER”, ou seja, esta fonte opera como um amplificador de alta tensão ( $\pm 10\text{kV}$ ). Operando-se a TREK no modo remoto, tem-se um controle liga-desliga comandado diretamente através do microcomputador, o qual ocorre de duas formas diferentes: através da intervenção do usuário (iniciar a aquisição ou parar) ou término forçado da operação, quando uma corrente máxima é atingida (quando ocorre ruptura da amostra ou o máximo da escala do eletrômetro é atingido). A principal característica desta fonte é a capacidade de operar em modo bipolar automaticamente.

### **3.3.3 Placa processadora de sinais e a interface GPIB**

Os sinais elétricos utilizados no sistema experimental exprimem quantidades de um fenômeno elétrico. Os sinais que caracterizam estes fenômenos são sinais analógicos. Os sinais digitais, diferentes dos analógicos, não expressam diretamente os fenômenos elétricos, mas valores discretizados

através dos sinais analógicos. Para realizar a conversão destes sinais analógicos em digitais utilizamos um conversor A/D (Analógico-Digital).

Foi utilizada uma placa multifuncional A/D e D/A, modelo Lab PC+, National Instruments (<http://www.natinst.com>), acoplada ao barramento ("slots") do microcomputador. Através desta placa conversora, o microcomputador pode adquirir os dados de tensão elétrica dos dispositivos conectados a ela. A placa possui quatro canais Analógico-Digitais de 12 bits e dois conversores Digital-Analógico de 12 bits, além de um amplificador de instrumentação (entrada analógica) de ganhos iguais a 1, 2, 5, 50, 100 e dois temporizadores independentes, para aquisição de dados.

Ela opera por interrupção de *hardware* e *software* e possui memória interna para armazenamento de dados. Estas características permitiram a elaboração de um programa que responde a geração de eventos pela placa e transferência automática de informações. Desta forma, pôde-se adquirir grandes quantidades de dados e processamento de sinais sem prejuízo do processo de multitarefas do sistema operacional.

No método RT a placa é utilizada para gerar a função de onda para a fonte de alta tensão e adquirir as tensões de referência da fonte de alta tensão e do eletrômetro.

A interface GPIB ("General Protocol Interface Board") é utilizada para controle e aquisição de dados do eletrômetro Keithley (modelo 610C). Utilizou-se uma placa GPIB da Keithley Instruments.

### **3.3.4 Câmara de vácuo e conexões elétricas**

Em um estudo anterior realizado no "Grupo de Polímeros" do IFSC-USP, Wisniewski [2] mostrou que a condutividade de filmes de PVDF fornecidos pela Kureha diminui com a redução da umidade relativa da câmara através de um ambiente de ar superseco. A condutividade do PVDF, em ambiente de vácuo, é muito menor e, desta forma, a contribuição da condução pode ser desprezada.

Por essa razão, as medidas foram realizadas em ambiente de vácuo ( $\approx 10^{-6}$  torr). O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica (vácuo primário), uma bomba difusora (alto vácuo), um medidor de vácuo e conexões, e está esquematizado na Figura 3.2.

A amostra foi colocada entre dois eletrodos circulares de borracha condutora concêntricos. Todo o conjunto (amostra e eletrodos de borracha condutora) foi colocado entre um segundo conjunto de eletrodos de latão, com mesmo diâmetro da borracha.

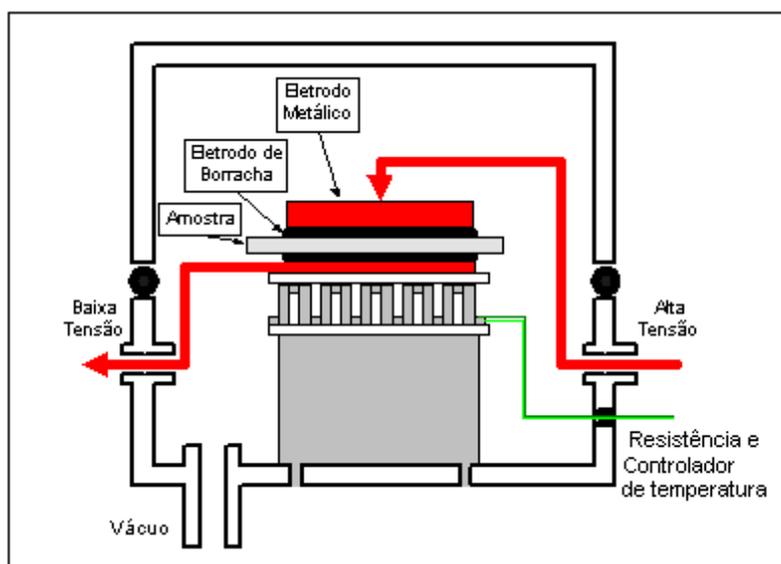


Figura 3.2: Diagrama esquemático da câmara de vácuo mostrando as conexões elétricas da amostra e as conexões para a realização de vácuo

Na Figura 3.3 (a) e (b), são apresentadas fotos dos equipamentos utilizados no sistema automatizado do método de rampas de tensão (RT).



(a)



(b)

Figura 3.3 Fotos do sistema experimental utilizados no método de RT: (a) Fonte de alta tensão, eletrômetro e bombas de vácuo; (b) Em detalhe o eletrômetro e o porta amostras.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados:

PVDF ( Forafilon F4000 HD, Atochem), em forma de pó ou grãos;

Filmes de PVDF- $\alpha$ , com 25 $\mu$ m e 42 $\mu$ m de espessura, adquiridos da Bemberg-Folien GmbH;

Filmes adquiridos da Piezotech, com 25 $\mu$ m de espessura, uniaxialmente orientados e polarizados; cedidos pela Dra Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo;

Solvente: Dimetilformamida (DMF, Merk).

### 4.2 Equipamentos Utilizados

Placa de Aquecimento com agitação magnética, Corning;

Mufra com temperatura Controlada;

Capela com exaustão;

Termômetro de contato Mimipa;

Sistema de Estiramento manual acoplado a mufra (Figura 2.7);

Termopar acoplado a mufra;

Estufa a Vácuo;

Prensa Hidráulica (30 Ton) com controlador de temperatura Contemp;

Medidor de espessura Dual Scop MPOR;

Espectrofotômetro (FITR) Perkin-Elmer modelo Spectrum 1000;

Polarizador de grade Pelkin-Elmer (Perkin Elmer wire grid polarizer)

Calorímetro Diferencial de Varredura DSC-7 da Perkin Elmer, calibrado com In, utilizando amostras com 6-8 mg e taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/min;

Difratômetro Rigaku Rotaflex, com radiação CuK $\alpha$  e filtro de Ni, operando a 40kV e 40 mA, com varredura 10<sup>0</sup> ≤ 2 $\theta$  ≤ 50<sup>0</sup>;

Fonte de alta tensão (High voltage amplifier) Modelo 10/10B (10kV) da TREK, operando no modo “amplifier”;

Placa Processadora de Sinais e a Interface GPIB;

Conversor analógico digital (AD/DA) PCI 6014, da National Instruments;  
Eletrômetro Keithley Mod. 610C;  
Sistema de Vácuo e Conexões Elétricas;  
Microcomputador;  
Analisador de impedância complexa (Impedance/Gain-Phase Analyzer) Mod. 4192A utilizando um porta-amostra (Dielectric test fixture) Mod. 16451B, ambos da HP.

### **4.3 Metodologia**

#### **4.3.1 Introdução**

Filmes de PVDF com diferentes quantidades das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , orientados e não orientados, foram preparados por distintas técnicas de processamento. As amostras foram obtidas a partir da cristalização por solução com DMF e de filmes comerciais adquiridos da Bemberg-Folien GmbH. Algumas amostras foram estiradas mecanicamente para obter filmes orientados, com e sem conversão de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Todas as amostras foram caracterizadas quanto a sua estrutura: fase presente, quantidade de cada fase, orientação e porcentagem de cristalinidade, através de análises com FTIR, DSC e raios X. A caracterização dielétrica foi realizada por espectroscopia dielétrica no intervalo de frequência entre  $10^3$  e  $10^7$  Hz. A polarização remanescente e o campo coercitivo foram obtidos da curva de histerese, determinada pelo método de Rampa de Tensão (RT). Com a finalidade de comparação dos resultados obtidos para as amostras confeccionadas no laboratório com as propriedades ferroelétricas de amostras comercializadas para aplicações que requerem as atividades piro e piezoelétricas do PVDF, as caracterizações estrutural, elétrica e ferroelétrica foram realizadas também em filmes de PVDF orientados e polarizados adquiridos da Piezotech.

Foi realizada também uma análise prévia da polarização ferroelétrica em mantas de PVDF, não tecidas, obtidas pelo método de eletrofiação pela aluna de mestrado Ligia Manzini Costa.

A seguir são apresentadas, de forma descritiva, as técnicas de preparação das distintas amostras.

#### 4.3.2 Amostras de PVDF:

Na tabela 4.1 é apresentada uma listagem das amostras de PVDF estudadas neste trabalho e um resumo do método de obtenção de cada uma. As amostras serão designadas pelos códigos, A, B, C, D, E e F para facilitar a identificação das mesmas no decorrer desta seção.

Tabela 4.1 Amostras estudadas e seus respectivos métodos de obtenção.

<b>Amostra</b>	<b>Técnica de Preparação</b>
A	Cristalizada a partir da solução com DMF a 60 °C e posterior prensagem.
B	Filme A estirado uniaxialmente, com R=4 a 150°C.
C	Filme da Bemberg-Folien GmbH, como recebido.
D	Filme C estirado uniaxialmente, com R=4 a 80°C.
E	Filme C estirado uniaxialmente, com R=4 a 150°C.
F	Filme da Piezotech, como recebido.
G	Mantas de nanofibras prensadas.

A seguir é detalhado o método de preparação de cada uma das amostras listadas na tabela 4.1.

### **a) Filmes cristalizados a partir da solução, exclusivamente na fase $\beta$**

#### **(Amostra A):**

Filmes de PVDF exclusivamente na fase  $\beta$ , não orientados, com espessura que variaram entre 15 e 40  $\mu\text{m}$  foram preparados a partir da solução com N,N-dimetilformamida (DMF, Merck 99,5%), com concentração inicial entre 10% e 20% em peso. Após a diluição completa do polímero no solvente (com agitação e temperatura), a solução foi espalhada com auxílio de um espaçador manual sobre um substrato de vidro cuidadosamente limpo. A solução, o substrato de vidro e o espaçador foram previamente aquecidos à temperatura de 60°C. Os Filmes foram mantidos a 60°C por 2 horas, tempo necessário para a evaporação do solvente e cristalização do PVDF. Para garantir a remoção total do solvente das amostras, estas foram posteriormente colocadas em uma estufa a vácuo, pré-aquecida a 80°C, por um período de 12 horas.

Apesar de serem constituídos exclusivamente pela fase polar  $\beta$ , filmes obtidos por solução a baixas taxas de cristalização apresentam-se porosos e com propriedades mecânicas ruins, conforme já verificado em trabalhos anteriores [27].

A caracterização pelo método de rampas de tensão exige amostras com pouca porosidade e com boas propriedades mecânicas, pois são aplicados nelas campos elétricos superiores a 200MV/m. Porosidade, impurezas e propriedades mecânicas ruins resultam no rompimento do filme antes de atingida sua máxima polarização.

Para reduzir a porosidade e melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, estes foram submetidos por 5 minutos a uma pressão de 150 MPa a 130°C. O controle do tempo e da temperatura de prensagem é importante para que não haja conversão de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  durante o tratamento térmico. Foi verificado durante a preparação das amostras que a temperatura de prensagem não deve exceder a 145°C e o tempo para essa temperatura limite não deve ser maior do que 5 minutos. Acima desse tempo a transformação de fase começa a ocorrer devido a fusão e recristalização do polímero. Para temperaturas menores, como adotada nos experimentos, 130°C, a amostra

pode permanecer sob ação da temperatura e pressão por até 10 minutos, sem que nenhuma transformação de fase ocorra.

Após a prensagem, as amostras que antes se apresentavam quebradiças e com aparência leitosa, tornaram-se transparentes e com boas propriedades mecânicas. A prensagem efetiva de amostras com espessura acima de 30  $\mu\text{m}$  foi realizada sem grandes dificuldades, porém para filmes com espessuras menores a prensagem foi dificultada. A sensibilidade da prensa para amostras muito finas é pequena e foi possível prensar apenas pequenas áreas, em torno de 1cm<sup>2</sup>. Áreas maiores foram prensadas fazendo um sanduíche da amostra com várias folhas de papel alumínio ( $\approx 100\mu\text{m}$ ). Folhas de poliamida (Kapton<sup>®</sup>), com espessura de 50 $\mu\text{m}$ , foram colocadas entre a amostra e a folha de alumínio. Com isso a sensibilidade à prensagem foi aumentada e foi possível prensar amostras com espessuras que variaram entre 10 e 25  $\mu\text{m}$ , obtendo as propriedades desejáveis para a polarização com campos elétricos intensos. Na Figura 4.1 é apresentada uma foto da prensa utilizada no tratamento térmico das amostras.



Figura 4.1 Prensa Hidráulica (30 Ton) com controlador de temperatura Contemp.

**b) Filmes exclusivamente na fase  $\beta$  orientados (Amostra B):**

Alguns dos filmes preparados por solução e posteriormente prensados (amostras A), com espessura superior a 30  $\mu\text{m}$  foram estirados uniaxialmente a 150°C e com  $R=4$ , produzindo filmes exclusivamente na fase  $\beta$  orientados. As amostras foram estiradas no sistema apresentado na Figura 2.9, acoplado a uma mufla com temperatura controlada. A velocidade de estiramento foi de aproximadamente 0,2cm/min. Após o estiramento a espessura dos filmes obtidos variou entre 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

**c) Filme da Bemberg-Folien GmbH (Amostra C):**

Algumas das amostras utilizadas foram obtidas de filmes comerciais de PVDF- $\alpha$  não orientados, fornecidos pela Bemberg-Folien GmbH. Esses filmes, com espessura de 25 $\mu\text{m}$ , foram utilizados como recebidos.

**d) Filmes de PVDF- $\beta$  orientados (Amostra D):**

Filmes da Bemberg, predominantemente na fase  $\alpha$  e com espessura de 42 $\mu\text{m}$ , foram estiradas a 80°C com  $R=4$ , resultando em filmes orientados com espessuras entre 10 e 15 $\mu\text{m}$  e uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , predominando a fase  $\beta$ .

**e) Filmes de PVDF- $\alpha$  orientados (Amostra E):**

Algumas amostras da Bemberg foram estiradas a 150°C e  $R=4$ , resultando em filmes predominantemente na fase  $\alpha$  orientados com espessuras entre 10 e 15 $\mu\text{m}$

**f) Filmes comerciais da Piezotech (Amostra F):**

Filmes comerciais da Piezotech, com espessura de 25 $\mu\text{m}$ , obtidos por sopro (estirados biaxialmente), contendo uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

#### **g) Mantas de nanofibras (Amostra G):**

Foram preparadas mantas de nanofibras orientadas, obtidas por eletrofiação [68] da solução de PVDF em DMF com concentração de 15% em peso. As manta foram processadas em um sistema desenvolvido por nosso grupo de pesquisas, que permite a obtenção de fibras de escala nanométrica orientadas através da rotação elevada do coletor. Foram obtidas mantas com espessura entre 5 e 15  $\mu\text{m}$ , para o coletor girando a 2000 rpm. Para melhorar as propriedades mecânicas da manta e assim viabilizar a polarização da amostra, foi feito um sanduíche com várias camadas da manta, sobrepostas umas sobre as outras, sempre posicionando as fibras alinhadas de uma camada perpendicularmente ao alinhamento da próxima camada. O sanduíche foi prensado a 130°C e 150MPa. Foram obtidos filmes transparentes, exclusivamente na fase  $\beta$  e com espessura de aproximadamente 65  $\mu\text{m}$ .

#### **4.4 Limpeza do material utilizado**

Dentre os cuidados necessários para a preparação dos filmes a limpeza dos materiais utilizados para a sua preparação é um dos mais importantes. O método de rampas de tensão, principal caracterização a ser desenvolvida neste trabalho, consiste na polarização dos filmes através da aplicação de campos elétricos extremamente elevados, acima de 250 MV/m. A presença de quaisquer impurezas tais como, poeira, lãs, entre outros, funciona como ponto para ruptura da amostra submetida a campos tão elevados. Por essa razão, antes da preparação de cada filme um cuidadoso procedimento de limpeza dos materiais e do local, além do uso de luvas descartáveis, deve ser realizado.

Os materiais utilizados na confecção dos filmes de PVDF são lavados com água e detergente, para a remoção de óleos, gorduras e outras impurezas e posteriormente secos em uma estufa fechada. Para garantir que todas as impurezas foram removidas, os materiais são ainda limpos com gaze umedecida em álcool etílico ou acetona. A cristalização dos filmes obtidos por solução foi feita em uma capela fechada e com exaustão. Após a cristalização os filmes

foram destacados do substrato e armazenados em envelopes. Antes do início da polarização os filmes foram novamente limpos com álcool para a remoção de impurezas eventualmente depositadas em sua superfície.

#### **4.5 Espessura das amostras**

O método de RT exige que a espessura das amostras não ultrapasse 30  $\mu\text{m}$ , para que não seja necessária a aplicação de tensões extremamente altas na polarização das amostras. A polarização é realizada através da aplicação de campos elétricos que podem atingir até 300MV/m. Como o campo efetivo na amostra é a razão entre a tensão aplicada e sua espessura, uma amostra muito espessa exige a aplicação de tensões muito elevadas para sua polarização. A aplicação de tensões muito elevadas pode colocar em risco a integridade dos equipamentos. A fonte amplificadora é obrigada a trabalhar no seu limite e, se caso a amostra romper em algum momento, a descarga sobre os eletrodos pode ser suficiente para danificar o eletrômetro que é muito sensível a descargas elevadas. Além disso, filmes de PVDF, mesmo com boas propriedades mecânicas, não suportam a aplicação de tensões próximas a sua tensão de ruptura, rompendo antes da sua completa polarização.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização estrutural do PVDF

Um dos objetivos deste trabalho foi correlacionar as propriedades ferroelétricas e dielétricas do PVDF com suas características estruturais, como fase cristalina, quantidade de cada fase, porcentagem de cristalinidade e orientação, com a finalidade de obter maiores informações sobre os principais processos que influenciam a polarização ferroelétrica (estável e metaestável) e não ferroelétrica desse material. Nessa seção são apresentados os resultados da caracterização estrutural das amostras de PVDF obtidas a partir de diferentes condições de processamento. A caracterização estrutural das amostras de PVDF estudadas foi realizada utilizando as técnicas de FTIR, DSC e difração de Raios X.

#### 5.1.1 Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As polimórficas do PVDF podem ser verificadas através da análise das bandas de absorção no infravermelho. Além disso, por a FTIR pode-se caracterizar quantitativamente a fração de cada fase presente, de acordo com a equação (2.18). Utilizando um polarizador de grade acoplado ao FTIR é possível caracterizar também a orientação dos filmes. A seguir são apresentados os resultados de tais caracterizações.

##### 5.1.1.1 Fases cristalinas presentes nas amostras:

Nas Figuras 5.1 a 5.6 são apresentados os espectros FTIR das amostras estudadas, na faixa de comprimento de onda de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Foram caracterizadas por FTIR também as amostras C e E após serem

polarizadas com 250MV/m pela técnica de RT (denominadas de  $C_1$  e  $E_1$ , respectivamente).

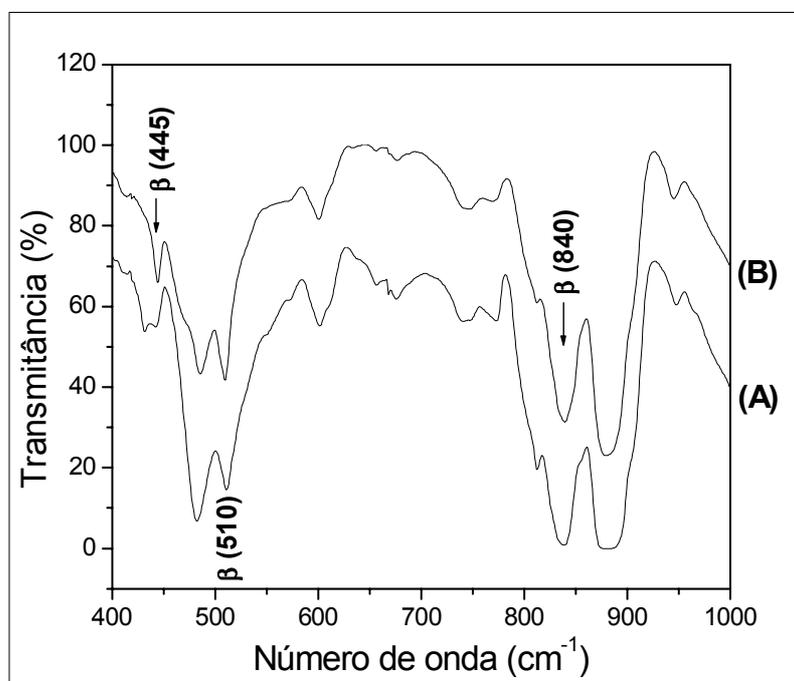


Figura 5.1 Espectros FTIR das amostras A e B.

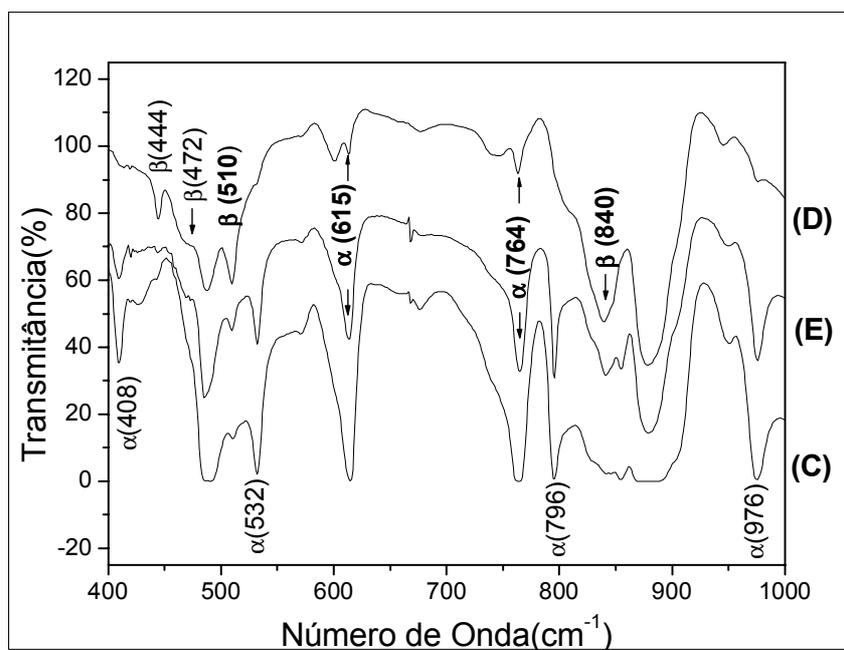


Figura 5.2 Espectros FTIR das amostras C, D e E.

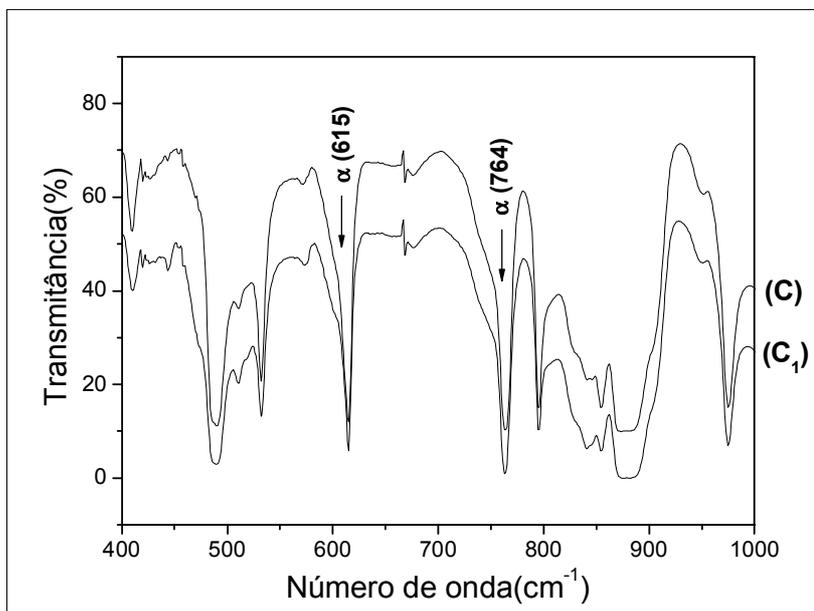


Figura 5.3 Espectros FTIR das amostras C (como recebida) e C<sub>1</sub> (C polarizada pelo método de RT com campo máximo de 250MV/m).

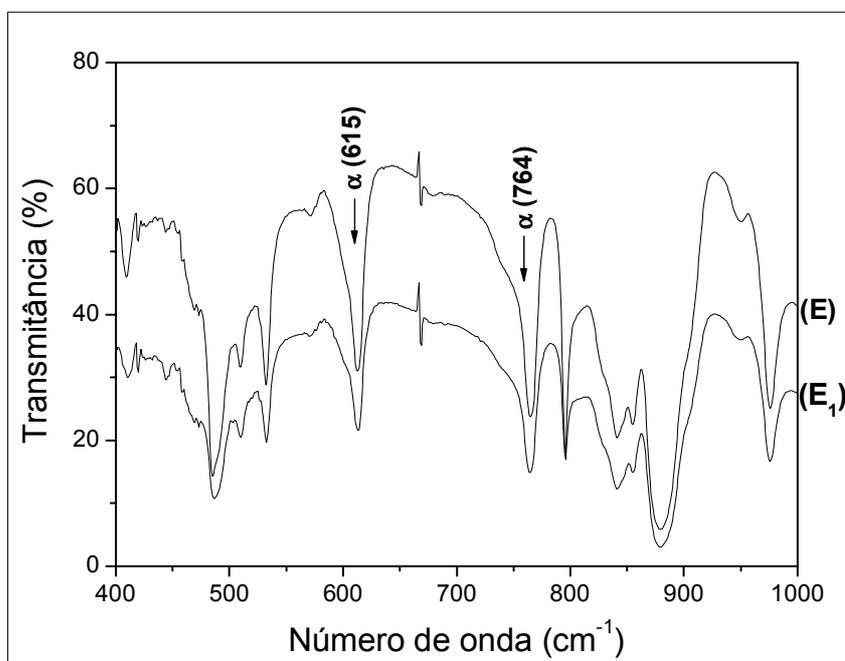


Figura 5.4 Espectros FTIR das amostras E e E<sub>1</sub> (E polarizada pelo método de RT com campo máximo de 250MV/m).

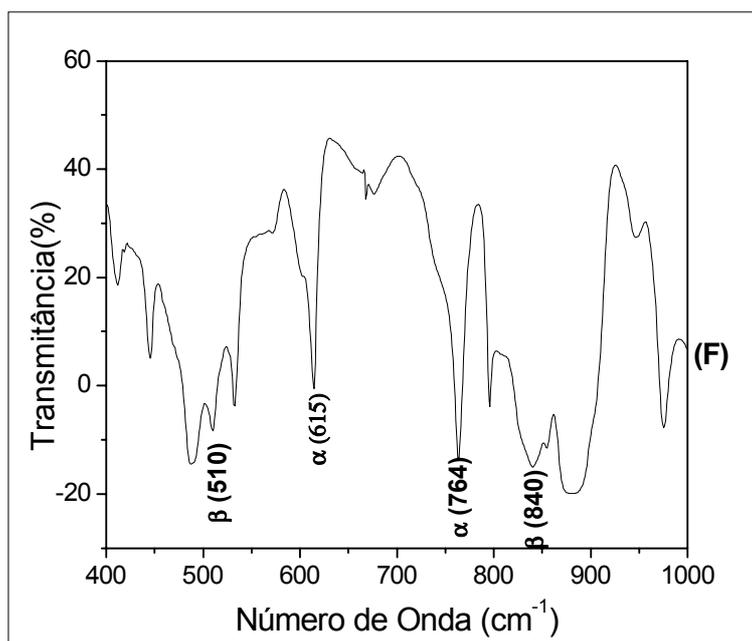


Figura 5.5 Espectro FTIR da amostra F.

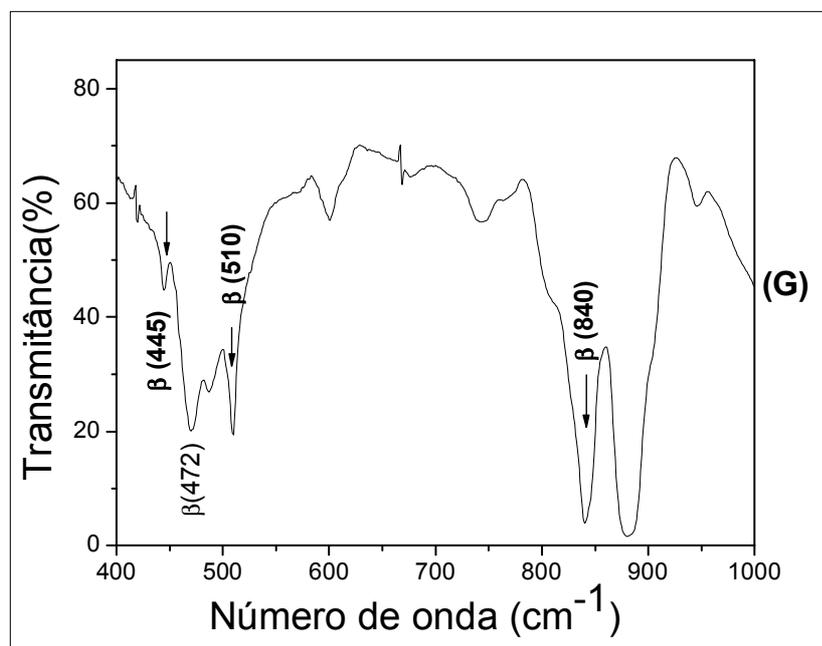


Figura 5.6 Espectro no FTIR da amostra G.

Foram analisadas as bandas de absorção características das fases cristalinas do PVDF, (fase  $\alpha$ : 408, 532, 615, 764, 796, 855 e 976  $\text{cm}^{-1}$  e fase  $\beta$ : 444, 472, 510 e 840  $\text{cm}^{-1}$ ), indicadas em cada um dos espectros.

Nos espectros das amostras A e B da Figura 5.1, as amostras de PVDF  $\beta$  obtidas por solução a 60°C, não estirada e estirada, só apresentaram bandas características da fase polar  $\beta$ , indicando que estas amostras são constituídas exclusivamente por essa fase e que o estiramento não causou qualquer conversão de fase.

Para a amostra C, fornecida pela Bemberg, foi verificado que esta é constituída quase que exclusivamente pela fase apolar  $\alpha$ , com as bandas características dessa fase muito intensas (Figura 5.2). Algumas bandas características da fase  $\beta$  (510, 840  $\text{cm}^{-1}$ ) também foram observadas, porém com intensidade muito pequena. O aparecimento destas bandas deve estar relacionado ao método de processamento do filme (sopro), que induziu um pequeno grau de estiramento resultando em uma pequena quantidade de conversão de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . O espectro para a amostra C<sub>1</sub>(Figura 5.3) (filme C polarizado com 250MV/m pelo método de RT), indicou que o campo elétrico aplicado não induziu a conversão de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Na amostra D (amostra C estirada a 80°C com R=4), algumas bandas características da fase  $\alpha$  estão presentes (Figura 5.2), porém com intensidade muito pequena. As bandas da fase  $\beta$  apresentam-se muito intensos, indicando a quase completa conversão  $\alpha \rightarrow \beta$  com o estiramento.

O espectro FTIR da amostra E (filme C estirado 4x a 150°C), mostra as mesmas bandas de absorção observadas para a amostra C (Figura 5.2), apresentando apenas pequenas diferenças relacionadas as diferentes espessuras das duas amostras e devido a presença levemente maior da fase  $\beta$  na amostra E. Isto demonstra que o estiramento causou uma pequena conversão de fase. A análise para a amostra E<sub>1</sub>, (filme E polarizado com 250MV/m pelo método de RT) indicou que o campo elétrico aplicado não induziu a conversão de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  (Figura 5.4).

Na amostra adquirida da piezotech (F), são encontradas duas fases,  $\alpha$  e  $\beta$ . Aparentemente a fração  $\alpha$  da fase supera a da  $\beta$ , pois suas bandas de absorção são mais intensas (Figura 5.5).

A amostra obtida a partir da prensagem de camadas de mantas de nanofibras (G) só apresentou bandas características da fase  $\beta$  (Figura 5.6), levando a conclusão de que a amostra eletrofiada é constituída exclusivamente por essa fase. Esta amostra apresentou ainda a banda em  $472\text{ cm}^{-1}$  muito intensa, indicando a elevada orientação das cadeias. A análise por FTIR foi realizada para esta amostra antes e após a prensagem, os espectros indicaram que a prensagem a  $130^\circ\text{C}$  não causou qualquer alteração de fase.

#### 5.1.1.2 Fração volumétrica da fase $\beta$

As frações relativas da fase  $\beta$ ,  $F(\beta)$ , presentes nas amostras foram determinadas utilizando as bandas de absorção no infravermelho em  $764$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ , características das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, e a equação (2.18). Os valores obtidos são apresentados na **Error! Reference source not found.**:

Tabela 5.1 Frações relativas da fase  $\beta$ ,  $F(\beta)$ , para as diferentes amostras:

Amostra	Técnica de Preparação	$F(\beta)$
A	A partir da Solução a $60^\circ\text{C}$ .	1,00
B	Filme A estirado com $R=4$ a $150^\circ\text{C}$ .	1,00
C	Filme da Bemberg-Folien GmbH	0,03
D	Filme C estirado com $R=4$ a $80^\circ\text{C}$ .	0,77
E	Filme C estirado com $R=4$ a $150^\circ\text{C}$ .	0,08
F	Filme da Piezotech.	0,45
G	Amostra eletrofiada	1,00

A caracterização quantitativa confirma que as amostras processadas por solução a 60°C (amostras A e B) e as obtidas a partir da prensagem das mantas de nanofibras são constituídas exclusivamente pela fase cristalina  $\beta$ . Foi verificado também que para o estiramento à 150°C e R=4 das amostras adquiridas da Bemberg (C), constituídas por 97% de fase  $\alpha$ , quase não foi induzida a conversão de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , restando ainda 92% de fase  $\alpha$ . Nas amostras estiradas a 80°C com R=4 (D), verificou-se uma grande eficiência na conversão de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ , atingindo 77% de fase  $\beta$ , valor ainda muito inferior à quantidade de fase  $\beta$  obtida pela cristalização de filmes por solução a 60°C (100% de fase  $\beta$ ).

Foi demonstrado também que as amostras da Piezotech (F), que são comumente utilizadas em aplicações que requerem as propriedades piro e piezoelétricas, apresentam apenas 45% de fase polar  $\beta$ .

### 5.1.1.3 Orientação dos filmes

A orientação dos filmes, determinada pela orientação do momento de dipolo, foi realizada utilizando FTIR com radiação polarizada. As amostras estiradas tem a direção de suas cadeias (direção do eixo cristalográfico c) preferencialmente orientada na direção do estiramento [24]. Nas figuras 5.7 a 5.12 são apresentados os espectros FTIR com radiação polarizada, na região entre 3080 e 2940  $\text{cm}^{-1}$ , com o campo elétrico da radiação paralelo ( $\parallel$ ) e perpendicular ( $\perp$ ) à direção do estiramento. Foram escolhidos estes modos de vibração por serem específicos com ligações bem definidas ( $\text{CH}_2$ ) (estiramento assimétrico = 2978 e estiramento simétrico = 3016  $\text{cm}^{-1}$ ) em relação à direção da cadeia principal.

Na **Error! Reference source not found.** são mostrados os valores da razão dicroica (D), para as duas bandas, calculados com auxílio da equação 2.20 e também da função orientação de Herman's ( $f_i$ ), equação 2.30, que fornece o valor da orientação do momento de dipolo em relação a direção da cadeia, que neste caso é preferencialmente a direção de estiramento [24].

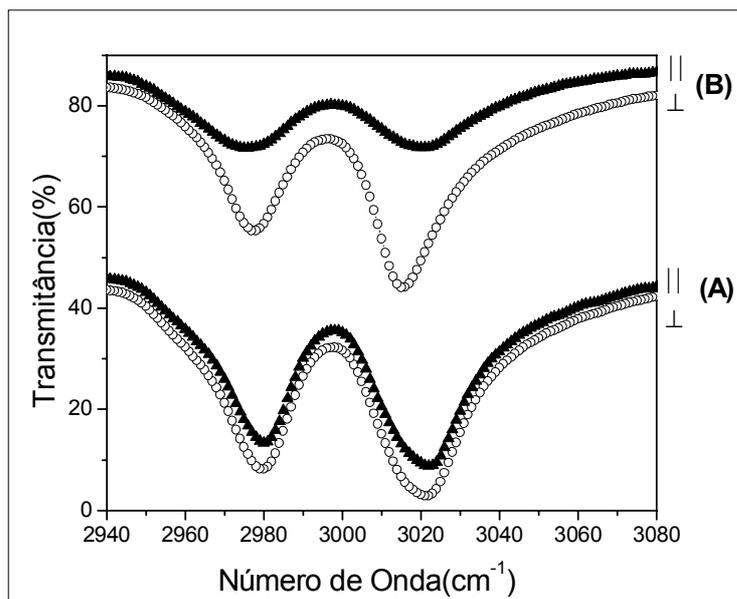


Figura 5.7 Espectros FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm<sup>-1</sup>: Amostras A e B.

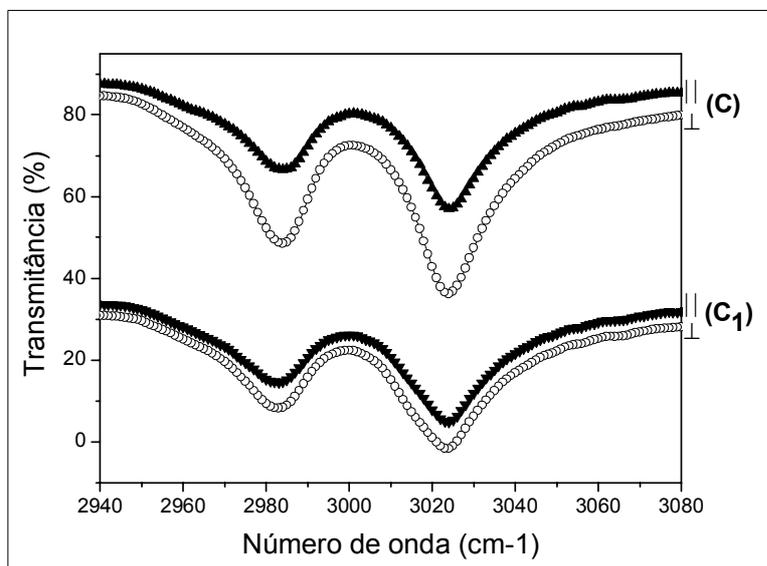


Figura 5.8 Espectros de FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm<sup>-1</sup>: Amostras C e C<sub>1</sub>.

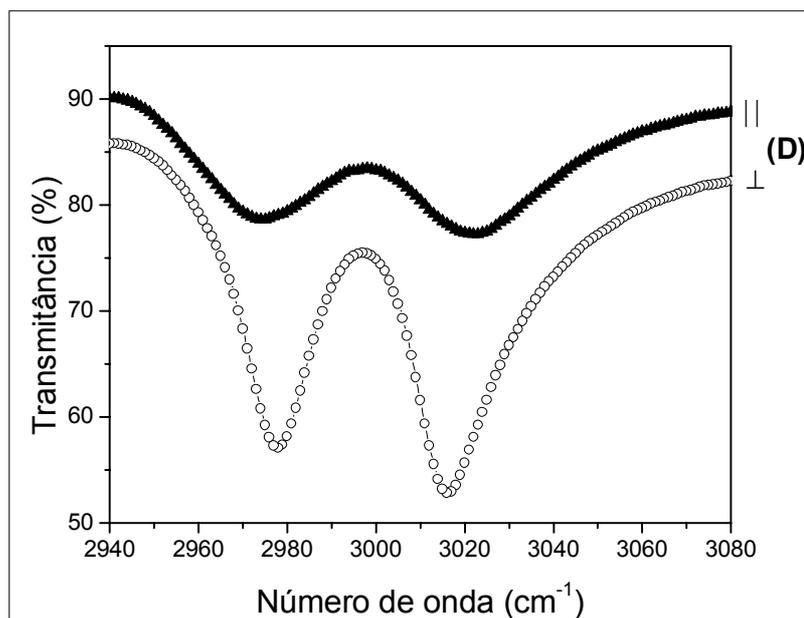


Figura 5.9 Espectros de FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração  $2978$  e  $3016 \text{ cm}^{-1}$ : Amostra D.

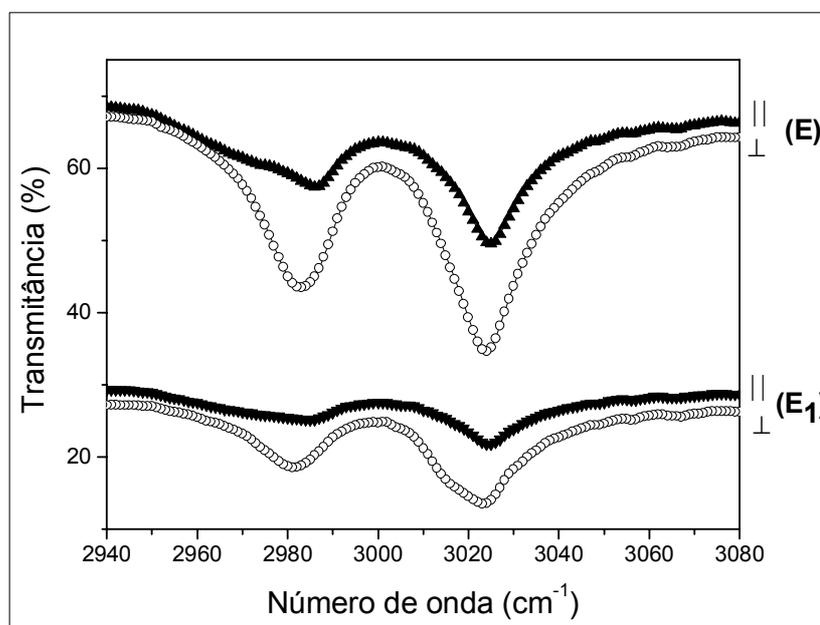


Figura 5.10 Espectros FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração  $2978$  e  $3016 \text{ cm}^{-1}$ : Amostras E e E<sub>1</sub>.

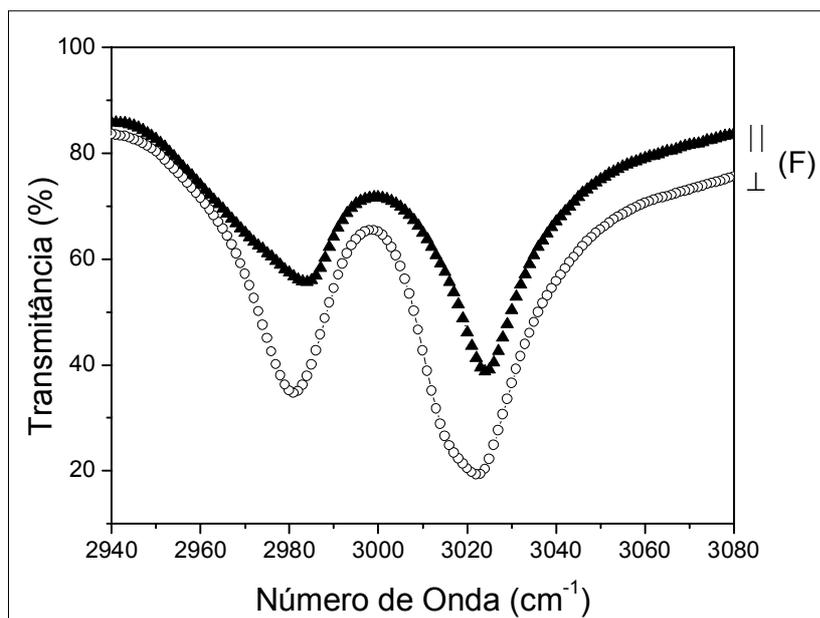


Figura 5.11 Espectros FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm<sup>-1</sup>: Amostra F.

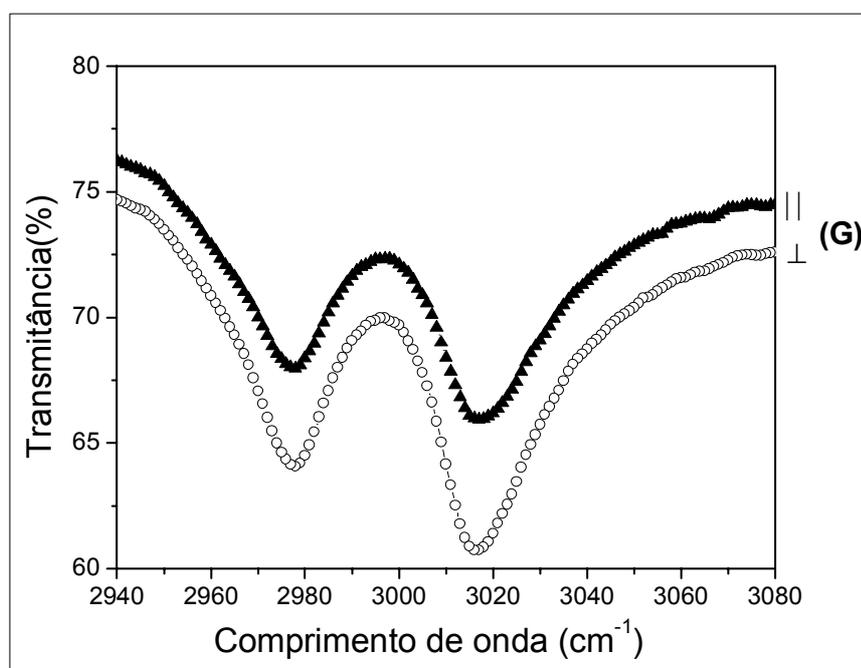


Figura 5.12 Espectros de FTIR obtidos com radiação polarizada para os modos de vibração 2978 e 3016 cm<sup>-1</sup>: Amostra G.

Tabela 5.2 Grau de dicroísmo e função orientação obtidos por FTIR polarizado.

Amostra	Técnica de Preparação	D (2978 cm <sup>-1</sup> ) assimétrico	D (3016 cm <sup>-1</sup> ) simétrico	$f_i$ (2978 cm <sup>-1</sup> )	$f_i$ (3016 cm <sup>-1</sup> )
A	A partir da Solução, a 60° C.	0,70	0,60	-0,1	-0,15
B	Filme A estirado, R=4 a 150° C.	0,27	0,42	-0,32	-0,24
C	Filme da Bemberg-Folien GmbH	0,79	0,86	-0,07	-0,05
C <sub>1</sub>	Filme C, polarizado com 250MV/m pelo método de RT	1,05	1,19	0,02	0,06
D	Filme C estirado, R=4 a 80° C.	0,31	0,26	-0,30	-0,33
E	Filme C estirado, R=4 a 150° C.	0,39	0,46	-0,25	-0,22
E <sub>1</sub>	Filme E, polarizado com 250MV/m pelo método de RT	0,60	0,55	-0,15	-0,17
F	Filme da Piezotech.	0,48	0,55	-0,2	-0,18
G	Eletrofiada.	0,61	0,75	-0,14	-0,01

Os modos de vibração em 2978 e 3016  $\text{cm}^{-1}$  são aproximadamente perpendiculares as cadeias do PVDF, portando a diminuição da absorbância na direção paralela é um indicativo de que o estiramento uniaxial das amostras causou também uma orientação preferencial dos momentos de dipolos na direção perpendicular a direção do estiramento.

Essa anisotropia manifesta-se na absorção do espectro no infravermelho porque a contribuição de um particular segmento molecular faz com que a absorção total da amostra à frequência desse modo particular de vibração dependa do ângulo entre o vetor do campo elétrico da radiação incidente e o vetor do dipolo oscilante desse segmento (Figura 2.15). O estiramento da amostra alinha preferencialmente o eixo das cadeias na direção do estiramento e, conseqüentemente, induz também certo grau de alinhamento preferencial dos momentos dipolares associados a essas cadeias na direção perpendicular ao estiramento [24].

As intensidades dos modos de vibrações em 2978 e 3016  $\text{cm}^{-1}$  da amostra A (Figura 5.7) são muito semelhantes para a direção da radiação paralela e perpendicular a uma dada direção do filme, demonstrando que esta amostra não possui qualquer orientação preferencial. A amostra B, obtida por solução e posteriormente estirada à 150°C com  $R=4$ , apresentou diferentes intensidades das bandas quando a direção da polarização da radiação foi paralela e perpendicular à direção de estiramento, demonstrando uma anisotropia. O valor da função orientação de Hermans,  $f_i$ , da amostra A é próximo de zero para os dois modos de vibração, e para a amostra B os valores são 0,24 e a 0,32 (**Error! Reference source not found.**), mostrando que o estiramento induziu orientação.

A amostra C, adquirida da Bemberg, apresenta absorbância semelhante para a radiação paralela e perpendicular a direção do estiramento, e os valores de  $f_i$  são próximos de zero, demonstrando que os dipolos desta amostra não possui qualquer orientação preferencial em relação a direção do estiramento. Os espectros para amostra C<sub>1</sub>, filme C polarizado com 250MV/m, apresentaram uma leve mudança no aspecto dos espectros no infravermelho polarizado, e os valores de  $f_i$ , apesar de continuarem indicando a

aleatoriedade da direção do momento de dipolo em relação a direção de estiramento, também sofreram alterações. Essas alterações podem estar indicando a conversão de fase  $\alpha \rightarrow \delta$ , que torna a fase  $\alpha$  polar [26,30].

Os espectros FTIR na direção paralela e perpendicular para os filmes da Bemberg, estirados à 80 °C, (D) Figura 5.9, e a 150°C, (E) Figura 5.10, com  $R=4$ , também apresentam comportamento anisotrópico, indicando que os momentos de dipolo estão orientados na direção perpendicular ao estiramento. Os valores de  $f_i$  demonstram também que a amostra D está mais orientada do que a amostra E.

Para a amostra E<sub>1</sub>, filme E polarizado com 250MV/m, a orientação observada antes da polarização parece ter diminuído com a aplicação do elevado campo elétrico. Os valores de  $f_i$  foram alterados de 0,25 e 0,22 para 0,15 e 0,17, para os modos de vibração em 2978 e 3016  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Tal resultado era esperado, pois o estiramento uniaxial confere aos momentos de dipolo uma orientação aproximadamente perpendicular a direção da tensão. Porém quando campo intensos, maiores que 150MV/m são aplicados a fase  $\alpha$  apolar é convertida na sua versão polar  $\delta$ , alinhando os dipolos na direção do campo elétrico aplicado, que neste caso é a direção normal a direção de estiramento. Portanto para a análise utilizada, que considera o dicróismo da absorbância nas direções paralela e perpendicular a direção do estiramento, a orientação dos dipolos (normal) é detectada como aleatória. O mesmo ocorre para a mostra C<sub>1</sub>. Assim este tipo de análise pode ser utilizado para fazer uma avaliação qualitativa da transição de fase  $\alpha \rightarrow \delta$  causada pelo campo elétrico. De fato, foi demonstrado que campos da ordem de 150 MV/m são suficientes para causarem essa conversão de fase [26,30]

Para a amostra da Piezotech (F) o aspecto geral dos espectros de FTIR com luz polarizada apresenta pouca diferença nas duas direções, paralela e perpendicular, (Figura 5.11), mostrando que o processamento por sopro, pelo qual as amostras foram produzidas, induziu uma leve orientação preferencial para esses filmes.

Para a amostra G, eletrofiada, as bandas de absorção com radiação polarizada quase não apresenta diferença nas duas direções, e os valores de  $f_i$  são próximos de zero demonstrando que os dipolos são orientados aleatoriamente. Esse resultado era esperado, apesar das nanofibras estarem orientadas, porque as amostras foram feitas pela superposição de mantas com direções perpendiculares entre si, resultando em uma mesma orientação nas duas direções.

### 5.1.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial, DSC:

Os resultados das análises térmicas (DSC) são apresentados nas figuras 5.13 a 5.16. Em todos os casos foi utilizada a taxa de aquecimento de 10°C/min e amostras com ~7 mg. Através desta análise foram obtidas informações sobre a fase cristalina, cristalinidade e temperaturas de transição das amostras. Na **Error! Reference source not found.** são apresentadas as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e porcentagem de cristalinidade (%) das amostras estudadas. A porcentagem de cristalinidade foi determinada pela expressão 2.32 utilizando  $\Delta H_{100} = 103,4$  J/g.

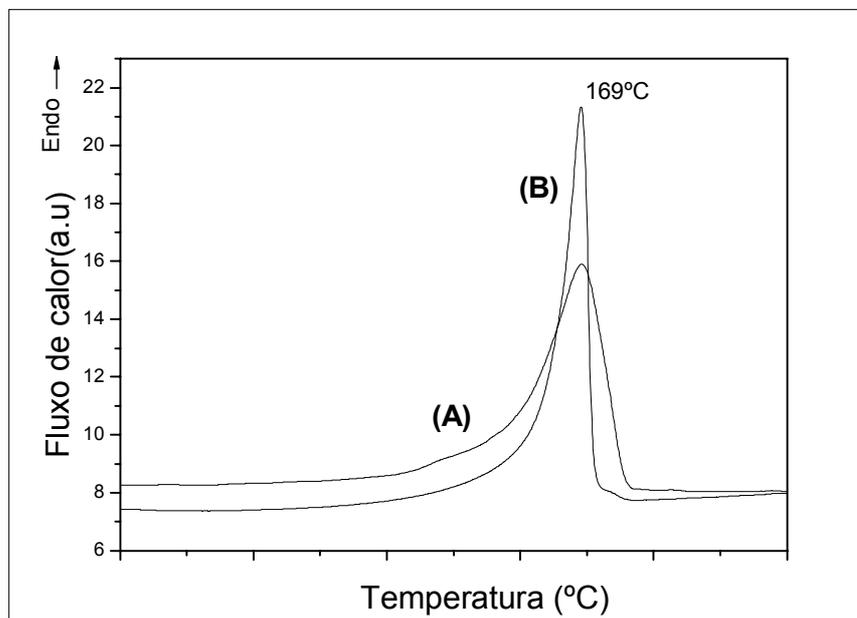


Figura 5.13 Curva DSC das amostras A e B.

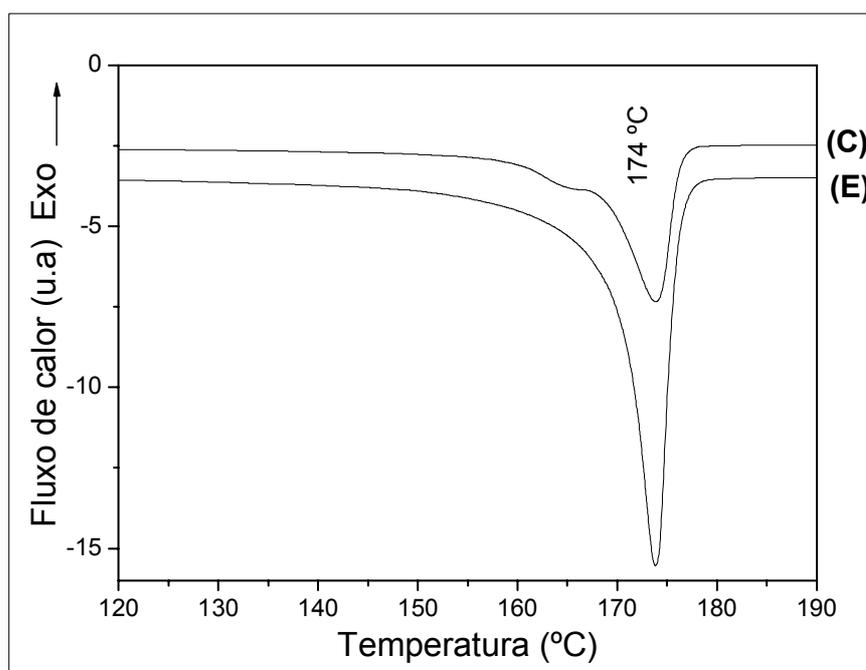


Figura 5.14 Curvas DSC das amostras C e E.

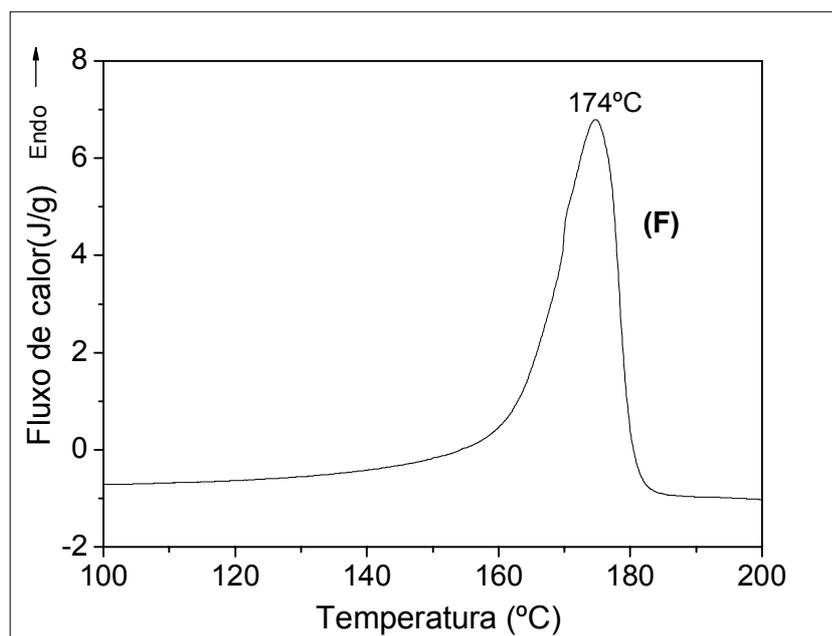


Figura 5.15 Curva DSC da amostra F (Piezotech).

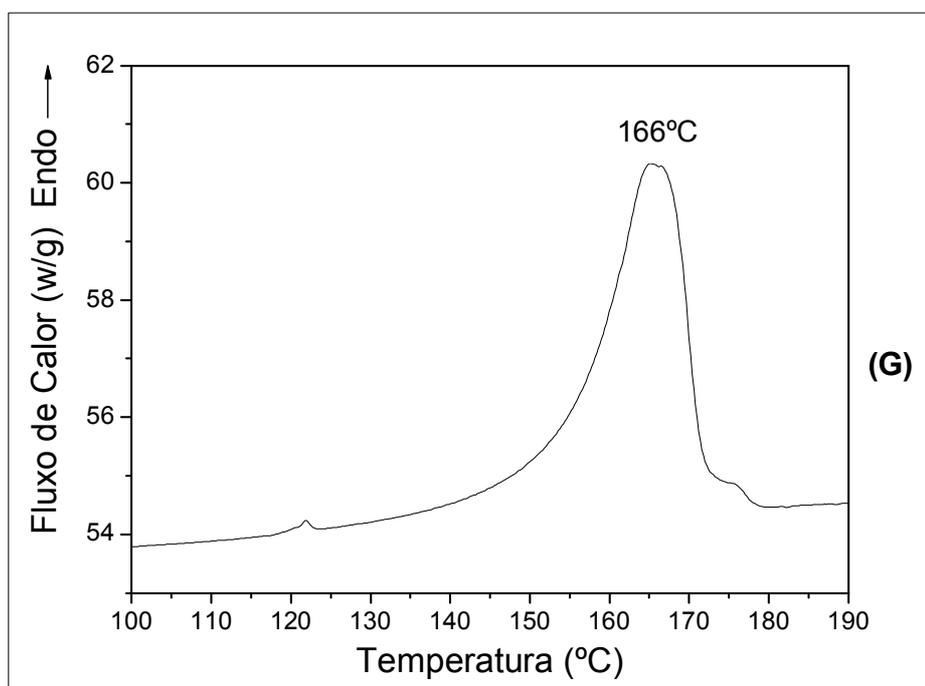


Figura 5.16 Curva DSC da amostra G (eletrofiada).

Tabela 5.3 Temperaturas de fusão  $T_m$ , entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e porcentagem de cristalinidade (%) das amostras estudadas.

Amostra	Técnica de Preparação	$T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	%C
A	A partir da Solução, a 60° C.	169	61	59
B	Filme A estirado, R=4 a 150° C.	167	62	60
C	Filme da Bemberg-Folien	174	42	40
E	Filme C estirado, R=4 a 150° C.	174	57	55
F	Filme da Piezotech.	174	49	47
G	Eletrofiada	166	65	62

As curvas DSC para as amostras A e B (Figura 5.13) apresenta o máximo da endoterma de fusão ( $T_m$ ) em 169°C, característico das fases  $\alpha$  e  $\beta$  para a resina F4000 da Atochem [6,20]. Comparando as curvas DSC para as amostras A e B pode-se notar que o estiramento reduziu a largura do pico, demonstrando que foram formados cristais mais homogêneos. A cristalinidade calculada a partir da área sob a endoterma de fusão para as amostras A e B, indicam que elas possuem aproximadamente a mesma quantidade de fase cristalina (**Error! Reference source not found.**).

As curvas DSC das amostras C e E são apresentadas na Figura 5.14. O valor da  $T_m$ , (174°C) não foi alterado com o estiramento e é superior ao da amostra A, devido a diferença no processamento e no peso molecular médio e/ou distribuição de peso molecular das resinas. Neste caso também houve uma maior homogeneidade dos cristalitos e um considerável aumento da cristalinidade, causados pelo estiramento.

Para a amostra F, fornecida pela Piezotech, o valor da  $T_m$  é 174°C, diferente das amostras A devido à diferença no processamento e no peso molecular médio e/ou distribuição do peso molecular das resinas. Esta amostra possui 47% de cristalinidade.

A amostra obtida por eletrofiação (G), apresenta uma endoterma com pico em 166°C (Figura 5.16), indicando que neste caso a  $T_m$  foi deslocada para uma temperatura menor em relação a amostra A. Isso ocorre provavelmente pelo método de processamento (eletrofiação), que deve ter resultado na formação de lamelas menos espessas e, portanto, com menor temperatura de fusão. A endoterma obtida para a amostra G é mais estreita que a da amostra A, indicando uma distribuição mais homogênea dos cristalitos.

Esses resultados mostram que nas amostras não estiradas (A e G) a região interfase cristalino-amorfa deve ser maior que a das amostras B, C, E e F. Esses resultados indicam que o estiramento destrói parte da interface amorfo-cristalina, provavelmente convertida em fase amorfa e/ou cristalina após o estiramento. Além disso, o estiramento provoca uma maior ordenação nas cadeias que permanecem na interfase, reduzindo suas mobilidades e, conseqüentemente, deslocando a temperatura do pico da endoterma para valores maiores.

### 5.1.3 Análise por difração de raios X

Na Figura 5.17 são apresentados os difratogramas de raios X (WAXD) das amostras A e B (cristalizadas a partir da solução com DMF, antes e após o estiramento). Nessa análise foram obtidas informações sobre a estrutura das amostras (fase cristalina e cristalinidade). A fase cristalina foi determinada comparando os picos de difração cristalina obtidos nos espectros com os picos característicos de cada fase encontrados na literatura [42]. Para obter as áreas das fases amorfa e cristalina foi realizada a deconvolução do difratograma usando ajuste com a função Gaussiana, com auxílio do aplicativo Peak Fitting Module, do Origin 7.5. Os resultados são apresentados na **Error! Reference source not found.**

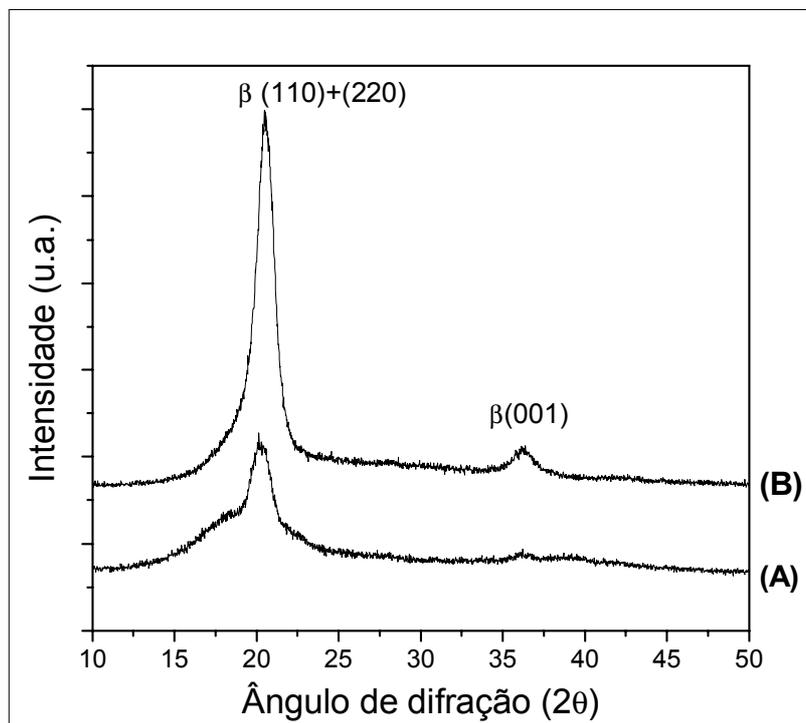


Figura 5.17 Difratoograma de raios X das amostras A e B, cristalizadas a partir da solução a 60°C, não estirada e estirada ( $R=4$  a 150°C), respectivamente.

Tabela 5.4 Fase cristalina predominante e porcentagem de cristalinidade das amostras A e B (orientada e não orientada, respectivamente).

Amostra	Técnica de Preparação	Fase Predominante	%C
A	A partir da Solução, a 60° C.	$\beta$	47
B	Filme A estirado, $R=4$ a 150° C.	$\beta$ orientado	63

O pico em  $2\theta=20,26^\circ$ , indicado na figura, é referente à difração nos planos (110) e (200), característico da fase  $\beta$  [5]. Este pico se apresenta bem definido nas duas amostras, indicando a prevalência dessa fase e que não

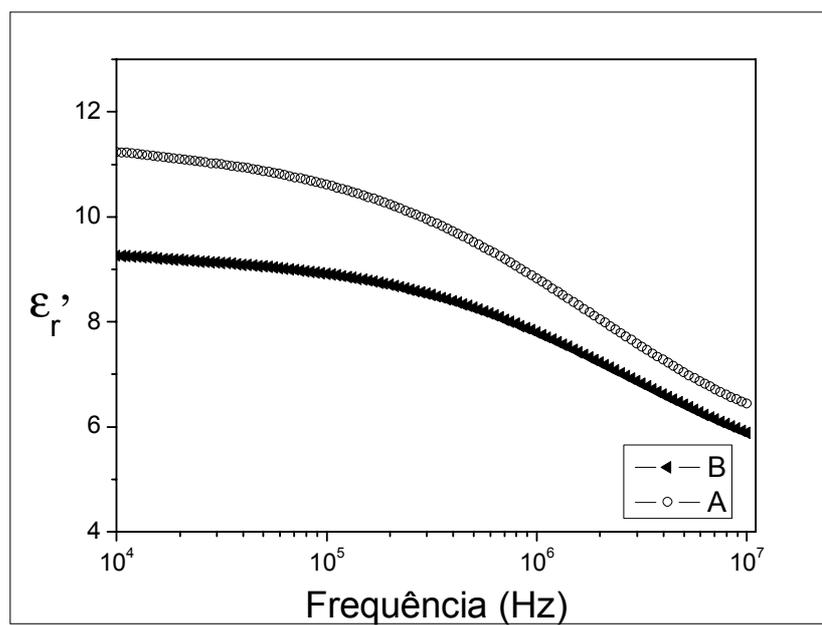
houve mudança de fase com o estiramento. O outro pico, em  $2\theta=36,29^\circ$  corresponde a difração no plano (001), também é característico da fase  $\beta$  [16].

Na análise por raios-X os picos referentes às difrações dependem das distâncias interplanares, bem características do cristal e, portanto, só ocorrem na região cristalina. Portanto, para a amostra A, não estirada, a porcentagem de cristalinidade mais próxima da real deve ser a obtida por raios-X (47%), porque a obtida por DSC (59%) inclui a região de interfase. Na amostra B, orientada, a porcentagem de cristalinidade obtida por WAXD (63%) pode ter incluído a região pseudo-ordenada causada pelo estiramento, fornecendo um valor artificialmente maior que o real. Por outro lado, a endoterma obtida para essa amostra apresentou-se mais estreita e com a temperatura do início da fusão mais elevada. Esse resultado indica que o estiramento pode ter destruído parcialmente a região de interfase. Uma parte das cadeias dessa região tornou-se mais ordenada, passando a pertencer a região cristalina e outra, menos ordenada, a região amorfa. Portanto, para a amostra B o resultado obtido por DSC (60%) parece mais próximo do valor da porcentagem de cristalinidade da amostra do que para a amostra A. Com essas considerações, concluímos que o estiramento da amostra A aumentou sua porcentagem de cristalinidade de 47% para um valor entre 60 e 63%, devido a parte da região de interfase que se tornou cristalina.

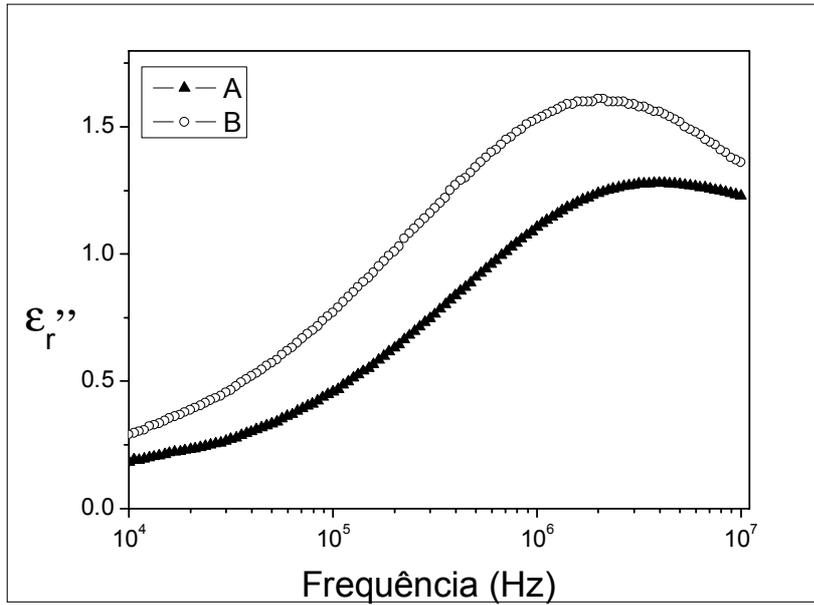
## 5.2 Caracterização por espectroscopia elétrica

As partes real,  $(\epsilon')$ , e imaginária,  $(\epsilon'')$ , da permissividade elétrica relativa complexa  $(\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'')$  foram determinadas pelo analisador de impedância na faixa de frequências de 500 Hz a 10 MHz à temperatura ambiente ( $\cong 23^\circ\text{C}$ ) (Figuras 5.18 a 5.21). As amostras estudadas apresentaram um comportamento semelhante de  $\epsilon'$  e de  $\epsilon''$  com a frequência. O valor de  $\epsilon'$  diminui com a frequência porque os dipolos são impedidos de orientarem-se quando a frequência da tensão aplicada supera a de relaxação.

O pico apresentado por  $\epsilon''$  é atribuído ao processo de relaxação dos dipolos na fase amorfa do PVDF. Na literatura essa relaxação é denominada de  $\alpha_a$  ou  $\beta$  para o PVDF [44-46]. A frequência dessa relaxação (pico de  $\epsilon''$ ) depende da temperatura. Na tabela 5.5 são apresentados os valores da frequência de relaxação a temperatura ambiente e os valores de  $\epsilon'$  para  $f=10$  kHz das amostras estudadas.

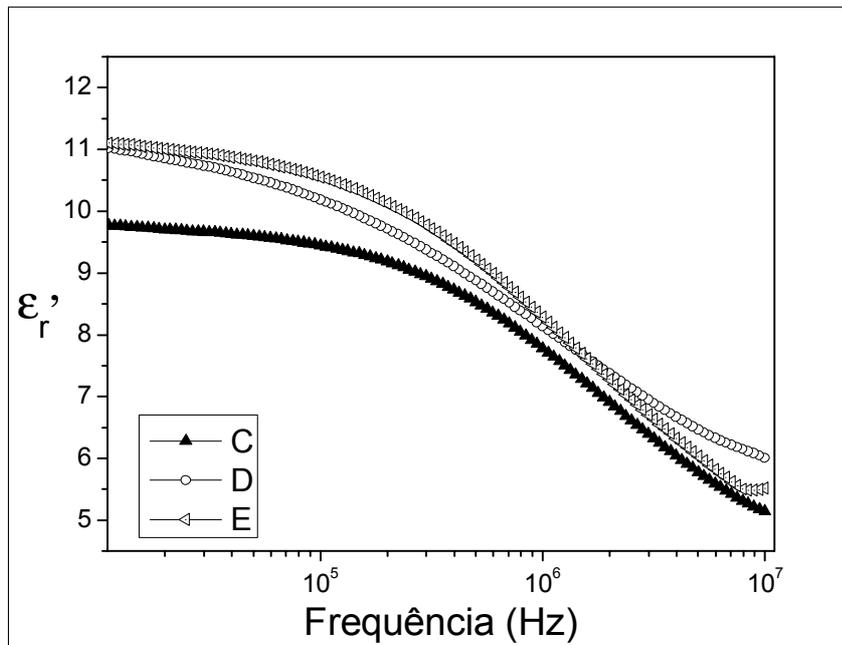


(a)

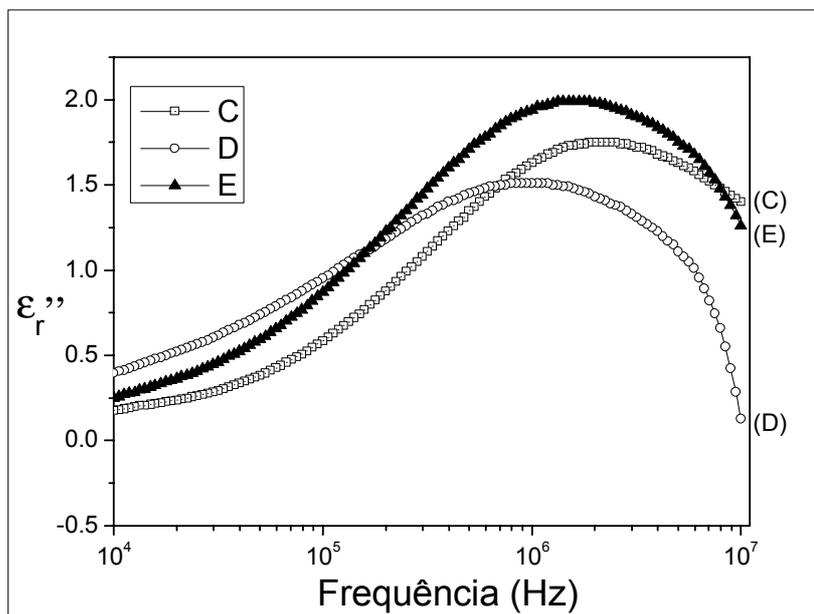


(b)

Figura 5.18 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para as amostras A e B.

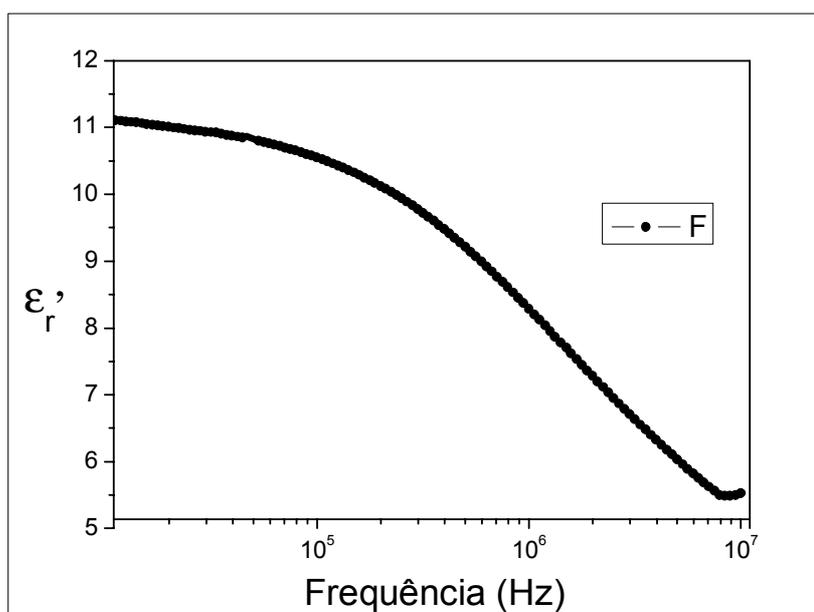


(a)

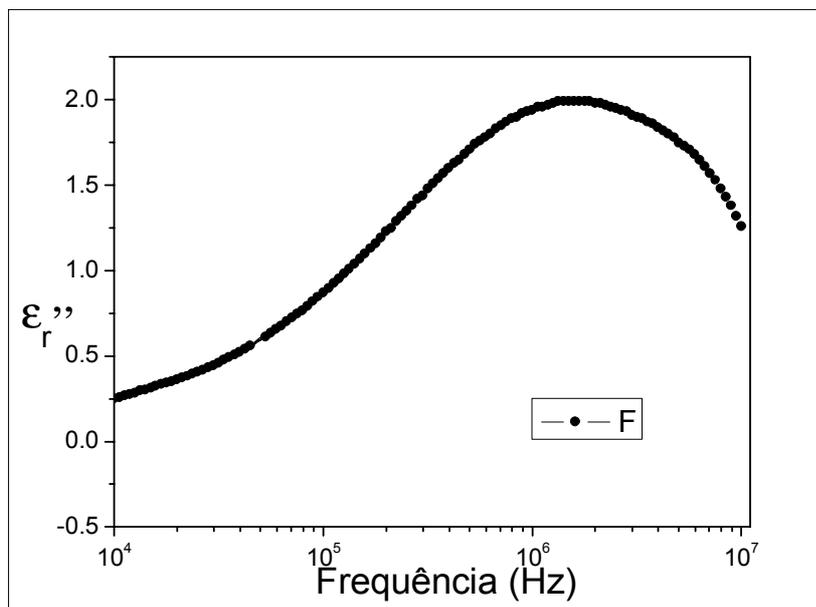


(b)

Figura 5.19 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para as amostras C, D e E.

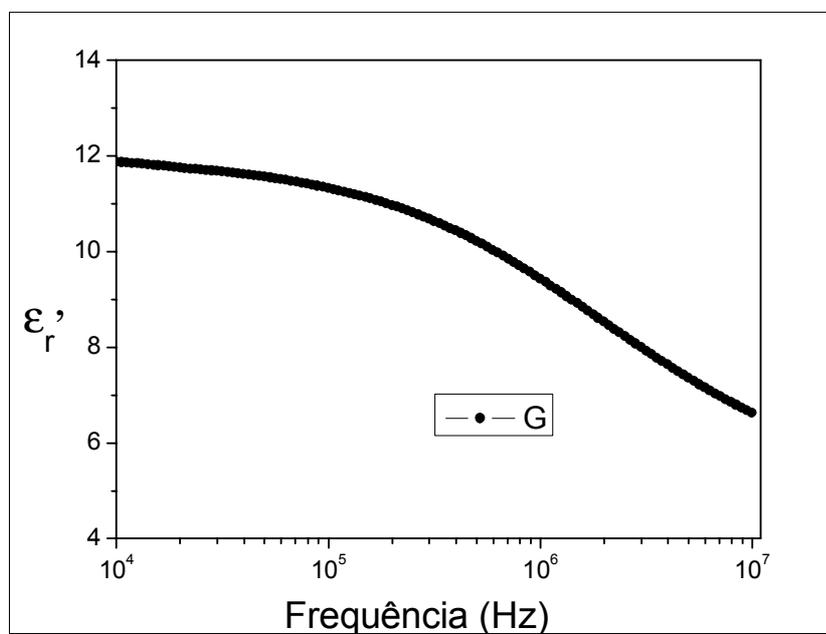


(a)

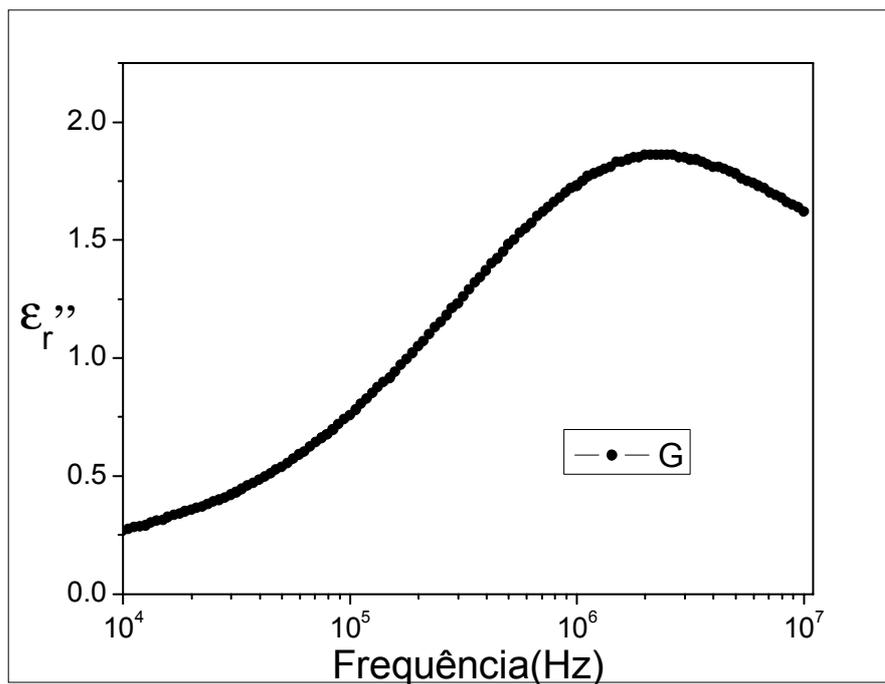


(b)

Figura 5.20 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para a amostra F.



(a)



(b)

Figura 5.21 Variação da permissividade elétrica (a) e do índice de perdas (b) para a amostra G.

Tabela 5.5 Valores de  $\epsilon_r'$ , na frequência de 10 kHz, e de  $\epsilon_r''$  para a frequência de relaxação das amostras estudadas.

Amostra	Técnica de Preparação	Fase	$\epsilon_r'$ (10 kHz)	$\epsilon_r''(f_r)$	$f_r$ (MHz)
A	A partir da Solução, a 60°C.	$\beta$	9,2	1,28	$\approx 3,98$
B	Filme A estirado, R=4 a 150° C.	$\beta$ orientado	11,2	1,61	$\approx 2,10$
C	Filme da Bemberg-Folien	$\alpha$	9,8	1,75	$\approx 2,20$
D	Filme C estirado, R=4 a 80°C	$\beta$ orientado	11,0	1,52	$\approx 1,00$

E	Filme C estirado, R=4 a 150°C.	$\alpha$ orientado	11,1	2,00	$\approx 1,58$
F	Filme da Piezotech	$\alpha+\beta$	11,1	1,63	$\approx 2,0$
G	Eletrofiada.	$\beta$	11,8	1,90	$\approx 2,37$

Através da análise dos gráficos (Figuras 5.18 a 5.21) e da tabela 5.5 foi verificado que os valores de  $\epsilon_r''$  e de  $\epsilon_r''(f_r)$  aumentaram com o estiramento, enquanto ( $f_r$ ) deslocou-se para menores frequências. Esse aumento deve estar associado a melhor ordenação molecular da fase amorfa obtida com o estiramento. Este destrói a morfologia esferulítica característica do PVDF, alinhando as cadeias da fase amorfa preferencialmente na direção do estiramento, paralelo a superfície do filme. Isto permite que a orientação da componente normal do momento de dipolo dessas cadeias pelo campo elétrico externo, que é aplicado na direção normal à superfície da amostra, ocorra com maior facilidade. Além disso, o melhor ordenamento das moléculas deve provocar também um empacotamento mais denso na fase amorfa, diminuindo o volume livre do material e aumentando a densidade de dipolos. Ambos os efeitos contribuíram para o aumento de  $\epsilon_r''$  e de  $\epsilon_r''(f_r)$ . Porém, a redução no volume livre diminui a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, desloca a frequência de relaxação para valores menores.

### 5.3 Caracterização ferroelétrica

A caracterização ferroelétrica das amostras foi realizada utilizando o método de rampas de tensão (RT). Inicialmente as amostras foram colocadas na câmara de vácuo, ilustrada na Figura 3.2, e mantidas em ambiente de vácuo ( $\approx 10^{-6}$  torr) por pelo menos 4 horas antes do início do processo de polarização. A polarização foi realizada através da aplicação de sucessivos ciclos bipolares de tensão. O valor da tensão aplicada foi aumentado gradualmente durante a

polarização da amostra, até atingir seu máximo (rampa de tensão). Com o valor máximo de tensão foram aplicados pelo menos 20 ciclos bipolares, até que o perfil da corrente se tornasse repetitivo. O processo de polarização de cada amostra levou em média uma semana e só após esse período as medidas foram iniciadas e as polarizações ferroelétrica, estável e metaestável, determinadas. As amostras foram polarizadas negativamente para que os dipolos fossem orientados no sentido oposto ao do campo aplicado no início das medidas. As medidas foram iniciadas com a aplicação de tensão na forma de rampas de tensão. Ao atingir o valor do campo coercitivo do material, metade dos dipolos são orientados na direção do campo e metade ainda permanece orientada na direção oposta, resultando em uma polarização nula. Com o aumento sucessivo do campo aplicado todos os dipolos se orientam e a polarização de saturação é atingida. A taxa de subida e descida do campo elétrico ( $dE/dt$ ), durante a carga e a recarga, variou de acordo com o valor de campo elétrico máximo aplicado, mantendo fixo em 200s o tempo de carga e mais a recarga, correspondendo a frequência de  $10^{-2}$  Hz. Para fazer a separação entre a polarização ferroelétrica estável e a metaestável as amostras foram deixadas em curto circuito antes da carga e entre a carga e a recarga. O tempo de curto circuito variou entre 18 e 24 horas. Esse tempo foi escolhido considerando os resultados obtidos por Wisniewsk [2], que verificou que a relaxação da polarização metaestável no PVDF demora cerca de 12 horas. As curvas de histerese e as variações das correntes de polarização, de carga e recarga, são apresentadas nos itens seguintes. A polarização ferroelétrica foi obtida pela integração no tempo da diferença entre a corrente de carga e de recarga (Equação 2.35).

### **5.3.1 Amostras A, obtida a partir da solução**

O perfil de polarização estável e metaestável das amostras obtidas pela cristalização a partir da solução com DMF a 60°C e posteriormente prensadas foi determinado. A medida foi realizada sem tempo de curto, e com tempo de

24h. A taxa de subida e descida do campo elétrico,  $dE/dt$ , foi de 2,26MV/ms para a medida com tempo de curto de 24h e de 2,18MV/ms para a medida realizada sem tempo de curto. A seguir são mostradas as curvas de histerese (Figura 5.22), as correntes de carga, recarga e polarização (Figura 5.23) a corrente de recarga com e sem a sua componente capacitiva (Figura 5.24).

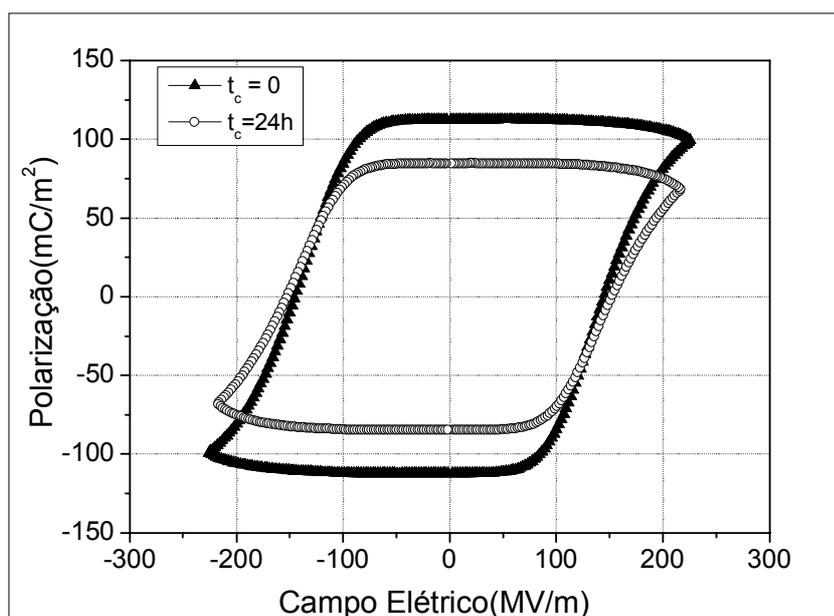
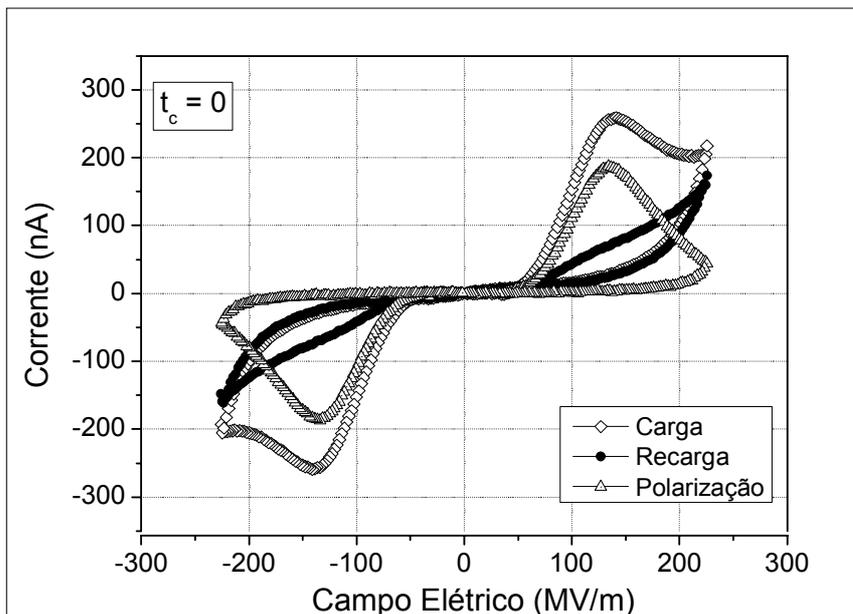
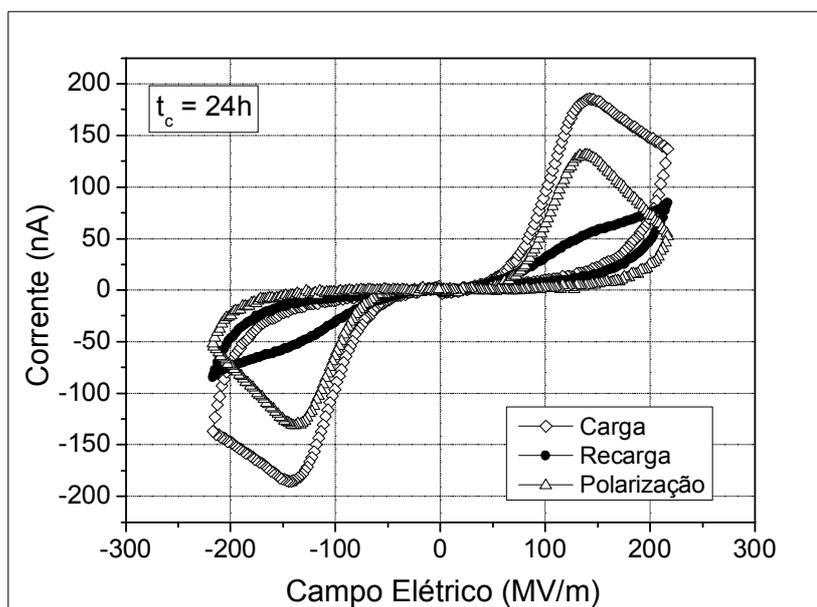


Figura 5.22 Curva de histerese apresentada pela amostra A, sem tempo de curto e com tempo de curto de 24h.

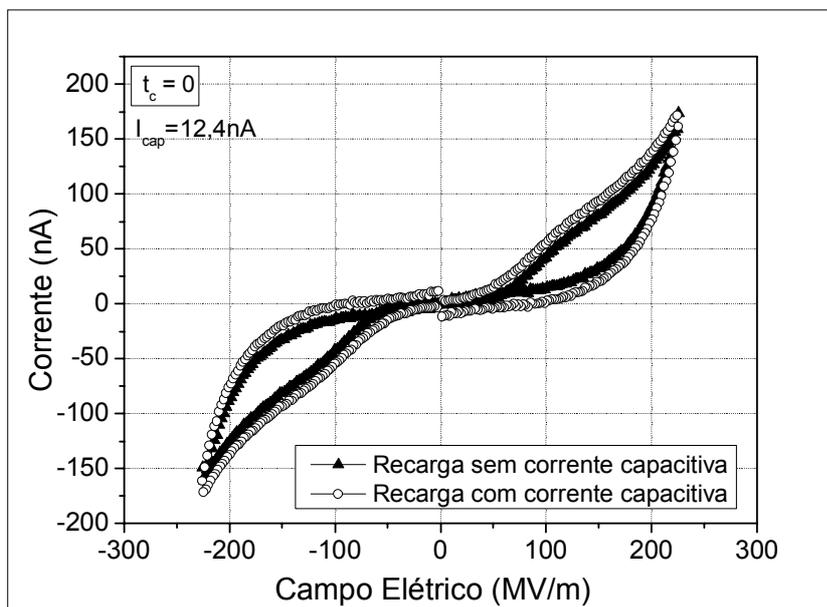


(a)

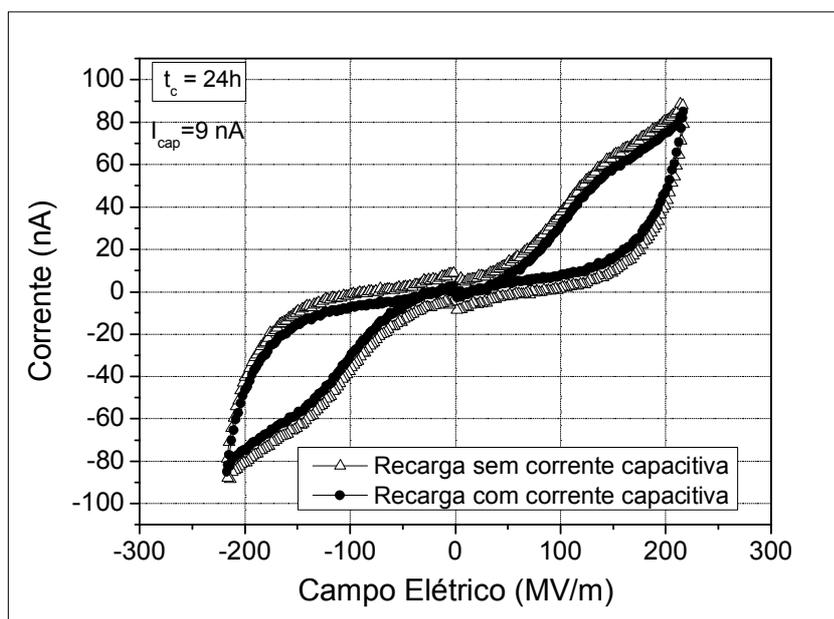


(b)

Figura 5.23 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra A; (a) sem tempo de curto (b) com curto de 24h. Foi descontada a corrente capacitiva.



(a)



(b)

Figura 5.24 Correntes de recarga para a amostra A (a) sem tempo de curto, (b) com curto de 24h com e sem a contribuição capacitiva.  $I_{cap}$  é a corrente capacitiva.

Analisando as correntes de recarga para as amostras A nota-se que a corrente de condução não é desprezível e a corrente de recarga não é só capacitiva. Essa corrente de condução deve ser causada por impurezas: resíduo de solvente e/ou água adsorvida (as moléculas de água dissociam-se sob a ação do campo elétrico formando íons). Sendo a condutividade predominantemente iônica, sua variação com o tempo não é ôhmica, tendo um comportamento dado pela expressão 2.8. A presença de impurezas nas amostras impediu que estas fossem polarizadas com campos mais intensos sem sofrerem ruptura e, conseqüentemente, a polarização remanescente máxima ( $P_r$ ) não foi atingida. Além disso, é possível observar que na recarga da amostra que permaneceu 24h em curto a corrente apresenta uma componente de polarização (um pequeno pico sobreposto a corrente iônica), que corresponde a polarização metaestável (Figura 5.23 b).

Para a medida realizada sem tempo de curto a polarização remanescente (estável + metaestável) obtida foi 112 mC/m<sup>2</sup>. Para a medida com curto por 24 horas, a polarização remanescente (estável) foi de 84mC/m<sup>2</sup>. A polarização metaestável neste caso corresponde a 24% da polarização total.

As análises por DSC indicaram que a amostra por solução a 60<sup>o</sup>C prensada apresenta 59% de cristalinidade (**Error! Reference source not found.**), porém por WAXD a cristalinidade obtida para essa mesma amostra foi de 47% (**Error! Reference source not found.**).Essa divergência nos valores das % cristalinas entre as duas técnicas empregadas deve-se a região de interfase cristalina-amorfa, onde os átomos estão menos organizados e não tão fortemente ligados como os da região cristalina. Para destruir essa região de interfase parcialmente organizada é necessário fornecer energia térmica e, portanto, o pico da endoterma de fusão obtida por DSC (Figura 5.13) inclui essa energia. Na difração de raios X só a porcentagem realmente cristalina é determinada, uma vez que o pico de difração depende das distâncias interplanares e estas não são bem definidas na interfase (onde existe uma organização atômica menos perfeita que a da região cristalina). Na medida sem curto a polarização é devido a orientação dos dipolos na região cristalina e

na região de interfase, responsáveis, respectivamente, pela polarização ferroelétrica estável e metaestável.

A polarização teórica máxima para uma amostra de PVDF- $\beta$  com 100% de cristalinidade pode atingir até  $230\text{mC/m}^2$  [29]. Considerando a cristalinidade obtida pó WAXD a polarização teórica máxima para esta amostra corresponde a  $108\text{mC/m}^2$ , mas o valor obtido experimentalmente foi de  $84\text{mC/m}^2$ , o que significa que algumas componentes dos dipolos não foram orientadas em direção ao campo aplicado. Isto é compreensível, uma vez que a morfologia dessa amostra é esferulítica e as cadeias não estão orientadas paralelamente a superfície do filme.

### 5.3.2 Amostra B, obtida por solução, prensagem e estiramento.

Para a amostra cristalizada a partir da solução prensada e posteriormente estirada a  $150^\circ\text{C}$  e  $R=4$ , o perfil de polarização estável e metaestável foi determinado sem curto e com curto de 24 horas. O campo máximo aplicado foi de  $312\text{MV/m}$  e a taxa de subida e descida do campo,  $dE/dt$ , foi de  $3,12\text{MV/s}$ . A curva de histerese (Figura 5.25) e as correntes de carga, recarga e polarização (Figura 5.26) são mostradas a seguir. Na Figura 5.27 é apresentada a corrente de recarga com e sem o termo capacitivo.

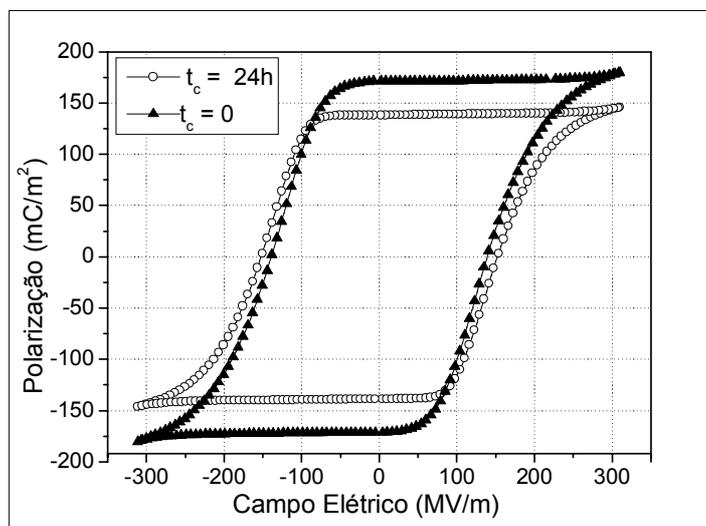


Figura 5.25 Curva de histerese apresentada pela amostra B, com tempo de curto circuito de 0 e 24h.

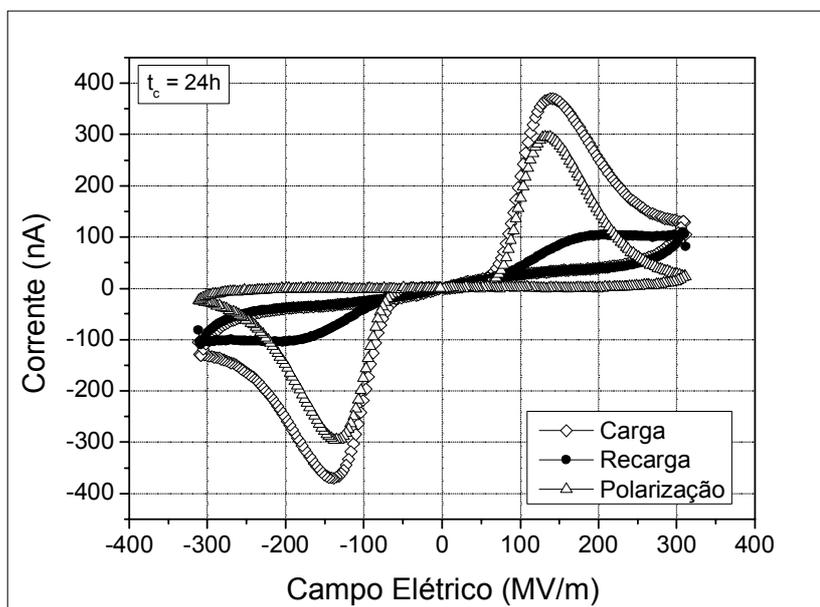
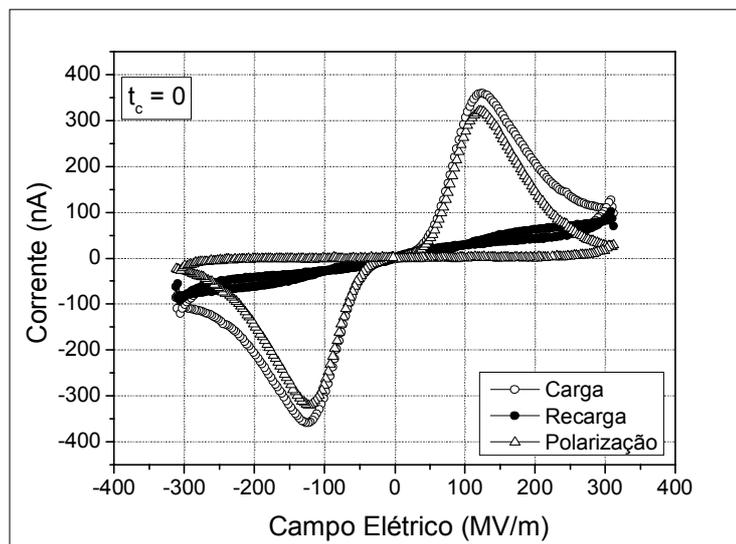
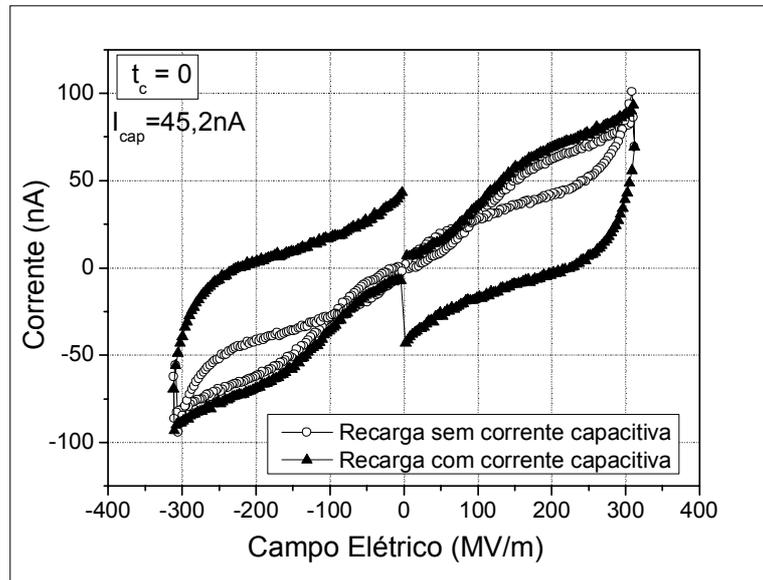
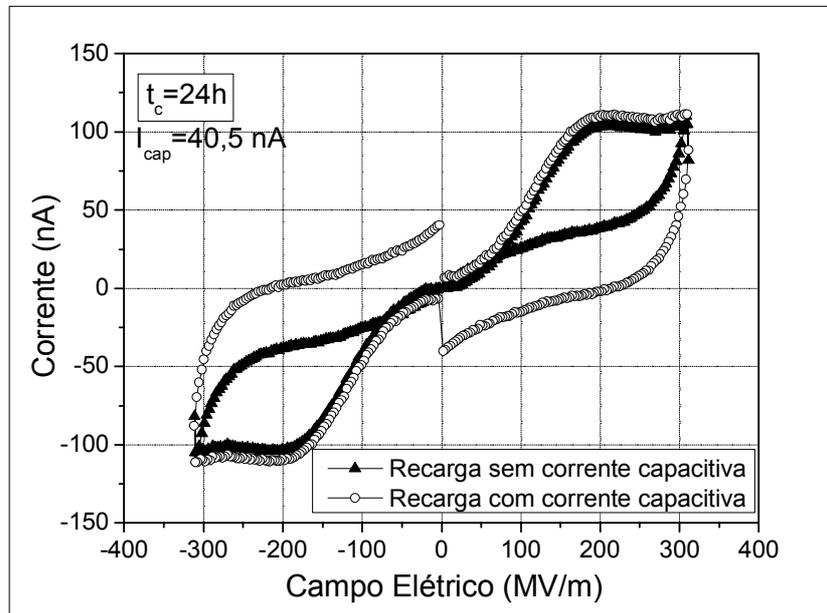


Figura 5.26 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra B. (a) Sem tempo de curto e (b) Com curto de 24h. Foi descontada a corrente capacitiva.



(a)



(b)

Figura 5.27 Correntes de recarga para a amostra B, (a) Sem tempo de curto e (b) com 24h de curto, com e sem a contribuição capacitiva.

A amostra B, cristalizada a 60°C, prensada e posteriormente estirada a 150°C com R=4, apresentou corrente de condução muito menor do que a não estirada (A). Essa redução deve ter sido causada pelo processo de estiramento. A amostra foi mantida por aproximadamente 2 horas a 150°C e parte da água adsorvida e/ou do solvente residual deve ter sido retirada, como consequência da exposição a temperatura. Sendo a amostra menos condutora, foi possível a aplicação de um campo elétrico máximo de 312 MV/m, e a máxima polarização foi atingida para esta amostra. A Figura 5.25 apresenta as curvas de histerese para a amostra B sem e com tempo de curto de 24 horas. Para a medida realizada sem tempo de curto obteve-se  $P_r=171 \text{ mC/m}^2$ . Neste caso a polarização remanescente é composta pelas contribuições estável e metaestável. Quando foram realizadas as medidas com tempo de curto de 24 horas, antes da carga e entre a carga e a recarga, a polarização metaestável foi separada, subtraindo a corrente de recarga da corrente de carga, e a polarização remanescente obtida foi de  $138 \text{ mC/m}^2$ . Como o campo elétrico aplicado foi o mesmo para as medidas com e sem tempo de curto (312MV/m), a diferença entre os valores da polarização remanescente é devido a despolarização da contribuição metaestável. Portanto, a polarização metaestável é de  $33 \text{ mC/m}^2$ , aproximadamente 19% da polarização total.

Para esta amostra obteve-se cristalinidade de 60% (**Error! Reference source not found.**) por DSC e 63% (**Error! Reference source not found.**) por WADX, concluímos que o estiramento da amostra A aumentou sua porcentagem de cristalinidade de 47% para um valor entre 60 e 63%, devido a parte da região de interfase que se tornou cristalina. Na análise das curvas de histerese das amostras A e B, pode-se observar que o estiramento aumentou a polarização ferroelétrica estável e reduziu a porcentagem da metaestável. Como ambas amostras contém exclusivamente a fase  $\beta$ , o aumento da polarização estável na amostra B, em relação a amostra A, deve ter ocorrido em parte devido ao aumento da porcentagem de cristalinidade, uma vez que essa polarização origina-se principalmente da orientação dos dipolos da região cristalina do PVDF. A diminuição da polarização ferroelétrica metaestável, de 24% na amostra A para 19% na amostra B, deve estar relacionada a redução

da região de interfase causada pelo estiramento, evidenciada pelas diferentes endotermas das amostras A e B (Figura 5.13). Portanto, é provável que a polarização metaestável ocorra nessa região, onde as cadeias não estão tão fortemente ligadas como na região cristalina, permitindo a relaxação dos dipolos após algumas horas da retirada do campo elétrico externo. A polarização teórica máxima [29] para a amostra B seria entre 132 e 139 mC/m<sup>2</sup>, considerando a cristalinidade obtida por DSC e WADX, respectivamente. O valor obtido (138 mC/m<sup>2</sup>) mostra que a cristalinidade dessa amostra deve ser muito próxima dos 63% obtido por difração de raios-X e que todos os dipolos foram orientados.

### **5.3.3 Filmes da Bemberg estirado a 80°C com R= 4 (Amostra D)**

Foi determinado o perfil da polarização ferroelétrica estável das amostras adquiridas da Bemberg estiradas a 80°C com R=4. A amostra foi polarizada até o campo máximo de 305MV/m, a uma taxa de subida e descida do campo,  $dE/dt$ , de 3,05MV/s. A seguir são apresentadas as curvas de histerese e correntes de carga, recarga e de polarização para as medidas realizadas com tempo de curto de 24 horas.

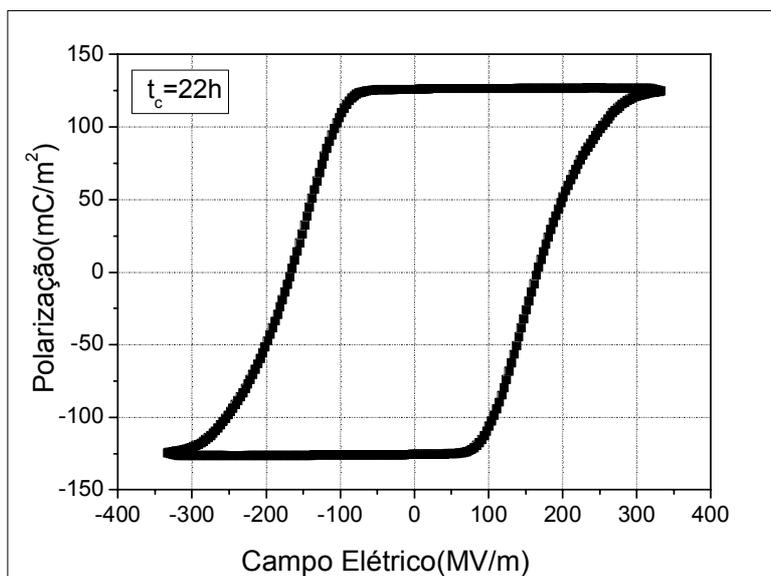


Figura 5.28 Curva de histerese da amostra D, com tempo de curto circuito de 22h.

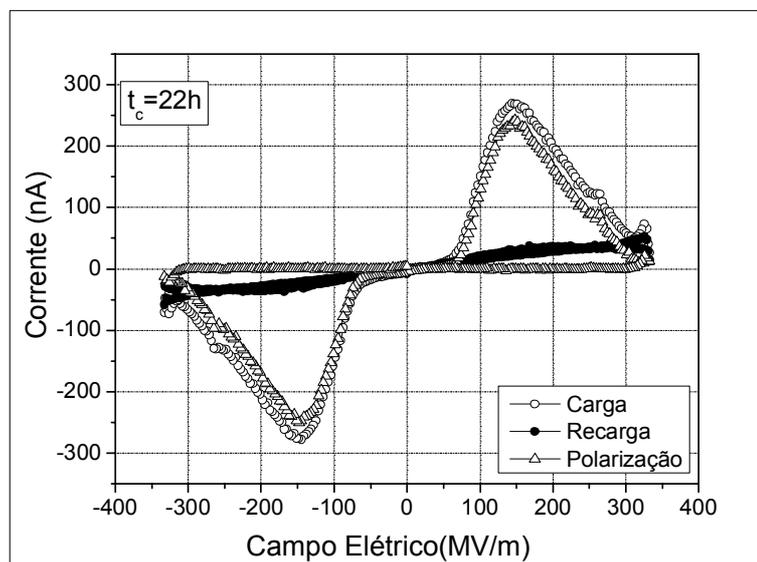


Figura 5.29 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra D. Foi descontada a corrente capacitiva.

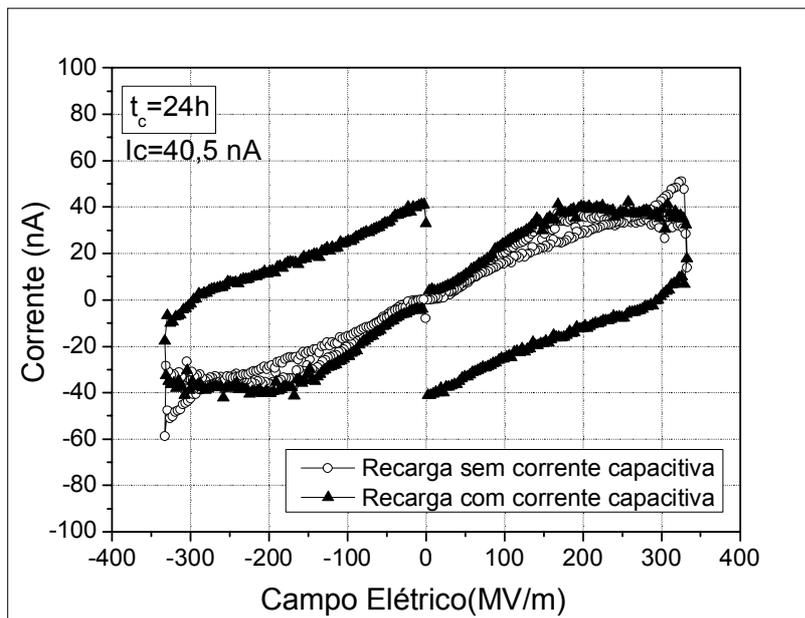


Figura 5.30 Correntes de recarga para a amostra D, sem e com a contribuição capacitiva.

A amostra da Bemberg estirada apresentou condução menor que a obtida por solução e estirada (Amostra B) e a corrente de condução pode ser desprezada neste caso. A baixa condução desta amostra deve-se ao processamento, por sopro a partir do estado fundido, que reduz a quantidade de impurezas presentes na amostras. O valor da corrente capacitiva foi muito próximo ao obtido para a amostra B, conforme indicado na Figura 5.30. A polarização remanescente estável, obtida para medida com curto de 24 horas, foi de  $126 \text{ mC/m}^2$ . Este valor é aproximadamente 14% menor que o obtido para a amostra B, cristalizada por solução e posteriormente estirada. Essa diferença deve estar associada a menor fração de fase de fase  $\beta$  presente na amostra D (**Error! Reference source not found.**) desta amostra. Infelizmente não foi determinada a porcentagem de cristalinidade da amostra D para comparar com a obtida para a amostra B.

### 5.3.4 Filmes da Piezotech (Amostra F)

O perfil de polarização estável e metaestável das amostras adquiridas da Piezotech foi determinado sem tempo de curto circuito e com curto de 24h. A amostra foi polarizada até o campo máximo de 300 MV/m com uma taxa de subida e descida do campo,  $dE/dt$ , de 3,0 MV/s. As curvas de histerese e correntes de carga, recarga e de polarização são apresentadas nas Figuras 5.33 e 5.34, respectivamente. Nas Figuras 5.35 a e b são apresentadas, respectivamente, as correntes de recarga sem tempo de curto e com curto de 24 horas.

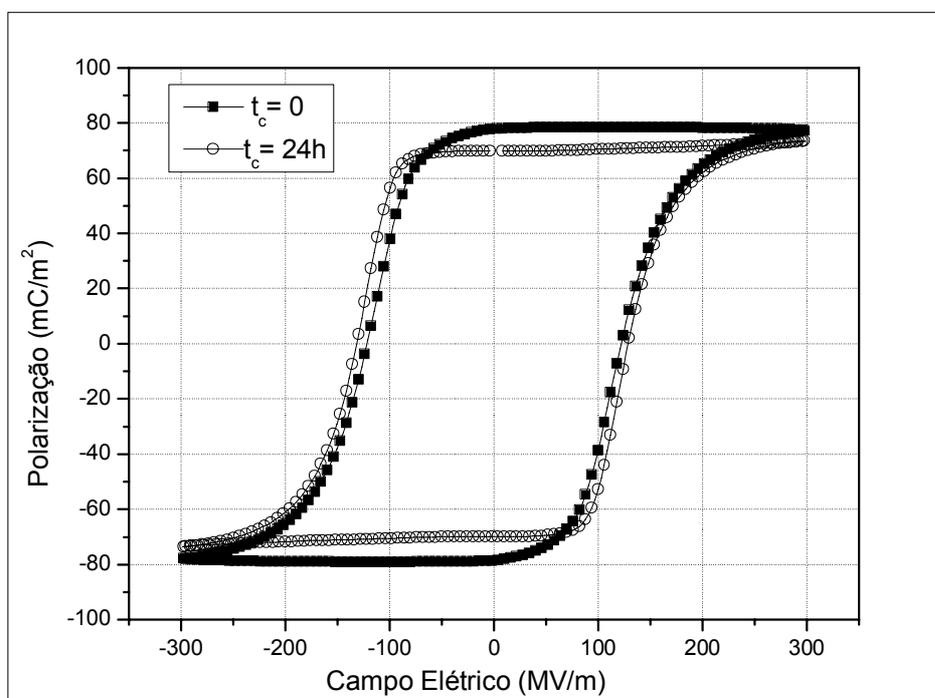


Figura 5.31 Curva de histerese da amostra F, com tempo de curto circuito de 0 e 24h.

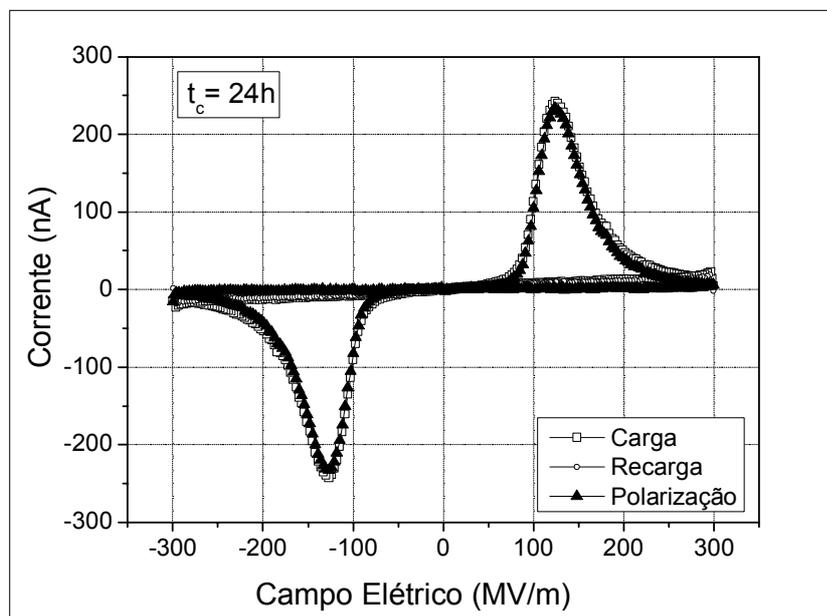
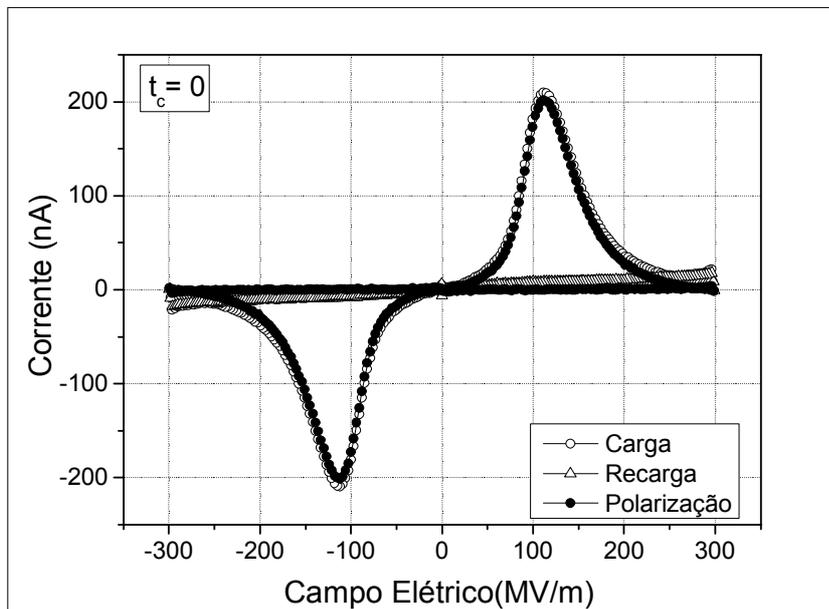
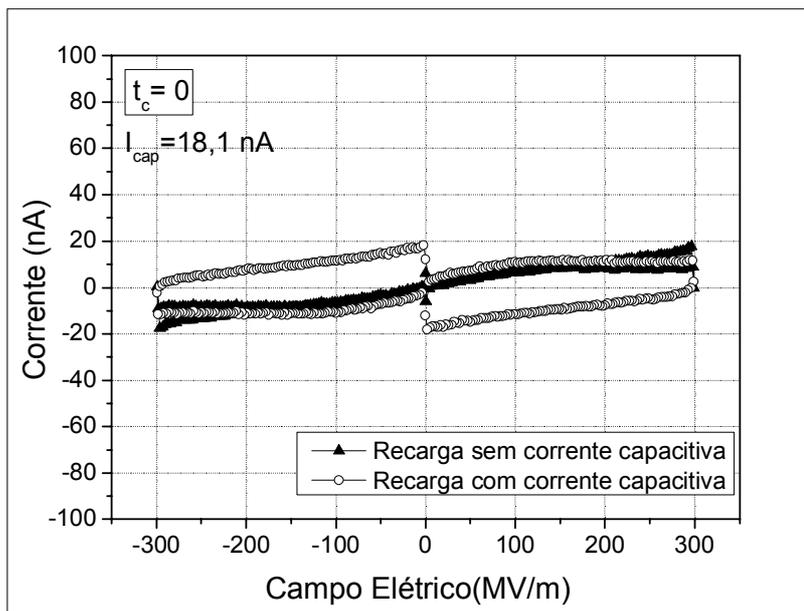
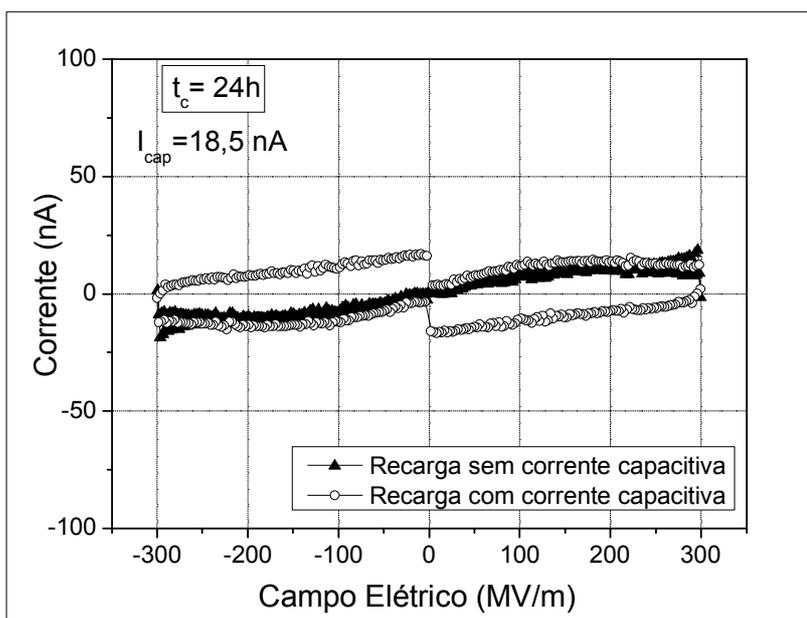


Figura 5.32 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra F. Foi descontada a corrente capacitiva.



(a)



(b)

Figura 5.33 Correntes de recarga para a amostra F, (a) Sem tempo de curto e (b) com 24h de curto. Sem e com a contribuição capacitiva.

Através da análise da corrente de recarga para a medida sem tempo de curto,

Figura 5.33 (a), conclui-se que a corrente foi devido quase que somente a contribuição capacitiva e a corrente de condução é praticamente desprezível. A polarização remanescente obtida para a medida sem tempo de curto (estável + metaestável) foi de  $78\text{mC/m}^2$  e a polarização remanescente estável, obtida na medida com 24 horas de curto, foi de  $73\text{ mC/m}^2$ . Portanto a polarização ferroelétrica metaestável foi de  $5\text{ mC/m}^2$ , correspondendo a aproximadamente 6% da polarização ferroelétrica total. A polarização estável obtida para a amostra da Piezotech foi menor do que para as amostras obtidas por solução, estirada e não estirada (A e B), e também menor do que para a amostra D (amostra da Bemberg estirada 4X a  $80^\circ\text{C}$ ). Isto pode ser explicado pela menor quantidade de fase  $\beta$  (45%) e de cristalinidade (49%) dessa amostra em relação as demais. Estes resultados comprovam que a polarização ferroelétrica estável é devida a orientação dos dipolos na fase cristalina e que a fase  $\beta$  contribui mais intensamente.

### **5.3.5 Filmes da Bemberg como recebido (Amostra C).**

A amostra fornecida pela Bemberg como recebida foi polarizada com um campo máximo de  $250\text{ MV/m}$  e uma taxa de subida e descida do campo,  $dE/dt$ , de  $2,5\text{ MV/s}$ . O perfil de polarização e as correntes de carga, recarga e polarização, são apresentados nas Figuras 5.36 a 5.38, respectivamente, sem tempo de curto e com curto de 24 horas,.

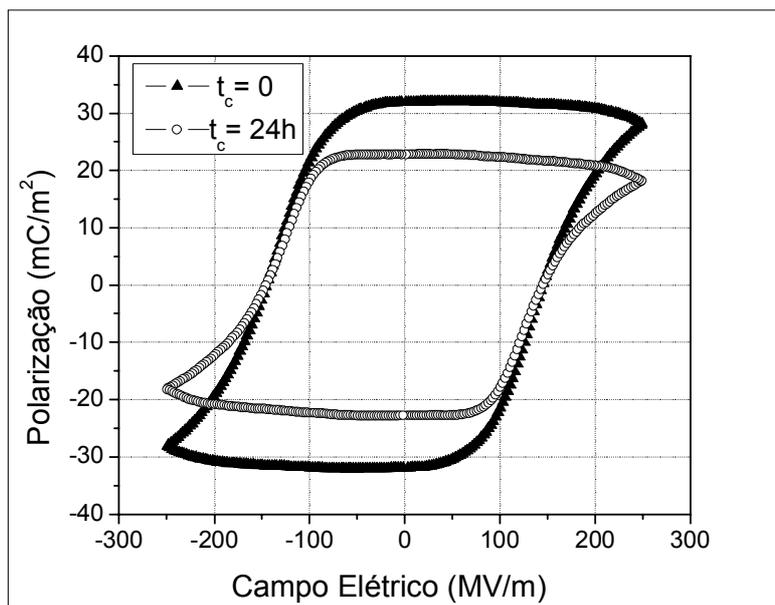
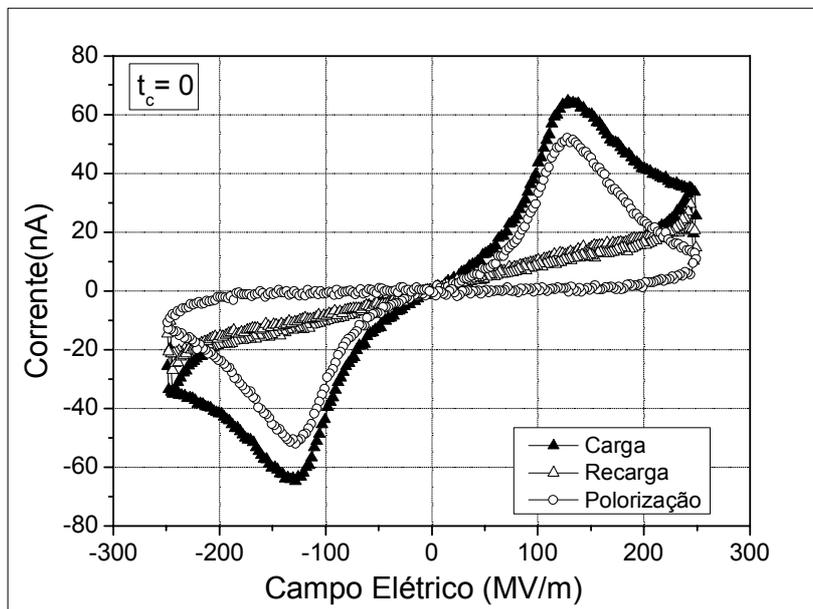
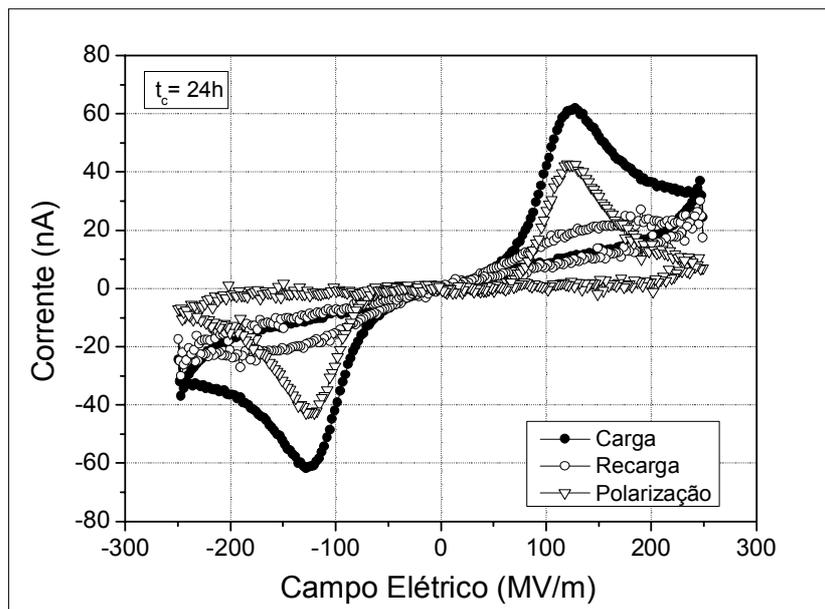


Figura 5.34 Curva de histerese da amostra C, com tempo de curto de 0 e 24h.

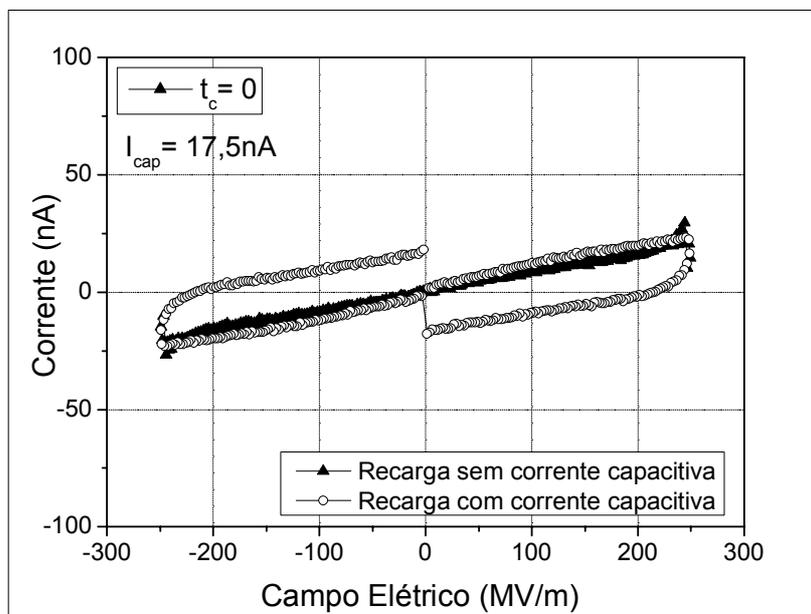


(a)

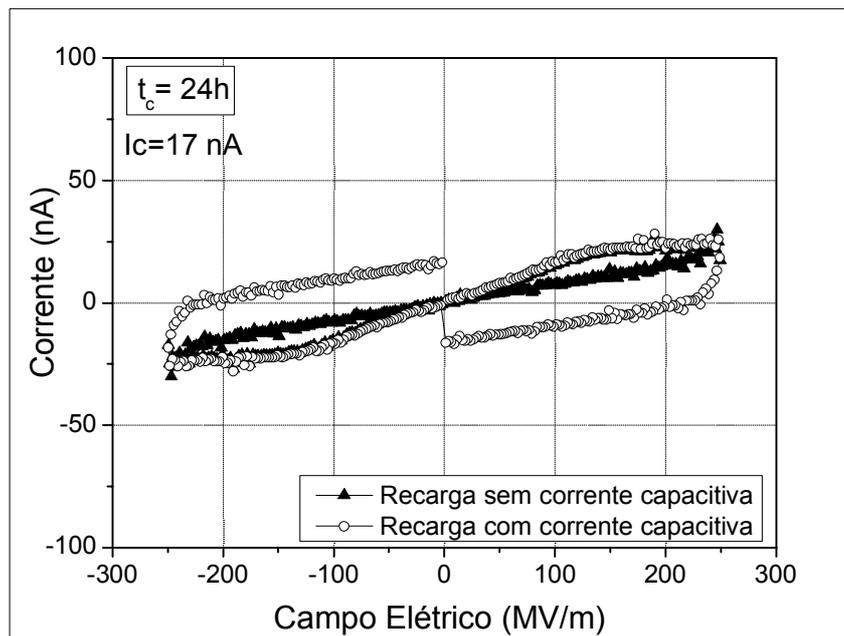


(b)

Figura 5.35 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra C. Foi descontada a corrente capacitiva.



(a)



(b)

Figura 5.36 Correntes de recarga para a amostra C, (a) sem tempo de curto e (b) com curto de 24h. Com e sem a contribuição capacitiva.

A amostra C apresentou corrente de condução muito baixa, sendo possível aplicar um campo elétrico elevado e permitindo a sua quase total polarização. A polarização remanescente obtida para a medida sem tempo de curto (estável + metaestável) foi de  $32 \text{ mC/m}^2$  e a polarização remanescente estável, obtida com 24 horas de curto, foi de  $23 \text{ mC/m}^2$ . Portanto, a polarização ferroelétrica metaestável neste caso corresponde a aproximadamente 28% da polarização ferroelétrica total. As correntes indicaram que a condução, apesar de pequena, não é desprezível para esta amostra.

### 5.3.6 Filmes da Bemberg estirado a $150^\circ\text{C}$ , $R= 4$ (Amostra E)

A amostra E foi polarizada com um campo máximo de  $250 \text{ MV/m}$  e uma taxa de subida e descida do campo,  $dE/dt$ , de  $2,5 \text{ MV/s}$ . O perfil de polarização

e as correntes de carga, recarga e polarização, obtidos sem tempo de curto e com curto de 24 horas, são apresentados nas Figuras 5.39 a 5.41.

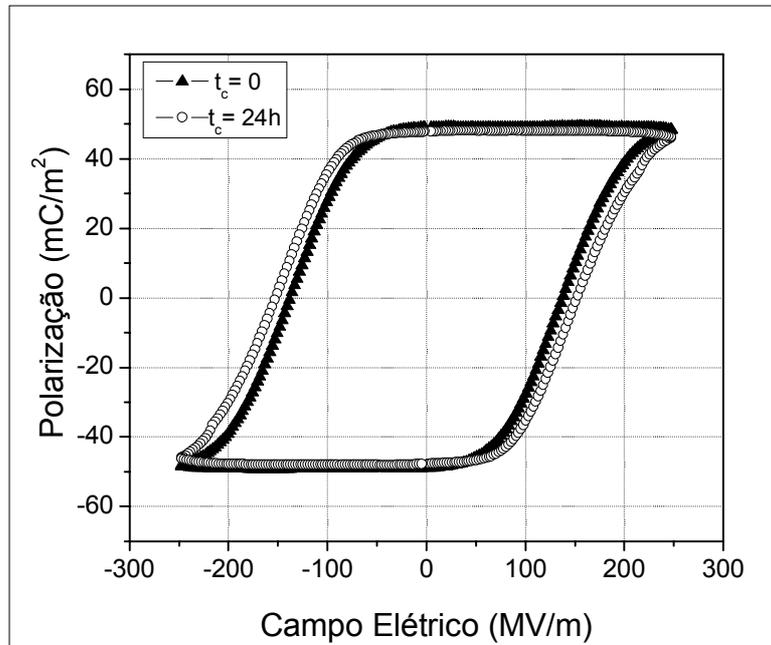
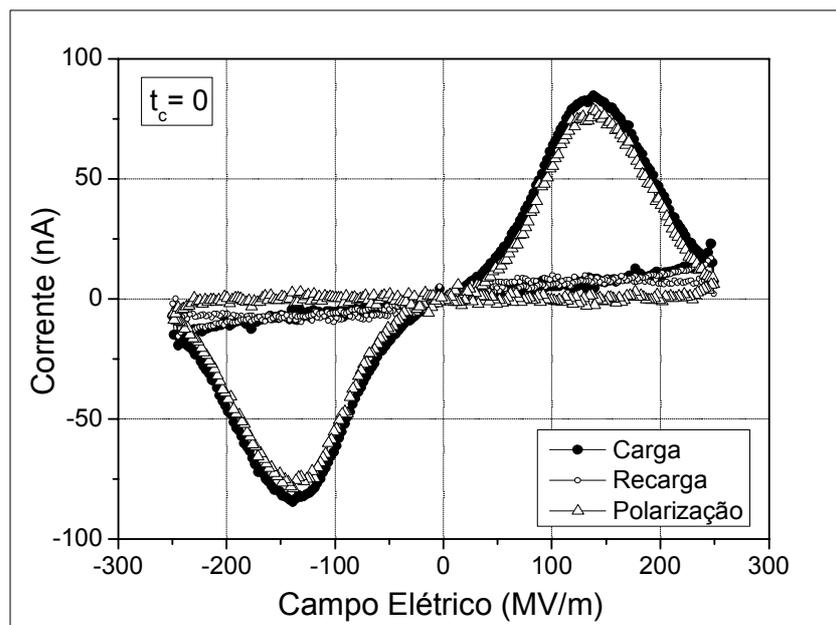
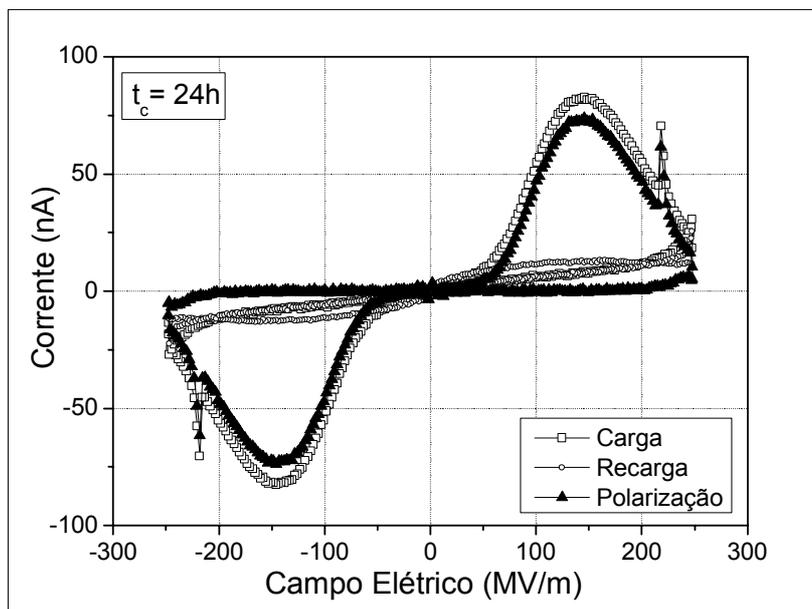


Figura 5.37 Curva de histerese da amostra E, com tempo de curto de 0 e 24h

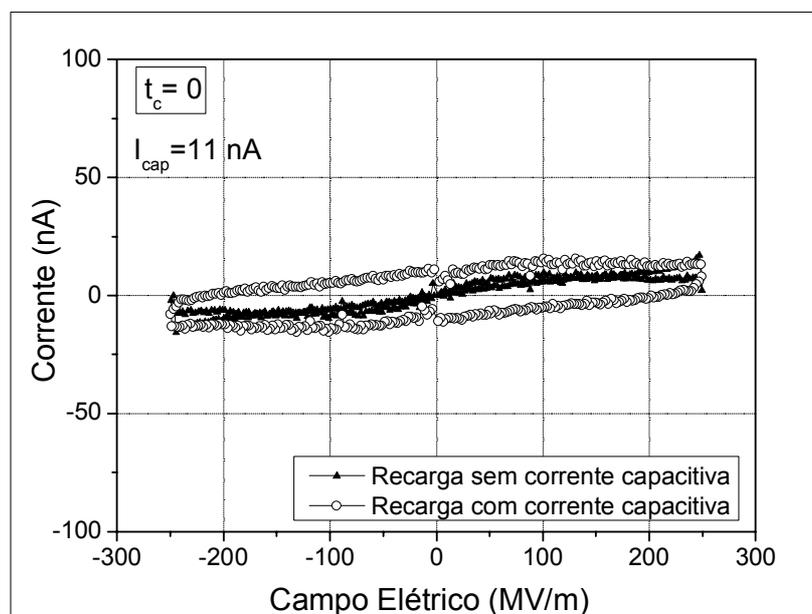


(a)

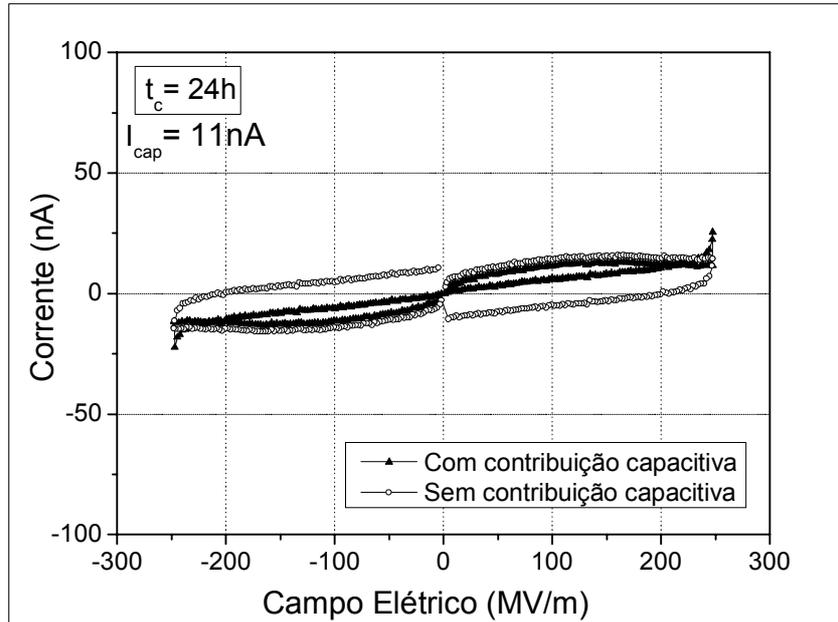


(b)

Figura 5.38 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra E. Foi descontada a corrente capacitiva.



(a)



(b)

Figura 5.39 Correntes de recarga para a amostra E, (a) sem tempo de curto e (b) com curto de 24h. Com e sem a contribuição capacitiva.

A polarização ferroelétrica total (estável + metaestável) para a amostra E foi de  $49 \text{ mC/m}^2$ . A polarização estável, obtida para o mesmo valor de campo elétrico ( $250 \text{ MV/m}$ ) e com curto de 24 horas, foi de  $47 \text{ mC/m}^2$ . Neste caso a polarização metaestável foi de aproximadamente 4% da total. A diminuição da porcentagem de polarização metaestável entre as amostras C e E (de 28 para 4%, respectivamente) deve estar associada à redução da interfase amorfo-cristalina causada pelo estiramento. Esse mesmo efeito foi observado para as amostras A e B, demonstrando que ele ocorre independente da fase cristalina presente (se  $\alpha$  ou  $\beta$ ). Comparando as curvas das correntes de carga, recarga e polarização para as amostras C e E, nota-se que para o mesmo valor do campo elétrico ( $250 \text{ MV/m}$ ), a polarização máxima da amostra E (estirada) foi atingida, enquanto para a C, não estirada, isto não ocorreu. Esse resultado deve estar associado a morfologia da amostra C, esferulítica, enquanto para a E o estiramento destruiu essas estruturas e alinhou as cadeias na direção da deformação, tornando mais fácil o processo de polarização. O valor da

polarização remanescente obtido para as amostras C e E (23 e 47 mC/m<sup>2</sup>, respectivamente), apesar da amostra C não ter atingido a máxima polarização, mostram que o estiramento sem conversão de fase aumenta a polarização estável, provavelmente devido ao aumento de cristalinidade (de 42 para 57%) e ao alinhamento das cadeias na direção da deformação. Além disso, as amostras C e E, com exclusivamente a fase  $\alpha$ , apresentaram polarização muito menor do que aquelas obtidas para as demais amostras. Isto comprova que a polarização ferroelétrica é mais intensa na fase cristalina  $\beta$  do que na  $\alpha$ . As amostras C e E são constituídas pela fase apolar  $\alpha$ , com os momentos de dipolo dispostos antiparalelamente [25]. A polarização estável observada para estas amostras foi primeiro devido à conversão  $\alpha \rightarrow \delta$ , causada pela força elétrica associada ao campo aplicado e, depois, pelo alinhamento dos dipolos. O campo mínimo necessário para essa conversão é de 150 MV/m [17]. Porém, mesmo nessa fase polar a componente do dipolo elétrico perpendicular a cadeia é menor do que a da fase  $\beta$  [16], resultando em uma menor polarização remanescente. Portanto, a fase apolar  $\alpha$  também apresenta ferroeletricidade depois de sofrer a transição  $\alpha \rightarrow \delta$ , porém, sua polarização remanescente é bem inferior a da fase  $\beta$ , resultando em propriedades piro e piezelétricas menos intensas.

### 5.3.7 Eletrofiada 2000 rpm, prensada

Foi realizada uma pré-análise do perfil de polarização de nanofibras não tecidas de PVDF, obtidas por eletrofição. A amostra foi polarizada com campo elétrico de 86MV/m e com taxa de subida e descida do campo,  $dE/dt$ , de 0,86MV/s. Campo superior a este não foi possíveis sem o rompimento da amostra. O perfil de polarização e as correntes de carga, recarga e polarização, obtidos sem tempo de curto e com curto de 24 horas, para o valor de campo aplicado são mostrados nas Figuras 5.42 a 5.44.

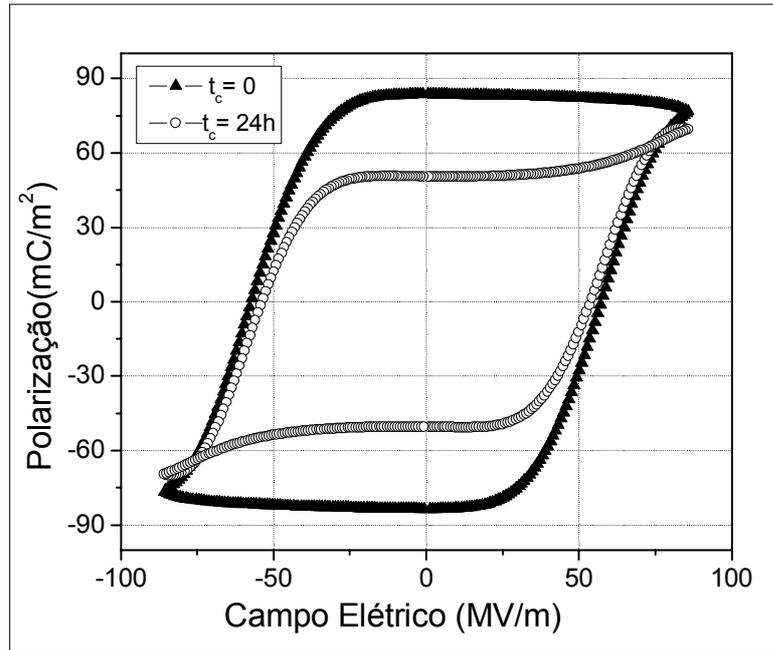
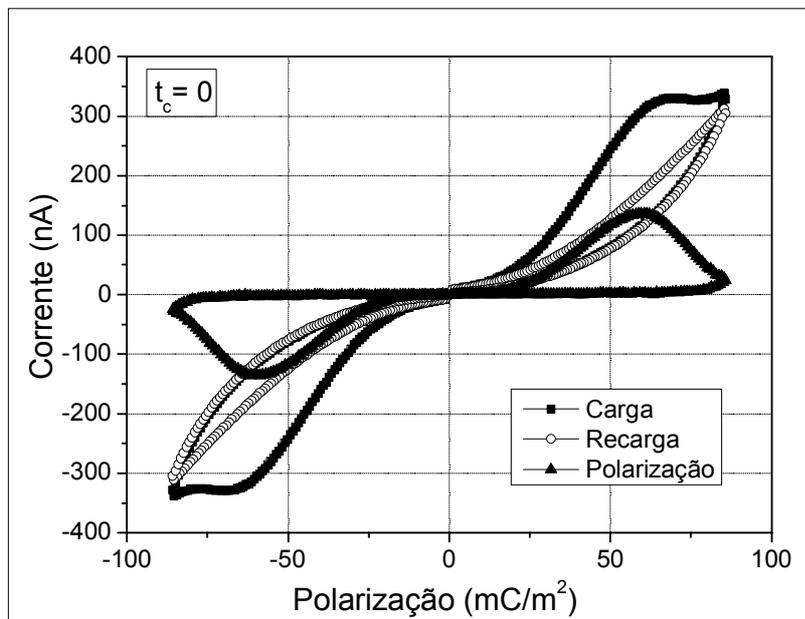
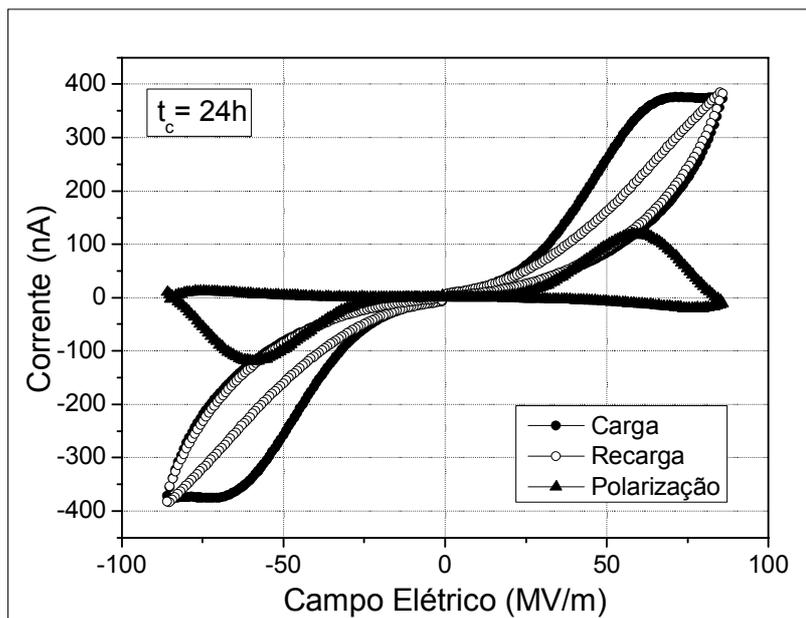


Figura 5.40 Curvas de histerese para a amostra G, sem e com tempo de curto circuito de 24h.

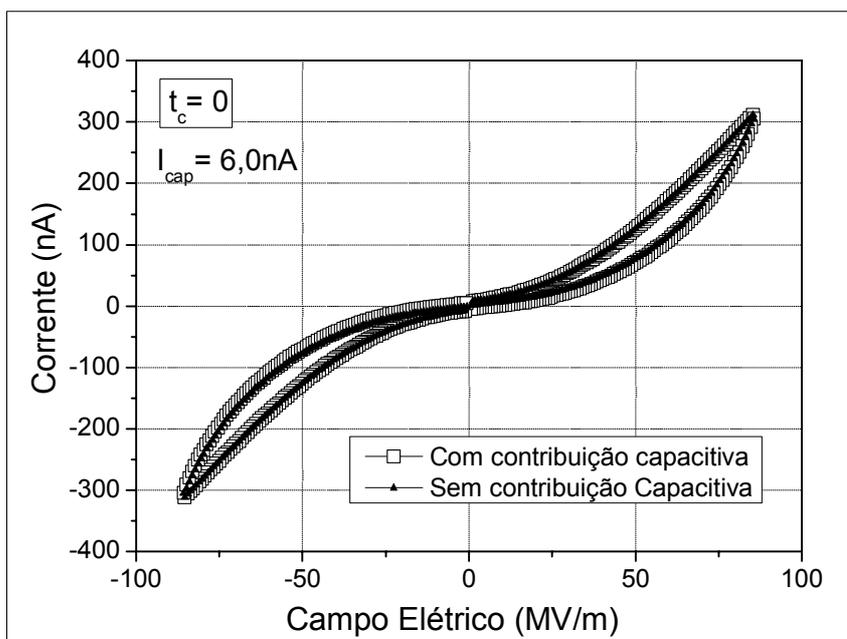


(a)

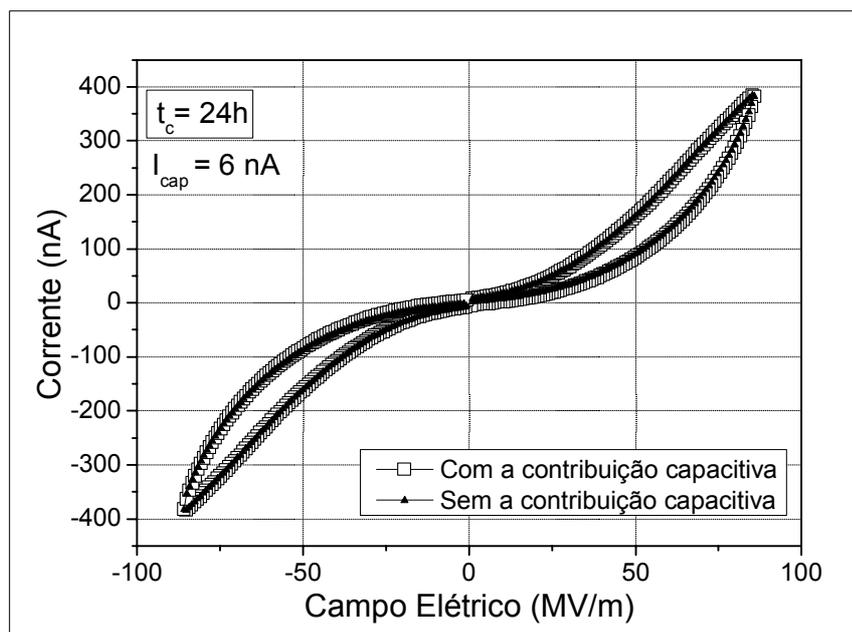


(b)

Figura 5.41 Correntes de polarização, carga e recarga para a amostra G, sem (a) e com (b) tempo de curto de 24h. Foi descontada a corrente capacitiva



(a)



(b)

Figura 5.42 Corrente de recarga para a amostra G. (a) Sem tempo de curto e (b) com tempo de curto de 24h. Com e sem a contribuição capacitiva.

A polarização ferroelétrica (estável + metaestável) para amostra G, obtida por eletrofição, foi de  $83 \text{ mC/m}^2$ . A estável obtida para o mesmo valor de campo elétrico ( $86 \text{ MV/m}$ ) e com curto de 24 horas foi de  $51 \text{ mC/m}^2$ . Neste caso a polarização metaestável foi de aproximadamente 38% da total. Portanto, a amostra eletrofiada foi a que apresentou a maior porcentagem de polarização metaestável dentre as amostras estudadas. O campo elétrico máximo atingido foi extremamente baixo (pouco acima do campo coercitivo da amostra), e a polarização remanescente obtida para esta amostra deve ser bem menor que a sua polarização máxima. Interessante notar que a amostra G parece ser mais facilmente polarizável que as demais, pois com um campo elétrico muito baixo ( $86 \text{ MV/m}$ ) a polarização remanescente estável atingiu  $51 \text{ mC/m}^2$ , que representa aproximadamente 70% do valor da polarização ferroelétrica estável da amostra F ( $73 \text{ mC/m}^2$ ), polarizada com um campo máximo de  $300 \text{ MV/m}$  ( $\approx 3,5$  vezes maior). Isto muito provavelmente deva estar

relacionado a melhor orientação das cadeias paralelamente a superfície na amostra eletrofiada, e que resulta em um menor campo coercitivo.

As características das amostras estudadas obtidas pelo perfil de polarização na análise pelo método de RT estão resumidas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Tempo de curto, polarização remanescente, campo coercitivo e campo máximo aplicado para a determinação do perfil de polarização das amostras estudadas.

Amostra	Fase predominante	Tempo de curto (horas)	$P_r$ (mC/m <sup>2</sup> )	$E_c$ (MV/m)	Campo máximo (MV/m)
A	$\beta$	0	112	145	226
A	$\beta$	24	84	153	218
B	$\beta$ orientado	0	180	140	312
B	$\beta$ orientado	24	145	151	312
C	$\alpha$	0	32	144	250
C	$\alpha$	24	23	144	250
D	$\beta$ orientado	18	126	156	305
E	$\alpha$ orientado	0	49	136	250
E	$\alpha$ orientado	24	47	152	250
F	$\alpha + \beta$	0	78	122	300
F	$\alpha + \beta$	24	73	132	300
G	$\beta$	0	83	58	86
G	$\beta$	24	51	54	86

### 5.3.8 Análise do perfil da corrente de condução

A partir da análise das correntes de carga e recarga obtidas para as amostras analisadas, com e sem tempo de curto circuito, nota-se que o perfil

das correntes é muito semelhante em todos os casos. A diferença está na intensidade da corrente de condução. Amostras obtidas a partir da solução apresentam essa condutividade mais intensa, provavelmente devido as impurezas como água adsorvida e resíduo de solvente. A contribuição da densidade de corrente de condução iônica tem uma dependência com o campo, para uma temperatura constante, dada pela expressão 2.8.

$$J \propto \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (2.8)$$

Considerando  $a \approx 2$  nm (distância entre dois estados adjacentes que o íon pode ocupar) e  $T = 298$  K. Traçando um gráfico da densidade de corrente ( $J$ ) em função do campo elétrico ( $E$ ) pode-se obter o perfil de corrente de condução iônica para a faixa de campo elétrico utilizada nas medidas de polarização ferroelétrica (Figura 5.43). Nota-se que o perfil observado para condução iônica é semelhante aquele observado nas correntes de carga e recarga, sem a contribuição capacitiva e de polarização, confirmando a natureza iônica da condução das amostras.

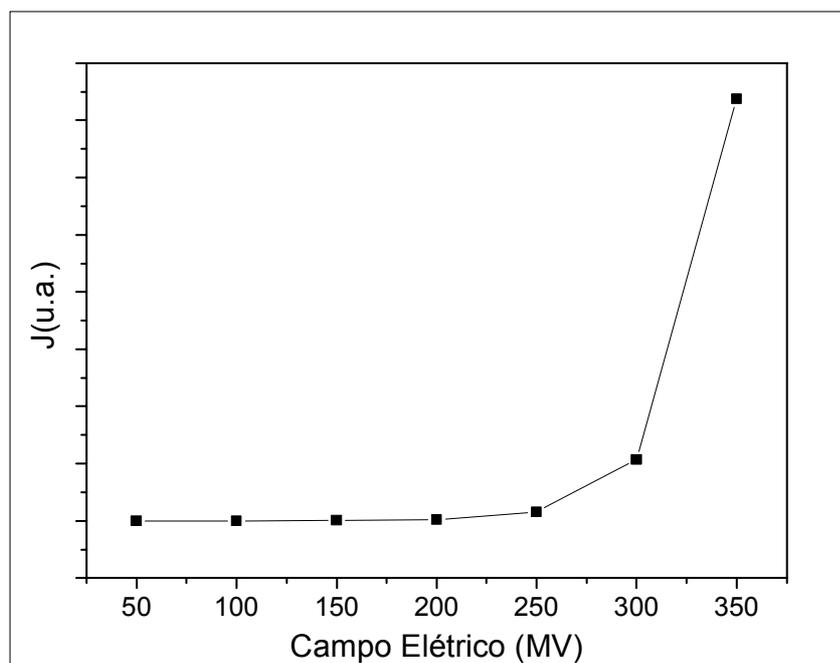


Figura 5.43 Perfil de corrente devido a condução iônica.

### 5.3.9 Permissividade elétrica, obtido pelo método de RT

Utilizando o valor da densidade de corrente capacitiva, obtido pelo método de RT, foi calculada a permissividade elétrica ( $\epsilon_r'$ ) das amostras para frequência de  $10^{-2}$  Hz, utilizando a expressão:

$$J(t) = \epsilon_r' \epsilon_o \frac{dE(t)}{dt} \quad (5.1)$$

Conhecido o valor de  $\frac{dE(t)}{dt} = k$  utilizado em cada medida, determina-se  $\epsilon_r'$ . Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.7. Para efeito de comparação, são apresentados também os valores de  $\epsilon_r'$  obtidos pelo analisador de impedância para a frequência de 10 kHz.

Tabela 5.7 Valores de  $\epsilon_r'$  para as frequências de 10 kHz e  $10^{-2}$  Hz.

Amostra	Técnica de Preparação	Fase Predominante	$\epsilon_r'$ (10 kHz)	$\epsilon_r'$ ( $10^{-2}$ Hz)
A	A partir da Solução, a 60° C.	$\beta$	9,2	15,4
B	Filme A estirado, R=4 a 150° C.	$\beta$ orientado	11,2	40,2
C	Filme da Bemberg-Folien	$\alpha$	9,8	19,9
D	Filme C estirado, R=4 a 80°C.	$\beta$ orientado	11	39,3-
E	Filme C estirado, R=4 a 150°C.	$\alpha$ orientado	11,1	12,9

F	Filme da Piezotech	$\alpha+\beta$	11,1	17,8
G	Eletrofiada.	$\beta$	11,8	20,0

Os valores de  $\varepsilon_r'$  obtidos para baixas frequências foram bem maiores que para alta frequência. Esse resultado era esperado, pois em baixas frequências tem-se a contribuição da polarização interfacial ou por cargas espaciais, que ocorre devido ao aprisionamento de impurezas portadoras de carga na interface amorfo-cristalina do polímero. Assim como em alta frequência, os valores de  $\varepsilon_r'$  obtidos a  $10^{-2}$  Hz foram maiores para as amostras na fase  $\beta$  estiradas (B e D). Aparentemente a orientação das cadeias aumenta a polarização interfacial dessas amostras. Porém, isto não ocorreu para a amostra contendo a fase  $\alpha$ , onde o estiramento aumentou muito pouco a polarização interfacial. A razão desses resultados é ainda desconhecida e será analisada em futuros trabalhos.

## 6 CONCLUSÕES

### 6.1 Influencia da fase cristalina e da orientação na polarização ferroelétrica de filmes de PVDF

Até hoje a caracterização ferroelétrica de filmes de PVDF- $\beta$  só havia sido realizada para amostras obtidas a partir do estiramento mecânico de filmes de PVDF- $\alpha$  a temperaturas entre 80 e 100° C. Desta forma, ainda não havia sido observada, separadamente, a contribuição da fase cristalina e da orientação no processo de polarização. Neste trabalho o perfil de polarização de filmes de PVDF não orientados e exclusivamente na fase  $\beta$ , obtidos pela cristalização a partir da solução e posterior prensagem, foi determinado pela primeira vez. Tal caracterização traz uma importante contribuição na compreensão da estabilização da polarização ferroelétrica nesse polímero.

Fukada e Furukawa [61] confirmaram através de análises por difração de raios X e curvas de histerese que a natureza ferroelétrica do PVDF é devido a orientação dos dipolos na região cristalina  $\beta$ . Foi demonstrado por esses autores que os dipolos da região cristalina, onde os átomos estão fortemente ligados dificultando a mobilidade das cadeias, só se orientam para campos elevados ( $\geq 50$  MV/m). Mas estes autores, assim como outros [60,62] atribuíram a estabilização dos dipolos, após a remoção do campo elétrico, a cargas espaciais injetadas pelos eletrodos e aprisionadas na superfície dos cristalitos. Porém, os resultados obtidos neste trabalho indicam que não há a necessidade de cargas espaciais para que os dipolos da fase cristalina se mantenham alinhados após a remoção do campo elétrico externo. Os eletrodos utilizados no processo de polarização foram bloqueantes (borracha condutora) e, portanto, não injetaram portadores de cargas na amostra.

Foi verificado que devido a presença de impurezas na amostra ocorrem possíveis polarizações interfaciais, mas estas desaparecem com a retirada do campo. Com o método de RT foi demonstrado que a polarização ferroelétrica total do PVDF, estável e metaestável, aumenta para amostras com maior

fração da fase  $\beta$ . Foi observado ainda que estiramento também contribui para a polarização ferroelétrica porque aumenta a porcentagem de fase cristalina e/ou da fase  $\beta$  das amostras, como foi verificado por difração de raios X e FTIR. O estiramento também reduz a polarização metaestável pela redução da região de interfase cristalino-amorfa e facilita a polarização devido a orientação das cadeias paralelamente a superfície da amostra. Além disso, verificou-se que somente com a aplicação de campos elétricos realmente muito intensos, superiores a 120 MV/m (campo coercitivo da maioria das amostras), os dipolos na região cristalina são orientados. Campos elétricos inferiores, como no caso da amostra eletrofiada, apenas uma pequena quantidade de polarização ferroelétrica estável foi obtida.

Mostraram ainda que para amostras com morfologia esferulítica, a orientação dos dipolos na região cristalina é mais difícil do que para amostras estiradas, cuja morfologia é constituída por fibras estiradas, com o eixo c das cadeias preferencialmente orientado na direção da superfície do filme. Porém, mesmo para mostras orientadas, a movimentação dos dipolos na região cristalina exige mudanças conformacionais das moléculas, difíceis de ocorrer a temperatura ambiente. Somente campos elétricos extremamente elevados são capazes de movimentar os dipolos nesta região. Por esta razão o campo coercitivo dos polímeros (50-160 MV/m) é tão superior aquele obtido para materiais ferroelétricos cerâmicos ( $\approx 1-3$  MV/m). Nas cerâmicas a polarização ocorre devido ao deslocamento atômico no interior do cristal, processo que exige uma energia muito menor que as mudanças conformacionais das moléculas dos polímeros. Nestes, quando o campo elétrico externo é removido os dipolos da região cristalina permanecem orientados, e a amostra só pode ser despolarizada fornecendo-se energia suficiente, através do aquecimento, por exemplo, para que novas mudanças conformacionais possam ocorrer. Estes são fortes indícios de que fase cristalina é a responsável pela estabilização dos dipolos após a remoção do campo elétrico externo, sem a necessidade da existência de cargas espaciais.

Além disso, foi demonstrado que a fase  $\alpha$  também apresenta comportamento ferroelétrico. Neste caso, a aplicação do campo elétrico

primeiro causa a transição  $\alpha \rightarrow \delta$ , depois orienta os dipolos na direção do campo e estes permanecem orientados após a retirada do campo. A polarização remanescente para a fase  $\alpha$  é menor que aquela obtida para a fase  $\beta$ , porque a componente do dipolo perpendicular a cadeia é maior na fase  $\beta$  ( $7,0 \times 10^{-28}$  Ccm) que na  $\alpha$  ( $4,0 \times 10^{-28}$  Ccm). Foi verificado ainda que o estiramento também favorece a polarização da fase  $\alpha$ .

## 6.2 Contribuição da Interfase amorfo-cristalina

A primeira evidência experimental da existência de uma interfase amorfo-cristalina em polímeros semicristalinos foi apresentada por Flory [69]. Este argumentou que a transição de uma região de perfeita ordem cristalina para a isotropia da fase amorfa não pode ocorrer abruptamente, devendo existir uma região de transição, onde as moléculas apresentam uma ordem e mobilidade intermediária. Nessa interfase existe uma certa ordem molecular, porém sem a rigidez da rede cristalina. Posteriormente cálculos teóricos [70] e medidas experimentais [71] forneceram uma descrição quantitativa dessa interfase. Porém, a dinâmica de relaxação no interior dessa interfase e como ela pode influenciar nas propriedades dielétricas e na polarização dos polímeros ferroelétricos ainda não são conhecidos.

As investigações realizadas neste trabalho levam a hipótese de que essa região é a responsável pela relaxação dielétrica que ocorre no PVDF entre 40 e 90°C, conhecida como *relaxação  $\alpha$* , e associada a região cristalina do polímero. Os processos de relaxação que ocorrem no PVDF foram estudados por vários autores [50-59,72,73] utilizando a espectroscopia dielétrica, TSD ou DMTA. Foram observados três processos de relaxação, designados como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em ordem crescente de temperatura ou decrescente de frequência. A *relaxação  $\alpha$*  apresenta pico de  $\tan\delta$  entre 65 e 80°C, a  $\beta$  próximo a -40°C e a  $\gamma$  próximo a -80°C. O pico  $\gamma$ , de menor temperatura foi atribuído ao movimento localizado das moléculas na região amorfa. O pico da *relaxação  $\beta$*  foi atribuído a movimentação de longo alcance das moléculas na

fase amorfa do polímero [50-52], e está relacionado a  $T_g$  do material. Com o aumento da temperatura, próximo a  $T_g$  do PVDF, as moléculas dessa fase adquirem mobilidade para mudar de conformação. Sob o efeito de um campo elétrico externo os dipolos (associados aos átomos de hidrogênio positivamente carregados e de flúor negativamente carregado) podem orientar-se (os átomos de flúor e hidrogênio podem girar em torno da ligação carbono-carbono) na direção do campo. Essa orientação ocorre para campos elétricos de baixa intensidade (25 kV/m), normalmente utilizados em espectroscopia dielétrica, e é a responsável pela polarização dipolar do PVDF que resulta no elevado valor da sua permissividade abaixo de  $\approx 10^5$  Hz. Foi observado através das medidas de permissividade elétrica das amostras estudadas (Tabela 5.5), que com o estiramento a permissividade aumenta, provavelmente porque o estiramento causa um melhor ordenamento das moléculas e provoca um empacotamento mais denso da fase amorfa, diminuindo o volume livre do material e aumentando a densidade de dipolos.

Recentemente foi demonstrado por Ozkazanc e colaboradores [59], em experimentos com espectroscopia dielétrica, que o pico de  $\tan\delta$  observado entre 65 e 80°C (*relaxação  $\alpha$* ) diminui e até desaparece com o estiramento. Estes autores justificaram o desaparecimento do pico de  $\tan\delta$  com a hipótese de formação de uma morfologia mais regular com o aumento do grau de estiramento. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a causa está na redução da região de interfase amorfo-cristalina, onde parte é convertida em fase cristalina.

Foi verificado, com a determinação do perfil de polarização pelo método de RT, que a polarização metaestável no PVDF diminui para as amostras estiradas, independente da fase cristalina presente. Como o estiramento também reduz a relaxação  $\alpha$  e a área da endoterma entre 40 e 80°C, é muito provável que todos esses processos tenham uma mesma origem: a interfase amorfo-cristalina. Nessa região as moléculas estão mais fortemente ligadas que as da região amorfa, porém menos que na região cristalina. Campos elétricos baixos, da ordem dos utilizados em espectroscopia dielétrica, não conseguem orientar esses dipolos a temperatura ambiente. Porém, com o

aumento da temperatura, acima de 40°C, esses dipolos orientam-se, dando origem a relaxação  $\alpha$  do PVDF. Quando um campo elétrico elevado (acima do campo coercitivo do PVDF) é aplicado, os dipolos da região amorfa, cristalina e da interfase orientam-se. Com a retirada do campo, os dipolos da região amorfa desorientam-se quase instantaneamente, porém os da interfase permanecem orientados por um certo tempo a temperatura ambiente, e dão origem a polarização metaestável, que relaxa após algumas horas. O estiramento reduz a região de interfase e, conseqüentemente, a relaxação  $\alpha$  e a polarização metaestável.

### **6.3 Filmes de nanofibras, obtidos a partir da eletrofiação**

De acordo com os resultados apresentados, pode-se supor que as mantas constituídas por nanofibras obtidas por eletrofiação são as que possuem maior região interfacial (amorfo-cristalina) dentre as amostras estudadas. Conseqüentemente foi a que apresentou a maior polarização metaestável. Por outro lado esta foi a mais facilmente polarizada, indicando que os dipolos se dispõem de forma mais regular nas nanofibras do que em filmes por solução ou obtidos por sopro, o que facilita o processo de polarização (campos menos intensos podem ser utilizados no processo). Além disso, verificou-se que essas mantas apresentam elevada corrente de condução, provavelmente causada pela água adsorvida e resíduo de solvente, e que impedem a sua polarização com campos elétricos elevados.

### **6.4 Considerações finais**

Os resultados deste trabalho demonstraram que melhores propriedades ferroelétricas para PVDF (maior polarização remanescente estável) podem ser obtidas maximizando a quantidade de fase polar  $\beta$  nas amostras e melhorando a orientação das cadeias (aumentando a cristalinidade). Como as atividades piro e piezoelétricas desse polímero são proporcionais a intensidade da

polarização ferroelétrica estável, filmes obtidos por solução, prensados e estirados, exclusivamente na fase  $\beta$ , podem ser utilizados em aplicações que requerem melhores respostas piezoelétricas.

A hipótese de que a polarização metaestável é resultado da polarização que ocorre na região de interfase amorfo-cristalina, além de explicar a razão do estiramento reduzir essa polarização, traz uma importante contribuição sob o ponto de vista científico, melhorando a compreensão sobre os processos responsáveis pela polarização ferroelétrica nos polímeros.

Filmes orientados obtidos por eletrofiação são mais facilmente polarizáveis, necessitando de um menor campo coercitivo. A obtenção desses filmes com melhores propriedades mecânicas e menos impurezas permitirão que sua máxima polarização seja atingida.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar maneiras de diminuir as de impurezas (solvente e/ou água adsorvida) nas amostras de PVDF obtidas por solução, para que a corrente de condução seja reduzida e campos mais intensos possam ser aplicados na polarização dessas amostras.

Estudar formas para melhorar as propriedades mecânicas e reduzir a corrente de condução das mantas de nanofibras de PVDF, produzidas por eletrospinning, para que campos mais intensos possam ser aplicados e atingida a polarização remanescente máxima.

Estudar o perfil de polarização dos copolímeros P(VDF-TrFE) obtidos por diferentes processamentos pelo método RT, determinando o efeito da estrutura na polarização estável e metaestável desses materiais.

Estudar o perfil de polarização do PVDF e dos copolímeros P(VDF-TrFE) em diferentes temperaturas, para verificar o efeito desta nas polarizações ferroelétrica estável e metaestável.



## 8 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. NALVA, H.S. In **Ferroelectric Polymers**: Chemistry, Physics and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York, 895 p, 1995.
2. WISNIEWSKI, C. **Caracterização de Polímeros Ferroelétricos: Metodologia e Resultados**. Tese de doutorado, IFSC-USP: São Carlos, 145p, 1999.
3. WISNIEWSKI, C.; FERREIRA, G. F. L.; FARIA, R. M.; GIACOMETTI, J. A. Stable and metastable ferroelectric polarization analyzed by the ramp voltage technique. **Proceedings of 11th International Symposium on Electrets**. Melbourne: Piscatway, p.215 – 218, 2002.
4. MOURA, W. A. **Uso da técnica do Pulso Eletroacústico para o estudo de polietilenos e zirconato de chumbo (PZT)**. Tese de doutorado, IFSC-USP: São Carlos, 150p, 2003.
5. GREGORIO FILHO, R.; UENO, E. M. Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal of Material science** v.34, p.4489-4500,1999.
6. GREGORIO FILHO, R. Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions. **Journal of Applied Polymer Science** v.100(4), p.3272-3279, 2006.
7. GREGORIO FILHO, R.; CAPITÃO, R. C. Morphology and Phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Poly(vinylidene fluoride). **Journal of Material science** v.35, p.299-306, 2000.

8. GREGORIO FILHO, R.; BOTTA, M. M. Effect of Crystallization Temperature on the Phase Transition of P(VDF-TrFE) Copolymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, v. 36, p.403-414, 1998.
9. PINHEIRO, L.M.P. et al. Morphology of PVDF, P(VDF-TrFE) Copolymers, and PVDF/P(VDF-TrFE) Blends. **Acta Microscopica**, v.12(1), p.125-129, 2003.
10. FUKADA E. History e recent Progress in Piezoelectric Polymers. **IEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, vol. 47, 2000.
11. LANG S.B.; MUENSIT S. Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers. **Journal of applied physics** v. 85, p.125–134 2006.
12. CALLEGARI B. **Análise da interface formada entre o poli (fluoreto de vinilideno), piezelétrico e não piezelétrico e o tecido muscular e ósseo de ratos**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Médicas, 79p, 2004.
13. LAROCHE, G. et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: from polymeric raw material to monofilament vascular suture. **Journal of Biomedical Materials Research** v. 29, p.1525-36,1995.
14. GREGORIO FILHO, R.; SOUZA BORGES, D.; Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v. 49, p. 4009-4016, 2008.
15. YOUNG, T. H. et al. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process **European Polymer Journal** v.38, p.63-72, 2002.

16. LOVINGER, A. J. in BASSET, D. C. **Developments in crystalline polymers** London, Applied Science Publishers Ltd., p.196 – 273, 1982.
17. BROADHURST, M.G.; DAVIS, G.T. Physical basis for piezoelectricity in PVDF **Ferroelectrics**, vol. 60, p. 3-13, 1984.
18. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2 Ed., vol.17, 1990. R. Gregorio Filho ; M. Cestari; N. C. P. S. Nociti; J. A. Mendonça; A. A. Lucas, in: **The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications**, CRC Press, Inc., USA, p. 7128 (1996).
19. GREGORIO FILHO, R. et al. Miscibility and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)/Poly[(vinylidene fluoride)-ran-trifluorethylene] Blends **Journal of Applied Polymer Science** v.85, p.1362-1369, 2002.
20. GREGORIO FILHO, R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science**, vol.32 859, 1994.
21. SENCADAS, V.; MOREIRA, V. M.; LANCEROS-MENDEZ, S.; POUZADA, A.S.; GREGÓRIO FILHO, R. Optimization of the  $\alpha$  to  $\beta$ -phase transformation of PVDF through an uniaxial stretching process. **Mat. Sci. Forum**, 2006.
22. SAJKIEWICZ, P.; WASIAK, A.; GOCLOWSKI, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). **European Polymer Journal**, v.35, p.423, 1999.
23. GRUBB, D. T.; KEARNEY F. R. Zone drawing and mechanical relaxation of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Polymer**

**Physics** v.28, p.2071-2078, 1990.

24. BRANCIFORTI, M. C. SENCADAS, V.; LANCEROS-MENDEZ, S.; GREGORIO FILHO, R. New technique of processing highly oriented poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the  $\beta$  phase. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v.45, p. 2793-2801, 2007.
25. TASHIRO, K.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. Structure and piezoelectricity of Poly(Vinylidene fluoride). **Ferroelectrics** v. 32, p.167-175, 1981.
26. KEPLER, R.G.; ANDERSON, R. A. Ferroelectric Polymers **Advances in Physics** v. 41, p.1-57, 1992.
27. SENCADAS, V.; GREGÓRIO FILHO, R.; LANCEROS-MENEZ, S. Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the  $\beta$  phase. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, p.2226-2229, 2006.
28. IMAMURA, R.; SILVA, A. B.; GREGÓRIO FILHO, R.  $\gamma \rightarrow \beta$  phase transformation induced in poly(vinylidene fluoride) by stretching, 26 **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 3242-3246, 2008.
29. BROADHURST, M.G. et al. Piezoelectricity and Pyroelectricity Polyvinylidene Fluoride - A Model. **Journal of applied physics** v.49, n.10, p.4992-4997, 1978.
30. NAEGELE, D.; YOON, D.Y.; BROADHURST, M.G. Formation of a New Crystal Form ( $\alpha_p$ ) of Poly(vinylidene fluoride) under Electric Field **Macromolecules** v.11, p.1297-1298, 1978.

31. GREGÓRIO FILHO, R.; MENDONÇA, J.A. Influência da Temperatura e da Razão de Estiramento no Processo de Obtenção de Filmes Orientados de PVDF- $\beta$ . **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 1993.
32. HASEGAWA, R. et al. Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). **Polymer Journal** v.3, p.600,1972.
33. WINTLE H. J., **Conduction Processes in Polymers, Engineering dielectrics**, v. IIA, p. 283, 1983.
34. DICKENS, B et al. Hysteresis measurements of remanent polarization and coercive field in polymers **Journal of Applied Physics** v. 72(9), p. 4258-64, 1992.
35. SILVERTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 2º edição, Guanabara 2, Rio de Janeiro 65-140,1979.
36. KOBAYASHI, M; THOMAS, E.L. Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules** v.8, p.158-171, 1975.
37. OSAKI, S.; ISHIDA, Y. Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v. 13, p.1071-1083 , 1975.
38. BOWER, D. I., **An Introduction to polymer physics**. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
39. <http://www.polymer.kth.se/grundutbildning/kurser/3e1326/Chapter%207.pdf> (acessado em 25 de fevereiro de 2009).

40. NOCITI, N. C. P. S. **Obtenção e caracterização morfológica e dielétrica de filmes de PVDF e de suas blendas com PMMA.** Dissertação de mestrado PPG-CEM , UFSCar, São Carlos, 1994.
41. SENCADAS, V. et al. Orientation and Degree of Crystallinity of Piezoelectric Poly(vinylidene fluoride) Films Exclusively in the  $\beta$ -Phase **Ferroelectrics** v.370 p.29-35, 2006.
42. MARAND, H.L.; STEIN, R.S.; STACK G.M. Isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) in the presence of high static electric fields. I. Primary nucleation phenomenon. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v. 26, p.1361-1383, 1988.
43. NAKAGAWA, K.; ISHIDA, Y. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, v.11, p. 1503, 1973.
44. GREGÓRIO FILHO, R. Permissividade elétrica e índice de perdas. In: CANEVAROLO JR. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo Editora Artliber, p.313-323, 2003.
45. UENO, E. M. **Caracterização estrutural e dielétrica de filmes de Poli(fluoreto de vinilideno) obtidos por diferentes técnicas.** Dissertação de mestrado PPG-CEM , UFSCar, São Carlos, 1995.
46. WANG, T.T.; HERBERT, J. M.; GLASS, A. M. **The applications of ferroelectric polymers** Blackie & Son Ltd. New York, U.S.A, 1988.
47. ROSE, R. M.; SHEPARD, L. A.; WULFF, J. **Structure and properties of materials-electronic properties.** John Willey & Sons, New York, 1996, p.306.

48. GUY, A. G. **Ciência dos materiais Trad.** SILVA, J. R. G. São Paulo Ltd editora S/A, p.435, 1980.
49. FURUKAWA, T. et al. Dielectric relaxations and molecular motions in homopolymers and copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. **Macromolecules** v.17, p.1384, 1984.
50. YANO, S. Dielectric relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v. 8, p. 1057-1072, 1970.
51. H. SASABE, S. et al. Dielectric relaxations in poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v. 7, 1405-1414, 1969.
52. NAKAGAWA, K.; ISHIDA, Y. Dielectric relaxations and molecular motions in poly(vinylidene fluoride) with crystal form II. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v.11, p.1503, 1973.
53. HAHN, B.; WENDORFF, J.; YOON, D. Y. Dielectric relaxation of the crystal-amorphous interphase in poly(vinylidene fluoride) and its blends with poly(methyl methacrylate). **Macromolecules** v.18, p.718, 1985.
54. Y. ANDO, T et al. Quantitative confirmation of the crystal-amorphous interphase in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride)/poly(ethyl methacrylate) blends. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v.32, p.179-185, 1994.
55. KAKUTANI, H. Dielectric absorption in oriented poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v.8, p.1177-1186, 1970.

56. FURUKAWA, T.; AIBA, J.; FUKADA, E. Piezoelectric relaxation in poly(vinylidene fluoride). **Journal of applied physics** v.50, p.3615, 1979.
57. YAMADA, T.; MIZUTAMI, T.; IEDA, M. Thermally stimulated currents in poly(vinylidene fluoride) II Effects of stretching. **Journal of physics: applied physics** v.15, p.289-297, 1982.
58. MYAMOTO, Y.; MIYAJI, H.; ASAI, K. **Rep. Progress polymer physics Japan**, v.20, p.371, 1977.
59. OZKAZANC, E.; GUNAY, H.Y.; OSKAY, T.; TARGAN, E. The effect of the uniaxial orientation on the dielectric relaxation behavior of  $\alpha$ -PVDF **Journal of Applied Polymer Science** v. 109, p.3078-3886, 2008.
60. WOMES, M.; BIHLER, E.; EISENMERGER, W. Dynamics of polarization growth and reversal in PVDF films. **IEE transactions on Electrical Insulation** v. 23, p.461-468, 1989.
61. FUKADA, E.; FURUKAWA, T. Piezoelectricity and ferroelectricity in poly(vinylidene fluoride). **Ultrasonics** p. 31-39, 1981.
62. NEAUG, E. R.; HORNSHY, G. M.; DAS-GUOTA, K. Polarization and space charge in thermally poled poly(vinylidene fluoride) (PVDF). CEIP, **IEE transactions on Electrical Insulation**. p. 625-628, 1998.
63. WISNIESWKI, C.; RIBEIRO, P. A.; MOURA, W. A. Electric measurements with constant current: A practical method for characterizing dielectric films. **Review of scientific instruments** v. 72, p. 4223-4227, 2001.

64. BAUER, F. PVF<sub>2</sub> polymers: Ferroelectric polarization and piezoelectric properties under dynamic pressure and shock wave action. **Ferroelectrics** v. 49, p. 231-40, 1983.
65. DIAS, C. J.; DAS-GUPTA, D. K. Hysteresis measurements on ferroelectric composites **Journal of applied physics** v. 74, p. 6317, 1993.
66. IKEDA, S.; KOBAYASHI, S.; WADA, Y. Analysis of the effect of electrical conductance of ferroelectric polymers on D-E hysteresis curves measured by the Sawyer-Tower method. **Polymer Science: Polymer Physics** v. 23, p. 1513-21, 1985.
67. SAWYER, C.B.; TOWER, C.H. Rochelle salt as a dielectric. **Physical Review** v. 35, p. 269-373, 1930.
68. GUERRINI, L. M. **Processamento de nanofibras por eletrofição de soluções poliméricas** Tese defendida no PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, 231p., 2007 .
69. FLORY, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents. **Journal of Chemical physics** v.17, p. 223, 1949.
70. MANSFIELD, M. L. Monte Carlo study of chain folding in melt-crystallized polymers. **Macromolecules**, v.16, p. 914-920, 1983.
71. MANDELKERN, L.; ÁLAMO, R. G.; KENNEDY M. A. The interphase thickness of linear polyethylene. **Macromolecules**, v. 23, p. 4721-4723, 1990.

72. DAS-GUPTA, D. K.; DOUGHTY, K.; BROCKLEY, R. S., Charging and discharging currents in poly(vinylidene fluoride). **Journal of physics: applied physics** v. 13, p. 2101-2114 1980.
73. LIU, Z.; MARECHAL, P.; JERÔME, R., D.m.a. and d.s.c. investigations of the  $\beta$  transition of poly(vinylidene fluoride). **Polymer**, v.38, p. 4925-4929, 1997.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)