

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

ADRIANA DE SOUZA MEDEIROS BATISTA

**Estudo dos Efeitos da Radiação Gama na Estrutura do Homopolímero
PVDF e seus Copolímeros Fluorados para Aplicação em Dosimetria Gama
de Altas Doses e na Preparação de Nanocompósitos com Nanotubos de
Carbono e Óxido de Grafeno**

Belo Horizonte

Maio de 2012

ADRIANA DE SOUZA MEDEIROS BATISTA

**Estudo dos Efeitos da Radiação Gama na Estrutura do Homopolímero
PVDF e seus Copolímeros Fluorados para Aplicação em Dosimetria Gama
de Altas Doses e na Preparação de Nanocompósitos com Nanotubos de
Carbono e Óxido de Grafeno**

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciência das Radiações

Orientador: Dr. Luiz Oliveira de Faria

Belo Horizonte

2012

DEDICATÓRIA

Ao esposo Marcelo e à
filha Clara, companheiros
de vida.

AGRADECIMENTO

Ao CPTN / UFMG, Programa de Pós Graduação em Engenharia Nuclear, pelos ensinamentos e conhecimentos técnico-científicos adquiridos.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) pela infra-estrutura concedida para realização deste trabalho.

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria pela orientação, atenção e apoio.

Ao Dr. Max Passos pelos ensinamentos e apoio laboratorial.

À Dra. Clascídia Aparecida Furtado pela luz dada às interpretações referentes à produção de nanocompósitos.

Aos amigos do Serviço de Nanotecnologia e Materiais Nucleares (SENAN) do CDTN, departamento e colaboradores.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento.

Ao esposo Marcelo Rodrigues Batista pelo incentivo, carinho e compreensão.

Aos colegas Jefferson e João Paulo pela preciosa ajuda nas medidas de Raman e FTIR.

Aos colegas Vítor Hugo, Danielle Leirose e Adalberto pela ajuda nos momentos finais da caminhada.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

O poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um homopolímero linear semicristalino conhecido pelas suas propriedades químicas, mecânicas e eletromecânicas. Sua cadeia polimérica é composta pela repetição de monômeros $\text{CH}_2\text{-CF}_2$. Ele e seus copolímeros poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)), nas proporções 50/50, 65/35 e 72/28 mol% e o copolímero poli(fluoreto de vinilideno – hexafluoropropileno) (P(VDF-HFP)), foram sistematicamente avaliados para uso em dosimetria gama para doses de 1 a 3.000 kGy. Apresentamos o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} como candidato a dosímetro por meio da técnica de UV-Vis, medindo absorvância no comprimento de onda em 274 nm, na faixa de dose entre 1 a 750 kGy. Através da análise de FTIR identificamos dois picos com potencial dosimétrico: 1715 cm^{-1} e 1754 cm^{-1} . Estudando o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} por meio técnica de DSC observamos uma relação exponencial entre o calor latente de fusão e a dose, na faixa entre 1 a 1000 kGy. Quanto ao estudo do homopolímero PVDF, por meio da técnica de UV-Vis, demonstramos seu potencial para uso como dosímetro de altas doses na faixa de 100 a 1000 kGy, com as medidas de absorvância no comprimento de onda em 274 nm. As medidas de FTIR das amostras demonstraram que o PVDF é um promissor candidato a dosímetro na faixa entre 100 e 1000 kGy com a absorvância nos picos em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} . Com a análise de DSC podemos concluir que ele se apresenta como candidato a dosímetro na faixa entre 100 a 3000 kGy por possuir uma relação exponencial entre calor latente de fusão cristalina com a dose de radiação. Como segundo objetivo, investigamos a possibilidade de preparação de nanocompósitos destes polímeros com nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG), através da radio - indução de interações entre as fases. Esta proposta visa à preparação de nanocompósitos com novas propriedades tais como supercapacitância e alta condutividade elétrica. Conseguimos dados que evidenciam uma boa interação entre as matrizes poliméricas e as fases dispersas, sendo a mais promissora às mudanças morfológicas conseguidas no homopolímero em função da presença de óxido de grafeno dispersos, no que se refere ao aumento da proporção de fase β do PVDF em uma cadeia inicialmente na fase γ .

ABSTRACT

Poli(vinilidene fluoride) [PVDF] is a linear semi-crystalline homopolymer well known by its good chemical, mechanical and electromechanical properties. Its polymeric chain is composed by the repetition of $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ monomers. In this work, PVDF and its fluorinated copolymers P(VDF-TrFE), with 28%, 35% and 50% of TrFE contents, and P(VDF-HFP), were systematically investigated for gamma dosimetry purposes, for doses ranging from 1 to 3,000 kGy. We studied the use of P(VDF-TrFE)_{50/50} copolymers applied to high dose gamma dosimetry, with the UV-Vis spectrometry technique. We have demonstrated that it is a good candidate to be used as a dosimeter, measuring the optical absorbance at 274 nm, for doses ranging from 1 to 750 kGy. On the other hand, using FTIR spectrometry, we have identified two absorption peaks, at 1715 cm^{-1} and 1754 cm^{-1} wavenumbers, respectively, with potential for dosimetric applications. We have also studied this copolymer using differential scanning calorimetry (DSC). We have observed an exponential relationship between the melting latent heat and gamma doses ranging from 1 to 1,000 kGy. As for the PVDF homopolymer investigation, we have demonstrated its potential to be used as a dosimeter, for doses ranging from 100 to 1,000 kGy. We have also used the optical absorbance at 274 nm, with the UV-Vis technique, and at the wavenumbers 1715 and 1730 cm^{-1} with the FTIR spectrometry, for dose evaluation. DSC data revealed that PVDF could be an excellent candidate for gamma dosimetry, for doses between 100 and 3,000 kGy, also presenting an exponential relationship between the melting latent heat and absorbed dose. As a second approach, we have investigated the possibility of preparing nanocomposites of PVDF and its copolymers with carbon nanotubes (CNT) and graphene oxide (GO), through the radio-induction of molecular bonds between the polymeric material and the carbon nanostructures. This investigation aimed to produce nanocomposites with new properties such as high capacitance and high electrical conductivity. We have got some results that indicate good interaction between the polymeric matrix and the carbon nanostructures. The most promising results were obtained for PVDF/GO nanocomposites where, apparently, the GO nanosheets promote a gradual transformation from the initial PVDF gamma-phase into a beta-phase in the composite material.

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA 2.1 – Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos.</i>	7
<i>FIGURA 2.2 - Forma α do PVDF a) – Representação esquemática da cadeia α-PVDF (em cima) e da sua célula unitária (em baixo)</i>	11
<i>FIGURA 2.3 - Forma β polar do PVDF; a) Conformação molecular; b) Representação esquemática da célula unitária</i>	12
<i>FIGURA 2.4 - Representação esquemática da fase γ do PVDF.</i>	12
<i>FIGURA 2.5 – Representação esquemática da célula unitária da fase δ.</i>	13
<i>FIGURA 2.6 - Interconversão entre as diferentes fases do PVDF com tratamento mecânico e térmico.</i>	14
<i>FIGURA 2.7 – Espectro de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a doses de radiação gama entre 1 a 300kGy.</i>	16
<i>FIGURA 2.8 – Intensidade de absorção óptica em 223 e 274 nm para exposição do P(VDF-TrFE) a doses gama de 1 a 300 kGy.</i>	17
<i>FIGURA 2.9 – O grafeno é a base para construção teórica das estruturas de fulereno, nanotubo de carbono e grafite.</i>	20
<i>FIGURA 2.10 – Estrutura simplificada do Óxido de Grafeno (OG).</i>	21
<i>FIGURA 2.11 - Estrutura molecular do SWCNT e do MWCNT.</i>	21
<i>FIGURA 2.12 – Diagrama esquemático mostrando o mecanismo de formação da fase β do PVDF induzido pela interação de van der Waals entre a cadeia externa do MWCTNs e os átomos de flúor da cadeia do polímero.</i>	24
<i>FIGURA 3.13 – Câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, na posição de irradiação.</i>	27

- FIGURA 3.14 – Desenho Esquemático da câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, mostrando a posição de nossas amostras quando irradiadas, assim como as posições de repouso e exposição da fonte* _____ 28
- FIGURA 3.15 – Localização dos dosímetros na câmara de irradiação em relação à fonte de cobalto 60.* _____ 29
- FIGURA 3.16 – Representação esquemática da Lei do Inverso do Quadrado da Distância.* _ 29
- FIGURA 3.17 – Representação esquemática da condição de equilíbrio eletrônico.*_____ 31
- FIGURA 4.18 a) Desenho esquemático da amostra 3 do lote de 27 amostras prensadas para avaliação da relação espessura x absorção óptica. Na FIGURA 4.18 b) Foto da amostra de P(VDF-TrFE).* _____ 35
- FIGURA 4.19 - Espectro das amostras virgens de P(VDF-TrFE). No detalhe a diferença de absorção da amostra mais fina em relação à mais espessa.* _____ 36
- FIGURA 4.20 - Espectro da amostra padrão de referência (espessura 160 μm), da amostra virgem de P(VDF-TrFE) a ser normalizada e a mesma pós irradiada, amostra final normalizada.*_____ 377
- FIGURA 4.21 - Espectro das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 Gy e 10.000 Gy de radiação gama.*_____ 38
- FIGURA 4.22 a) Gammacell utilizada no experimento em que amostras de P(VDF-TrFE) foram irradiadas com doses inferiores à 1 kGy e b) a representação da isodose nesta câmara de irradiação.* _____ 39
- FIGURA 4.23 – Desenho esquemático do posicionamento dos polímeros irradiados em relação à fonte de Co-60 da Gammacell.*_____ 40
- FIGURA 4.24 - Espectro das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 100, 300, 500, 750 e 1000 kGy de radiação gama. No detalhe a deconvolução em picos do espectro de absorção do copolímero irradiado com 1,261 kGy.* _____ 41
- FIGURA 4.25 - Foto das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 100, 300, 500, 1000 e 3000 kGy de radiação gama.* _____ 45

- FIGURA 4.26 - Variação da cor das amostras de $P(VDF-TrFE)_{50/50}$ irradiadas com doses gama de 100 a 3000 kGy. _____ 46
- FIGURA 4.27 - Intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero $P(VDF-TrFE)$ exposto a dose de radiação gama de 100, 300, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 47
- FIGURA 4.28– Espectro das amostras de $P(VDF-TrFE)$ virgem e irradiadas com 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy de radiação gama. _____ 48
- FIGURA 4.29 - Intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero $P(VDF-TrFE)$ exposto a dose de radiação gama de 1, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 49
- FIGURA 4.30 - Desvanecimento após 30 e 45 dias da intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero $P(VDF-TrFE)$ exposto a dose de radiação gama de 1, 25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 50
- FIGURA 4.31 - Espectro das amostras de $P(VDF-TrFE)$ irradiadas com 25 e 100 kGy medidas 30 e 45 dias após a irradiação. _____ 51
- FIGURA 4.32 – Intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero $P(VDF-TrFE)$ exposto a dose de radiação gama de 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 52
- FIGURA 4.33 - Espectros no infravermelho das amostras irradiadas com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 55
- FIGURA 4.34 – Espectro no infravermelho da amostra de $P(VDF-TrFE)$ irradiada com 100 kGy, curva teórica, experimental e ajuste de picos. _____ 55
- FIGURA 4.35 – Espectro no infravermelho da amostra de $P(VDF-TrFE)$ irradiada com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 57
- FIGURA 4.36– Espectro no infravermelho da amostra de $P(VDF-TrFE)$ irradiada com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 59
- FIGURA 4.37 a) – Intensidade de absorção óptica na banda em 1715 cm^{-1} do copolímero $P(VDF-TrFE)$ exposto a dose de radiação gama de 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy e na FIGURA 4.37 b) Intensidade de absorção óptica na banda em 1754 cm^{-1} do copolímero $P(VDF-TrFE)$ exposto às mesmas doses. _____ 60

- FIGURA 4.38 a) – Espectros no infravermelho das amostras irradiadas com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy, FIGURA 4.36 b) detalhe da faixa de absorção entre 1500 e 2000 cm^{-1} . ____ 62
- FIGURA 4.39 – Termograma típico do copolímero $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$. _____ 64
- FIGURA 4.40 – Termogramas das amostras de $P(\text{VDF-TrFE})$ virgem e irradiadas com 75, 250, 500 e 1000 kGy. _____ 666
- FIGURA 4.41 – Relação Calor Latente de Fusão Cristalina versus Dose de Radiação Gama de 1 a 1000 kGy obtido logo após a irradiação e trinta dias após. _____ 666
- FIGURA 4.42 – Relação Calor Latente da Transição Ferroelétrica – Paraelétrica e Dose Absorvida das amostras de $P(\text{VDF-TrFE})$ irradiadas com doses gama de 1 a 500 kGy. ____ 67
- FIGURA 4.43 – Termograma das amostras de $P(\text{VDF-TrFE})$ irradiadas com radiação gama de 250, 500, 750 e 1000 kGy 30 e 45 dias após a primeira análise de DSC. No detalhe temos a relação calor latente de fusão versus dose para as respectivas medidas e ainda com doses inferiores (omitidas dos termogramas para melhor visualização). As análises foram realizadas com o mesmo cadinho de alumínio da primeira análise de cada uma das amostras.69
- FIGURA 4.44 – Calor latente de fusão (obtido das curvas de DSC) em função da dose absorvida medidas duas horas, três meses, cinco meses e uma ano após a irradiação. ____ 70
- FIGURA 4.45 – Difractometria de raios X para o copolímero $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ padrão e irradiado com doses gama de 1, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. _____ 72
- FIGURA 4.46 – Difractometria de raios X para o copolímero $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ padrão e irradiado com doses gama de 250, 500 e 750 kGy 45 dias após a irradiação. No detalhe mostramos um ajuste de picos dos principais índices de Miller (110) e (200) mostrando seu deslocamento através da comparação dos difratogramas das amostras irradiadas com até 250 kGy em relação às amostras irradiadas com doses entre 500 e 1000 kGy. _____ 72
- FIGURA 4.47 – Difractometria de raios X para o copolímero $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ padrão e irradiado com doses gama de 1000 kGy duas horas após a irradiação e 15 dias após a irradiação _____ 74

<i>FIGURA 4.48 – Modelo para as mudanças morfológicas das lamelas ocorridas durante a cristalização secundária e subsequente fusão.</i>	75
<i>FIGURA 4.49 – Modelo para fase “pseudo-cristalina”.</i>	76
<i>FIGURA 4.50 – Espectro das amostras virgens de PVDF.</i>	77
<i>FIGURA 4.51 – Espectogramas das amostras de PVDF virgem e irradiado com doses de 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. No detalhe a deconvolução de picos para o espectrograma da amostra irradiada com 100 kGy.</i>	788
<i>FIGURA 4.52 – Relação linear entre absorbância e doses de radiação gama entre 100 e 1000 kGy após a irradiação e após 30 e 60 dias.</i>	80
<i>FIGURA 4.53– Esquema dos principais mecanismos de degradação do monômero do PVDF em uma cadeia de P(VDF-HFP).</i>	82
<i>FIGURA 4.54 – Espectro no FTIR das amostras de PVDF irradiadas com doses gama de 100 a 3000 kGy.</i>	83
<i>FIGURA 4.55 - Variação da região de absorção entre 1550 a 1900 cm^{-1} em relação em relação a dose entre 100 e 3000 kGy e b) Variação da região de absorção entre 2750 a 3250 cm^{-1} em relação em relação a dose entre 100 e 3000 kGy.</i>	844
<i>FIGURA 4.56 – Ajuste dos picos da amostra de PVDF irradiado com 100 kGy.</i>	855
<i>FIGURA 4.57 – Relação absorbância versus dose medida em diversos picos do espectro de FTIR na região entre 1550 e 1900 cm^{-1} para doses entre 100 a 3000 kGy.</i>	86
<i>FIGURA 4.58 a) – Relação absorbância versus dose do pico IR em 1715 cm^{-1} para doses gama de 100 a 1000 kGy e b) Relação absorbância versus dose do pico IR em 1730 cm^{-1} para doses gama de 100 a 1000 kGy</i>	88
<i>FIGURA 4.59 – Variação da absorbância das bandas em 1730 cm^{-1} e 1853 cm^{-1} da amostra de PVDF irradiada com dose gama de 500 kGy logo após a irradiação e 30 e 60 dias após.</i>	899

- FIGURA 4.60 a) Termograma das amostras de PVDF virgem e irradiada com doses gama de 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 3000 kGy e b) detalhe da região de picos de fusão cristalina das mesmas amostras.* _____ 91
- FIGURA 4.61 – Termogramas das amostras de PVDF irradiadas com 1000 kGy (a), 1750 kGy (b), 2500 kGy (c) e 2750 (d) coletadas no primeiro e segundo ciclos de fusão e recristalização.* _____ 95
- FIGURA 4.62 – Calor latente de fusão versus dose para amostras de PVDF irradiadas com doses gama entre 100 e 3000 kGy.* _____ 97
- FIGURA 4.63 a) Difratograma da amostra virgem de PVDF e das amostras irradiadas com 150 e 300 kGy e b) Difratograma das amostras de PVDF irradiadas com 250, 1000 e 3000 kGy.* _____ 99
- FIGURA 4.64 – Termograma das amostras de P(VDF-TrFE)_{65/35} irradiadas com doses gama de 1, 50, 75, 100, 250 e 300 kGy.* _____ 102
- FIGURA 4.65 – Relação calor latente de fusão versus dose das amostras de P(VDF-TrFE)_{65/35} irradiadas com doses gama de 1 a 300 kGy.* _____ 103
- FIGURA 4.66 – Termogramas das amostras de P(VDF-TrFE)_{72/28} irradiadas com doses gama de 1, 25, 75, 100, 250 e 500 kGy.* _____ 104
- FIGURA 4.67 – Relação calor latente de fusão versus dose das amostras de P(VDF-TrFE)_{72/28} irradiadas com doses gama de 1 a 500 kGy.* _____ 105
- FIGURA 4.68 – Termogramas das amostras de P(VDF-HFP) irradiadas com 1, 50, 100, 750 e 1000 kGy.* _____ 106
- FIGURA 4.69 – Relação calor latente de fusão versus dose das amostras de P(VDF-HFP)_{90/10} irradiadas com doses gama entre 250 a 2500 kGy.* _____ 108
- FIGURA 4.70 a) e b) – Comparação entre os espectros no FTIR das amostras puras de PVDF e P(VDF-TrFE) produzidas por dissolução em solvente e prensadas.* _____ 113
- FIGURA 4.71 – Espectro no UV-Vis típico de um SWNTs disperso em HiPco.* _____ 115

- FIGURA 4.72 a) b) c) e d) – Espectrograma das amostras de P(VDF-TrFE)/CNT, P(VDF-TrFE)/OG e PVDF/CNT e PVDF/OG antes e após a irradiação com 50 kGy. _____ 116
- FIGURA 4.73 – Espectro de absorção no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com NTCs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 117
- FIGURA 4.74 - Esquema representando uma possível forma de interação entre as paredes dos nanotubos de carbono com as cadeias do PVDF. _____ 118
- FIGURA 4.75 – Espectro de absorção no FTIR do sal de sódio do ácido cólico, usado para dispersar os NTCs. _____ 119
- FIGURA 4.76– Espectro de absorção no FTIR do sal de sódio do ácido cólico puro em comparação a com NTCs dispersos. _____ 120
- FIGURA 4.77 – Espectrograma no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com NTCs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 120
- FIGURA 4.78 – Espectrograma no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 122
- FIGURA 4.79 – Espectrograma no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 123
- FIGURA 4.80 – Espectro no FTIR da amostra de OG puro e, no detalhe, pico de absorção em 2850 e 2920 cm^{-1} . _____ 123
- FIGURA 4.81 – Termograma das amostras de P(VDF-TrFE) pura e com NTC e OG dispersos. _____ 125
- FIGURA 4.82 – Espectrograma no FTIR das amostras de PVDF pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 128
- FIGURA 4.83 – Espectrograma no FTIR das amostras de PVDF pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy, com destaque para os picos em 613 e 764 cm^{-1} . _____ 128

- FIGURA 4.84 - Espectro no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 129
- FIGURA 4.85 – Termogramas das amostras de PVDF puro e PVDF/NTC antes e depois de irradiar. _____ 131
- FIGURA 4.86 - Espectrograma no FTIR da amostra de PVDF pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy. _____ 133
- FIGURA 4.87 – Detalhe das regiões de absorção referente aos picos em 372, 413, 616, 780, 1345 e 1453 cm^{-1} . _____ 134
- FIGURA 4.88 – Representação esquemática das duas conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α e b) fase β . As setas indicam a projeção dos dipolos CF_2 no plano definido pelas ligações dos átomos de carbono. _____ 135
- FIGURA 4.89 - Representação esquemática de defeitos do tipo TG^+TG^- em segmentos de cadeia TTT. _____ 136
- FIGURA 4.90 – Representação esquemática de como as cadeias do PVDF pode estar dispostas em relação às folhas de OG. _____ 136
- FIGURA 4.91 – Representação esquemática de como as cadeias do PVDF pode estar dispostas em relação às folhas de OG. _____ 137
- FIGURA 4.92 a) – Espectrograma de FTIR da amostra de PVDF puro e PVDF/OG antes e depois da irradiação com doses gama de 50 e 139 kGy e b) detalhe dos picos entre 2900 a 3100 cm^{-1} , destacando o pico em 2963 cm^{-1} que só aparece na amostra irradiada com 139 kGy. _____ 139
- FIGURA 4.93 – Espectrograma no FTIR das amostras de PVDF puro e com OGs nas proporções de 0,16, 0,33 e 0,5 ml de OGs dispersos. _____ 141
- FIGURA 4.94 – Difrátograma da amostra pura de PVDF e da amostra com OGs dispersos antes da irradiação. _____ 142

*FIGURA 4.95 – Difractogramas das amostras de PVDF pura e com OGs nas proporções de 0,16, 0,33 e 0,5 ml de OGs dispersos. No detalhe o alinhamento dos picos.*_____143

*FIGURA 4.96 – Termograma das amostras de PVDF pura e com OG disperso antes e depois de irradiar com 50 kGy.*_____144

*FIGURA – 4.97 – Espectros do deslocamento Raman das amostras de PVDF pura e PVDF/OG.*_____145

*FIGURA 4.98 – Espectro Raman das amostras de PVDF pura em a) e PVDF/OG pós irradiada em b), curva experimental, teórica e ajuste dos picos.*_____147

LISTA DE TABELA

TABELA 4.1 - Relação de exemplos de grupos cromóforos no ultravioleta. _____	43
TABELA 4.2 - Evolução dos múltiplos picos de fusão cristalina do PVDF virgem e irradiado com doses entre 100 e 3000 kGy. _____	96
TABELA 4.3 - Modos ativos no infravermelho das fases α , γ e β do PVDF e do P(VDF-TrFE). _____	112
TABELA 4.4 - Relação dos valores de calor latente de transição ferro-paraelétrica, temperatura de transição ferro-paraelétrica, calor latente de fusão cristalina e temperatura de fusão cristalina. _____	126

LISTA DE EQUAÇÕES

3.1 - $X = dX/dt = \frac{A\Gamma}{d^2}$	31
3.2 - $dX = \frac{A\Gamma}{d^2} dt$	32
3.3 - $t = \frac{Xd^2}{\Gamma A}$	32
3.4 - $D_{ar} = X \left(\frac{W}{e} \right)_{ar}$	32
4.5 - $A = A_{\text{irr}} \cdot f_c$	36
4.6 - $C = X + Y + Z$	45
4.7 - $q = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k$	61
4.8 - $s(q) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - q)^2}{n-1}}$	61
4.9 - $u(q) = s(q)$	61
4.10 - $u(q) = s(q) = \frac{s(q)}{\sqrt{m}}$	61

LISTA DE SIGLAS

AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ECB	Etanol-clorobenzeno
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HiPCO	High pressure carbon monoxide
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICRU	International Commission on Radiation Units and Measurements
LIG	Laboratório de Irradiação Gama
MWCNT	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NTC	Nanotubo de carbono
OG	Óxido de grafeno
P(VDF-TrFE)	Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)
P(VDF-HFP)	Poli(fluoreto de vinilideno hexafluoropropileno)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVB	Polivinil butiral
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede simples
TLD	Dosímetro Termoluminescente
DRX	Difração de raios X
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 - Dosimetria de Altas Doses	3
2.2 - Polímeros	5
2.2.1 - Reações de Degradação	7
2.2.2 - Efeitos das radiações em polímeros	8
2.2.3 - O PVDF	10
2.2.4 - O Copolímero P(VDF-TrFE) e o P(VDF-HFP)	14
2.2.5 - Irradiação do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE) para uso em dosimetria de altas doses.	16
2.3 - Materiais Compósitos	18
2.3.1 - Nanocompósitos	18
2.4 - Óxidos de Grafeno (OG) e Nanotubos de Carbono (NTC)	19
2.5 - Compósitos com Matriz de PVDF e P(VDF-TrFE)	23
3. METODOLOGIA	26
3.1 - Preparação das amostras	26
3.2 - Irradiação dos Filmes Poliméricos	27
3.4 - Técnicas Experimentais de Análise	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 - Irradiação do P(VDF-TrFE) _{50/50}	34
4.1.1 – Espectrofotometria UV-Vis	34
4.1.2 – Espectrofotometria por FTIR	53
4.1.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura	63
4.1.4 – Difração de Raios X	71
4.2 – Irradiação do Homopolímero PVDF	77
4.2.1 – Espectrofotometria UV-Vis	77
4.2.2 – Identificação das qualidades dosimétricas do homopolímero PVDF através da análise de FTIR	81
4.2.3 – Identificação das qualidades dosimétricas do homopolímero PVDF através da análise de DSC	90
4.2.4 – Difractometria de Raios X	98
4.3 – Estudo da Aplicabilidade da Relação Calor Latente de Fusão Cristalina versus Dose como Parâmetro Dosimétrico utilizando os Copolímeros do PVDF: P(VDF-TrFE) nas proporções 65/35, 72/28 mol % e o P(VDF-HFP) _{90/10}	101

4.4 - Produção de Nanocompósitos de PVDF e P(VDF-TrFE) _{50/50} com Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NTCs) e Óxido de Grafeno (OG)	110
4.4.1 - Resultados Obtidos pela Técnica de UV-Vis	114
4.4.2 - Produção de Nanocompósitos de P(VDF-TrFE) _{50/50} /NTC e P(VDF-TrFE) _{50/50} /OG	117
4.4.3 - Produção de Nanocompósitos de PVDF/NTC e PVDF/OG	127
5. CONCLUSÕES	148
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
APÊNDICE	158
ANEXO	166

1. INTRODUÇÃO

O uso de altas doses de radiação gama em processos industriais possui diversas aplicações em diferentes domínios, como por exemplo, na esterilização de produtos médicos, na mudança das propriedades de polímeros e na irradiação de alimentos. No que se refere à irradiação de polímeros, as primeiras aplicações visavam induzir a reticulação das cadeias poliméricas para produção de fios reticulados e cura de resinas. Atualmente, uma variedade de outras aplicações tecnológicas propulsiona intensos estudos referentes ao efeito das radiações nas propriedades de diversos polímeros conhecidos (AIEA, 2002).

Uma das vertentes da irradiação de polímeros, visando identificação de novos materiais mais adequados a usos tecnológicos altamente específicos, é a utilização dos danos radio - induzidos, para propiciar a ligação das cadeias poliméricas com outros materiais de interesse produzindo compósitos. Esses compósitos terão uma combinação sinérgica das propriedades dos seus componentes individuais, o que os torna extremamente interessantes do ponto de vista tecnológico (MUISENER, et al., 2002).

Outra aplicação da irradiação de polímeros se refere justamente ao controle dosimétrico destes mesmos processos de irradiação, sendo que vários polímeros são usados para monitorá-los há mais de sessenta anos. Neste caso, as alterações causadas pela radiação são proporcionalmente relacionadas à dose aplicada. Exemplos de dosímetros poliméricos são o poli(cloreto de vinila), o poli(metil-metacrilato) e o poli(vinil-butiral) (CAMINATI, 2006; CHADWICK, 1973; POLI, 1976). A maioria dos dosímetros comerciais para altas doses de radiação gama possui limitações quanto à faixa de dose utilizável e o tempo útil do sinal gerado. Normalmente operam na faixa de 1,0 a 100 kGy e precisam ser lidos em até duas horas após a irradiação. Além disso, existe uma dependência em relação a fatores ambientais tais como umidade e temperatura, muito comuns em sistemas dosimétricos baseados em polímeros.

Neste trabalho, como primeiro objetivo, realizamos uma investigação sistemática do homopolímero PVDF e seus copolímeros P(VDF-TrFE), nas proporções 50/50, 65/35 e 72/28 mol% e o copolímero poli(fluoreto de vinilideno – hexafluoropropileno) (P(VDF-HFP) para doses de 1 a 3.000 kGy. Identificamos mudanças radioinduzidas com finalidade dosimétrica, ou seja, relacionando algum parâmetro mensurável à dose absorvida. Para tanto utilizamos as técnicas experimentais de espectrofotometria no UV-Vis, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Raman (Raman), difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Como veremos mais adiante, esta última técnica se mostrou confiável para

fins de dosimetria, utilizando como parâmetro dosimétrico a variação do calor latente de fusão da parte cristalina do polímero.

Como segundo objetivo, utilizando os resultados conseguidos com a observação dos efeitos radioinduzidos nestes polímeros, investigamos a possibilidade de preparação de nanocompósitos destes polímeros com nanotubos de carbono (NTC) e óxido de grafeno (OG), através da radioindução de interações químicas entre as cadeias poliméricas e grupos funcionais, ligados ao OG e interações entre elas e a parede do NTC. Esta proposta visa à obtenção de nanocompósitos com novas propriedades tais como supercapacitância e alta condutividade elétrica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Dosimetria de Altas Doses

A propriedade da radiação ionizante de induzir efeitos específicos e, sendo assim, previsíveis, em diversos tipos de materiais e organismos já é conhecida há muitas décadas. O uso industrial desta propriedade virou uma realidade logo após a Segunda Guerra Mundial e vem se intensificando, na medida em que avançam os conhecimentos físicos, químicos e biológicos a ela relacionados.

São usualmente utilizadas nos processos industriais por radiação: radionuclídeos emissores gama (principalmente cobalto 60) e aceleradores de elétrons. Alguns ainda utilizam raios X, porém de forma mais limitada (ELLIS, 1981).

Um dos parâmetros mais importantes a ser monitorado em qualquer processo de transformação obtida pela aplicação de radiação é a deposição exata de energia no material irradiado. Isto porque uma quantidade exata de dose já é capaz de produzir um determinado efeito. Altas doses podem aumentar a probabilidade de danos irreversíveis, e, por outro lado, uma dose insuficiente não traria o resultado almejado. Neste contexto, na ocorrência do incremento das atividades relacionadas ao uso de radiação, tornou-se necessário o estabelecimento de normas de controle, para que ficasse garantida a qualidade dos processos. Sendo assim, em fevereiro de 1977 a seção de dosimetria da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) propôs uma intercomparação dosimétrica internacional (MCLAUGHLIN, 1981). Nesta oportunidade ficou estabelecida uma separação de nomenclatura da dosimetria quanto à faixa de dose:

- Dosimetria de Dose Baixa – 10 Gy até 3,0 kGy.
- Dosimetria de Dose Média – 1,0 kGy até 10 kGy.
- Dosimetria de Alta Dose – 5,0 kGy até 100 kG.

A interação da radiação com a água foi o parâmetro escolhido como referência na medição de dose absorvida. Isto porque a maioria dos materiais de interesse na indústria de transformação por radiação tem equivalência, em termos de constituição atômica, com a água. Por exemplo, a esterilização de materiais médicos depende da inativação de microorganismos com deposição de energia no seu material genético que tem uma boa aproximação da água. Observa-se ainda a vantagem para fins de referência do uso de uma substância bem conhecida, de composição constante (ELLIS, 1981).

No estágio inicial do programa foram selecionado cinco dos mais estáveis sistemas dosimétricos até então conhecidos para serem testados: São os sistemas de medida com fluoreto de lítio, alanina, etanol-clorobenzeno, sulfato cerico-ceroso, e os polímeros radiocrômicos (Nylon (FWT), poli(metil-metacrilato) (PMMA), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(vinil-butiral) (PVB)). Posteriormente, novos sistemas foram testados como o dosímetro de Fricke, dicromato de sódio e o dicromato de potássio. (AIEA, 1995)

Neste contexto, após a análise das características de cada sistema dosimétrico envolvido na intercomparação, eles foram classificados quanto a sua exatidão e suas características em:

- **Dosímetros Primários** – determinam diretamente a dose absorvida e são mantidos por laboratórios padrões. Dois dosímetros foram escolhidos para uso em dosimetria primária: câmaras de ionização e calorímetro.
- **Dosímetros de Referência** – dosímetro de qualidade metrológica elevada que, após ser calibrado com um dosímetro primário, é utilizado para calibrar outros dosímetros. Os sistemas Fricke, cerico-ceroso, dicromato de sódio e potássio, alanina e etanol-clorobenzeno são alguns exemplos de sistemas testados e aprovados para dosimetria de referência (ASTM, 1984; ASTM, 1993; ASTM, 1994; ASTM, 1996; ASTM, 2002).
- **Dosímetros de Rotina** – possuem desempenho inferior aos dosímetros de referência, porém mais baratos e fáceis de serem usados, e assim mais apropriados para medições cotidianas. Os efeitos de fatores ambientais como a temperatura, umidade e taxa de dose, em um dosímetro de rotina tendem a ser mais complexos, nem sempre sendo possível aplicar fatores de correção. Sendo assim a calibração de um dosímetro de rotina é freqüentemente específica a um ambiente particular. Exemplos de dosímetros cujas características os torna mais apropriados a dosimetria de rotina são sistemas baseados no poli(metil-metacrilato) (PMMA), celulose e outras películas radiocrômicas (CHADWICK, 1973; ICRU, 2008).

O projeto de algumas instalações industriais impossibilita obter a dosimetria de toda sua escala de dose e a calibração tem que ser realizada em outro irradiador. Diferenças das condições ambientais entre os dois irradiadores podem conduzir a erros sistemáticos significativos. Para este tipo de calibração são utilizados os chamados **Dosímetros de Transferência**, que são normalmente dosímetros de referência que possuem ainda algumas

características específicas tais como vida útil longa antes e depois da irradiação, estabilidade de resposta após a irradiação e portabilidade (AIEA, 2002).

Através do aprofundado estudo dos diversos sistemas dosimétricos e de sua classificação foi possível estabelecer um sistema interligado de controle dosimétrico de maneira a assegurar a segurança dosimétrica dos processos. Outro benefício da intercomparação foi uma troca de informações entre os laboratórios que possibilitou o estudo do comportamento dos dosímetros em diversas condições ambientais. Desta forma ficaram conhecidas as limitações de cada sistema como, por exemplo, a dependência que todos os sistemas apresentaram, em relação à variação de temperatura durante a irradiação. Esta dependência foi analisada para cada sistema dosimétrico e assim, foi possível estabelecer fatores de ponderação entre um e outro, de modo a melhorar a precisão da estimativa de dose (AIEA, 1995).

Assim como o efeito da temperatura, alguns outros fatores, quando conhecidos e analisados, puderam ser minimizados, ou mesmo evitados. Uma cuidadosa embalagem, por exemplo, foi usada para proteger alguns dosímetros plásticos, cuja hidrofília os tornava sensíveis a variação da umidade. Alguns dosímetros se mostraram sensíveis à luz, e por isso ficou estabelecido sua apropriada proteção (ICRU, 2008).

Esta intercomparação estabeleceu os primeiros parâmetros para dosimetria de altas doses e, por fim, recomendou o estudo de novos sistemas dosimétricos que possam ser utilizados tanto em dosimetria gama como de elétrons e que possuam características próximas das ideais, ou seja, simplicidade e bom preço (MILLER, MCLAUGHLIN, 1982). Há, por exemplo, o problema comum a todos os sistemas conhecidos, relacionado ao desvanecimento do sinal que fornece a informação a cerca da dose absorvida. Esta limitação é um dos motivos pelos quais ainda são realizados estudos a cerca de novos materiais com potencial dosimétrico para uso em irradiadores industriais.

2.2 - Polímeros

Polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular relativa, resultante de reações químicas de polimerização. São macromoléculas formadas a partir de unidades chamadas meros. Monômero é o nome dado à molécula constituída de um único mero. O número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado grau de polimerização. Por sua vez, reações químicas intermoleculares, pelas quais os monômeros são

ligados na forma de meros à estrutura molecular formando longas cadeias, caracterizam um processo chamado de “polimerização”.

Quando todas as unidades repetitivas ao longo de uma cadeia são do mesmo tipo o polímero resultante é chamado de homopolímero. Alguns polímeros podem ser constituídos da repetição de dois ou mais meros. Neste caso, eles são chamados de copolímeros, que podem ser classificados quanto aos diferentes arranjos de seqüência ao longo das cadeias do polímero como copolímeros randômicos, alternantes, em bloco ou enxertados (AKCELRUD, 2007). Em relação à estrutura molecular, são possíveis estruturas lineares, ramificadas, cruzadas ou em rede.

Os polímeros lineares são aqueles nos quais as unidades de mero se encontram ligadas entre si, terminal a terminal, em cadeias únicas. Estas longas cadeias são flexíveis e quando juntas, podem ser pensadas como uma massa de espaguete. Polímeros ramificados possuem cadeias laterais conectadas às cadeias principais. Em polímeros com ligações cruzadas, cadeias lineares adjacentes se juntam entre si em várias posições por ligações covalentes. Polímeros compostos de unidades trifuncionais são denominados polímeros em rede (CALLISTER, 2008).

Uma importante propriedade dos materiais poliméricos é o grau de cristalinidade. Diferentemente de moléculas de baixa massa molar, os polímeros não formam sólidos completamente cristalinos. Como uma consequência do seu tamanho e às vezes da sua complexidade, moléculas de polímeros são parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), tendo regiões cristalinas dispersas dentro do remanescente amorfo. Nestas fases cristalinas podemos ter a formação de cristalitos com diferentes morfologias como, por exemplo, esferulitas ou lamelas. A esferulita consiste de um agregado de cristalitos (lamelas) de cadeia dobrada, tipo fita, de aproximadamente 10 nm de espessura, que se irradia a partir do centro para fora. As moléculas da cadeia de ligação que agem como elos conectores entre lamelas adjacentes passam através das regiões amorfas (CALLISTER, 2008). A estrutura e as dimensões típicas de polímeros cristalinos estão ilustradas na FIGURA 2.1.

As propriedades físicas dos materiais poliméricos são influenciadas pelo grau de cristalinidade. Polímeros cristalinos são usualmente mais fortes e termorresistentes. Além disso, embora indiretamente, o grau de cristalinidade afeta as reações dos polímeros com o meio ambiente, em condições de exposição a agentes de degradação, pois caracteriza a existência de volumes livres na massa polimérica, que determina a mobilidade das cadeias (PAOLI, 2008).

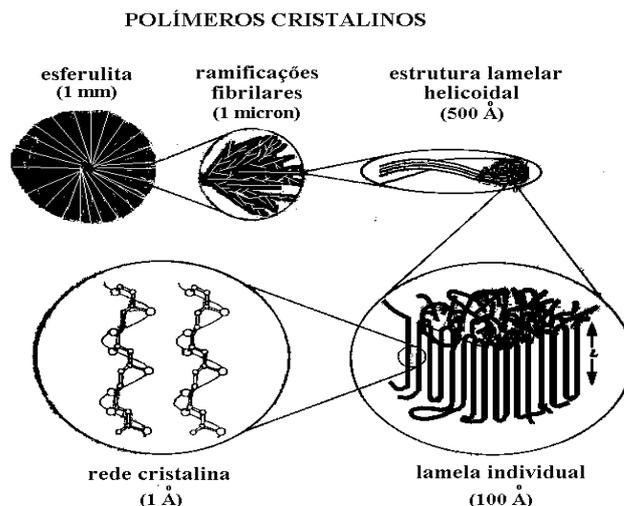


FIGURA 2.1 – Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos.

Fonte: Faria, 1999.

2.2.1 - Reações de Degradação

A degradação de um polímero sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração dessas espécies, ou seja, a iniciação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (PAOLI, 2008).

Cisão de cadeias – a cisão (*lisis* em grego) de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia de ligação.

Degradação sem cisão de cadeias – neste tipo de reação de degradação ocorre o rompimento da ligação com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Essa reação também pode ser chamada de reação de eliminação. Dessa forma, não se observa uma redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades químicas e físicas. A reação é auto-catalítica e se propaga formando uma seqüência de ligações duplas conjugadas (ALLEN, EDGE, 1992).

Auto-oxidação – a molécula de oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa. Desta maneira, o oxigênio reage espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio. A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico. Os polímeros com ligações duplas C=C ao longo da cadeia principal também podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação porque a presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente (ALLEN, EDGE, 1992).

Despolimerização – ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. É o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, podendo ser também classificada como o reverso do processo de polimerização.

A estrutura química do polímero e/ou a presença de defeitos na cadeia ou na sua extremidade são fatores determinantes do tipo de reação de degradação e das condições nas quais as reações de degradação começarão. Por outro lado, uma vez iniciada a degradação com a formação de um macroradical livre, na presença de oxigênio sempre se iniciará também o processo auto-catalítico de oxidação (PAOLI, 2008).

2.2.2 - Efeitos das radiações em polímeros

Em virtude da alta massa molar dos polímeros, pequenas modificações químicas, como as produzidas por doses de radiação relativamente baixas, provocam mudanças substanciais nas suas propriedades físicas. Neste importante fato fundamentam-se os processos industriais por irradiação.

Um polímero, quando exposto à radiação ionizante, pode sofrer várias mudanças em suas propriedades químicas, mas de um modo geral, os efeitos que apresentam maior interesse são a degradação e a reticulação. A degradação de um polímero sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação de processos como a formação e propagação de ligações duplas de carbono e a auto – oxidação (PAOLI, 2008). Reticulação é o termo aplicado para denominar a formação de ligações químicas entre duas moléculas poliméricas que leva a um aumento da massa molar e eventualmente, à formação de uma rede tridimensional insolúvel. Tanto a reticulação quanto a degradação são proporcionais à dose total absorvida.

Embora um polímero sob irradiação sofra basicamente reticulação e degradação, um desses efeitos será predominante, dependendo de sua estrutura química e também da dose, pois mesmo nos polímeros que inicialmente se reticulam, a degradação começará a predominar para doses suficientemente altas (MILLER, et al., 1975).

Nos polímeros irradiados com altas doses, ocorrem mudanças de absorção óptica na região do ultravioleta – visível e do infravermelho como consequência dos processos de reticulação, degradação, ou ambos, induzido pela radiação, via radical livre ou íon. A formação de radicais livres estáveis e ligações duplas é, na maioria dos casos, responsável pelas mudanças na absorção óptica. Ligações duplas C=C e conjugados (dupletos e tripletos) provocam o aparecimento de bandas de absorção bem definidas nos espectros excitacionais entre 180 e 500 nm. No entanto são pouco proeminentes no infravermelho, normalmente entre 1600 e 1650 cm^{-1} e entre 1800 e 1900 cm^{-1} , devido ao fato das ligações C=C estarem no eixo da cadeia, que vai enrijecendo com o aumento da dose. Por outro lado, a oxidação das cadeias, normalmente laterais, por formação de ligações C=O, são bem visíveis no espectro de infravermelho entre 1600 e 1900 cm^{-1} , e imperceptíveis no espectro UV-VIS. Suas intensidades IR aumentam em uma faixa maior de dose absorvida, pelo fato de suas vibrações moleculares estarem sempre livres, não sendo inibidas pelo enrijecimento das cadeias principais (SALA, 1996).

Um exemplo de dosímetro polimérico, muito conhecido comercialmente e que usa a variação na absorção óptica para determinar a dose absorvida, é o poli(metacrilato de metila) (PMMA). Ele é um polímero amorfo, de cadeia longa e massa molar alta que, sob irradiação, se degrada e não sofre reticulação. Chadwick (CHADWICK, 1973) propôs um modelo para descrever os processos induzidos pela radiação, que levam à mudança na densidade óptica do PMMA. Ele indicou que a densidade óptica total é composta de um componente estável e outro instável. O modelo proposto para descrever o componente instável está baseado na seguinte hipótese:

- a radiação com a energia necessária causa quebras na cadeia principal;
- uma proporção de quebras na cadeia principal leva à formação de radicais;
- a densidade óptica é proporcional ao número de radicais remanescentes no fim da irradiação.

O modelo proposto para descrever o componente estável da densidade óptica, obedece ao mecanismo seguinte:

- a radiação com a energia necessária causa quebras na cadeia lateral (fragmentos);
- os fragmentos têm a possibilidade de serem aniquilados pela radiação;

- a densidade óptica é proporcional ao número de fragmentos presentes no final da irradiação.

A importância de se entender os mecanismos que ocorrem com os polímeros irradiados, com propósito de dosimetria, é para prever sua reação e estabelecer as melhores condições de uso e aplicação, tendo em vista a eliminação de incertezas e a extensão no tempo de leitura.

2.2.3 - O PVDF

O poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) é um homopolímero linear semicristalino conhecido pelas suas propriedades químicas, mecânicas e eletromecânicas. Sua cadeia polimérica é composta pela repetição de monômeros $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ (LOVINGER, 1983). O PVDF é um polímero de adição, ou seja, formado por adições sucessivas de unidades monoméricas repetidas chamadas monômeros. O monômero flúoreto de vinilideno, $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$, foi sintetizado pela primeira vez no início do século passado (NALWA, 1995). Os monômeros se encontram na forma de gás, e em condições normais de temperatura e pressão, tem o ponto de ebulição de -85°C .

Quanto à estrutura molecular, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos elétricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direção de suas cadeias. Esses dipolos são formados pela diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e carbono. Sua massa molar é da ordem de 105 g/mol, correspondendo a 2000 unidades de repetição. A conformação dos segmentos da cadeia do PVDF resulta da combinação dos dois arranjos de ligação torsional que minimizam a energia potencial das cadeias, originadas das interações intramoleculares e eletrostáticas internas. Em tais arranjos, os monômeros formam entre si ângulos de 120° (ligações “trans” ou “T”) ou de $\pm 60^\circ$ (ligação “gauche \pm ” ou “G \pm ”). Partindo destas conformações, podem-se obter segmentos TTT, TG $^+$, T $_2$ G $^+$, T $_3$ G $^+$, G $^-$ TG $^+$, etc, cuja combinação irá determinar a característica macroscópica do polímero cristalino, que pode cristalizar-se em pelo menos quatro estruturas cristalinas diferentes dependendo das condições de preparo das amostras (LOVINGER, 1983).

A fase cristalina mais comum do PVDF é a fase apolar α . Nesta fase as cadeias posicionam-se em uma estrutura conformacional tipo trans-gauche (TG $^+$ TG $^-$) com as moléculas na forma helicoidal, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo das cadeias. Desta forma, a fase α apresenta a menor energia potencial em relação às outras formas cristalinas deste polímero. Esta fase é apolar devido ao

empacotamento das cadeias que resultam em momentos de dipolos dispostos antiparalelamente (LOVINGER, 1983) como ilustrado na FIGURA 2.2.

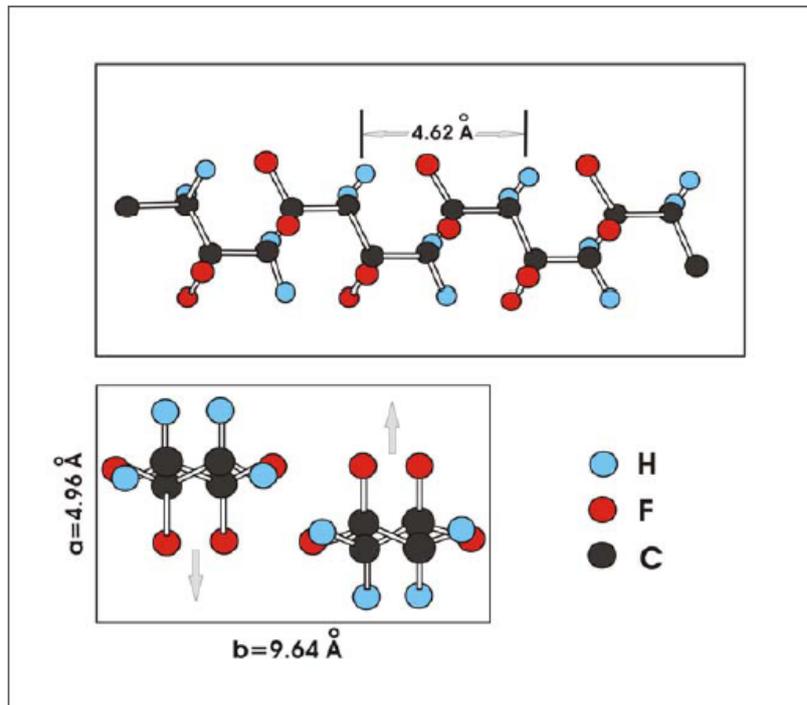


FIGURA 2.2 - Forma α do PVDF a) – Representação esquemática da cadeia α -PVDF (em cima) e da sua célula unitária (em baixo)

Fonte: LOVINGER, 1983.

Dentre as fases morfológicas do PVDF a fase polar β é a de maior importância, por apresentar atividade piro e piezoelétrica mais intensas. Na fase β 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 (THASHIRO, et al., 1981).

Na fase γ , também polar, as cadeias poliméricas dispõem-se em um arranjo conformacional $T_3G^+T_3G^-$ (a cada três trans há um gauche) por isso pode-se dizer que a fase γ é uma mistura da fase α com a fase β (FIGURA 2.4).

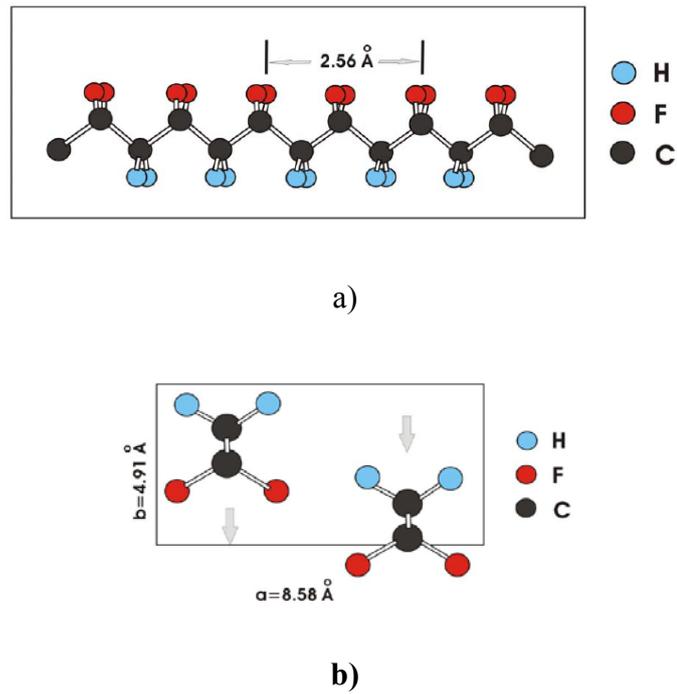


FIGURA 2.3 - Forma β polar do PVDF; a) Conformação molecular; b) Representação esquemática da célula unitária

Fonte: LOVINGER, 1983.

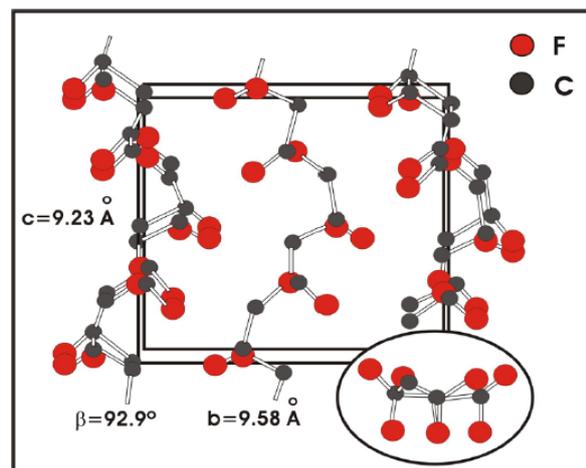


FIGURA 2.4 - Representação esquemática da fase γ do PVDF.

Fonte: LOVINGER, 1983.

A fase δ é obtida através da fase α sendo que as duas fases apresentam a mesma conformação (trans-gauche) diferindo no modo de empacotamento (fase com momento dipolar não nulo). Embora a conformação das cadeias e as dimensões da célula unitária α

sejam mantidas, os dipolos das células unitárias tornam-se alinhadas a uma mesma direção (FIGURA 2.5).

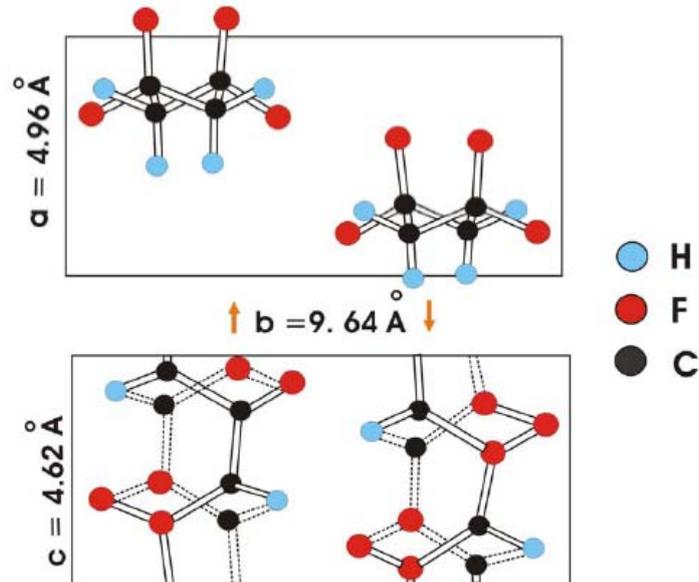


FIGURA 2.5 – Representação esquemática da célula unitária da fase δ .

Fonte: LOVINGER, 1983; KEPLER, ANDERSON, 1992

No seu estado natural, i.e., logo após a cristalização, as cadeias do PVDF se arranjam dentro das lamelas de forma que a maioria das ligações torsionais seja do tipo tg^+tg^- . Nesta conformação, os dipolos elétricos CF_2 têm componentes paralelas e perpendiculares ao eixo da cadeia. Ao formar a malha cristalina elementar estes componentes se anulam, caracterizando assim uma fase paraelétrica em todo o polímero que corresponde à fase α do PVDF. A partir dela podem-se obter as outras três fases através de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados.

Além da mudança de fase, a orientação dos dipolos pode ocorrer sob um campo elétrico. 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 ambas. A fase β (polar) é considerada a mais importante por apresentar atividades piezoelétrica e piroelétrica mais elevadas. Essa fase é geralmente obtida através do estiramento mecânico uniaxial ou biaxial, em condições adequadas de temperatura e razão de estiramento de filmes na fase α , onde as componentes dos dipolos CF_2 ficam todas essencialmente normais ao eixo molecular. Na FIGURA 2.6 ilustramos os mecanismos para obtenção das diversas conformações do PVDF.

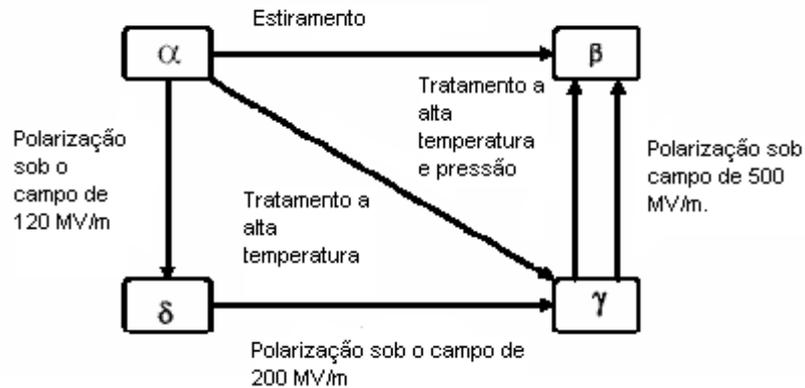


FIGURA 2.6 - Interconversão entre as diferentes fases do PVDF com tratamento mecânico e térmico.

Fonte: LOVINGER, 1983.

O PVDF combina as características de plásticos com as de um elemento piezolétrico; apresenta uma excelente combinação de processabilidade, de resistência mecânica e de resistência a agentes químicos. Exibe excelente resistência à abrasão, deformação sob carga e flexões repetidas. Pode ser processado pela maioria dos métodos convencionais utilizados para termoplásticos, pois o PVDF é um material flexível, leve ($\approx 1,9 \text{ g.cm}^{-3}$) e facilmente produzido na forma de filme fino. Essas propriedades o qualificam para muitas aplicações tecnológicas como transdutores eletromecânicos e eletrotérmicos. Além disso, ele é utilizado como revestimento, para evitar ataque de produtos corrosivos a recobrimento de cabos condutores de eletricidade usados em ambientes úmidos e corrosivos e também tubulações de petróleo em mar profundo.

2.2.4 - O Copolímero P(VDF-TrFE) e o P(VDF-HFP)

A introdução de diferentes monômeros na cadeia molecular de um polímero leva à produção de um copolímero. Assim, pode-se obter um novo material polimérico com parte das propriedades do homopolímero (polímero inicial), entretanto, com novas propriedades.

O PVDF possui vários copolímeros interessantes que, dependendo dos comonômeros utilizados, podem se tornar elastômeros ou termoplásticos, muito apropriados para aplicações industriais e científicas. Particularmente, a adição de comonômeros fluorados leva à produção de alguns copolímeros que apresentam também propriedades ferroelétricas. Assim como o homopolímero, este é o caso do copolímero P(VDF-TrFE). Um material ferroelétrico

apresenta piezo e piroeletricidade simultâneos, com transições de fase ferro – paraelétricas reversíveis.

Os monômeros do TrFE apresentam uma barreira rotacional alta, refletindo em uma fase cristalina com maior grau de irregularidades em relação ao PVDF. Possuem um grau de cristalinidade que variam de 49 a 73%, com as respectivas temperaturas de fusão de 198 °C até 203 °C. A grande diferença no grau de cristalinidade é atribuída aos diferentes processos de obtenção das amostras. Possuem uma transição vítrea entre -30 °C e -40 °C (NALWA, 1995).

A combinação de ligações de monômeros VDF e TrFE na produção do copolímero P(VDF-TrFE) é de caráter randômico. Uma amostra especificada por $P(VDF - TrFE)_{m/n}$ será uma macromolécula com m mol% de monômeros de VDF ($CH_2=CF_2$) e n mol% de monômeros de TrFE ($CH_2=CHF$) ($m+n=100$), entretanto, a distribuição destes monômeros na macromolécula não será homogênea, mas segue uma distribuição de probabilidades binominal. Quando em conveniente relação molar de VDF e TrFE cristalizam a partir da fusão ou por solução diretamente em uma fase polar e ferroelétrica constituída por cadeias transplanares semelhantes à fase β do PVDF. Nestas condições apresentam propriedades piroelétricas e piezoelétricas também comparáveis às do PVDF- β . O P(VDF-TrFE) é usado em diversas aplicações tecnológicas como isolante ativo em estruturas metal-isolante-semicondutor de memórias não voláteis, transdutores de pressão integrados em pastilhas semicondutoras e sensores de temperatura. A morfologia desses copolímeros é aparentemente formada de axialitos, ou seja, uma estrutura em que as lamelas partem de um eixo, porém sem a formação de esfurilitas, presentes no homopolímero PVDF (NALWA, 1995).

O copolímero poli(fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno) (P(VDF-HFP)) é também conseguido pela introdução aleatória dos monômeros ($CF_2-CF-CF_3$) na cadeia do PVDF, modificação que eleva a processabilidade e a resistência à corrosão do homopolímero. Pode ser processado de diversas formas, incluindo extrusão e termoformagem, para a produção de ampla gama de equipamentos: reatores, tanques de estocagem, filtros, válvulas e tubos. Devido a sua alta resistência à corrosão é amplamente utilizado para o revestimento e fabricação de equipamentos para as indústrias farmacêutica, química e microeletrônica (Revista Plástico Moderno, 2005).

2.2.5 - Irradiação do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE) para uso em dosimetria de altas doses.

As interessantes propriedades ferroelétricas do PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) motivaram diversas pesquisas buscando identificar mudanças ocorridas na estrutura e propriedades dos polímeros quando irradiados com elétrons (DAUDIN, et al.,1991), raios X (KAWANO, SOARES, 1992) e raios gama (WELTER, et al., 2003) visando a obtenção de melhores propriedades eletromecânicas. Existe um intenso estudo a respeito das aplicações médicas usando o PVDF (FLINT, SLADE, 1997; CHIODELLI, 2004; LI, WEI, 2007) na composição de membranas, e o P(VDF-TrFE) para uso em músculos artificiais (BARCOHEN, 2008).

Estudos específicos de irradiação destes polímeros com finalidade dosimétrica vêm sendo desenvolvido por nosso grupo de estudo, que já demonstrou o potencial dosimétrico do copolímero através da técnica de UV-Vis (MEDEIROS, FARIA, 2008). Nesta oportunidade irradiamos o copolímero P(VDF-TrFE) com radiação gama no percentual de 50% de TrFE e descobrimos que ele possui enorme potencial para ser utilizado como Dosímetro de Altas Doses, utilizando a absorção óptica no UV-Vis para mensurar a radio-indução de conjugados de ligação C=C, nos comprimentos de onda entre 190 e 300 nm. A intensificação da absorção com o aumento da dose pode ser conferida na FIGURA 2.7.

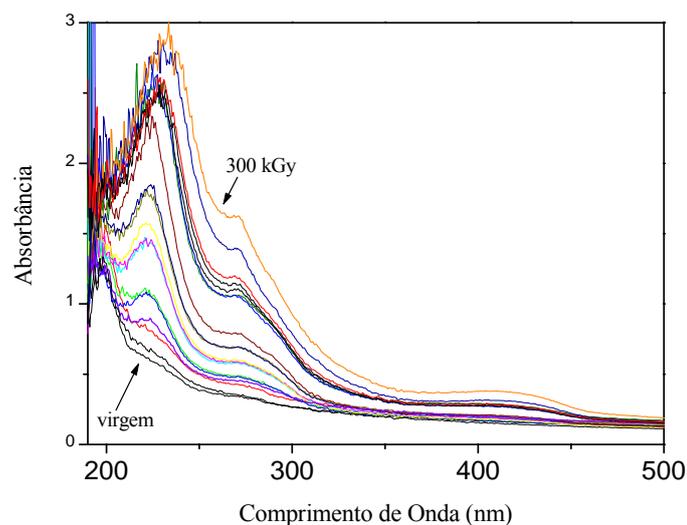


FIGURA 2.7 – Espectro de absorção óptica do P(VDF-TrFE) exposto a doses de radiação gama entre 1 a 300kGy.

Fonte: MEDEIROS, 2007.

Observamos na FIGURA 2.7 que a absorção óptica aumenta em torno de 196, 220, 273 e 410 nm de maneira gradual, sugerindo uma correlação entre as doses gama e a intensidade de absorção. Foi demonstrado através do ajuste dos picos utilizando o programa Peak Fit[®] que a intensidade dos picos de absorção é linearmente proporcional à dose gama na faixa de dose compreendida entre 1,0 até 75 kGy no comprimento de onda de 223 nm e de 1,0 até 200 kGy no comprimento de onda em 274 nm. (FIGURA 2.8).

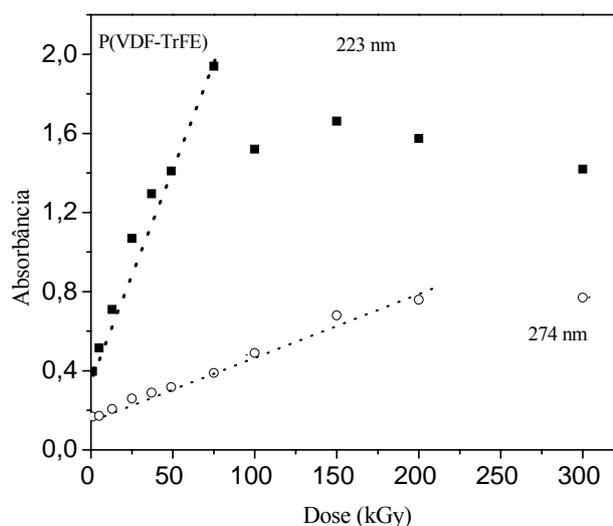


FIGURA 2.8 – Intensidade de absorção óptica em 223 e 274 nm para exposição do P(VDF-TrFE) a doses gama de 1 a 300 kGy.

Fonte: MEDEIROS, 2007.

Na FIGURA 2.8 mostramos o comportamento linear para os picos de absorção em 223 e 274 nm, para doses de 1,0 a 200 kGy. A escala útil de dose para o pico em 223 nm é de 1,0 a 75 kGy uma vez que para doses mais altas o sinal de absorção parece saturar. A intensidade de absorção em 274 nm pode ser usada para detectar doses de 1 a 200 kGy. Para doses mais altas de 200 kGy a absorção óptica começa a diminuir também atingindo a saturação. Assim, para doses gama que variam entre 1,0 a 75 kGy é possível medir a mesma dose em dois comprimentos de onda distintos, realçando a confiabilidade da medida.

Estes resultados preliminares da irradiação do copolímero P(VDF-TrFE) justificam um esforço adicional no sentido de se avançar no entendimento da radio-indução destas novas propriedades e sua correlação com a dosimetria em faixas de doses acima de 200 kGy.

2.3 - Materiais Compósitos

Um material compósito é aquele formado pela união de dois materiais de naturezas diferentes, resultando em um material de desempenho superior àquele de seus componentes individuais. É constituído de duas fases: a fase matriz e a fase dispersa. A fase matriz normalmente possui resistência mecânica inferior à fase dispersa, porém possui maior ductilidade. Desta forma a união sinérgica das propriedades das fases constituintes do compósito geralmente envolve a proteção mecânica de um material frágil, porém altamente resistente em uma matriz cujas propriedades são potencializadas com o acréscimo de resistência conferida pela fase dispersa (NETO, PARDINI, 2006).

Os materiais compósitos podem ser classificados conforme o tipo de reforço em compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais. Os compósitos reforçados por partículas envolvem a dispersão de pequenas partículas homogeneamente na matriz. Esta dispersão pode ter a finalidade de restringir o movimento das discordâncias, aumentando assim a resistência do material ou envolver a combinação das propriedades dos componentes individuais. Nos compósitos reforçados com fibras, os reforços são dispostos em emaranhados de fibras e aumentam efetivamente a resistência mecânica do composto final. Os compósitos estruturais envolvem uma disposição específica de camadas de compósitos em formato de lâminas ou em formato sanduíche, em que duas camadas externas de um determinado material protegem uma camada interna (recheio), proporcionando elevado desempenho mecânico aliado à leveza proporcionada pelo arranjo (CALLISTER, 2008).

2.3.1 - Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Assim como nos compósitos convencionais, um dos componentes serve de matriz e o outro como carga dispersa (ESTEVES, et al., 2004).

Nanomateriais são formados por agregados de partículas ultrafinas de dimensões nanométricas localizadas na região de transição entre moléculas e estruturas microscópicas. É necessário enfatizar que não basta o material possuir um tamanho na escala nanométrica para ser considerado um nanomaterial, é necessário considerar seu tamanho crítico (MEHL, 2011).

Todas as propriedades dos materiais (óptica, elétrica, magnética, de transporte), da forma pelas quais as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho,

chamado crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste valor crítico tornam-se diferenciadas, sendo que, para mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Com o aumento da razão entre a área superficial e o volume em nanomateriais o número de átomos presentes na superfície é comparável ao número dos que estão localizados em seu interior o que faz com que as propriedades físicas e químicas sejam drasticamente modificadas (MEHL, 2011).

As nanopartículas quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química entre eles. Estes tipos de interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas (ESTEVEZ, et al., 2004). Em uma investigação em que dispersaram SiO_2 em uma matriz de poli(imida) os autores observaram que a formação de ligações químicas entre as nanopartículas e determinados grupos terminais da matriz confina o espaço acessível às cadeias poliméricas. Segundo estes investigadores, o confinamento espacial das cadeias poliméricas influencia a dinâmica molecular do polímero (BERSHTEIN, et al., 2002). Outras alterações na cristalização de matrizes poliméricas semicristalinas em nanocompósitos tem sido descritas na literatura (FORNES, PAUL, 2004). Em nanocompósitos de Bi_2S_3 /Nylon, por exemplo, foi verificado que as cargas atuam como sítios de nucleação, resultando em um número maior de esfurilitas no nanocompósito relativamente ao polímero puro (NEVES, 2002).

2.4 - Óxidos de Grafeno (OG) e Nanotubos de Carbono (NTC)

O grafeno é um alótropo do carbono em duas dimensões. Foi obtido experimentalmente em 2004 por um grupo de físicos da Universidade de Manchester, UK, liderado por Andre Geim e Kostya Novoselov (KATSNELSON, 2007). Seis anos mais tarde, em 2010, Geim e Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel em física por esta descoberta. O grafeno pode ser considerado também como um ponto de partida teórico para definir estruturas de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. Fulerenos são moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente e do ponto de vista físico, são de dimensão zero (0D). Eles podem ser construídos teoricamente através da introdução de pentágonos em uma folha grafeno, o que é visto como defeito e causa uma curvatura positiva. Conseqüentemente, o fulereno pode ser pensado como esta folha de grafeno enrolada no formato de uma esfera. Os nanotubos de carbono podem pensados teoricamente como uma

folha de grafeno enrolada ao longo de uma dada direção, e são considerados como um material unidimensional (1D). Por sua vez, o grafite, material tridimensional (3D), é formado por folhas de grafeno empilhadas (HYUNWOO, et al., 2010).

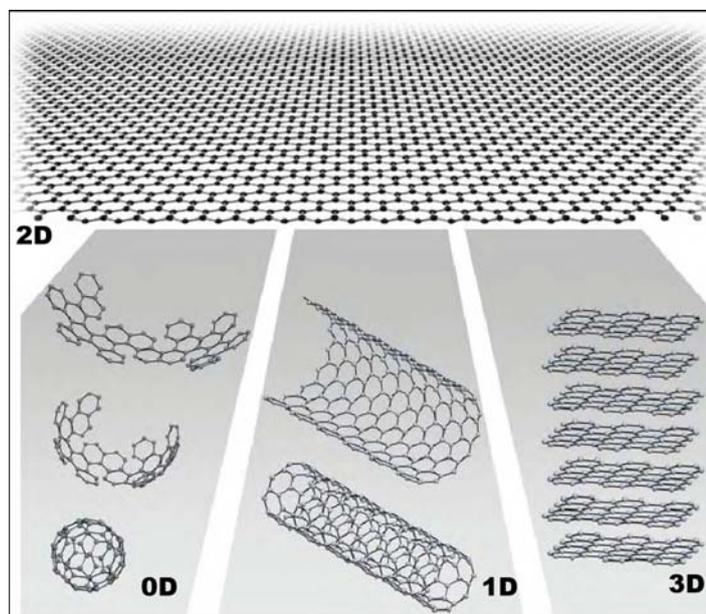


FIGURA 2.9 – O grafeno é a base para construção teórica das estruturas de fullereno, nanotubo de carbono e grafite.

Fonte: HYUNWOO, et al, 2010.

As propriedades eletrônicas exibidas pelo grafeno cristalino isolado o tornam um dos materiais mais estudados atualmente. Por outro lado, o grafeno possui o inconveniente de ser muito difícil de ser produzido e manipulado na prática por isso muitos pesquisadores voltaram suas atenções para seu “primo” próximo muito mais fácil de lidar, o óxido de grafeno. O nome “óxido de grafeno” encobre o fato de que este material é, na verdade, uma combinação de carbono, oxigênio e hidrogênio. Em sua maior parte, ele ainda se assemelha a uma folha fina de uma única camada de átomos de carbono puro, mas também possui grupos oxigenados. Estes grupos podem se ligar fortemente às moléculas que possuam oxigênios em suas camadas externas, formando amarras ideais para formulação de compósitos (SLOAN, et al., 2010).

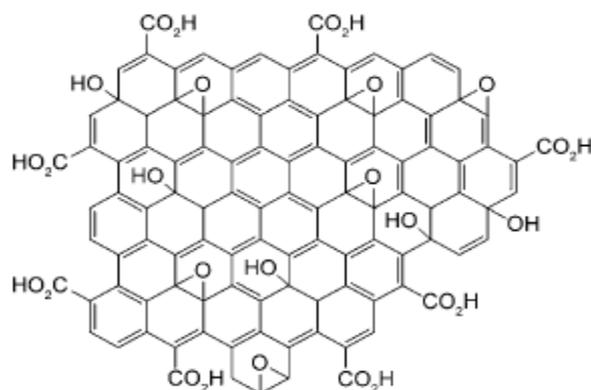


FIGURA 2.10 – Estrutura simplificada do Óxido de Grafeno (OG).

Fonte: PYUN, 2011.

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 por Iijima (IJIMA, 1991) e, deste então, suas excelentes propriedades motivaram um crescente número de estudos sobre as possíveis maneiras de utilizá-las em aplicações tecnológicas. Como já citado anteriormente, são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono e podem ser de dois tipos: os Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNTs) e os Nanotubos de Carbono de Parede Única (SWCNTs). A primeira pode ser pensada como duas ou mais folhas de grafeno enroladas. Em contraste, SWCNTs são formas cilíndricas, que podem ser pensadas como uma única folha de grafeno enrolada (FIGURA 2.11).

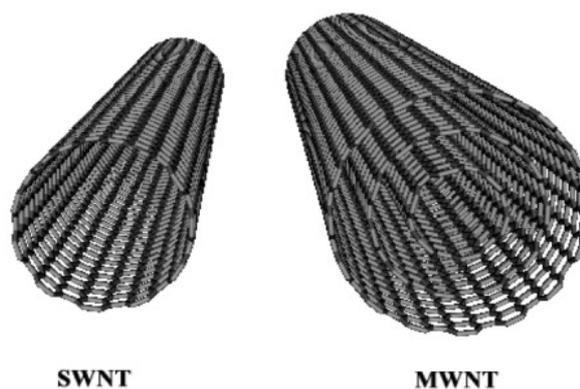


FIGURA 2.11 - Estrutura molecular do SWCNT e do MWCNT.

Fonte: www-ibmc.u-strasbg.fr, acessado em julho de 2011.

Os NTC possuem propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas únicas que são de muito interesse para aplicações que exigem alto desempenho dos materiais como na indústria aeroespacial, por exemplo, (DRESSELHAUS, et al., 1996). Para aplicações como

materiais estruturais, devido ao custo elevado dos NTC, têm sido desenvolvidos compósitos de NTCs com diversos materiais poliméricos.

A National Aeronautics and Space Administration (NASA) investiu grandes somas de dinheiro para desenvolver NTCs dispersos em matriz polimérica para aplicações tais como a missão Mars (DRESSLHAUS, et al., 2001). Antes disso, compósitos polímeros / NTC atraíram considerável atenção devido às suas propriedades mecânicas e multi-funcionais e às fortes interações conseguidas entre a matriz e os NTCs, resultando em uma microestrutura em nano-escala com área interfacial extremamente grande (WAGNER, et al., 1998). Wagner e outros estudaram a fragmentação de MWCNTs dispersos dentro de filmes finos poliméricos. Eles observaram para os compósitos polímero / NTC uma tensão de cisalhamento interfacial da ordem de 500 MPa, que é muito maior do que compósitos com fibras tradicionais. Sugeriram que estes resultados foram proporcionados por uma boa ligação entre os NTCs e a matriz polimérica (LOURIE, WAGNER, 1998). No entanto, os NTCs se aglomeram com muita facilidade formando pacotes concentrados na matriz e provocando defeitos nos compósitos, desta forma limitam a eficiência dos NTCs em matrizes poliméricas (QIAN, et al., 2000).

Salvetat e outros estudaram o efeito da dispersão de NTCs sobre as propriedades mecânicas dos compósitos polímeros / NTCs e descobriram que a dispersão pobre, com formação de emaranhados de nanotubos de carbono, levou a um drástico enfraquecimento dos compósitos (SALVETAT, et al., 1999). Assim demonstrou-se que o alinhamento dos NTCs na matriz tem um papel predominante nas suas propriedades mecânicas e funcionais (CHOI, et al., 2003).

Muitos trabalhos incorporando NTC na matriz de polímeros têm sido publicados ao longo desses anos e, até o momento, melhorar a dispersão e alinhamento de NTCs em matriz de polímeros durante o processamento é um dos principais desafios da produção de nanocompósitos de elevado desempenho. Dentre os polímeros mais utilizados como matriz reforçados com NTCs podemos citar o Epóxi formando nanocompósitos com MWCNT (WU, et al, 2011; HSIEH, et al., 2011; SANTOS, et al., 2011; DENG, et al., 2011), o PMMA com SWNTC dispersos (PRADHAN, et al., 2010) e a poliimida reforçada com MWCNTs (SCHIEA, et al., 2010; PARK, et al., 2010, LEE, et al., 2010). Nestes estudos foi observado que a presença de NTCs nas cadeias do polímero atua como um agente de nucleação de fases cristalinas que nem sempre são as mesmas do polímero puro. Ou seja, foi relatado que, para polímeros polimorfos, a presença dos NTCs pode desencadear o crescimento de fases cristalinas diferentes da esperada para o polímero puro (GRADY, 2012). Esta possibilidade de

indução de formações cristalinas em diferentes conformações é interessante para nosso estudo porque o PVDF é um polímero conhecidamente polimorfo e suas propriedades piezoelétricas tem relação direta com sua fase cristalina.

Por outro lado, considerando o alto custo de produção de nanocompósitos com NTCs em grande escala, torna conveniente o estudo da produção de nanocompósitos com óxido de grafeno. O grafeno possui propriedades fantásticas, comparáveis às dos NTCs e ainda preferíveis em relação a eles no que se refere à condutividade térmica e elétrica (KUILLA, et al., 2010). As excelentes propriedades do grafeno se refletem na produção de nanocompósitos polímero/óxido de grafeno com propriedades elevadas em relação aos polímeros puros. No entanto, a melhoria nas propriedades físico-químicas dos compósitos polímero/OG depende da distribuição homogênea das camadas de óxido de grafeno na matriz polimérica, bem como uma boa interação interfacial entre as fases (KIM, 2010).

2.5 - Compósitos com Matriz de PVDF e P(VDF-TrFE)

Há muitos compósitos produzidos em matriz de PVDF usados em diversas áreas. Na área médica, por exemplo, o compósito de PVDF/CaCO₃ foi recentemente preparado com objetivo de produzir um novo material para restaurações ósseas e preenchimento ósseo. Este composto tem CaCO₃ incorporado nos poros do polímero; filmes deste compósito podem ser projetados e fabricados em diversos formatos adequando-o às aplicações cirúrgicas, uma vez que a biocompatibilidade do PVDF favorece sua aplicação na área médica (RIBEIRO, 2003).

Compósitos formados a partir do copolímero de trifluoroetileno, o P(VDF-TrFE), com zirconato titanato de chumbo apresentou excelentes propriedades piezoelétricas podendo ser adaptado para diversas aplicações dependendo do volume de cerâmica do compósito, sendo úteis como sensores e transdutores (CHAN, et al., 1999).

Em um recente trabalho Linghao He e outros estudaram o efeito da incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas na matriz de PVDF e relataram uma progressiva mudança de fase cristalina do polímero conforme aumentava a proporção de nanotubos. A fase cristalina do polímero inicialmente estava na conformação apolar α e mudou para sua conformação polar β , que é a fase tecnologicamente mais importante do polímero (HE, et al., 2010).

Outros pesquisadores estudaram o efeito da incorporação de MWCNTs em matriz de PVDF e todos relataram o mesmo resultado – a progressiva mudança de fase morfológica do polímero em função da proporção de MWCNTs da fase α para β , refletindo em elevadas

propriedades piezoelétricas (HUANG, et al., 2009; PAL, et al., 2009; KANG, et al., 2011). Um destes trabalhos relata a produção de nanocompósitos de PVDF/(ZrO₂/MWCNT) e, além de demonstrarem mudança morfológica das cadeias do PVDF (que se alinham em sua fase β), relataram também a interessante propriedade de retardarem a propagação de chamas, incluindo mais esta importante aplicação para o nanocompósito. A caracterização feita por meio da microscopia eletrônica por transmissão, difração de raios X e DSC, levou a formulação de um desenho esquemático para explicar a interação entre as fases (FIGURA 2.12). Este diagrama sugere uma forte interação entre as paredes externas dos MWCNTs e os átomos de flúor da cadeia do polímero, por intermédio do dióxido de zircônio.

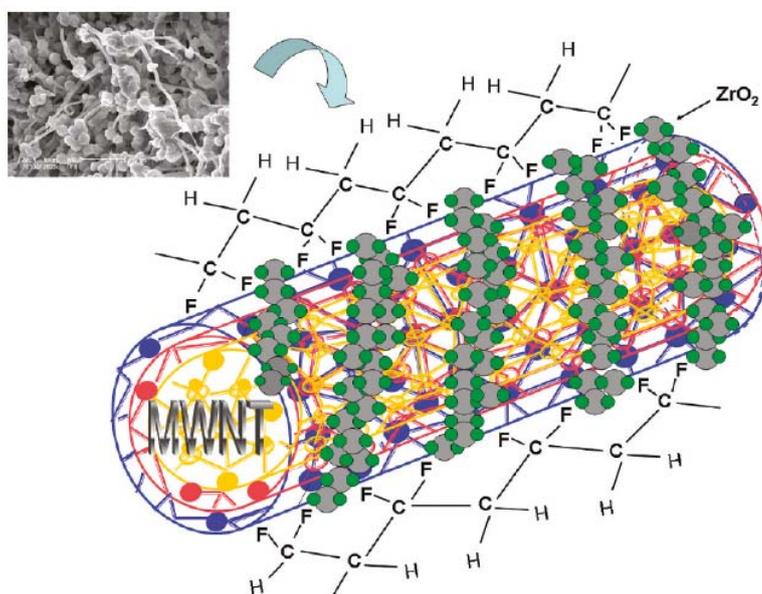


FIGURA 2.12 – Desenho esquemático mostrando o mecanismo de formação da fase β do PVDF induzido pela interação de van der Waals entre a cadeia externa do MWCNTs recoberta com dióxido de zircônio e os átomos de flúor da cadeia do polímero.

Fonte: PAL, et al. 2009.

É mostrado na FIGURA 2.12 uma proposta de mecanismo de alinhamento das cadeias do PVDF em sua conformação β em função da presença dos MWCNTs recobertos com dióxido de zircônio. Este diagrama foi baseado em informações obtidas com diversas técnicas de análise e propõe que a parede externa do MWCNTs atrai os átomos de flúor da cadeia do polímero, através da interação delas com o dióxido de zircônio que está recobrindo os nanotubos. Uma explicação para esta atração é sugerida por outros autores em um trabalho

semelhante de dispersão de MWCNTs na matriz de PVDF. HUANG e outros sugerem que os átomos de flúor são atraídos pelas paredes dos MWCNTs quando estes estão funcionalizados, uma vez que os átomos de flúor são muito eletronegativos (HUANG, et al., 2009).

Esses são só alguns exemplos dos compósitos produzidos com matriz de PVDF e/ou de seu copolímero P(VDF-TrFE) e demonstra o quão interessante pode ser o estudo dos diversos mecanismos de incorporação de fases dispersas como NTCs e OGs em suas cadeias e suas aplicações tecnológicas.

3. METODOLOGIA

3.1 - Preparação das amostras

São utilizadas amostras do homopolímero PVDF e dos copolímeros P(VDF-TrFE)_{50/50} e do P(VDF-HFP)_{90/10} fornecidos pela indústria francesa ATOCHEM na forma granular e na forma de pó para os copolímeros de TrFE com concentrações de 72/28 e 65/35 mol%. Na transformação em filmes finos as amostras são prensadas com uma prensa hidráulica com capacidade para 10 toneladas, acoplada a duas chapas aquecedoras de alumínio, ferro e amianto, com termoresistores ligados a dois controladores de temperatura. Para regulagem da espessura das amostras utilizam-se espaçadores de alumínio entre as chapas. O polímero foi inicialmente envolvido entre folhas de papel alumínio, que são introduzidos entre as placas previamente aquecidas à 200 °C. É então realizada a prensagem a uma tonelada por aproximadamente 10 segundos seguido por uma têmpera à temperatura ambiente. Desta maneira são produzidos filmes finos de aproximadamente 160 µm de espessura.

Para produção das amostras de compósitos do PVDF e do copolímero P(VDF-TrFE) 50/50 mol% com NTC e com OG foram usados os mesmos polímeros fornecidos pela indústria francesa ATOCHEM na forma granular, com massa de aproximadamente 0,1 g cada grão, porém produzidas pelo método de dissolução em solvente. O procedimento consiste em tomar um recipiente de vidro, com fundo plano devidamente limpo. Colocam-se os grãos de polímero no recipiente e em seguida adiciona-se 3 ml de dimetilacetamida (DMAc) com 2 gotas de anidrido acético cobrindo os grãos. O recipiente é tampado com papel alumínio e armazenado em uma estufa a 60°C. Após a dissolução são adicionados os NTCs em solução aquosa contendo surfactante e os OGs dispersos em água, fornecidos neste ponto através de uma parceria entre pesquisadores no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Após adicionar estes NTCs e OGs armazenamos a mistura na estufa por mais 12 horas. Após a completa dissolução dos NTCs e OGs são feitos alguns furos no papel alumínio para permitir a gradativa evaporação do solvente, até que se forme um filme no fundo do recipiente de vidro ou Teflon. Este processo é concluído entre 4 a 5 dias. Foi necessário, em algumas ocasiões, o uso de agitador magnético para acelerar e melhorar a dissolução dos NTCs e OGs na solução de polímero e solvente. Foram também produzidos compósitos prensados, após o processo de dissolução em solvente.

3.2 - Irradiação dos Filmes Poliméricos

As amostras foram irradiadas rente à fonte a uma taxa de dose de $3,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN, que é equipado com um Irradiador Panorâmico modelo IR-214, fabricado pelo MDS Nordion, com uma fonte de Cobalto 60, armazenada a seco, cuja atividade é de $1,9462 \cdot 10^{15} \text{ Bq}$. Esta fonte emite fótons com energia de 1,17 a 1,33 MeV em proporções iguais, com uma meia vida de 5,27 anos.

A FIGURA 3.13 mostra o interior da câmara de ionização onde observamos quatro mesas giratórias utilizadas na irradiação de produtos e, no centro a fonte de cobalto 60 envolvida por um sistema de proteção (chaminé). A fonte possui duas posições: a de repouso e a de exposição (FIGURA 3.14).



FIGURA 3.13 – Câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, na posição de irradiação.

Fonte: http://intranet.cdtn.br/instituicao/instituicao_frame.htm, acessado em Janeiro de 2012.

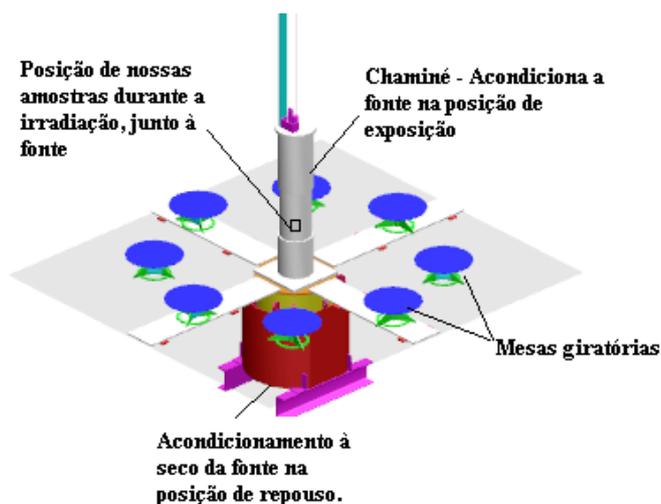


FIGURA 3.14 – Desenho Esquemático da câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, mostrando a posição de nossas amostras quando irradiadas, assim como as posições de repouso e exposição da fonte

Fonte: Adaptado de: http://intranet.cdtm.br/instituicao/instituicao_frame.htm, acessado em Janeiro de 2012.

O laboratório é projetado para processar pequenos volumes de diferentes produtos. Suas principais aplicações: tratamento de alimentos; desinfestação de frutas e grãos, substituindo a fumigação química; conservação de obras de arte pela eliminação de fungos e insetos; esterilização de produtos médicos e farmacêuticos; modificação de produtos industriais como polímeros e derivados sintéticos; modificação ou indução de cores em gemas; tratamento de sangue e hemoderivados; esterilização de produtos médicos e farmacêuticos (http://intranet.cdtm.br/instituicao/instituicao_frame.htm).

Os responsáveis pelo LIG realizaram antes das nossas irradiações uma caracterização da distribuição de dose dentro da câmara. Foram utilizados dosímetros Fricke e dosímetros termoluminescentes (TDL - 800) para medir a dose de radiação em vários pontos da sala, variando a taxa para uma mesma dose como está demonstrado na FIGURA 3.15. A figura mostra a localização em que foram colocados os dosímetros na câmara para realização da calibração. Observa-se que a calibração foi realizada também com o dosímetro junto à fonte, no mesmo arranjo realizado em nosso trabalho.

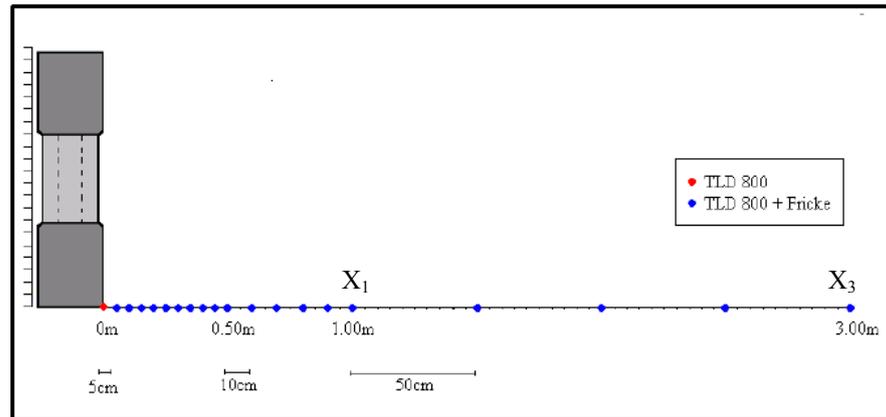


FIGURA 3.15 – Localização dos dosímetros na câmara de irradiação em relação à fonte de cobalto 60.

Fonte: SOARES, et al., 2009.

Com base nos resultados obtidos foi possível assegurar a dose recebida em cada ponto da sala levando em consideração a Lei do Inverso do Quadrado que determina que a intensidade da radiação emitida por uma fonte pontual diminui à medida que aumenta a distância da fonte emissora.

Como está demonstrado na FIGURA 3.16 a uma distância (d) da fonte emissora, a radiação emitida pela mesma atinge uma determinada área 1. A uma distância duas vezes maior ($2d$), a mesma quantidade de radiação atinge uma área quatro vezes maior, no plano 2, ou seja, com a duplicação da distância a intensidade se tornou quatro vezes menor. Levando em consideração esta lei foi possível confirmar, dentro de uma certa incerteza, que a dose recebida na posição X_1 da FIGURA 4.15 recebeu uma dose nove vezes maior do que na posição X_3 quando os dosímetros foram irradiados com ao mesmo tempo nestas respectivas posições.

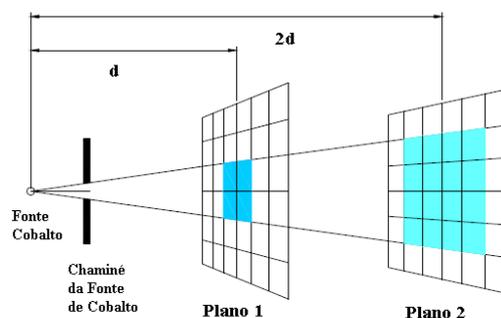


FIGURA 3.16 – Representação esquemática da Lei do Inverso do Quadrado da Distância.

Fonte: SILVA JUNIOR, MARQUES, 2006.

A diferença na intensidade da radiação que chega aos dosímetros nas diferentes posições traz implicações importantes no cálculo da dose absorvida por um material porque dela depende o grau de produção de partículas carregadas pelas interações gama no ar (taxa de exposição). A exposição, normalmente simbolizada como X , é expressa nas unidades de roentgens (R) ou miliroentgens (mR). É uma quantidade que reflete a extensão de eventos de ionização que ocorre quando o ar é irradiado por fótons ionizantes (radiação gama e / ou raios X). Em particular, é uma medida da quantidade de carga elétrica de um sinal (positivo ou negativo) produzida por unidade de massa de ar quando os elétrons produzidos pela interação dos fótons em uma pequena massa de ar são usados para dissipar toda a sua energia cinética. No sistema internacional de unidades a exposição é medida em coulombs por quilograma (C / kg), e $1 R = 2,58 \times 10^{-4} C \cdot kg^{-1}$. A taxa de exposição expressa a taxa de produção de ionizações por unidade de massa de ar e é normalmente expressa em roentgens por hora ($R \cdot h^{-1}$) ou miliroentgens por hora ($mR \cdot h^{-1}$).

Quando a irradiação ocorre em condições de equilíbrio eletrônico a energia e as direções das partículas carregadas entrando em um pequeno volume de material são iguais à energia e direções de partículas carregadas em qualquer outro material (dosímetro, por exemplo), deixando esse elemento com o mesmo volume.

A condição de equilíbrio eletrônico está diretamente ligada à definição da grandeza exposição. De acordo com a definição, os elétrons produzidos pela interação da radiação com a matéria devem perder toda a sua energia por meio de ionizações num volume específico de ar, e as cargas do mesmo sinal devem ser somadas. Entretanto, alguns elétrons produzidos neste volume específico depositam sua energia fora deste mesmo volume, produzindo cargas que não serão consideradas na soma total. Por outro lado, os elétrons produzidos fora do volume específico podem entrar neste volume e ser considerados na soma total das cargas produzidas. Se as cargas produzidas forem compensadas pelas cargas a mais consideradas existe a condição de equilíbrio eletrônico, necessária para a definição de exposição. Na FIGURA 3.17 temos uma ilustração deste processo onde as letras A, B, C, D e E representam radiações com diferentes energias e, conseqüentemente, diferentes potenciais de ionização.

	1º mm	2º mm	3º mm	4º mm	5º mm	6º mm	7º mm	8º mm
A	6	9	25	60				
B		6	9	25	60			
C			6	9	25	60		
D				6	9	25	60	
E					6	9	25	60
Total de Ionização por mm	6	15	40	100	100	94	85	60

FIGURA 3.17 – Representação esquemática da condição de equilíbrio eletrônico.

Fonte : Disponível em: <http://www.fsc.ufsc.br/~canzian/introirt/fig-equielet.html>, acessado em Janeiro de 2012.

O grau de produção de partículas carregadas pelas interações gama no ar depende:

1. da intensidade destas radiações, que são expressos através de uma quantidade chamada de taxa de fluência, que é o número de fótons por centímetro quadrado por segundo - $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.
2. a energias dos fótons, E, geralmente expressos em milhões de elétron-volts, MeV.
3. da fração média da energia dos fótons transferida para partículas carregadas e disponíveis para ser absorvida por interação de fótons por unidade de espessura, densidade de massa percorrida. É expressa através de uma quantidade chamada de coeficiente de absorção de energia em massa, simbolizado por μ_{en}/ρ , e tem suas dimensões em centímetros quadrados por grama, cm^2g^{-1} .
4. da quantidade média de energia necessária para produzir um evento de ionização no ar, medido através de uma quantidade denominada w - valor para o ar, e cujo valor varia um pouco dependendo da quantidade de umidade no ar, e é cerca de 33,8 elétron-volts por par de íons (um par de íons é o íon positivo e elétron negativo produzidos por um evento de ionização) a 50% de umidade relativa a 22 °C.

Em função de um procedimento de calibração a seguinte fórmula é usada para calcular a taxa de exposição:

$$\dot{X} = dX/dt = \frac{A\Gamma}{d^2}$$

Equação 3.1

Onde:

A = Atividade da amostra

Γ = constante referente ao tipo de radionuclídeo fonte.

X = exposição

t = tempo

d = distância da fonte

A partir da equação 3.1 temos:

$$dX = \frac{A\Gamma}{d^2} dt \quad \text{Equação 3.2}$$

Considerando que a atividade da amostra (A) e a distância da fonte (d) não irá variar com o tempo, então a partir da Equação 3.2 obtemos:

$$t = \frac{Xd^2}{\Gamma A} \quad \text{Equação 3.3}$$

Mais uma vez temos a oportunidade de demonstrar através da equação 3.2 a relação da taxa de exposição com o quadrado da distância. A Equação 3.2 é usada no programa que controla o tempo de irradiação conforme a dose requerida no LIG, especificando a distância da fonte. A determinação da dose absorvida a partir da exposição é bem simples em condições de equilíbrio eletrônico, pois a dose num ponto do meio é:

$$D_{ar} = \dot{X} \left(\frac{W}{e} \right)_{ar} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde \dot{X} = taxa de exposição, ou seja, $\frac{mR}{h}$.

$\frac{W}{e}$ = energia requerida para produzir um par de íons.

Porém essa medida de taxa de exposição e sua conversão para dose são limitadas na prática para energias de fótons até as do ^{60}Co pois ela exige um rigoroso equilíbrio eletrônico e várias correções dependentes da energia.

Do ponto de vista da física o dosímetro apropriado deveria medir dose, ou seja, energia absorvida por unidade de massa. Entretanto, nenhum dos existentes mede a energia absorvida diretamente (exceto o calorímetro), mesmo que os parâmetros utilizados sejam bem conhecidos como, por exemplo, a energia necessária para formação de pares de íons.

Com o processo de calibração do sistema dosimétrico para fonte de cobalto do LIG garantimos que a dose projetada para ser recebida em nosso dosímetro esteja correta, fornecendo assim uma calibração relativa confiável para nosso sistema.

3.4 - Técnicas Experimentais de Análise

Para nossas investigações utilizamos as técnicas experimentais de calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectrofotometria no infravermelho (FTIR), no ultravioleta-visível (UV-Vis), Raman (Raman) e difração de raios X (DRX). As técnicas DSC e DRX foi utilizadas para avaliar as mudanças na porção cristalina dos polímeros e compósitos. A absorção no FTIR foi utilizada para observar o aparecimento de novas ligações C=O e também para avaliar as interações entre a cadeia dos polímeros e os NTCs e OGs. A técnica de espectrofotometria no UV-Vis foi utilizada para monitorar o aumento de ligações conjugadas C=C. A espectrofotometria Raman foi utilizada para estudar o efeito da presença de OG na fase morfológica da matriz de PVDF. Uma explicação sobre cada uma das técnicas é apresentada no Apêndice 1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

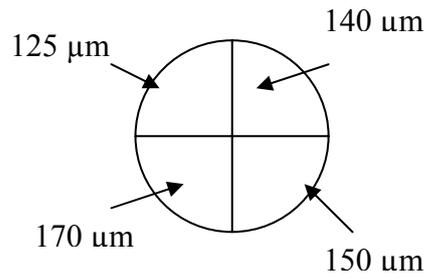
4.1 - Irradiação do P(VDF-TrFE)_{50/50}

4.1.1 – Espectrofotometria UV-Vis

a) Preparação das Amostras

O processo de dosimetria das radiações ionizantes, como em qualquer medição experimental, está sujeito a erros e incertezas. A incerteza na leitura dos dosímetros está associada à variação intrínseca da resposta do dosímetro, variação das espessuras individuais e instabilidade do instrumento de medida (ASTM, 1999). A variação da espessura da amostra é especialmente importante quando o parâmetro mensurável é obtido através da análise de Espectrofotometria no Ultravioleta – Visível. Isto porque a variação da espessura é, na análise, uma variação do caminho óptico percorrido pelo feixe, ou seja, um parâmetro que influencia no número de interações da radiação com a matéria.

Com o objetivo de avaliar a influência da espessura do copolímero P(VDF-TrFE) nos espectros obtidos na leitura de UV-Vis, preparamos 27 amostras que foram subdivididas em 95, com o objetivo adicional de verificar a homogeneidade das amostras prensadas. Na FIGURA 4.18 a) demonstramos como foram divididas as amostras prensadas, em quatro ou três partes. Na FIGURA 4.18 b) vemos a foto de uma das amostras revelando que não podemos avaliar somente visualmente sua homogeneidade ou variação de espessura. Foi verificado, através do uso de um micrômetro, que nem todas as amostras são homogêneas quanto à espessura. O que reforça a necessidade de verificação dessa influência no espectro obtido pela análise de UV-Vis, tendo em vista a possibilidade de leitura do filme polimérico em diferentes posições, antes e depois da irradiação, variando assim a espessura, mesmo se tratando de uma única amostra.



a)



b)

FIGURA 4.18 a) Desenho esquemático da amostra 3 do lote de 27 amostras prensadas para avaliação da relação espessura x absorção óptica. Na FIGURA 4.18 b) Foto da amostra de P(VDF-TrFE).

A espessura das 95 amostras variou entre 110 μm a 190 μm , sendo que a maioria com 160 μm . Verificamos que existe uma diferença de absorção para amostras mais finas em relação às mais espessas. Como podemos observar na FIGURA 4.19 a absorção óptica das amostras virgens varia conforme a espessura da amostra de maneira significativa em relação aos extremos e menos significativas para espessuras intermediárias. Através desta análise mostrou-se que a diferença de espessura das amostras influencia a absorção da radiação UV-Vis indicando a necessidade de adoção de uma forma de normalização das medidas em relação à espessura das amostras e também quanto à homogeneidade, visto que uma mesma amostra pode ter diferentes espessuras dependendo do ponto em que é medida.

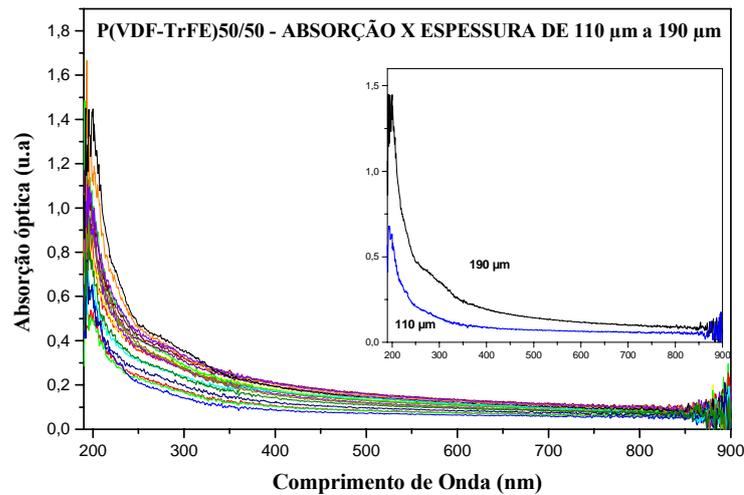


FIGURA 4.19 - Espectro das amostras virgens de P(VDF-TrFE). No detalhe a diferença de absorção da amostra mais fina em relação à mais espessa.

Como a maioria das amostras media 160 μm , decidimos usar uma amostra padrão desta espessura para normalizar as demais. Assim, a absorbância de uma amostra irradiada é normalizada da seguinte maneira:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\text{Irr}} \cdot \mathbf{f}_c \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\text{Onde } \mathbf{f}_c = \mathbf{A}_{\text{Vg}}/\mathbf{A}_{\text{Pd}}$$

Nesta equação:

A é a absorbância normalizada;

\mathbf{A}_{Irr} é a absorbância medida após a irradiação;

\mathbf{f}_c é o fator de normalização,

\mathbf{A}_{Vg} é a absorbância da amostra antes da irradiação; e

\mathbf{A}_{Pd} é a absorbância da referência (160 μm).

Através da equação observamos que o fator de correção para as amostras envolve uma amostra padrão, utilizada em todas as normalizações e a análise da amostra que será normalizada virgem, ou seja, antes da irradiação. A FIGURA 4.20 esclarece o processo adotado para normalização das análises.

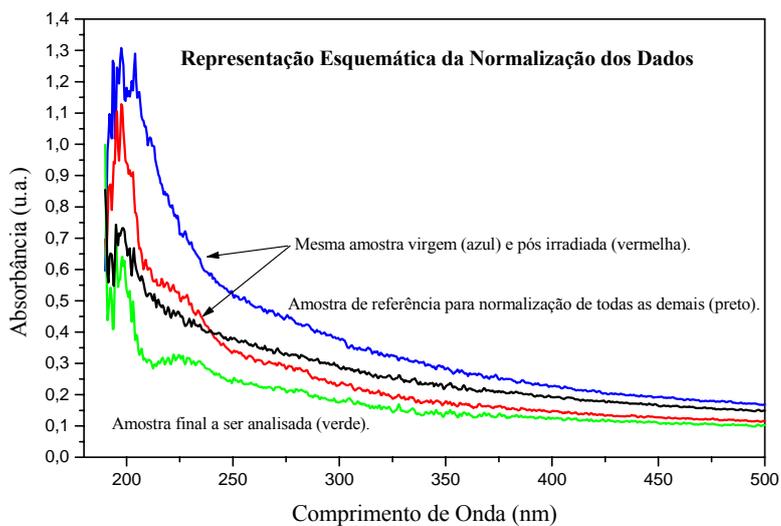


FIGURA 4.20 - Espectro da amostra padrão de referência (espessura 160 μm), da amostra virgem de P(VDF-TrFE) a ser normalizada e a mesma pós irradiada, amostra final normalizada.

Os Espectros da amostra virgem a ser normalizada e a padrão não possuem picos proeminentes de absorção, porém notamos que as amostras pós irradiadas (antes e depois da normalização) apresentam picos proeminentes por volta de 220 e 274 nm devido à interação da radiação com o polímero (formação de conjugados, análise adiante no trabalho). O que podemos perceber é que as bases dos espectros, em comprimentos de onda superiores a 400 nm, que não possuem picos, iniciam-se com valores muito discrepantes. Ou seja, para efeitos comparativos, pelo fato das amostras não absorverem radiação na faixa de comprimento de onda entre 400 – 500 nm, a absorção nesta faixa deveria ser a mesma para todas, o que não ocorre. Para efeito de normalização, estipulamos um fator de correção obtido através da divisão da amostra virgem a ser normalizada pela amostra padrão. Depois que irradiamos a amostra a ser normalizada efetuamos a operação inversa, ou seja, multiplicamos os dados da amostra após a irradiação pela diferença entre ela virgem e a padrão, obtendo assim um espectro que refletia os efeitos da irradiação. Isto porque, quanto menos dano a radiação causasse ao polímero mais semelhança haveria entre o espectro da mesma amostra virgem e pós irradiada. E, uma vez que fizéssemos a operação reversa (multiplicação) obteríamos o espectro inicial da amostra. A necessidade de usarmos uma mesma amostra padrão na divisão está em normalizar as amostras umas em relação às outras.

Desta forma garantimos que a análise dos resultados de UV-Vis ficasse mais confiável, eliminando uma possível fonte de erro sistemático.

b) Identificação do Limite Inferior de Dose para Curva de Calibração

Foram irradiadas 55 amostras distribuídas em doses de 25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 Gy para identificar e estabelecer um limite inferior de dose para a curva de calibração para o copolímero P(VDF-TrFE). O resultado pode ser conferido na FIGURA 4.21.

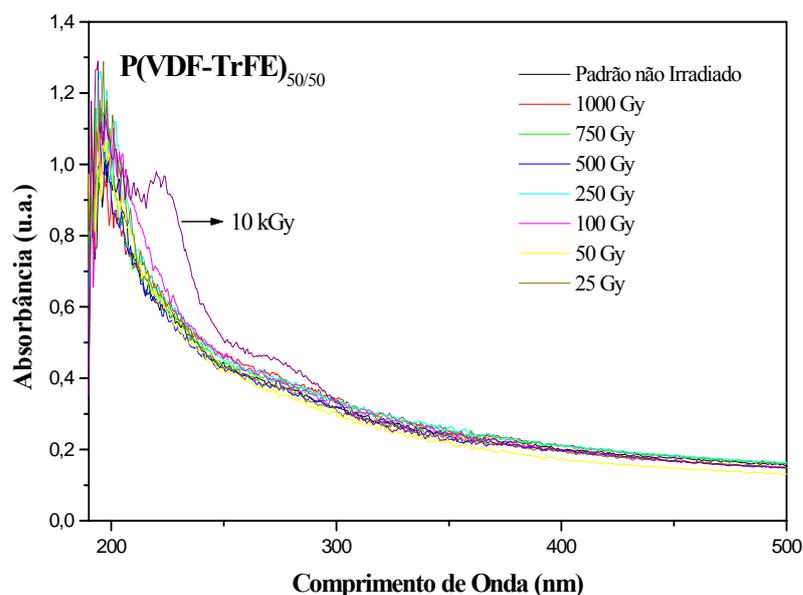


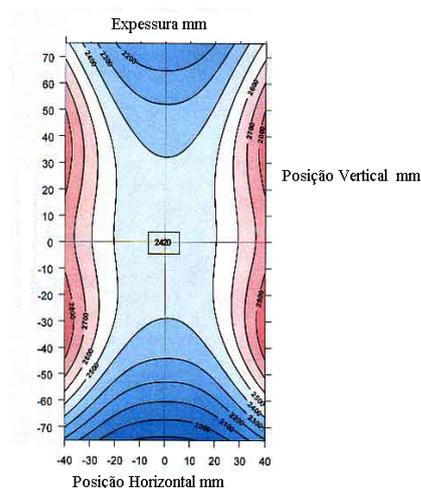
FIGURA 4.21 - Espectro das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 Gy e 10.000 Gy de radiação gama.

É possível observar na FIGURA 4.21 que o copolímero, quando irradiado em doses inferiores a 1,0 kGy, com o mesmo procedimento de irradiação para doses de 1,0 kGy a 3,0 MGy, não apresenta alterações significativas no seu espectro de absorção. Entretanto, com doses superiores a 1,0 kGy já pode ser observado um significativo incremento na absorção, exemplificado na FIGURA 4.21 pelo espectro da amostra irradiada com 10 kGy. Em nosso primeiro trabalho de avaliação do copolímero para uso em dosimetria em altas doses realizamos uma calibração na faixa de 1 a 200 kGy, com a absorção medida em 274 nm, e de 1 a 75 kGy, com a absorção medida em 223 nm, onde já havíamos demonstrado que a dose limite inferior da calibração seria na dose de 1 kGy (ver FIGURA 2.8) (MEDEIROS, FARIA, 2008). Vale lembrar que este copolímero foi irradiado em trabalhos anteriores com doses

gama abaixo de 1 kGy e demonstrou alterações proporcionais à dose absorvida (MEDEIROS, 2007). Porém naquela ocasião o copolímero foi irradiado com uma fonte do tipo Gammacell, com taxa de dose bem inferior que a fonte de Cobalto utilizado agora e também com um campo de irradiação não isotrópico. Na FIGURA 4.22 a) e b) vemos a Gammacell utilizada no experimento citado e a representação da distribuição de dose típica de um irradiador Gammacell em uma área de seção vertical passando pelo centro da câmara de irradiação. A variação máxima no valor da taxa de dose é de aproximadamente 5%.



a)



b)

FIGURA 4.22 a) Gammacell utilizada no experimento em que amostras de P(VDF-TrFE) foram irradiadas com doses inferiores à 1 kGy e b) a representação da isodose nesta câmara de irradiação.

Fonte: MEDEIROS, 2007.

Observando a FIGURA 4.22 em comparação com a descrição da fonte utilizada no presente trabalho, na seção 3, notamos que são fontes com campos de irradiação característicos e distintos. Então, determinamos que o limite inferior de dose para o copolímero nas condições de irradiação atuais, deve ser de 1,0 kGy. Esta constatação não exclui a possibilidade de uso do copolímero para medição de doses inferiores. Ela somente salienta a necessidade de diferentes processos de calibração conforme a aplicação desejada, qual seja, dosimetria de baixas doses ou altas doses de radiação gama. É importante salientar também que, nas calibrações realizadas no citado trabalho, a absorção óptica em amostras

irradiadas com 1,0 kGy, com taxas de dose de $0,012 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ para Gammacell e $0,5 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ no LIG foram próximas, 0,487 e 0,58 respectivamente, indicando pouca dependência de resposta em relação a taxa de dose. A inadequação do copolímero para uso em dosimetria de baixas doses na calibração efetuada no LIG pode estar associada à própria geometria da câmara de irradiação, aonde a amostra é posicionada no centro de um cilindro composto por varetas de Co-60, como ilustrado na FIGURA 4.23.

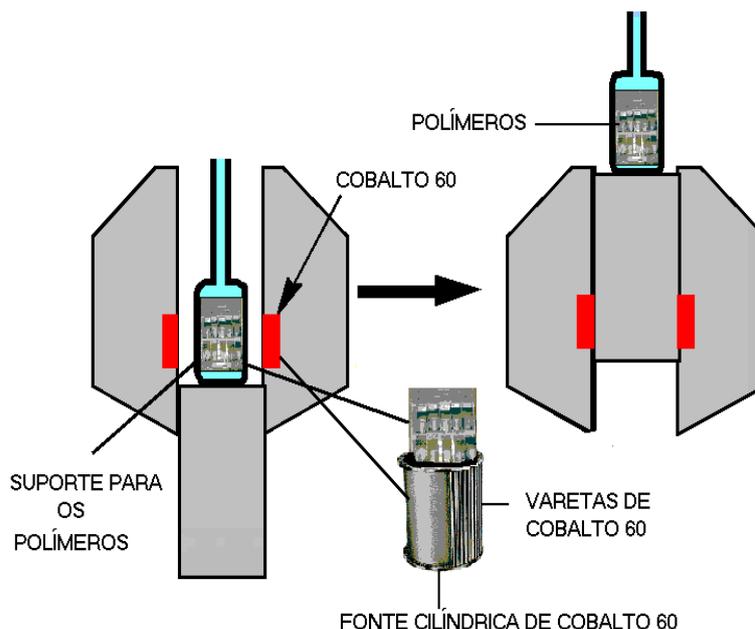


FIGURA 4.23 – Desenho esquemático do posicionamento dos polímeros irradiados em relação à fonte de Co-60 da Gammacell.

Fonte: MEDEIROS, 2007.

c) Identificação do Limite Superior de Dose para Curva de Calibração

Os filmes de P(VDF-TrFE) foram expostos à doses de 100, 300, 500, 750, 1000, 3000 kGy utilizando a fonte de Co-60 do LIG. Para cada dose usamos amostras diferentes. O tempo decorrido entre o fim das irradiações e a obtenção dos espectros era no máximo de 2 horas.

Na FIGURA 4.24 são apresentados os espectros de absorção entre 190 e 700 nm das amostras irradiadas. É possível observar que, com o aumento da dose, o pico em 196 nm parece aumentar a sua intensidade, tendendo à saturação. O ajuste destas curvas mostra que outros três picos se intensificam à medida que a dose aumenta. Eles estão posicionados em 223, 274 e 410 nm (detalhe da FIGURA 4.24).

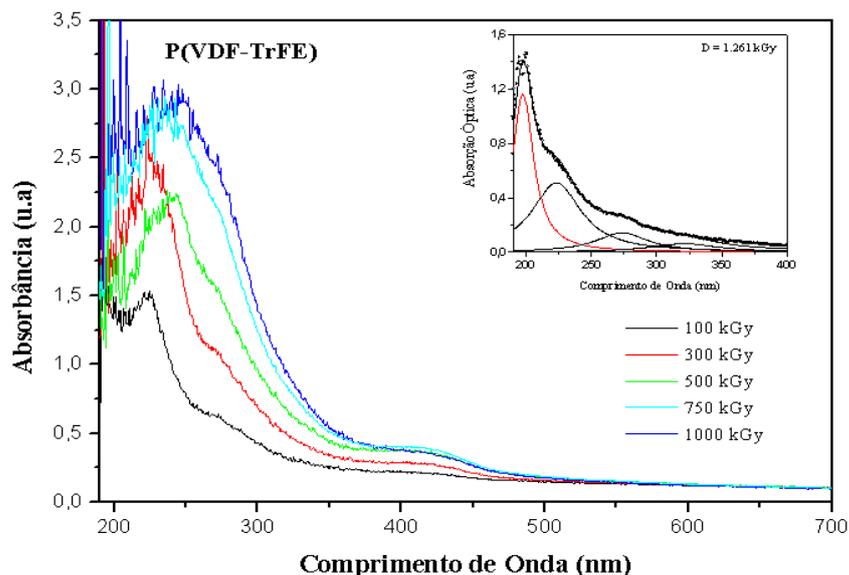
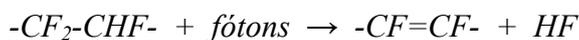
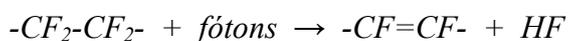
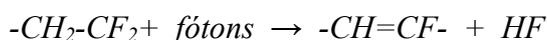


FIGURA 4.24 - Espectro das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 100, 300, 500, 750 e 1000 kGy de radiação gama. No detalhe a deconvolução em picos do espectro de absorção do copolímero irradiado com 1,261 kGy.

O espectro para amostra irradiada com 3.000 kGy não apresentou picos definidos e sim um espectro contínuo, possivelmente pela sobreposição de vários picos causados pela degradação macroscopicamente observada do copolímero. Estas mesmas bandas de absorção foram observadas também no copolímero P(VDF-TrFE) irradiado com raios X e foram atribuídos à formação de conjugados C=C (185 nm), dupletos (223 nm) e tripletos (274 nm) (DAUDIN, et al., 1991) segundo os seguinte mecanismos possíveis:



Para entendermos melhor os resultados obtidos é interessante relembrar alguns conceitos relacionados à espectrometria no UV-Vis. A espectroscopia de absorção UV-Vis utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda variam entre 200 a 780 nm. Quando estimulada com a radiação, a molécula do composto pode sofrer transições

eletrônicas por ocasião da absorção de energia quantizada. O espectro eletrônico de absorção é o registro gráfico da resposta do sistema ao estímulo.

A absorção de energia UV-Vis modifica a estrutura eletrônica da molécula em consequência de transições eletrônicas envolvendo geralmente elétrons π e n (não ligantes). Isto requer que a molécula contenha pelos menos um grupo funcional insaturado ($C=C$, $C=O$, por exemplo) para fornecer os orbitais moleculares π e n . Tal centro de absorção é chamado cromóforo, sendo responsável principalmente pelas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Estas resultam da absorção de radiações eletromagnéticas que se enquadram em uma região espectral experimentalmente conveniente, ao contrário das transições $n \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$ que requerem geralmente irradiações mais energéticas ($\lambda < 200$ nm) (SILVERSTEIN, et al., 1979).

Os elétrons que contribuem para a absorção UV-Vis das espécies moleculares orgânicas são:

- Os elétrons que participam das ligações entre os átomos (elétrons π e σ);
- Os elétrons não-ligantes n , ou seja, os elétrons externos dos átomos que não participam da formação das ligações.

Nos compostos orgânicos, são possíveis quatro tipos de transições eletrônicas. Sendo elas classificadas como:

- Transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$: ocorrem nos hidrocarbonetos que possuem apenas ligações σ e elétrons ligantes. Ex.: Propano ($\lambda_{\text{máx}} = 135$ nm);
- Transições $n \rightarrow \sigma^*$: ocorrem em compostos saturados contendo átomos com elétrons não-ligantes. Ex.: cloreto de metila ($\lambda_{\text{máx}} = 173$ nm);
- Transições $n \rightarrow \pi^*$: são observadas em compostos contendo orbitais π e heteroátomo com elétrons não-ligantes;
- Transições $\pi \rightarrow \pi^*$: compostos contendo grupo funcional insaturado.

Estas duas últimas são as transições mais importantes para a espectroscopia UV-Vis dos compostos orgânicos, pois o máximo apresenta-se normalmente nessa região, sendo que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentam absorvidades molares muito maiores em relação às transições $n \rightarrow \pi^*$ (SILVERSTEIN, et al., 1979).

Como mostrado, as insaturações associadas a esta transição causam mudanças de cor nos polímeros por se tratarem de grupos cromóforos, ou seja, uma substância que tem muitos elétrons capazes de absorver energia ou luz visível, e excitar-se para assim emitir cor (BERLINCK, 2010). Simplificando, podemos dizer que é a parte, ou conjunto de átomos de

uma molécula responsável por sua cor. Desta forma, observando o incremento de ligações C=C nos copolímeros irradiados, podemos supor que haja, conseqüentemente, uma gradual mudança de cor da amostra conforme o aumento da dose.

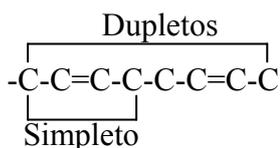
TABELA 4.1

Relação de exemplos de grupos cromóforos no ultravioleta.

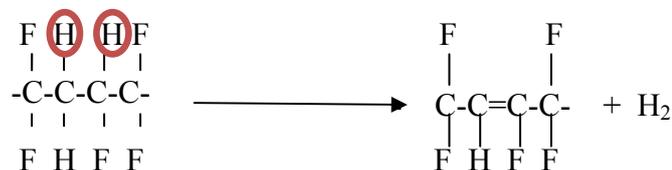
Cromóforo	Comprimento de Onda (λ_{\max})(nm)
C=C	175
C=O	160 185 280
C-C-C=C	217
C=C-C=O	220 315
C=C=C	227
C=C=O	227 375
C=C=C=C	240 310

Fonte: BERLINCK, 2010.

Na TABELA 4.1 mostramos alguns exemplos de grupos funcionais cromóforos que absorvem radiação no ultravioleta e os correspondentes picos de absorção relacionados a eles. Podemos observar que mais de um grupo pode absorver na mesma região. Um pico de absorbância na região de 220 e 227 nm podem, desta forma, estar simultaneamente relacionados a grupos C=O e conjugados de C=C. As ligações conjugadas ocorrem quando ligações duplas estão alternadas entre ligações simples de carbono, como no esquema abaixo:



Como vimos anteriormente (seção 2.2.1) quando ocorre o rompimento da ligação C-H devido à interação da radiação com o polímero, pode ocorrer a formação de uma ligação dupla C=C, conforme o esquema abaixo:



No esquema representamos um simpleto que é formado a partir da quebra das ligações C-H (em vermelho) como primeiro efeito da radiação no polímero. Com a perda dos hidrogênios ocorre a formação de ligação C=C entre as ligações simples C-C, no chamado simpleto. Esta reação pode ser chamada de reação de eliminação. A reação é auto-catalítica e se propaga ao longo da cadeia porque torna a ligação C-H subsequente a ela mais fraca (ALLEN, EDGE, 1992). Os átomos de carbono envolvidos no processo inicialmente estavam ligados a outros dois átomos de carbono (carbono secundário). Após a formação da ligação C=C o carbono terá três de seus elétrons de valência ligados a outros átomos de carbono (terciário). A energia da ligação C-H varia na seguinte ordem conforme esteja ligado a carbonos: primário 425, secundário 411 e terciário 404 kJmol⁻¹. Portanto, a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas com mais facilidade que as ligações C-H ligados a carbonos primários ou secundários (PAOLI, 2008).

Os conjugados de C=C absorvem em diferentes comprimentos de onda conforme formem simpletos (194 nm), dupletos (223 nm), tripletos (274 nm) e assim sucessivamente, permitindo o acompanhamento, através da técnica de UV-Vis, da extensão do efeito da radiação no polímero. Na FIGURA 4.25 podemos conferir, como previsto, a evolução da mudança de cor observada macroscopicamente nos copolímeros irradiados (FIGURA 4.24) em relação ao aumento da dose. Esta é a primeira indicação da presença de ligações C=C e/ou C=O nas amostras irradiadas, sendo que algumas dessas bandas são bem próximas das bandas obtidas por deconvolução dos espectros (223 e 274 nm).

Nesta figura, observamos que, à medida em que a dose exposta pelo copolímero aumenta, sua cor vai gradativamente alternando de amarelo claro a amarelo bem escuro. As manchas pretas presentes na amostra irradiada com 3000 kGy possivelmente estão relacionadas à saturação da degradação sofrida pelo copolímero, que se fundiu com o suporte em que estava condicionada. O copolímero colou no suporte (material polimérico da cor preta

utilizado como suporte para posicionamento das amostras na análise de UV-Vis) e no papel que o envolvia, contaminando a amostra e impossibilitando uma medida confiável de UV-Vis.

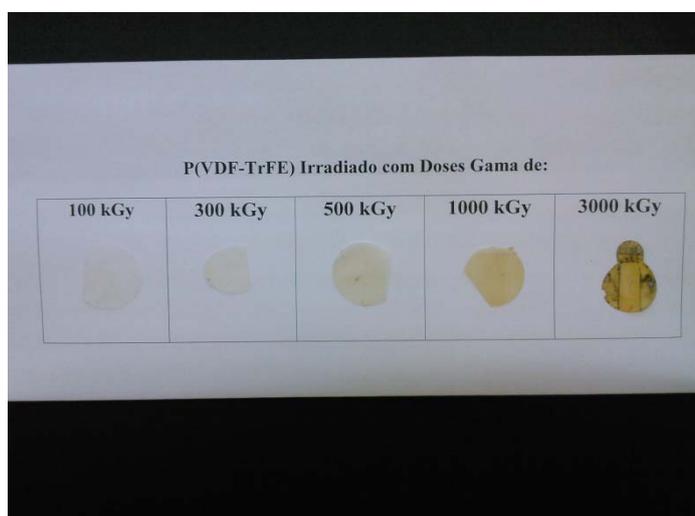


FIGURA 4.25 - Foto das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 100, 300, 500, 1000 e 3000 kGy de radiação gama.

Para melhor ilustrarmos este efeito de mudança de cor em função do aumento de insaturações, utilizamos o programa computacional ImageJ® para mensurarmos a cor de cada amostra ilustrada na FIGURA 4.25. Para tanto, utilizamos o sistema XYZ de cores primárias da CIE (Comissão Internacional de Iluminação), o qual descreve as cores por meio de três cores primárias virtuais, X, Y e Z. Nesse sistema, as cores (C) são expressas pela equação 4.5:

$$C = X + Y + Z \quad \text{Equação 4.6}$$

na qual X, Y e Z especificam quantidades das cores primárias necessárias para descrever a cor desejada. Essas coordenadas, que representam as cores primárias, podem ser normalizadas em relação a luminância (X+Y+Z), possibilitando a caracterização de qualquer cor.

Posteriormente plotamos os valores obtidos em um diagrama de cromaticidade utilizando o programa computacional Color Calculator®, desenvolvido pela empresa Radiant Imaging. O resultado é apresentado na FIGURA 4.26. No diagrama de cromaticidade percebemos a evolução do processo de degradação do copolímero, indicado por uma seta no diagrama, com formação progressiva de ligações insaturadas. Essas insaturações são responsáveis pela variação das cores das amostras que variam de um amarelo claro, quase transparente, para um amarelo tendendo ao alaranjado.

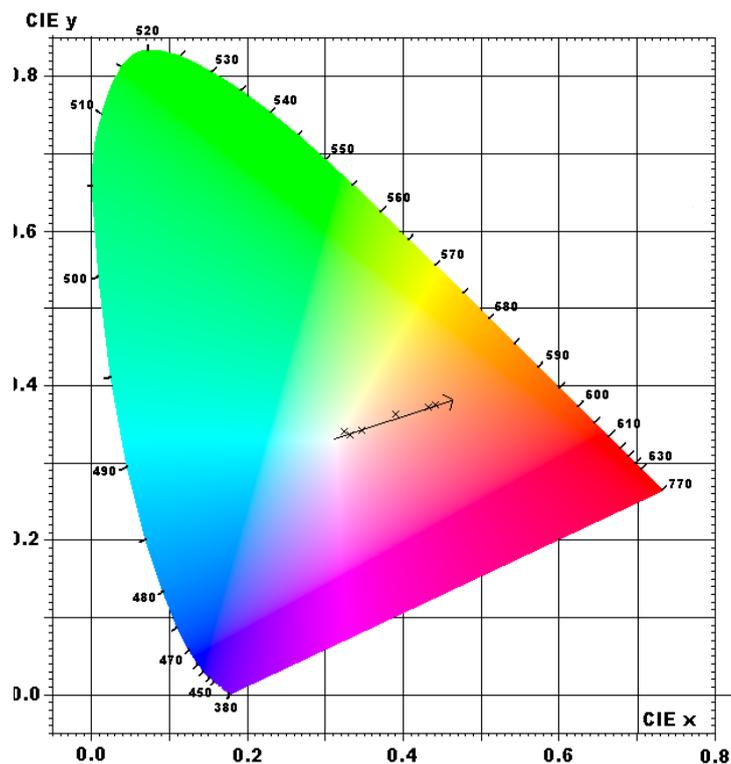


FIGURA 4.26 - Variação da cor das amostras de P(VDF-TrFE)_{50/50} irradiadas com doses gama de 100 a 3000 kGy.

Esta variação de cor nos polímeros advindos de processos de degradação é usualmente utilizada como parâmetro de controle destes processos, sendo medido normalmente em termos de índice de amarelecimento das amostras (PAOLI, 2008).

Conforme discutimos acima, este incremento na cor em nossas amostras é previsível, visto que o espectro de UV-Vis obtido das amostras já acusava um aumento nas insaturações, através da elevação dos picos em 194, 223, 274 e 410 nm. Podemos atribuir aos picos à formação de ligações conjugadas C=C, porém sem deixar de considerar a contribuição das ligações C=O, pois as irradiações foram realizadas no ar. Maiores esclarecimentos sobre a importância desta contribuição será avaliada nas análises de FTIR onde conseguimos identificar algumas das ligações radioinduzidas no copolímero.

Em resumo, à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta, decresce a energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Portanto, o espectro de UV-Vis pode indicar tanto a extensão do processo de degradação, como o comprimento das seqüências de ligações duplas formadas (ALLEN, EDGE, 1992). No caso da formação de seqüências de ligações duplas, cada comprimento de seqüência absorve em um comprimento de onda característico, o que nos possibilita a quantificação das diversas formações advindas do processo de degradação

radioinduzido e, relacionando estes dados com o valor de dose absorvida, nos serve como parâmetro para medidas dosimétricas.

Assim, para fins de dosimetria procuramos relacionar a absorção nos picos de UV-Vis mostrados na FIGURA 4.24 com a dose aplicada. Para isso realizamos ajustes dos picos usando linhas Lorentzianas para verificar se um ou mais picos de absorção poderiam ser usados para propósitos de dosimetria na faixa de 100 a 1.000 kGy. Na FIGURA 4.27, mostramos o comportamento linear das intensidades de absorção do pico em 274 nm quando irradiados com doses gama neste intervalo.

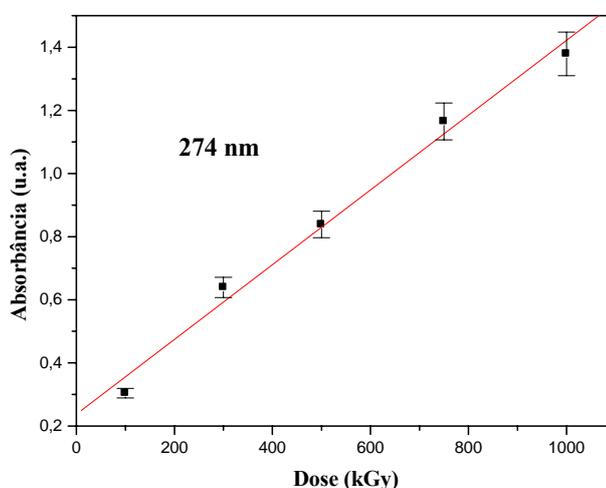


FIGURA 4.27 - Intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 100, 300, 500, 750 e 1000 kGy.

Portanto, o limite superior de medida de altas doses gama deve estar entre 1000 e 3000 kGy. Com estes resultados podemos concluir que a intensidade de absorção óptica da banda em 274 nm, pode ser utilizada para avaliar doses gama nas faixas de 1 a 100 kGy (MEDEIROS, FARIA, 2008) e de 100 a 1000 kGy.

d) Investigação da Resposta Dosimétrica entre 1 a 1000 kGy.

Com o objetivo de consolidar a resposta linear do pico em 274 nm na faixa de 1 a 1000 kGy repetimos as irradiações em toda faixa de dose para o copolímero P(VDF-TrFE). Com isso será possível obter uma avaliação geral da possibilidade de usarmos este copolímero

como dosímetro através da análise de UV-Vis. Irradiamos com doses de 1, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 1000 kGy e realizamos a leitura em menos de duas horas depois da irradiação. Na FIGURA 4.28 apresentamos os espectros obtidos.

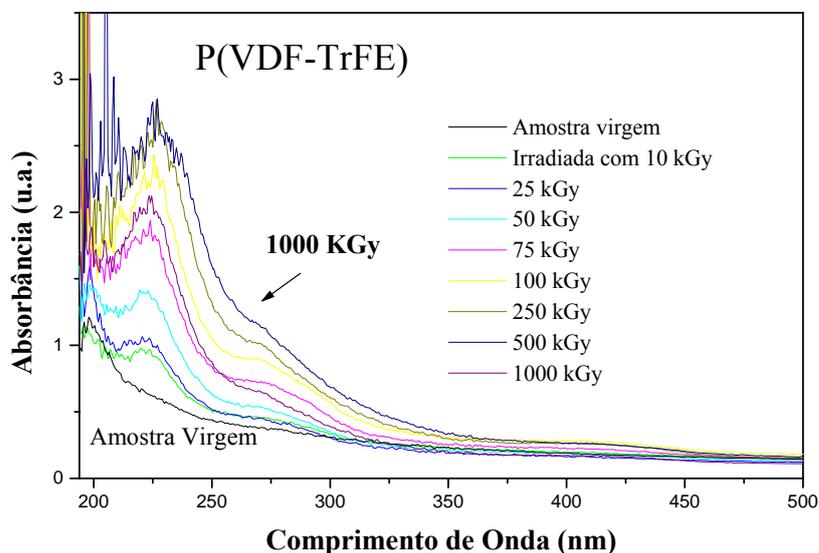


FIGURA 4.28– Espectro das amostras de P(VDF-TrFE) virgem e irradiadas com 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy de radiação gama.

Através dos espectros podemos observar uma intensificação radioinduzida nas absorções, em especial nos comprimentos de onda de 196, 224 e 274 nm, já referidos. Relacionando a intensificação no pico em 274 nm com a dose aplicada obtemos o gráfico da FIGURA 4.29. Neste lote de amostras irradiadas, mais uma vez a absorção óptica em 274 nm se intensificou de maneira proporcional a dose aplicada. Nota-se, no entanto, que nesta segunda irradiação, a absorção referente à amostra irradiada com 1000 kGy não se ajustou às demais. Desta forma parece mais confiável o estabelecimento do limite superior de detecção na dose de 750 kGy.

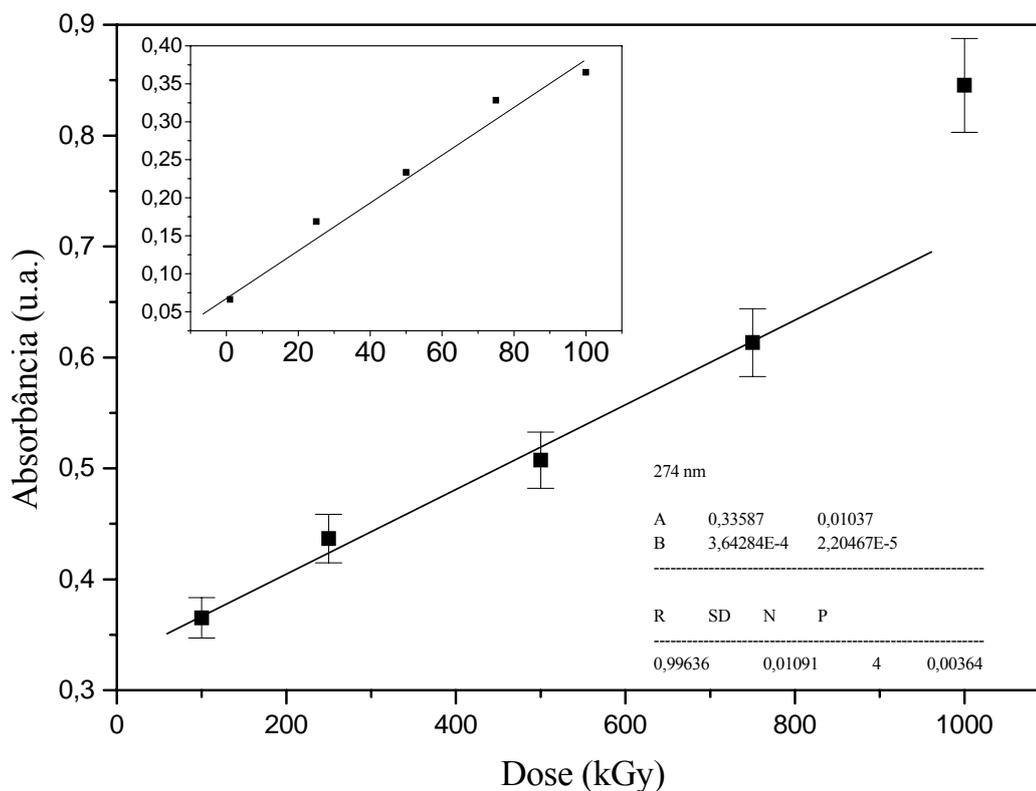


FIGURA 4.29 - Intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 1, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

e) Estudo do Desvanecimento da Intensidade da Absorção Óptica

Após 30 e 45 dias voltamos a realizar a análise de UV-Vis em todas as amostras irradiadas com a intenção de observar o desvanecimento do sinal gerado devido ao incremento de tripletos C=C, responsáveis pela absorção no pico de 274 nm. Obtivemos desta análise os dados apresentados na FIGURA 4.30. Estes resultados revelaram que as amostras irradiadas com 1 e 25 kGy apresentam um desvanecimento percentual entre 15 a 20% para um período de 45 dias. Os sinais das amostras irradiadas com 50, 100 e 250 kGy desvaneceram por volta de 50% e as demais, ou seja, 500, 750 e 1000 kGy, tiveram a absorção óptica diminuída em somente 4%, no mesmo período de tempo.

Devemos lembrar que os picos de absorção pós-irradiação estão relacionados a radicais radioinduzidos que, ao se difundirem, produzem defeitos na cadeia polimérica. Já é conhecido na literatura que os defeitos radioinduzidos no copolímero P(VDF-TrFE) ocorrem primeiramente na fase amorfa devido à grande mobilidade desta região e sua fragilidade em comparação com a estrutura cristalina (DAUDIN, et al., 1991).

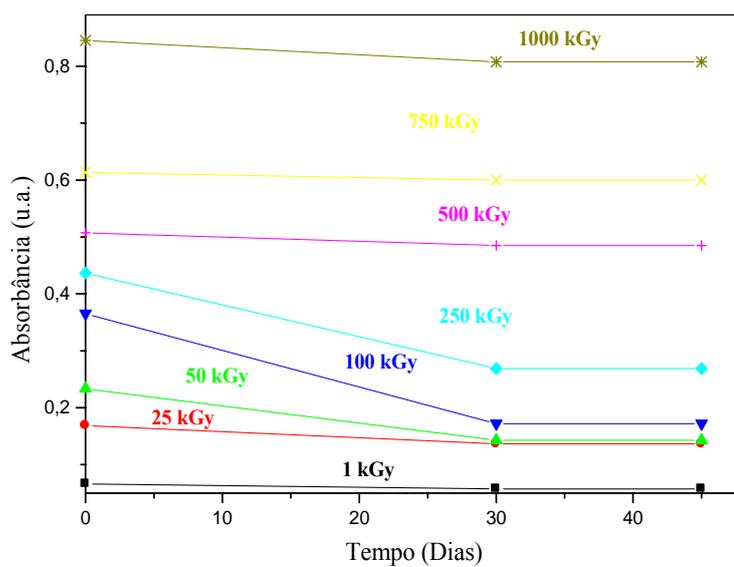


FIGURA 4.30 - Desvanecimento após 30 e 45 dias da intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 1, 25, 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

Esta maior mobilidade é a responsável também pela rápida capacidade de recombinação dos radicais. Mesmo que os defeitos sejam produzidos na fase cristalina, eles são “conduzidos” à fase amorfa, por um processo conhecido como “aumento da dobra da cadeia na fase amorfa”, para preservar a formação cristalina (DAUDIN, et al., 1991). Era de se esperar, portanto, que os defeitos produzidos no copolímero irradiado com doses mais baixas pudessem se recombinar com mais facilidade devido à mobilidade da fase amorfa e a condução dos defeitos radioinduzidos da região cristalina. Esta explicação concorda com a comparação entre a porcentagem de desvanecimento das amostras irradiadas com 500, 750 e 1000 kGy em relação às demais. Doses elevadas começam a produzir ligações cruzadas entre as cadeias tornando a mobilidade dos defeitos radioinduzidos mais difíceis, tanto na fase cristalina quanto amorfa.

Por outro lado, se fizermos uma comparação entre as amostras irradiadas com 1 e 25 kGy em relação as amostras irradiadas com 50, 100 e 250 kGy, notaremos que ocorre um crescimento da porcentagem de desvanecimento. Devemos então considerar o fato de que as doses entre 1 e 25 kGy provocam danos inferiores em relação às amostras virgens do que doses superiores à 50 kGy. Sendo assim a recombinação seria proporcionalmente menor.

As medidas realizadas 30 dias após a irradiação tiveram o valor de absorção óptica igual às medidas realizadas 45 dias após a irradiação, o que indica que os defeitos radioinduzidos já estavam estabilizados após os 30 dias, como está ilustrado na FIGURA 4.31. Para facilitar a visualização incluímos na FIGURA 4.31 somente duas doses, mas este comportamento se repetiu também para as demais. Podemos observar que os espectros obtidos 45 dias após a irradiação foram idênticos aos obtidos trinta dias após a medida. Com a finalidade de analisarmos a possibilidade de construirmos uma curva de calibração para ser usada após a estabilização das amostras, fizemos um novo ajuste com linhas de Lorentz. Desta forma é possível inferirmos a dose recebida no dosímetro polimérico, mesmo depois de transcorrido um tempo superior a aplicável à primeira calibração.

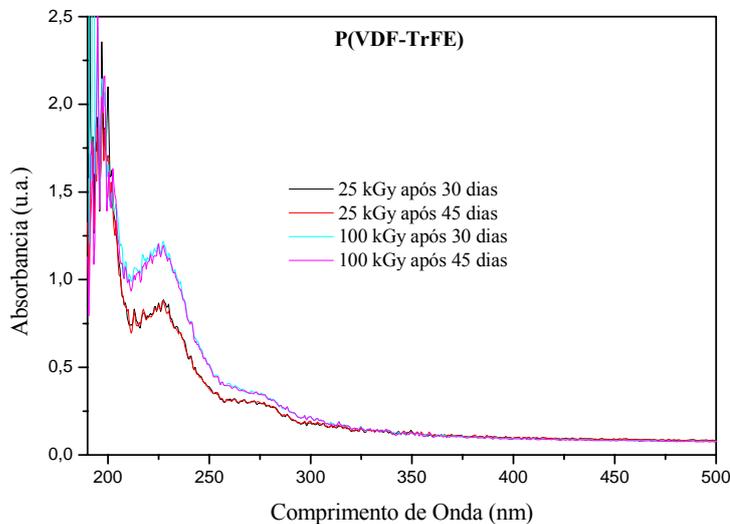


FIGURA 4.31 - Espectro das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com 25 e 100 kGy medidas 30 e 45 dias após a irradiação.

A FIGURA 4.32 apresenta a curva de absorvância em 274 nm versus dose, na faixa de dose de 50 a 1000 kGy, pois as amostras que receberam doses abaixo de 50 kGy não se estabilizaram de maneira proporcional às demais. A relação permanece linear, mesmo

decorrido 30 dias da irradiação. Observa-se que, embora o limite inferior de dose tenha aumentado, também o superior subiu de 750 para 1000 kGy, visto que o desvanecimento da amostra irradiada com esta dose ocorreu de maneira proporcional às demais.

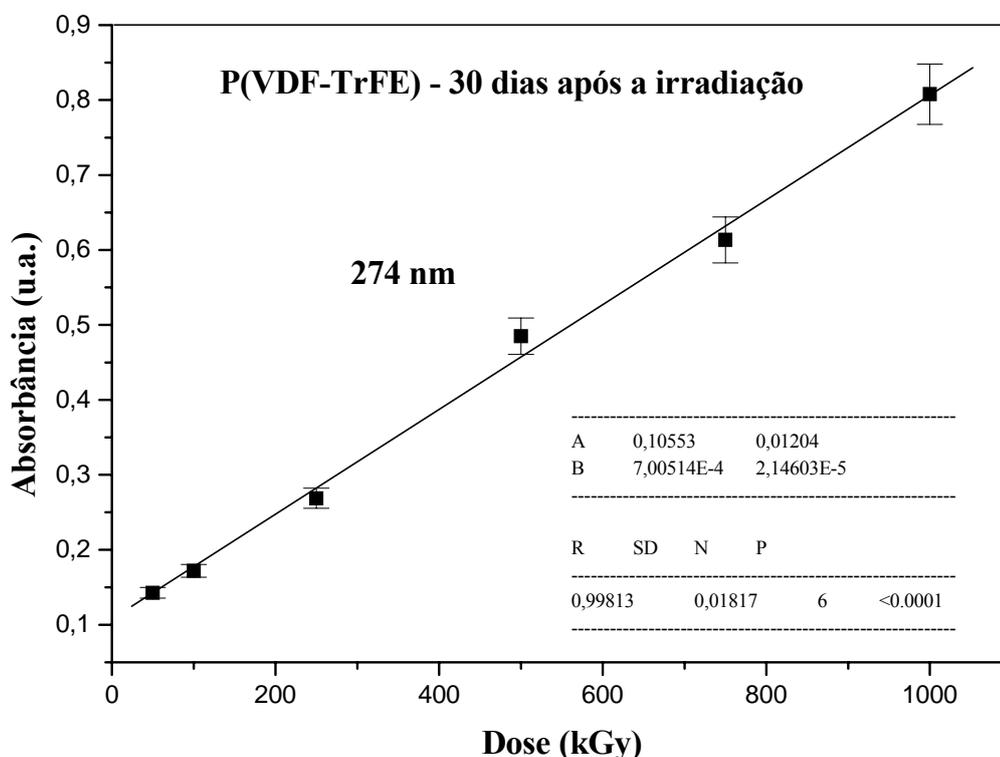


FIGURA 4.32 – Intensidade de absorção óptica em 274 nm do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

Esta avaliação posterior da dose é uma das qualidades fundamentais para um dosímetro de radiações e que é ausente na quase totalidade dos dosímetros comerciais de altas doses, tornando o P(VDF-TrFE)_{50/50} um excelente candidato a dosímetro para esta faixa.

Como resumo dos principais resultados obtidos pela técnica de UV-Vis para o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} apresentamos:

- O copolímero é um excelente candidato a dosímetro para altas doses de radiação gama através da técnica de UV-Vis, medindo absorbância no comprimento de onda em 274 nm, na faixa de dose entre 1 a 750 kGy, devido a relação linear entre absorbância e

dose. Este pico de absorção, em 274 nm, é atribuído à formação de tripletos de ligações C=C.

- Para isso o copolímero deve ser analisado em até duas horas após a irradiação devido ao processo de desvanecimento do sinal gerado.
- Uma nova curva de calibração pode ser obtida trinta dias após a irradiação, mas somente para doses entre 50 a 1000 kGy. Nota-se que o limite superior de dose eleva-se de 750 para 1000 kGy.
- Tem que ser levado em consideração ainda a absorbância das amostras do copolímero antes da irradiação para que seja adotada uma correção em função da espessura, pois as amostras de P(VDF-TrFE)_{50/50} não são homogêneas e isso se reflete no espectro de absorção obtido na análise de UV-Vis.

4.1.2 –Espectrofotometria por FTIR

Usamos a técnica de espectrometria no infravermelho com o intuito de estudar efeitos da irradiação do copolímero P(VDF-TrFE) com radiação gama de altas doses. A espectroscopia no Infravermelho é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Permite observar o aparecimento e/ou extinção gradual de ligações moleculares, através da vibração molecular em vários modos. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso, a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos. Podemos acompanhar, por exemplo, as reações de oxidação induzidas por agentes de degradação através da formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica. Os principais são os grupos OH e as cetonas. A vibração C=O de cetonas aparece no espectro de FTIR como uma banda intensa por volta de 1700 cm^{-1} . A formação de OH pode ser acompanhada através da banda de absorção na região de 3500 cm^{-1} (PAOLI, 2008).

Uma contribuição importante da análise por FTIR do copolímero estudado está na possibilidade de nos certificarmos da efetiva contribuição das ligações C=O no processo de degradação induzido pela radiação gama em interação com o polímero irradiado. Este estudo se torna estratégico na compreensão dos processos desencadeados pela interação da radiação com o polímero e compreender os mecanismos de desvanecimento destes mesmos efeitos.

O estudo do desvanecimento dos efeitos radioinduzidos é um importante parâmetro de controle dos sistemas dosimétricos para definir o tempo útil de leitura de um dosímetro. Antes de considerarmos os rearranjos químicos posteriores à irradiação como uma limitação do processo de dosimetria (pois esses são correlacionados: efeitos da radiação versus dose absorvida) o conhecimento minucioso dos processos de estabilização do polímero pós irradiação nos possibilita correlacionar efeito observado com dose absorvida inicialmente. Abre-se, desta forma, a possibilidade de inferir a dose medida inicialmente através do estabelecimento de fatores de correção adequados, embasados no conhecimento destes processos pós irradiação. Esta possibilidade se traduz na viabilidade do uso do sistema dosimétrico por longos períodos após a irradiação, o que é muito desejável e ainda não alcançado pela maioria dos sistemas dosimétricos para altas doses comercialmente disponíveis. Vale lembrar ainda que, em relação aos dosímetros de altas doses atualmente comercializados, os considerados mais confiáveis não são necessariamente os mais estáveis a longo prazo e sim àqueles de que se têm maior conhecimento dos mecanismos envolvidos na quantificação da dose absorvida, qual seja, rendimento químico ou formação de radicais (ICRU, 2008).

Neste sentido, o estudo de FTIR do copolímero P(VDF-TrFE) teve como objetivo compreender os mecanismos de degradação radioinduzidos logo após a irradiação e seu processo de desvanecimento de sinal (rearranjo estrutural). Procuramos também identificar a existência de picos de absorvância que poderiam ser relevantes para dosimetria gama como mais uma alternativa de sistema dosimétrico utilizando o copolímero P(VDF-TrFE), visto que, a análise de FTIR é rápida, econômica e suficientemente precisa para controle dosimétrico de rotina em irradiadores de grande porte. Para tanto, realizamos as análises de FTIR logo após as irradiações nas doses de 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. Não foram repetidas análises em doses inferiores porque elas já foram realizadas e relatadas em trabalhos anteriores (MEDEIROS, FARIA, 2008; MEDEIROS, 2007). Quando irradiadas com doses entre 1 e 300 kGy, não foi possível relacionar nenhum pico de transmitância com a dose aplicada, pelo menos para resoluções acima de $1,0\text{ cm}^{-1}$.

Na FIGURA 4.33 mostramos os resultados obtidos irradiando o copolímero com as doses gama de 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. Observamos uma intensificação na absorvância mais pronunciada entre os números de onda entre $1500\text{ e }2000\text{ cm}^{-1}$ e um incremento menor entre $3500\text{ e }3750\text{ cm}^{-1}$. Por isso as apresentamos com mais detalhes na FIGURA 4.34 e FIGURA 4.35.

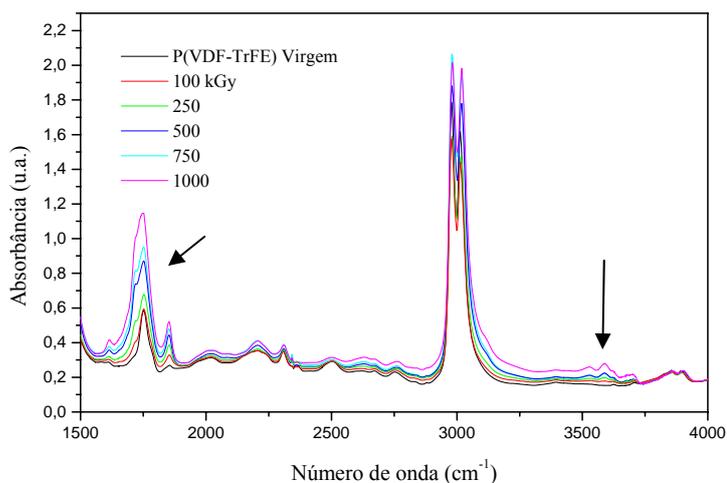


FIGURA 4.33 - Espectros no infravermelho das amostras irradiadas com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

Realizamos um ajuste de picos em termos de gaussianas com o auxílio do programa computacional PeakFit[®], para indicação dos picos máximos de absorção na faixa de número de onda entre 1500 a 2000 cm^{-1} . O resultado do ajuste aparece no gráfico como cálculo teórico em contraste com o experimental (em preto). Procuramos relacionar as bandas apontadas através do ajuste com bandas de absorção característica do copolímero já relatadas na literatura. Desta forma asseguramos a confiabilidade dos resultados do ajuste.

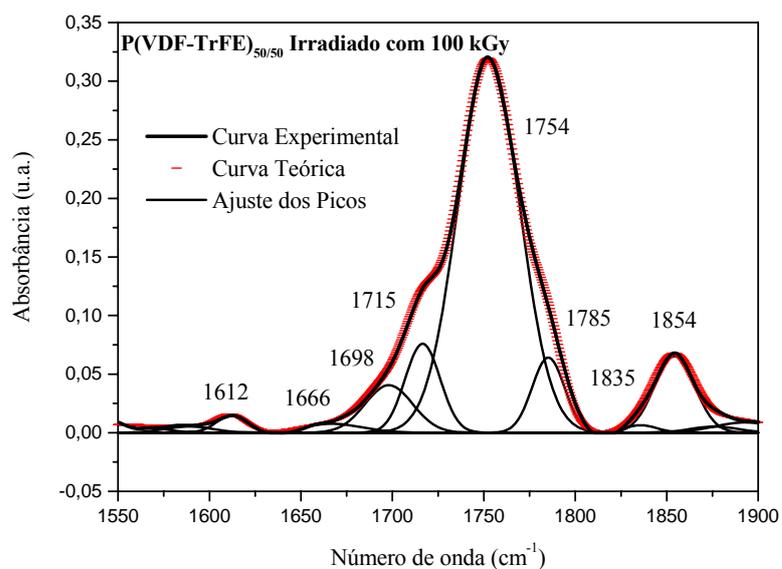


FIGURA 4.34 – Espectro no infravermelho da amostra de P(VDF-TrFE) irradiada com 100 kGy, curva teórica, experimental e ajuste de picos.

Podemos ver em nosso ajuste a contribuição importante em termos de absorção nas bandas em 1715, 1754, 1785 e 1854 cm^{-1} . Welter irradiou o P(VDF-TrFE) com radiação gama para estudos das suas propriedades ferroelétricas e realizou um ajuste de picos com o mesmo programa utilizado em nosso trabalho. Relatou a presença de picos de absorção em posições semelhantes ao nosso ajuste em 1718, 1757, 1785 e 1854 cm^{-1} (WELTER, 2008). Na oportunidade, citou referências que atribuíam as bandas em 1788 e 1757 cm^{-1} à presença de ligações C=C terminais formadas durante a quebra de cadeias, respectivamente nas formas $-\text{CF}=\text{CF}_2$ e $-\text{CH}=\text{CF}_2$. Atribuiu à banda de absorção em 1854 cm^{-1} à formação tipo cetona fluorada, R-COO-F, formada pela absorção de oxigênio atmosférico. Hector et. al irradiou o P(VDF-TrFE) porém na proporção 70/30 mol% com raios X e também relatou bandas de absorção semelhantes em 1717, 1750 e 1850 cm^{-1} (GIL, FARIA, KAWANO, 1997).

Estas mesmas bandas foram observadas em trabalhos que irradiaram o homopolímero PVDF com radiação gama no ar e no vácuo. Quando irradiado no vácuo foram observadas as bandas em 1755 e 1715 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, a presença das ligações duplas C=C, $-\text{CH}=\text{CF}_2$ e $-\text{CH}=\text{CF}-$. Quando irradiado no ar foram observadas bandas de absorção em 1750 e 1850 cm^{-1} por Hagiwara et al. e em 1714 e 1759 cm^{-1} por Said et al. Hagiwara atribuiu as bandas em 1750 e 1850 cm^{-1} à formação de cetonas e Said atribuiu as bandas de absorção em 1714 e 1759 cm^{-1} também a processos de oxidação da cadeia em função da sua interação com o meio formando as ligações: $-\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2-$ (1714 cm^{-1}) e $-\text{CF}_2\text{-CO-CF}_2-$ (1759 cm^{-1}). Podemos perceber que, a banda de absorção por volta de 1715 e 1755 cm^{-1} , em amostras irradiadas no ar, são atribuídas ao processo de oxidação, porém estas bandas também são vista em irradiações no vácuo (HAGIWARA, et al., 1977; SAID, et al., 1988).

Voltando ao trabalho de Welter, uma diferença entre nosso ajuste e a dele está na observação de um pico de absorção em 1734 cm^{-1} relatado por ele e que não aparece em nosso ajuste para o P(VDF-TrFE) irradiado com 100 kGy. Esta banda já foi observada e relatada diversas vezes em copolímeros do PVDF e na irradiação do próprio homopolímero PVDF. Ela também possui atribuições contraditórias sendo relacionada ao grupo $-\text{CF}=\text{CF}-$ na irradiação do PTFE e às formações de C=O ($-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) que surge dias após a irradiação do copolímero P(VDF-HFP) em decorrência do processo de hidrólise, evidenciado pela diminuição da banda de absorção em 1853 cm^{-1} . Porém é necessário dizer que o processo de hidrólise do P(VDF-HFP) foi induzido submetendo às amostras, após a irradiação, a um ambiente de vapor d'água (GALANTE, et al., 2009; BOULLIER, et al., 2003).

Quanto à outra faixa de significativo aumento de absorção em relação ao aumento da dose absorvida é apresentada em detalhe na FIGURA 4.35.

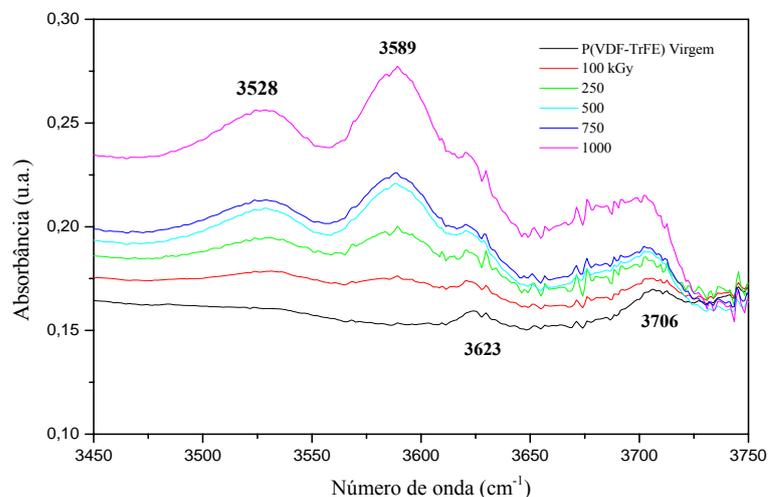
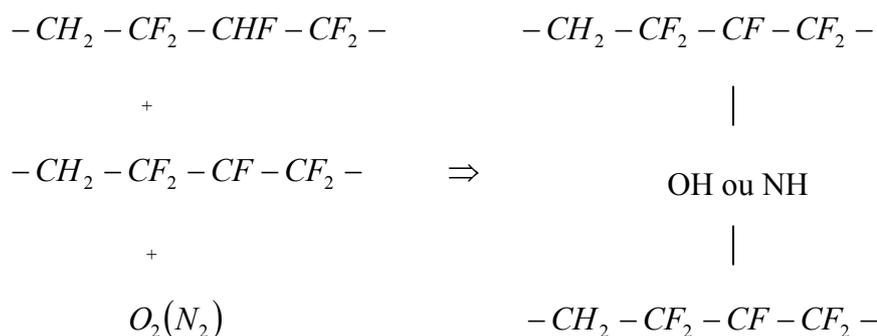


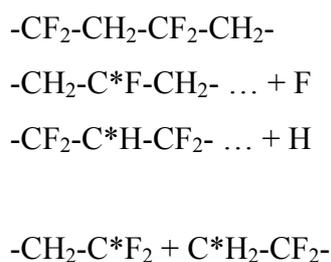
FIGURA 4.35 – Espectro no infravermelho da amostra de P(VDF-TrFE) irradiada com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

Nesta figura conferimos em detalhes um aumento de absorção em quatro bandas, duas que já existiam no polímero não irradiado (3623 e 3706 cm^{-1}) e duas que surgiram e se intensificaram como efeito da interação da radiação com o polímero (3528 e 3589 cm^{-1}). Esta região de absorção está relacionada à possível formação de ligações O-H e N-H. Absorção em regiões semelhantes foram observadas no copolímero P(VDF-HFP) pós irradiação com radiação gama. A banda em 3532 cm^{-1} foi relacionada a vibração das ligações OH livres ($-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{OOH}$) enquanto a banda de absorção em 3585 cm^{-1} estariam relacionadas às ligações OH internas à cadeia do copolímero ($-\text{CF}_2-\text{CHOH}-\text{CF}_2$) (BOULLIER, ESNOUF, MOËL, 2003).

Welter também observou o aparecimento de bandas de absorção para o P(VDF-TrFE) irradiado com radiação gama na região entre 3500 e 3700 cm^{-1} e levantou a hipótese de que elas sejam harmônicas de bandas situadas entre 1850 e 1600 cm^{-1} , a saber, respectivamente, as bandas em 3692, 3586 e 3525 cm^{-1} seriam harmônicas de 1850, 1788 e 1756 cm^{-1} (WELTER, 2008). Quanto à possibilidade de alguma dessas bandas de absorção estarem também relacionadas à ligação N-H elas seriam responsáveis por ligações cruzadas entre as cadeias como no seguinte esquema:



Agora chamamos a atenção para duas bandas de absorção importantes que são vistas em 2980 e 3020 cm^{-1} e são conhecidamente associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos $-CH_2$ (FIGURA 4.36). A gradual diminuição na intensidade de absorção destas bandas quando são expostas a elevadas doses de radiação pode ser relacionada com a perda de átomos de hidrogênio. De fato, como mostrado na literatura que os primeiros danos radioinduzidos no copolímero, assim como no homopolímero PVDF, ocorrem através da cisão das cadeias com a conseqüente liberação de moléculas de H_2 , F_2 e HF. Torrisi e Percolla estudaram o efeito da irradiação com íons de alta energia no homopolímero PVDF e descreveram o processo de formação destas moléculas como o início da desordem provocada pela radiação (TORRISI, et al., 1996). Segundo eles, radicais livres são criados através de reações químicas ou por cisão direta das cadeias de acordo com o esquema abaixo:



Desta forma é possível que, em um rearranjo químico se formem as formas moleculares: $H^*+H^*=H_2$; $H^*+F^*=HF$ e $-CH=C=CH-$ + 2HF. Pode ocorrer ainda ligação cruzada entre as cadeias que sofreram cisão.

Para o copolímero P(VDF-TrFE) na proporção 70/30 mol% Hector et.al apontou ainda que o número de onda em 2980 cm^{-1} se refere à vibração do comonômero CHF- CF_2 . Acompanhar esta banda de absorção, portanto, pode indicar a diminuição ou aumento da proporção de TrFE na cadeia do copolímero (GIL, et al., 1998).

Na FIGURA 4.36 observamos o comportamento dessas duas bandas de absorção (2980 e 3020 cm^{-1}). Podemos perceber que, para doses até 250 kGy elas sofrem queda mas, para doses acima de 250 kGy há uma intensificação destas bandas de absorção. A dose em 250 kGy parece ser um limiar para mudança de comportamento dose x efeito radioinduzido provavelmente associado a uma possível reestruturação das lamelas cristalinas evidenciado pela incremento em absorção destas bandas acima de 250 kGy. Uma discussão mais detalhada destas mudanças será realizada através da análise de DSC e DRX, que virão a seguir.

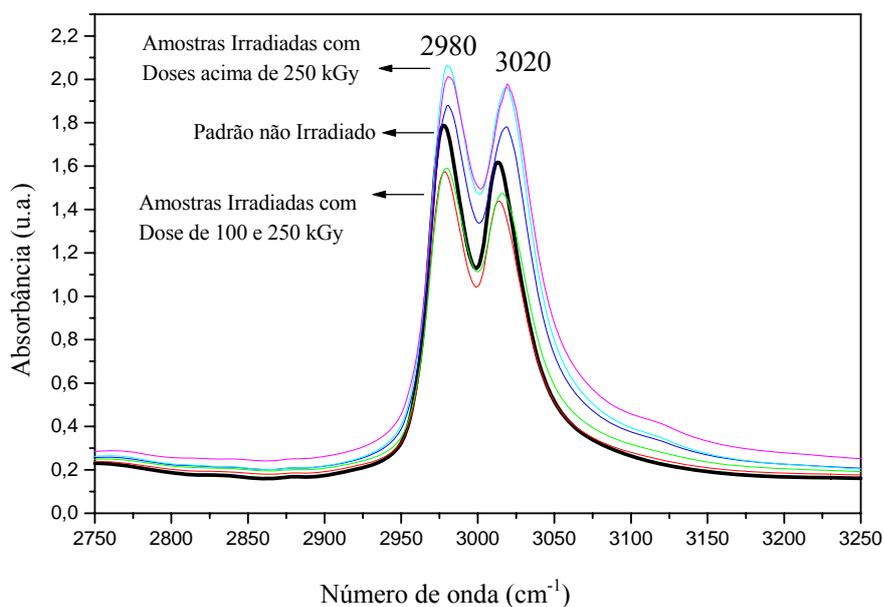
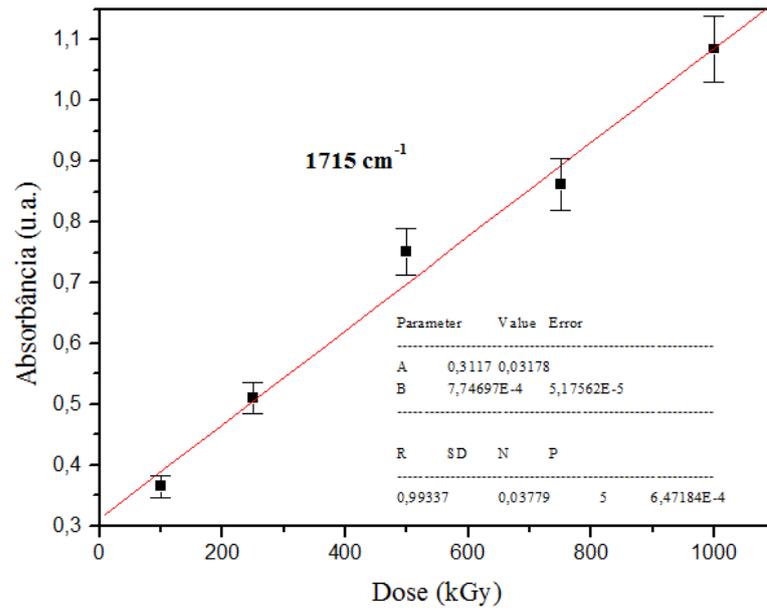
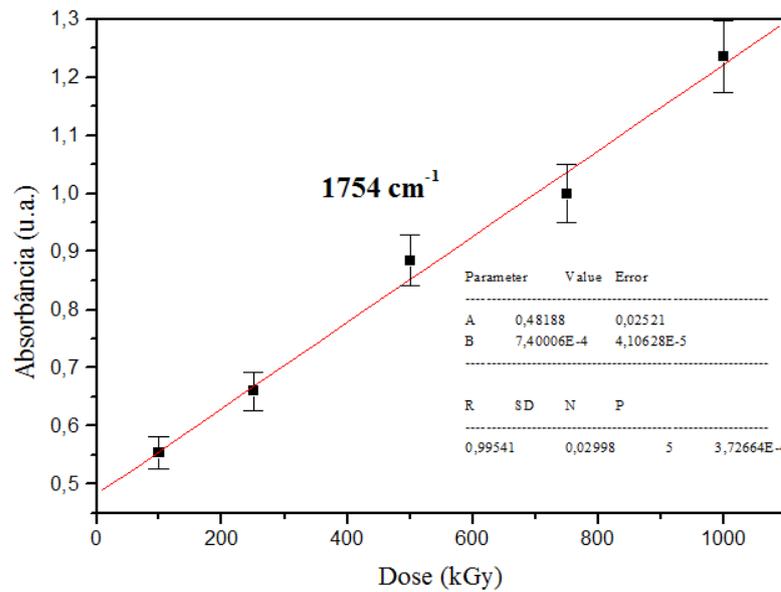


FIGURA 4.36– Espectro no infravermelho da amostra de P(VDF-TrFE) irradiada com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

Procuramos identificar em todo espectro de FTIR picos de absorção para finalidade dosimétrica, ou seja, com uma relação linear entre dose absorvida e absorbância, como uma alternativa de sistema dosimétrico utilizando o copolímero P(VDF-TrFE) 50/50 mol%. Através da deconvolução dos picos pudemos nos certificar de duas bandas de absorção que apresentam linearidade entre absorção e dose: estas bandas estão em 1715 e 1754 cm^{-1} , conforme FIGURA 4.37 a) e 4.37 b), respectivamente.



a)



b)

FIGURA 4.37 a) – Intensidade de absorção óptica na banda em 1715 cm⁻¹ do copolímero P(VDF-TrFE) exposto a dose de radiação gama de 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy e na FIGURA 4.36 b) Intensidade de absorção óptica na banda em 1754 cm⁻¹ do copolímero P(VDF-TrFE) exposto às mesmas doses.

Observamos na FIGURA 4.37 que a relação dose x absorbância nas bandas de absorção em 1715 cm^{-1} e 1754 cm^{-1} possuem uma relação linear. As incertezas associadas a estes ajustes são dados através do programa OriginLab[®] que determina o desvio padrão experimental de uma determinada variável “ q ” a partir de “ n ” valores independentemente obtidos para a variável “ q ”, isto é, “ q_k ” (para $k = 1, 2, \dots n$). A média de “ q ” é estimada por:

$$q = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n q_k$$

Equação 4.7

O desvio padrão experimental de “ q ”, representado por “ s ” ou “ sd ”, é estimado por:

$$s(q) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (q_k - q)^2}{n-1}}$$

Equação 4.8

Uma vez estimado “ $s(q)$ ”, a incerteza padrão a ser associada à fonte de incerteza, como apenas uma medição é efetuada, é dada por:

$$u(q) = s(q)$$

Equação 4.9

Se utilizarmos várias medições então seu valor médio é usado para calcular o resultado da medição, desta forma a incerteza padrão corresponde ao desvio padrão da média de “ m ” medições (ORIGINLAB, 2008; GONÇALVES JUNIOR, 2002), ou seja:

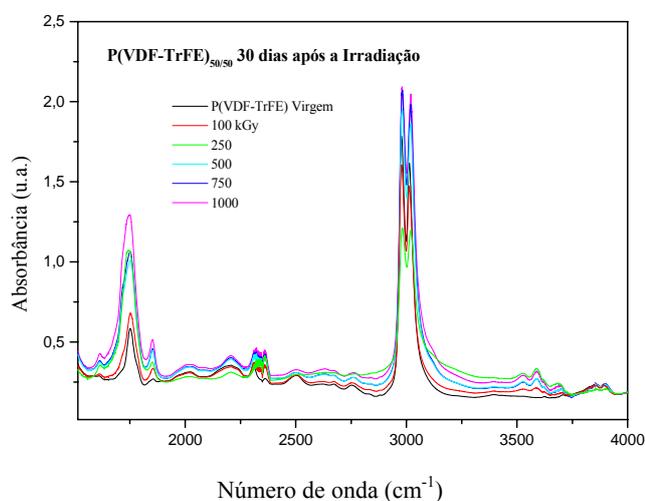
$$u(q) = s(q) = \frac{s(q)}{\sqrt{m}}$$

Equação 4.10

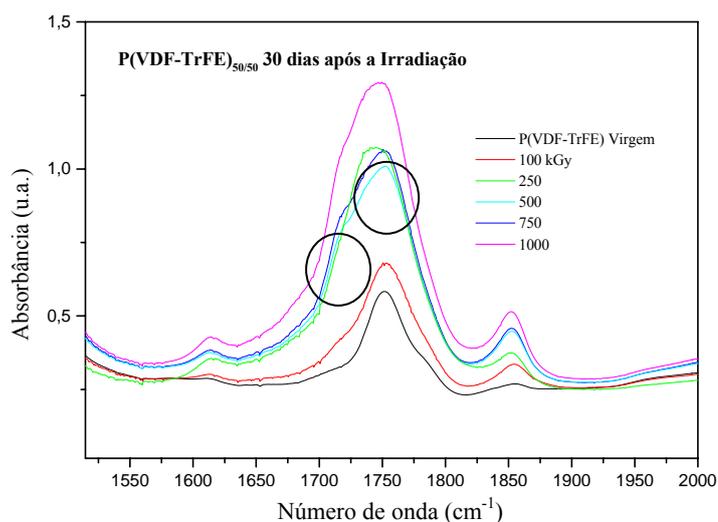
a) Estudo do Desvanecimento da Absorção no FTIR

Um mês após a irradiação repetimos as medidas de FTIR para acompanharmos o processo de rearranjo dos defeitos radioinduzidos através das bandas de interesse dosimétrico e avaliarmos o tempo útil de leitura dos dosímetros de P(VDF-TrFE) lidos através desta técnica. Na FIGURA 4.38 a) apresentamos o espectro de FTIR de 1500 a 4000 cm^{-1} , na

FIGURA 4.38 b) mostramos com detalhe a região de absorção entre 1500 e 2000 cm^{-1} . Na FIGURA 4.38 a) observamos que a intensificação de bandas nas faixas entre 1500 - 2000 cm^{-1} devido à interação da radiação com o copolímero continua sendo vista. Porém, na FIGURA 4.38 b) conseguimos inferir que não é possível relacionar os picos propostos para finalidade dosimétrica (ou seja, 1715 e 1754 cm^{-1} , ressaltados com um círculo na figura) trinta dias após a irradiação com a dose absorvida inicialmente, pois observamos que os picos de absorção das amostras irradiadas com 250, 500 e 750 kGy, nesta faixa, se confundem e claramente não possuem uma relação linear com a dose absorvida inicialmente.



a)



b)

FIGURA 4.38 a) – Espectros no infravermelho das amostras irradiadas com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy, FIGURA 4.36 b) detalhe da faixa de absorção entre 1500 e 2000 cm^{-1} .

Desta forma, na semelhança do que ocorrem para a maioria dos dosímetros comerciais de alta dose, as medidas do copolímero P(VDF-TrFE) através do FTIR para finalidade dosimétrica deve ser realizada logo após a irradiação (no máximo duas horas após).

Como resumo dos principais resultados obtidos através da análise por FTIR temos:

- Foi observado um incremento de absorção induzido pela interação da radiação com o polímero nas faixas de $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ e $3500 - 3750 \text{ cm}^{-1}$.
- Realizando um ajuste de picos identificamos dois picos com potencial dosimétrico por possuir uma relação linear entre absorbância e dose absorvida: 1715 cm^{-1} e 1754 cm^{-1} .
- Estas bandas são atribuídas respectivamente ao estiramento das ligações duplas C=C, -CH=CF₂ e -CH=CF-. Embora alguns autores as cite também como produtos do processo de oxidação das cadeias poliméricas formando as ligações -CH₂-CO-CH₂- (1714 cm^{-1}) e -CF₂-CO-CF₂- (1755 cm^{-1}) quando a irradiação ocorre no ar e não no vácuo.
- Para finalidade dosimétrica é necessário realizar as medidas de FTIR em até duas horas após a irradiação. Isto porque, refazendo as medidas 30 dias após a irradiação constatamos que a relação absorbância versus dose não permanece linear.

4.1.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica utilizada para determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Ou seja, podemos determinar se estão ocorrendo processos exotérmicos ou endotérmicos. A partir desses dados podemos determinar as temperaturas onde ocorrem as transições de fase de primeira e de segunda ordem típica de polímeros. A variação do grau de cristalinidade e a ocorrência de diferentes tipos de cristalitos são exemplos de informações obtidas pela área sob o pico de cristalização e pelo aparecimento de novos picos de cristalização ou ombros no pico que já existia. A evolução do grau de cristalinidade é um parâmetro que pode ser determinado a partir da observação da largura dos picos de fusão cristalina. Já o volume cristalino pode ser acompanhado pelo calor latente de fusão.

Neste estudo estudamos o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} através da análise por DSC com objetivo de avaliarmos o efeito da radiação gama de altas doses em sua fase cristalina e, adicionalmente, procuramos relacionar a variação do valor do calor latente de fusão com a dose absorvida com finalidade dosimétrica. Para tanto, após as irradiações com doses de 1 a 1000 kGy realizamos medidas de DSC e calculamos o calor latente de fusão das amostras pós irradiação. Como a maioria dos polímeros, o homopolímero PVDF e seus copolímeros com TrFE são bons isolantes térmicos, ou seja, têm baixo coeficiente de dissipação térmica ou baixa condutividade térmica. Isso significa que a condução de calor da superfície para o interior de uma amostra é muito lenta. Assim, os resultados das medidas com variação da temperatura serão fortemente dependentes das dimensões das amostras e da velocidade de aquecimento a que ela está sendo submetida. Por isso, para obtermos dados comparativos usamos sempre a mesma taxa de aquecimento (10⁰C/min.) e procuramos utilizar valores semelhantes de massa (9,0 mg).

No termograma abaixo apresentamos a análise feita do copolímero virgem, ou seja, sem ter sido submetido à radiação gama.

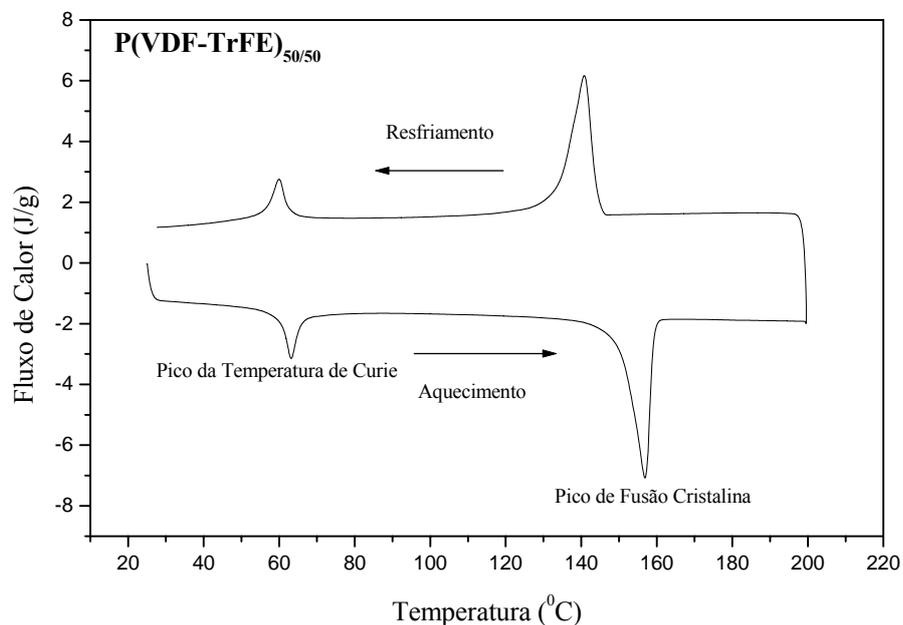


FIGURA 4.39 – Termograma típico do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}.

No Termograma da amostra virgem de P(VDF-TrFE) mostrado na FIGURA 4.39, podemos observar dois picos, um relacionado à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (F-P) em 65 °C, e outro à fusão cristalina em 157 °C. A temperatura em que ocorre a transição

ferroelétrica é chamada de temperatura de Curie e ocorre especificamente em polímeros ferroelétricos. Entretanto, em outros polímeros ferroelétricos esta transição pode ocorrer em temperaturas acima da de fusão, não sendo vistas em análises de DSC. É o caso, por exemplo, do homopolímero PVDF. A ferroeletricidade é caracterizada por uma polarização espontânea do material a temperaturas abaixo de certa temperatura crítica (temperatura de Curie) que corresponde à transição de fase ferroelétrica do polímero. Acima desta temperatura, os polímeros perdem sua polarização espontânea e suas propriedades ferroelétricas, transitando para uma fase paraelétrica, onde os dipolos elétricos da molécula CF_2 se alinham em uma conformação que produz um dipolo elétrico total nulo.

Os dados de DSC mostrados neste trabalho são relativos ao segundo ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. Como já foi dito, podem-se observar, durante o aquecimento, as duas anomalias no fluxo de calor próximo à temperatura de 65 °C, correspondente a transição ferro-paraelétrica e em 157 °C, que se refere à fusão da parte cristalina do P(VDF-TrFE). Durante o resfriamento pode-se observar outras duas anomalias exotérmicas referentes à recristalização do polímero e a transição para-ferroelétrica (P-F). A área da anomalia referente à fusão cristalina fornece o calor latente (ΔH) envolvido no fenômeno.

Na FIGURA 4.40 apresentamos termogramas das amostras irradiadas com 75, 250, 500 e 1000 kGy em relação a uma amostra virgem, para efeito de comparação entre dose absorvida e diminuição dos picos endotérmicos do copolímero. Como podemos verificar através dos termogramas, ocorre um decréscimo tanto nas temperaturas da transição de fase ferroelétrica e de fusão cristalina até que, com doses acima de 500 kGy os picos já quase inexistem. Observamos no termograma referente à amostra irradiada com 250 kGy um ombro no pico de fusão cristalina. Na dose superior, em 500 kGy, esse ombro parece coalescer até que não conseguirmos distinguir dois picos em doses superiores. A presença de múltiplos endotermas de fusão possui diferentes interpretações e é descrita por meio de modelos: da existência de diferentes estruturas cristalinas; da dupla população de espessuras lamelares, fusão e recristalização; modelo de relaxação da fase “pseudo-cristalina” (BONNET, et al., 1999). Esses diferentes modelos serão discutidos com maiores detalhes na apresentação dos resultados obtidos pela técnica de DRX apresentada no próximo tópico. As análises de DRX nos ajudará a elucidar as mudanças estruturais radioinduzidas que poderiam causar o aparecimento deste ombro visto no termograma da amostra irradiada com 250 kGy.

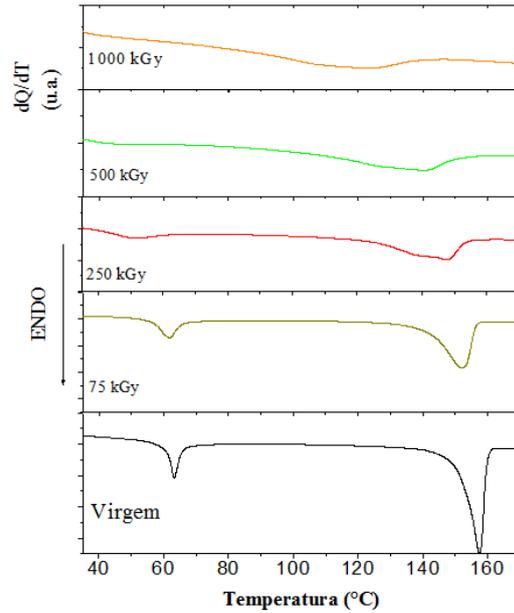


FIGURA 4.40 – Termogramas das amostras de P(VDF-TrFE) virgem e irradiadas com 75, 250, 500 e 1000 kGy.

Procuramos relacionar a variação no valor do calor latente de fusão cristalina com a dose absorvida, com finalidade dosimétrica, e descobrimos que elas possuem uma relação exponencial que se mantém constante em até 30 dias após a irradiação. Este tempo pós irradiação é raro em dosímetros de altas doses e muito desejável visto que torna viável a leitura do dosímetro por longos períodos de tempo.

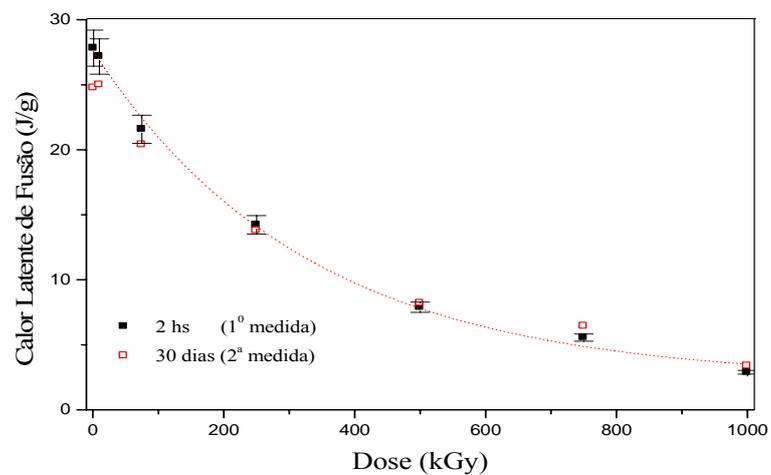


FIGURA 4.41 – Relação Calor Latente de Fusão Cristalina versus Dose de Radiação Gama de 1 a 1000 kGy obtido logo após a irradiação e trinta dias após.

Estudando a relação calor latente de transição ferroelétrica com dose absorvida obtemos o resultado mostrado na FIGURA 4.42 em que vemos não possuírem qualquer relação proporcional, seja linear ou exponencial.

A diferença entre o comportamento do calor latente de fusão cristalina com o calor latente da transição ferroelétrica – paraelétrica em função da dose pode ser explicado pelo fato de que, embora ambos sejam afetados pela destruição gradual das lamelas cristalina, o calor latente da transição ferroelétrica – paraelétrica é afetada adicionalmente pela diminuição dos domínios ferroelétricos que, por sua vez, são determinados pelas interações dos dipolos elétricos CF. A orientação dos dipolos é transmitida de uma lamela para outra passando pelo volume intralamelar amorfa, estabelecendo diferentes domínios ferroelétricos com a dose gama a que a amostra foi submetida. Assim, as ligações cruzadas radioinduzidas entre as cadeias na fase amorfa do copolímero “congela” a transmissão da orientação de dipolo ao longo das lamelas cristalinas, afetando diretamente o tamanho dos domínios ferroelétricos e, conseqüentemente, o valor do calor latente da transição ferroelétrica – paraelétrica (F-P).

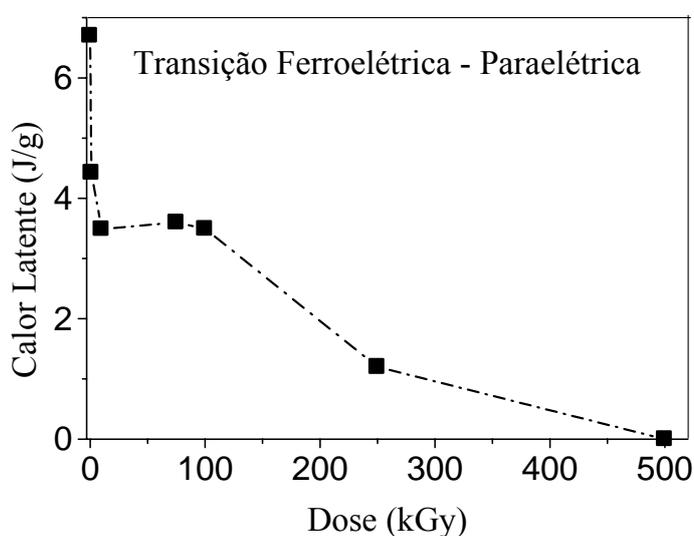


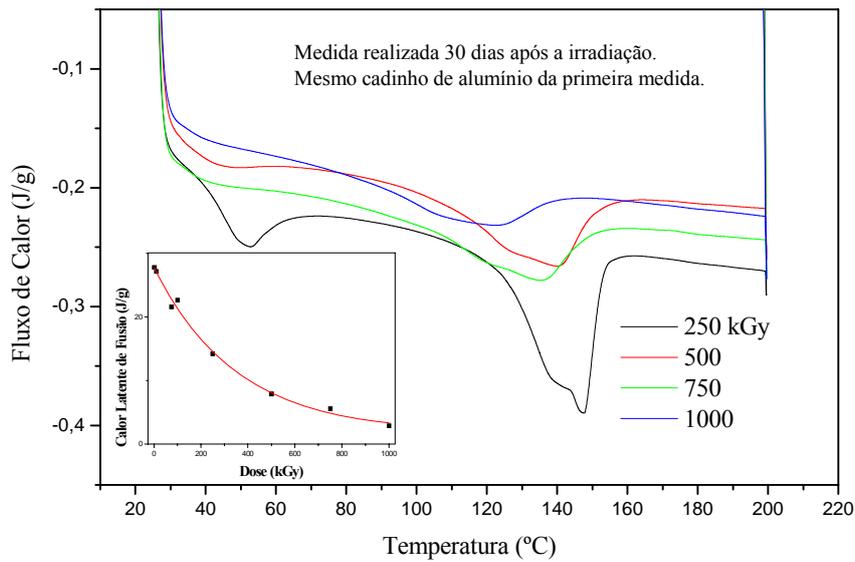
FIGURA 4.42 – Relação Calor Latente da Transição Ferroelétrica – Praelétrica e Dose Absorvida das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com doses gama de 1 a 500 kGy.

Voltando ao estudo da relação exponencial entre calor latente de fusão cristalina e a dose absorvida é importante deixar claro que essas medidas foram feitas com cadinhos de alumínio diferentes. Isso porque as amostras de P(VDF-TrFE) são irradiadas em forma de

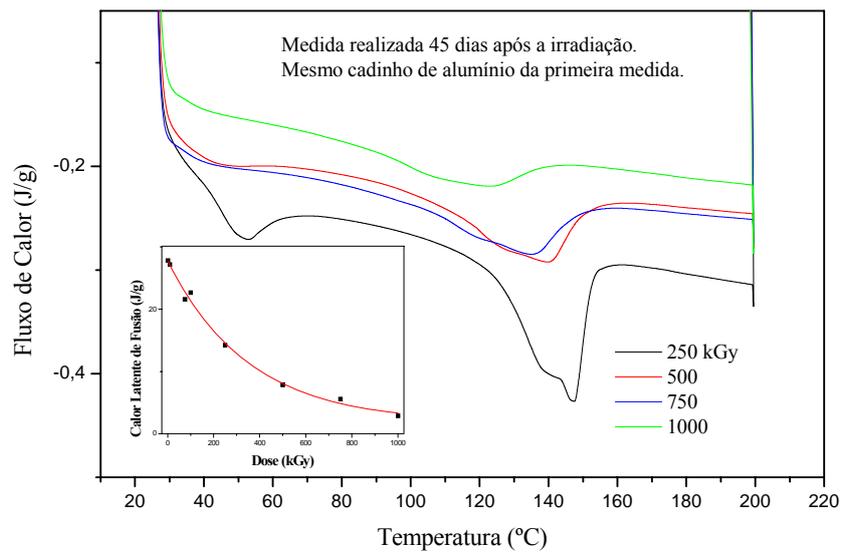
filmes finos, após a irradiação são recortados pedacinhos pequenos da amostra e condicionados em um cadinho de alumínio para realização da medida. O restante do filme polimérico foi guardado em um envelope. Um mês após foi separado uma nova quantidade desta amostra (9 mg) para que a análise fosse refeita. Este esclarecimento torna-se necessário visto que, a amostra uma vez submetida aos ciclos de aquecimento e resfriamento do processo de análise, não está sujeita as mesmas condições de reestruturação e/ou rearranjos do que a amostra fora do cadinho de alumínio e não submetida a qualquer tratamento térmico ou ataque químico/físico de qualquer natureza.

Outro aspecto importante a se destacar para finalidade dosimétrica é que, uma vez utilizada as amostras na primeira análise, os cadinhos contendo as amostras não foram descartados e as análises de DSC foram repetidas 30 e 45 dias após a irradiação. O resultado obtido reproduz o resultado da primeira análise, ou seja, mesmo transcorrido 45 dias após a irradiação e a primeira submissão do cadinho contendo amostras irradiadas de P(VDF-TrFE), o resultado que se obtém da análise do mesmo cadinho é reprodutivo. Para finalidades dosimétricas isso é bem estratégico visto que a primeira análise pode, portanto, ser conferida, caso necessário, em semelhança aos filmes radiográficos que são usados como registro da dose recebida. Na FIGURA 4.43 a) e b) podemos conferir os termogramas obtidos das amostras condicionadas no cadinho de alumínio e relidas 30 e 45 dias após a irradiação.

Na FIGURA 4.43 a) em comparação com a b) percebemos que os termogramas são idênticos muito embora tenham sido refeitos com 30 e 45 dias respectivamente de distância da primeira análise, realizada logo após a irradiação. Assim como os termogramas, observamos no detalhe das figuras a relação calor latente de fusão versus dose, consequentemente iguais. Portanto percebemos o potencial de utilizarmos esta reprodutibilidade de resultados como registro de dose absorvida no controle dosimétrico de irradiadores de altas doses à semelhança dos filmes radiográficos em relação ao controle dosimétrico pessoal do trabalhador exposto.



a)



b)

FIGURA 4.43 – Termograma das amostras de P(VDF-TrFE) irradiadas com radiação gama de 250, 500, 750 e 1000 kGy 30 e 45 dias após a primeira análise de DSC. No detalhe temos a relação calor latente de fusão versus dose para as respectivas medidas e ainda com doses inferiores (omitidas dos termogramas para melhor visualização). As análises foram realizadas com o mesmo cadinho de alumínio da primeira análise de cada uma das amostras.

a) Estudo do Desvanecimento do Calor Latente de Fusão Cristalina.

Refizemos as análises de DSC em diferentes cadinhos de alumínio para avaliarmos as mudanças no valor do calor latente de fusão cristalina após meses da irradiação com o objetivo de identificarmos a possibilidade de inferirmos a dose inicial absorvida pelo copolímero mesmo após longos períodos, o que é de extrema importância estratégica para dosímetros de altas doses. Na FIGURA 4.44 mostramos a relação calor latente de fusão versus dose para períodos de até 1 ano após a irradiação.

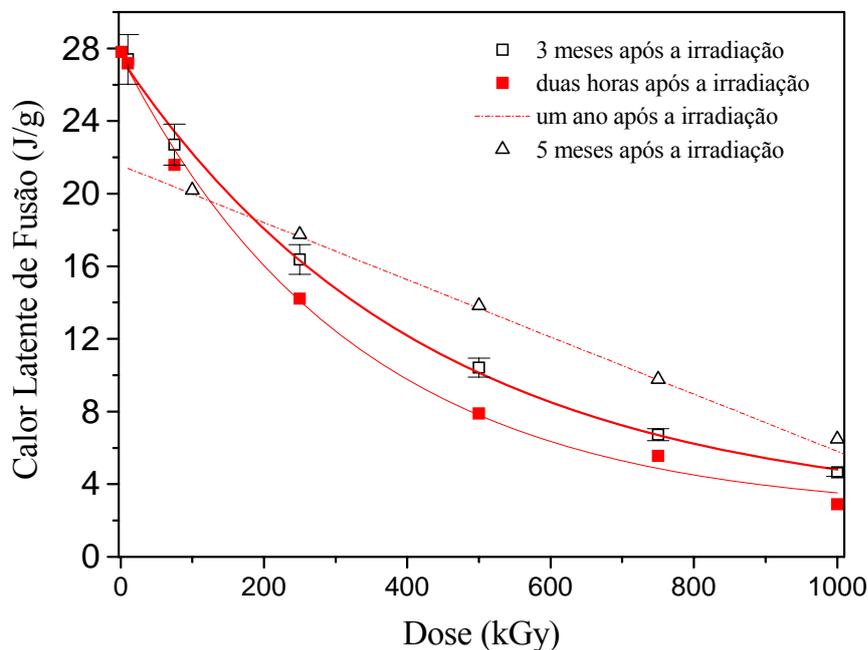


FIGURA 4.44 – Calor latente de fusão (obtido das curvas de DSC) em função da dose absorvida medidas duas horas, três meses, cinco meses e um ano após a irradiação.

Na FIGURA 4.44 pode ser visto que ao invés de ocorrer desvanecimento no valor de calor latente de fusão, ou seja, diminuição do valor ao longo do tempo, o que ocorre é um aumento progressivo deste valor. Três meses após a irradiação a relação calor latente de fusão e dose absorvida ainda pode ser descrita por um ajuste exponencial. Por outro lado, os valores obtidos cinco meses após a irradiação são idênticos aos obtidos após um ano e, surpreendentemente podem ser descritos por um ajuste linear. Esta variação nos valores de calor latente de fusão versus dose ao longo do tempo não é o ideal para finalidade dosimétrica. No entanto, se o tempo decorrido entre a irradiação e a leitura é conhecido, o

calor latente de fusão pode ser usado para avaliarmos a dose administrada depois de feita uma calibração sistemática ao longo do tempo.

Como resumo dos resultados obtidos das análises de DSC temos:

- Com a finalidade dosimétrica apresentamos o uso do relacionamento dos valores do calor latente de fusão das amostras irradiadas com a dose a que foram submetidas.
- Logo após a irradiação observamos uma relação exponencial entre o calor latente de fusão e a dose.
- Conseguimos refazer as medidas com o mesmo cadinho de alumínio 30 e 45 dias após a irradiação obtendo o mesmo resultado, o que demonstra a possibilidade de usarmos o cadinho como registro de dose por este período de tempo.
- Fazendo uma avaliação das amostras com cadinhos diferentes notamos que a relação calor latente de fusão versus dose ainda é exponencial três meses após a irradiação, mas torna-se linear em cinco meses e assim permanecendo, com igual valor, em até um ano.
- Esta variação pode ser aproveitada para finalidade dosimétrica a partir do seu minucioso controle.

4.1.4 –Difração de Raios X

Para o esclarecimento dos efeitos radioinduzidos na estrutura cristalina do copolímero apresentamos na FIGURA 4.45 os resultados obtidos pela técnica de DRX.

O perfil de difração do copolímero padrão apresenta uma forte reflexão em 2θ entre 18° e 20° , e outra de intensidade menor em 2θ aproximadamente 40° . Para melhor visualização dos difratogramas das amostras irradiadas incluímos a FIGURA 4.46 com detalhamento das reflexões para que possamos fazer uma comparação em relação à padrão.

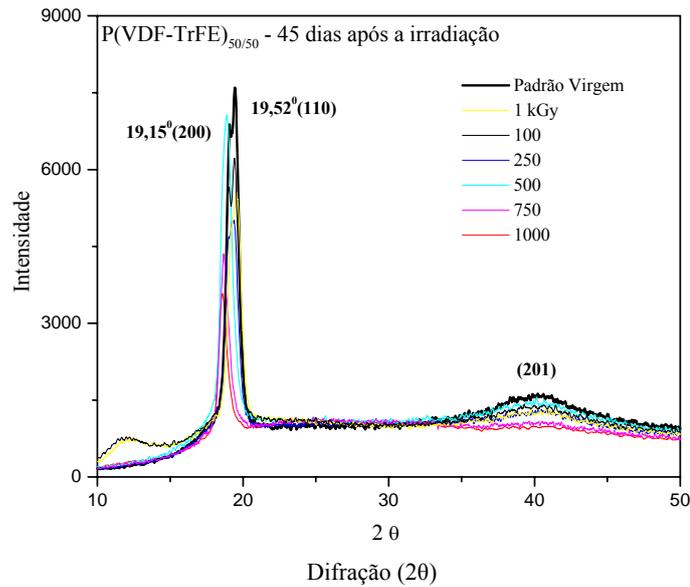


FIGURA 4.45 – Difratoimetria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e irradiado com doses gama de 1, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy.

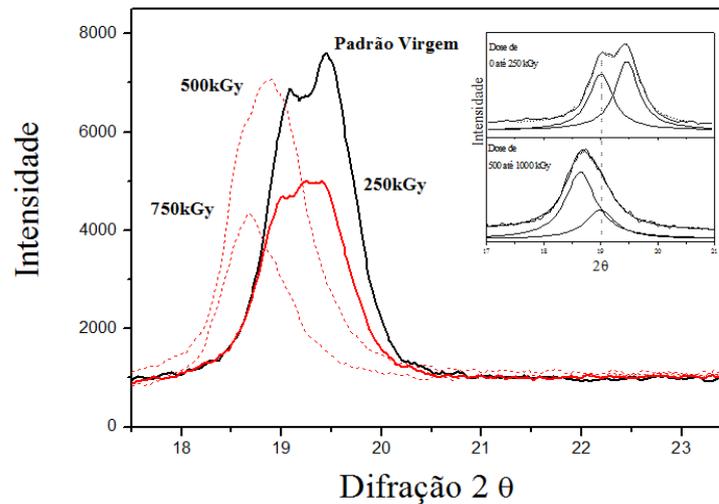


FIGURA 4.46 – Difratoimetria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e irradiado com doses gama de 250, 500 e 750 kGy 45 dias após a irradiação. No detalhe mostramos um ajuste de picos dos principais índices de Miller (110) e (200) mostrando seu deslocamento através da comparação dos difratogramas das amostras irradiadas com até 250 kGy em relação às amostras irradiadas com doses entre 500 e 1000 kGy.

Os difratogramas apresentados na FIGURA 4.46, medidos 45 dias após a irradiação, mostram os perfis típicos para a estrutura Cm2m quasi-hexagonal, também chamado de PVDF β-fase (LOVINGER, 1983). Os padrões de DRX para a amostra pura e irradiados com

250 kGy mostram os mesmos picos em $19,01^\circ$ e $19,45^\circ$, correspondente ao índices de Miller (200) e (110), respectivamente, conforme detalhado na montagem mostrado na inserção. Por outro lado, os padrões para as amostras irradiadas com 500 e 750 kGy são deslocadas para ângulos menores. Uma análise mais detalhada, que também pode ser conferida no gráfico (parte inferior), revela que o pico em $19,01^\circ$ é mantido e o pico em $19,45^\circ$ é deslocado para $18,64^\circ$. Este fato pode ser interpretado como um aumento de 5% da unidade celular na direção b, com a distância inter-cadeias ligados ao eixo c sendo mantido próximo a $2,56 \text{ \AA}$ (WELTER, 2003). Assim, o efeito de doses crescentes de radiação gama na estrutura cristalina do P (VDF-TrFE) é a expansão da célula unitária cristalina na direção b, entre doses de 250 e 500 kGy, mantendo sua característica semelhantes ao PVDF β -fase. Notamos que, após a expansão da célula unitária entre essas duas doses, a intensidade do pico aumenta, provavelmente por causa de uma melhor acomodação de suas cadeias radioalteradas na estrutura cristalina.

A FIGURA 4.47 apresenta os difratogramas para a amostra pura e irradiada com 1,0 MGy após 2 horas decorridas desde a irradiação. O pico em torno de 40° nos padrões DRX da amostra pura corresponde aos índices de Miller (201), que também pertence à fase β do PVDF. A fim de investigar o comportamento da estrutura cristalina com o tempo decorrido após a irradiação plotamos os difratogramas para as mesmas amostras, com as medidas realizadas 15 dias após a irradiação. Fica claro nesta figura o efeito imediato de altas doses de radiação gama na cristalinidade da amostra logo após a irradiação.

O fato mais importante a ser destacado é a presença dos picos principais em $18,64^\circ$ e $19,01^\circ$, revelando a manutenção da mesma estrutura cristalina, juntamente com o aparecimento de dois novos picos intensos em torno de 14 e 30 graus, entretanto, estes dois novos picos desaparecem após 15 dias. Esta poderia ser uma evidência de que eles são originados por defeitos radioinduzidos na região cristalina, que por sua vez, são removidos para a fase amorfa ao longo dos dias após a irradiação.

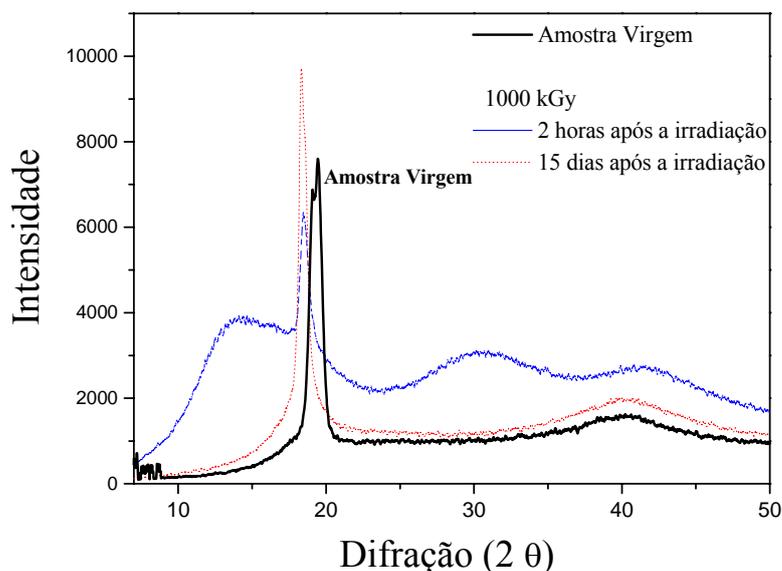


FIGURA 4.47 – Difractometria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e irradiado com doses gama de 1000 kGy duas horas após a irradiação e 15 dias após a irradiação

Assim, demonstramos que o efeito da radiação gama mais relevante na estrutura cristalina do copolímero P(VDF-TrFE) revelado pelos dados de DRX é o aumento da célula unitária em 5% na direção b, entre 250 e 500 kGy. Notamos que a relação entre o calor latente de fusão e dose gama absorvida não é afetada por esta expansão. Por outro lado, esta expansão pode estar relacionada com o aparecimento do ombro no pico de fusão visto exatamente nas amostras irradiadas com doses acima de 250 kGy.

Na discussão dos resultados de DSC citamos diversos modelos que tentam explicar os múltiplos picos endotérmicos de fusão em função da possível presença de diferentes fases cristalinas, a presença da dupla população de espessuras lamelares, processo de cristalização seguida de fusão e à fusão de uma fase “pseudo-cristalina” (BONNET, et al., 1999).

Segundo o modelo da teoria das diferentes fases cristalinas o duplo pico de fusão seria devido ao derretimento da população de cristalitos de diferentes morfologias. No estudo do copolímero P(VDF-TrFE) seria supor que ele estivesse mudando de fase cristalina de uma fase ferroelétrica para uma paraelétrica, porém os resultados de DRX não apontam esta mudança visto que o difratograma da fase paraelétrica do copolímero possui picos de reflexão conhecidamente diferentes (BENEDETTI, et al., 1996).

Com respeito ao modelo da dupla população de espessuras lamelares um segundo pico de fusão pode ser atribuído à diferença na espessura das lamelas do processo de cristalização secundária em relação à cristalização primária (VERNA, et al., 1996). Esta cristalização secundária poderia ser formada em consequência de rearranjos de defeitos radioinduzidos na tentativa do copolímero em manter sua fase cristalina preservada. Na FIGURA 4.48 mostramos um esquema do modelo da cristalização secundária.

Relembrando o conceito de cristalização secundária existem dois modos conhecidos para que ela ocorra: o primeiro e mais comum consiste na inserção de pequenos cristalitos sobre os cristalitos formados em baixas temperaturas. O segundo modo é chamado de cristalização superficial e ocorre se os defeitos encontrados na superfície possuem mobilidade suficiente para se mover na direção dos domínios amorfos (DEMAR - USP, 2011). O segundo modo é coerente com processo de radioindução de defeitos e posterior tentativa de rearranjos na cadeia polimérica e coerente com a possível expansão, na direção b , das lamelas cristalinas.

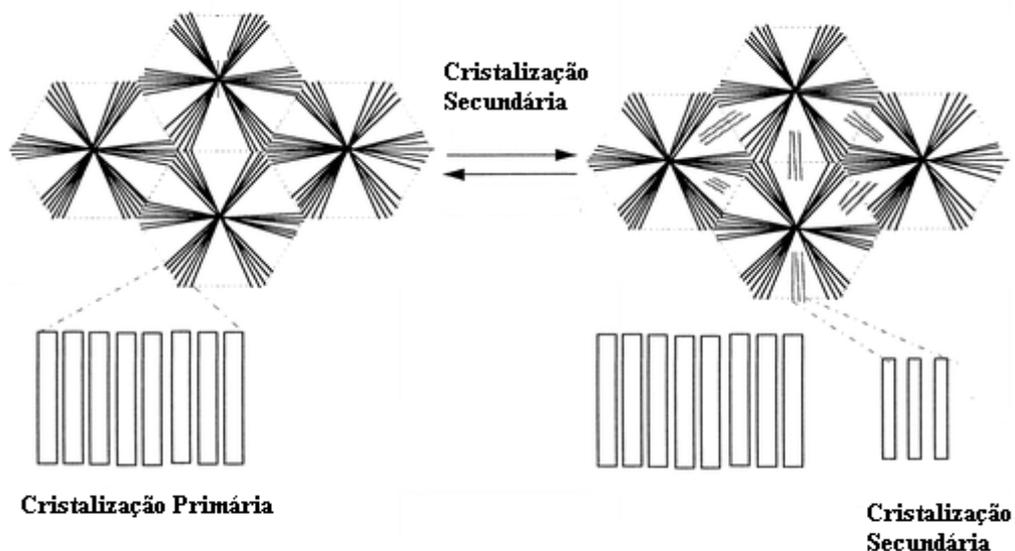


FIGURA 4.48 – Modelo para as mudanças morfológicas das lamelas ocorridas durante a cristalização secundária e subsequente fusão.

Fonte: VERNA, et al., 1996.

É importante salientar que, pelo fato das lamelas da cristalização secundária ser mais fina, elas fundem primeiro que a cristalização primária e por isso é responsável pelo aparecimento de picos sobrepostos de fusão na DSC em temperaturas mais baixas do que o pico original referente à fusão da cristalização primária. Isto é importante porque para o

copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} irradiado com doses acima de 250 kGy ocorre o aparecimento do segundo pico de fusão sobreposto ao primeiro (ombro) justamente em temperaturas mais baixas em relação ao pico principal, porém o mesmo não ocorre para o homopolímero PVDF.

Por outro lado, a teoria associada a presença de uma fase “pseudo-cristalina” é coerente com o processo de rearranjos dos defeitos radioinduzidos. Esta fase “pseudo-cristalina” se refere a uma interface que separa a região cristalina da fase amorfa. Os defeitos radioinduzidos na fase cristalina do polímero vão sendo “encaminhados” à fase amorfa na tentativa de mantê-la ordenada sendo que esses pequenos defeitos ainda preservam alguma ordenação característica da fase cristalina, fazendo expandir essa fase “pseudo-cristalina” que já existe em qualquer polímero semi-cristalino (BONNET, ROGAUSCH, PETERMANN, 1999). Na FIGURA 4.49 mostramos esquematicamente esta fase.

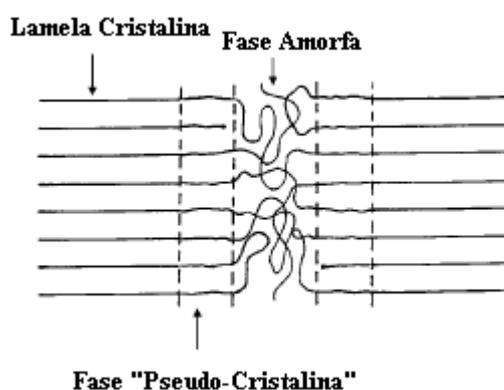


FIGURA 4.49 – Modelo para fase “pseudo-cristalina”.

Fonte: BONNET, et al., 1999.

Todavia parece mais adequado atribuir o ombro endotérmico visto nos picos de fusão das análises de DSC ao processo de formação de dupla população de espessuras lamelares porque são mais coerentes com os resultados obtidos pela DRX, ou seja, estaria associada à expansão, na direção b, das lamelas cristalinas, que é algo não previsto na formação de uma fase “pseudo-cristalina”.

Portanto, a principal conclusão que obtivemos através das análises de DRX se refere ao aumento da célula unitária em 5% na direção b, quando o copolímero é irradiado com doses acima de 250 kGy. Este aumento pode ser responsável pelo processo de cristalização secundária, que se torna evidente nas análises de DSC, através do aparecimento de um pico

sobreposto ao de fusão (ombro) devido a fusão, em temperaturas mais baixas, desta fase cristalina secundária.

4.2 – Irradiação do Homopolímero PVDF

Irradiamos amostras do homopolímero PVDF na intenção de verificarmos suas potencialidades dosimétricas na semelhança com o estudo do copolímero P(VDF-TrFE), nas doses entre 100 e 3000 kGy, através das técnicas de UV-Vis, FTIR, DSC e DRX. Avaliações em doses inferiores já foram realizadas, para medidas de UV-Vis, por nosso grupo de trabalho e verificamos sua inadequação para uso dosimétrico devido a ausência de proporção entre absorvância e dose absorvida para doses até 75 kGy (MEDEIROS, 2007). Através desse estudo anterior confirmamos que o homopolímero PVDF é mais resistente à radiação do que seu copolímero e por isso somente com doses superiores a 100 kGy conseguimos um efeito contínuo de degradação no polímero.

4.2.1 – Espectrofotometria UV-Vis

a) – Preparação das Amostras

Quando irradiamos o copolímero P(VDF-TrFE) na proporção 50/50 mol%, identificamos a necessidade de realizarmos uma normalização em relação à espessura devido às grandes diferenças de espessura das amostras e a influência dessas diferenças nas análises de UV-Vis. Pelo mesmo motivo realizamos medidas de UV-Vis das amostras virgens de PVDF para verificarmos se apresentam semelhante problema.

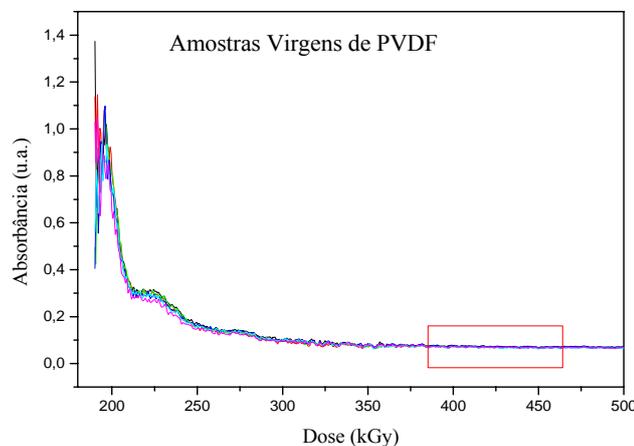


FIGURA 4.50 – Espectro das amostras virgens de PVDF.

Observamos na FIGURA 4.50 os espectros UV-Vis das amostras de PVDF podemos verificar uma menor variação na absorbância entre uma amostra e outra, em comparação com as amostras virgens do copolímero, que pode ser mais bem avaliada comparando a absorção entre 350 nm a 500 nm onde vemos uma homogeneidade ausente nas amostras de P(VDF-TrFE) na proporção 50/50 mol%. O que nos levou a dispensar a normalização pela espessura, utilizada para as análises de UV-Vis do copolímero.

b) Identificação das qualidades dosimétricas do homopolímero PVDF através da análise de UV-Vis

Para avaliarmos o potencial dosimétrico do PVDF usando a técnica de UV-Vis irradiamos as amostras com as doses de 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750 e 3000 kGy. Realizamos as medidas logo após a irradiação e obtivemos os espectros mostrados na FIGURA 4.51.

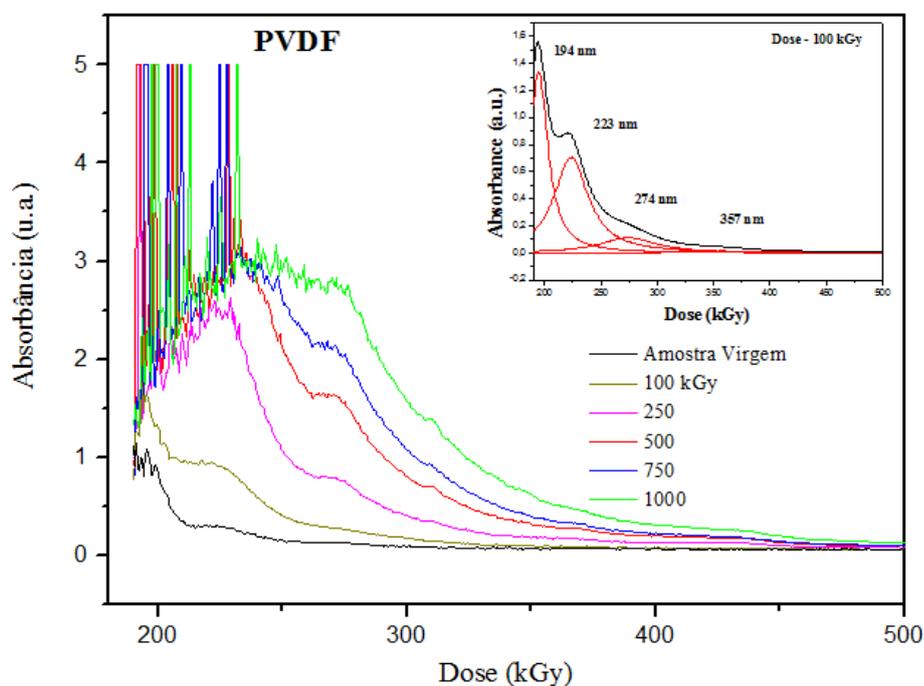


FIGURA 4.51 – Espectogramas das amostras de PVDF virgem e irradiado com doses de 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. No detalhe a deconvolução de picos para o espectrograma da amostra irradiada com 100 kGy.

Na FIGURA 4.51 apresentamos os espectros da amostra virgem de PVDF e das amostras irradiadas com 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy. No detalhe mostramos um ajuste em linhas de Lorentz, realizada com o programa PeakFit®, da mesma maneira que para o copolímero, porém na dose de 100 kGy. O ajuste nos permite observar picos de absorção proeminentes nos comprimentos de onda de 194, 223 e 274 nm, como no copolímero. Relembramos que estes picos estão associados à formação de conjugados de ligações C=C, formando simpletos, dupletos e tripletos, respectivamente. Porém percebemos que o pico mais bem definido se encontra no comprimento de onda de 274 nm, sendo por isso o escolhido para investigarmos uma possível relação proporcional com a dose, para finalidade dosimétrica.

Não acrescentamos os espectros das amostras irradiadas com doses superiores por que elas não apresentaram uma definição de picos necessária para as medidas de absorbância. No espectro da amostra irradiada com 1000 kGy já podemos perceber uma sobreposição, evidenciada pela ausência de picos bem definidos, provavelmente causado por múltiplos processos de degradação, simultaneamente ocorrendo formação de ligações C=C com o processo de oxidação das cadeias poliméricas, o que causa o aparecimento de picos de absorção em comprimentos de ondas semelhantes, resultando no efeito de sobreposição dos mesmos e, conseqüentemente, inviabilizando o uso de um número de onda específico para medidas de absorção (TABELA 4.1). Usaremos os dados de FTIR para esclarecer a contribuição da formação de ligações C=O no processo de degradação do PVDF induzido pela radiação com doses superiores a 100 kGy.

Estando definido nossa análise no comprimento de onda em 274 nm, na faixa de dose entre 100 a 1000 kGy, plotamos os dados de absorbância versus dose e obtivemos uma reta que demonstra a potencialidade dosimétrica do uso do PVDF através do método de UV-Vis (FIGURA 4.52). Considerando os mesmos objetivos do estudo com o P(VDF-TrFE)_{50/50}, ou seja, identificação de uma relação proporcional entre dose e absorbância e subsequente estudo de seu desvanecimento, apresentamos os resultados obtidos com o PVDF de forma mais direta já estabelecendo comparação entre as medidas realizadas após a irradiação com as realizadas 30 e 60 dias. Isso ocorre devido ao baixo desvanecimento no valor da absorbância ao longo de dois meses. É possível utilizar uma mesma curva de calibração para estimarmos dose em qualquer momento deste período.

A regressão linear utilizada para medir os parâmetros de calibração foi também realizada através do programa OriginLab® e é apresentada abaixo da figura ao lado esquerdo onde observamos o pequeno erro associado a medida.

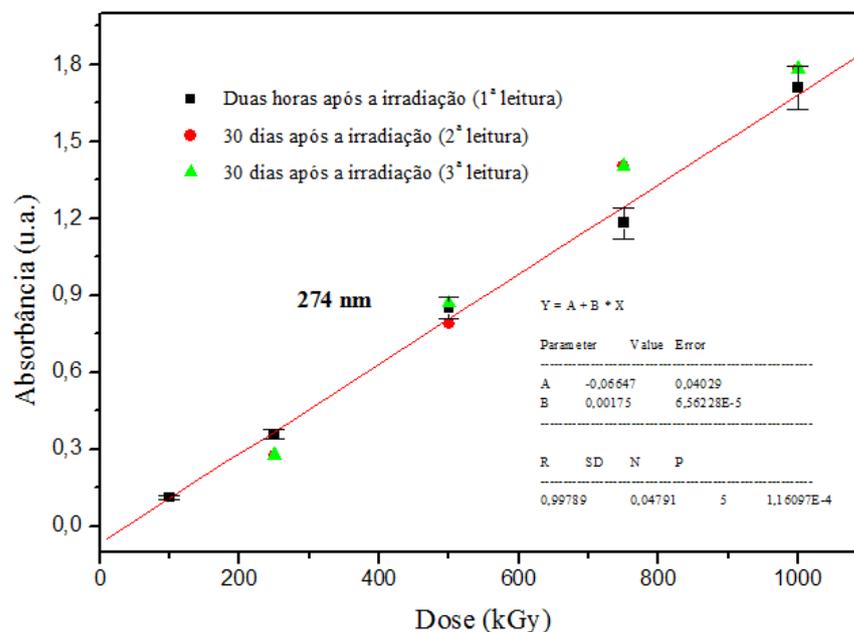


FIGURA 4.52 – Relação linear entre absorbância e doses de radiação gama entre 100 e 1000 kGy após a irradiação e após 30 e 60 dias.

Podemos fazer algumas inferências para tentar explicar a diferença entre o desvanecimento do sinal gerado para o PVDF e para o seu copolímero, porém elas se fundamentam melhor através dos resultados obtidos pela análise de FTIR e serão abordadas na próxima seção. Isto porque, estão provavelmente ligadas ao processo de reticulação das cadeias, que poderia estar restringindo a sua mobilidade, e, conseqüentemente, limitando a possibilidade de rearranjos. Através da análise de FTIR poderemos acompanhar o aparecimento e/ou extinção de ligações envolvidas com este processo (ligações NH e/ou OH, por exemplo).

Resumindo, a análise do PVDF através da técnica de UV-Vis demonstra seu potencial para uso como dosímetro de altas doses na faixa de 100 a 1000 kGy, com as medidas de absorbância no comprimento de onda em 274 nm, devido a sua relação linear entre absorbância e dose. Adicionalmente assinalamos que o desvanecimento no valor da absorbância é tão pequeno que torna desnecessário o uso de outra curva de calibração, ou seja, podemos estimar a dose recebida pelo homopolímero logo após a irradiação, 30 e 60 dias depois.

4.2.2 – Identificação das qualidades dosimétricas do homopolímero PVDF através da análise de FTIR

O efeito da irradiação do PVDF com diferentes qualidades de radiação já foi intensamente estudado para diversas aplicações. Portanto muito já se conhece dos fenômenos associados à degradação e subsequente estabilização de efeitos após a exposição deste polímero a altas doses de radiação gama, raios X, elétrons e íons pesados (ADEM, et al., 2003; ZHUDI, et al., 2002; NASEF, et al., 2002; ADEM, et al., 1999; KAWANO, et al., 1990).

Em um recente trabalho Boullier e outros irradiaram um de seus copolímeros, o P(VDF-HFP), em diferentes condições e apresentaram esclarecimentos importantes em relação ao processo de oxidação da matriz de PVDF quando irradiado com radiação gama no ar, em comparação com a irradiação em ambiente inerte. Podemos dizer que suas conclusões se referem à matriz de PVDF porque o copolímero usado em seu estudo era composto por 97% do monômero do PVDF ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) e 3% de HFP ($\text{CF}_2\text{-CF-CF}_3$) e por todas as suas considerações estarem associadas ao monômero do PVDF.

Um resumo das conclusões do estudo de Boullier foi apresentado no esquema que mostra os principais mecanismos de degradação radioinduzidos no P(VDF-HFP), obtidos pela análise de FTIR (FIGURA 4.53). O esquema proposto por Boullier traz somente as principais rotas de degradação, pois os mecanismos são complexos e o desencadeamento de uma rota ou outra é de difícil previsão, visto que a radiólise não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória.

O primeiro estágio envolve a perda de hidrogênio e flúor e a formação de radicais hidroxilas ($-\text{OH}$), pela reação com o oxigênio atmosférico. Estes radicais poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica. Neste caso se a recombinação dos radicais não ocorrer, a propagação da reação, com formação de insaturações $\text{C}=\text{C}$ é favorecida (absorções em $1715, 1754 \text{ cm}^{-1}$). Ou seja, após a formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres. No caso da recombinação intramolecular ocorrerá a formação de ligações $\text{C}=\text{C}$ na cadeia polimérica e na recombinação intermolecular teremos a reticulação.

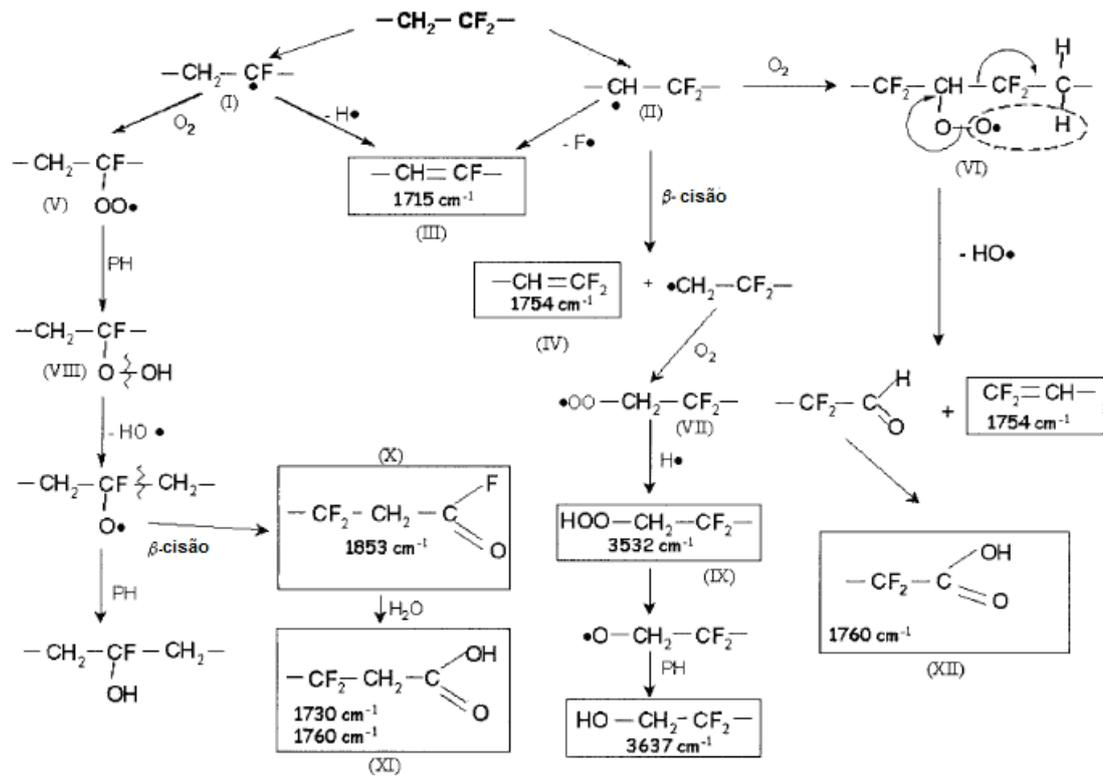


FIGURA 4.53– Esquema dos principais mecanismos de degradação do monômero do PVDF em uma cadeia de P(VDF-HFP).

Fonte: BOULLIER, et al., 2003.

Em contrapartida, através da interação com o ar durante o processo de irradiação, o homopolímero pode sofrer o processo de oxidação, com formação de insaturações C=O, como demonstrado pelo esquema de Boullier, é facilmente identificável através do acompanhamento da evolução das bandas de absorção em 1853, 1730 e 1760 cm^{-1} . Como já citamos, a reação de oxidação é auto-catalítica, ou seja, uma vez iniciada tende a se propagar, em especial, na superfície do polímero (onde há disponibilidade de oxigênio).

Com este prévio conhecimento sobre o efeito da radiação gama no homopolímero PVDF, procuramos identificar se algum desses picos de absorção radioinduzidos, possui uma relação proporcional entre sua evolução e a dose. Para isso irradiamos amostras de PVDF com 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 3000 kGy. Os resultados são mostrados na FIGURA 4.54.

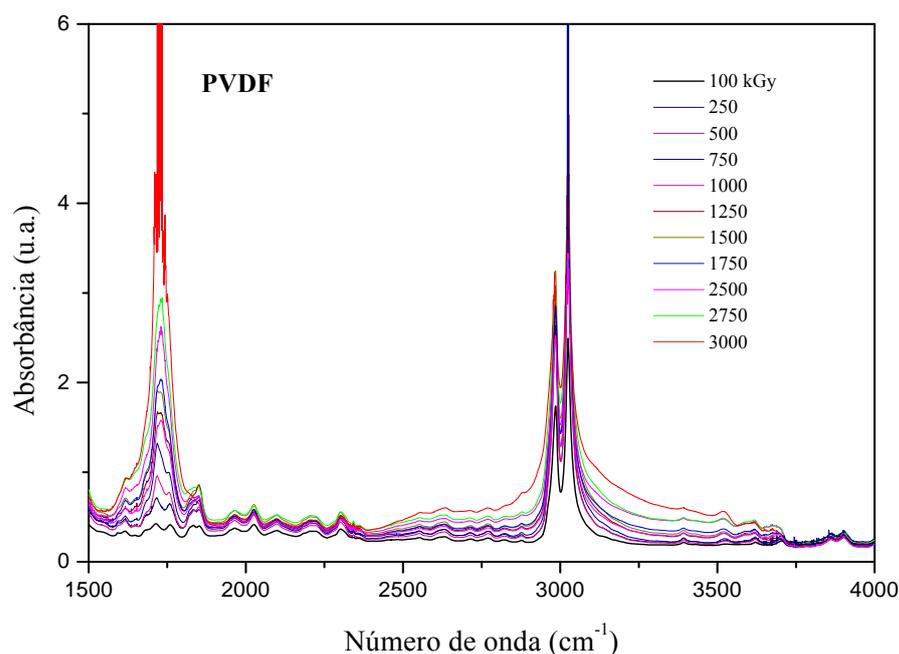
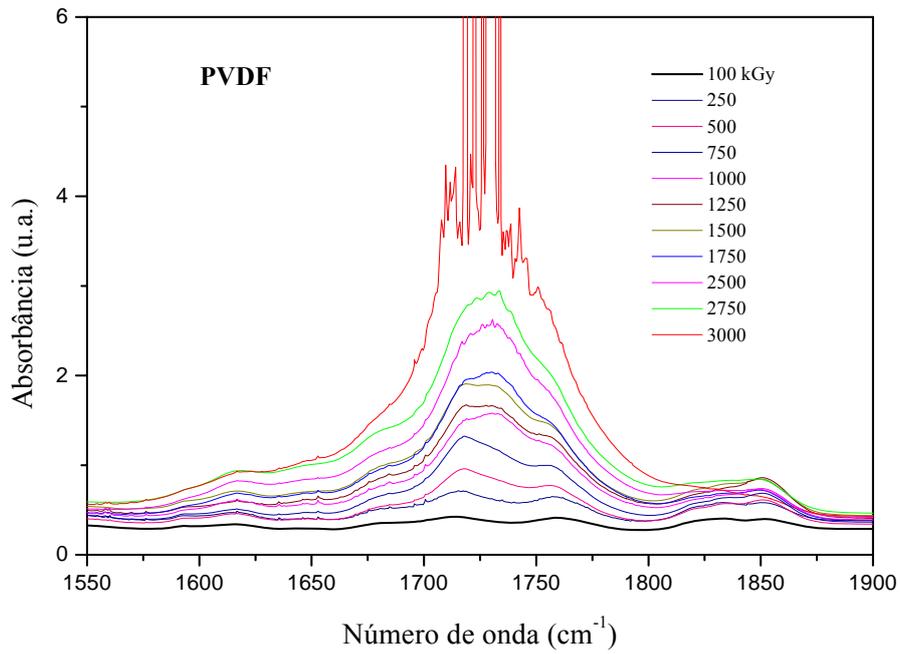


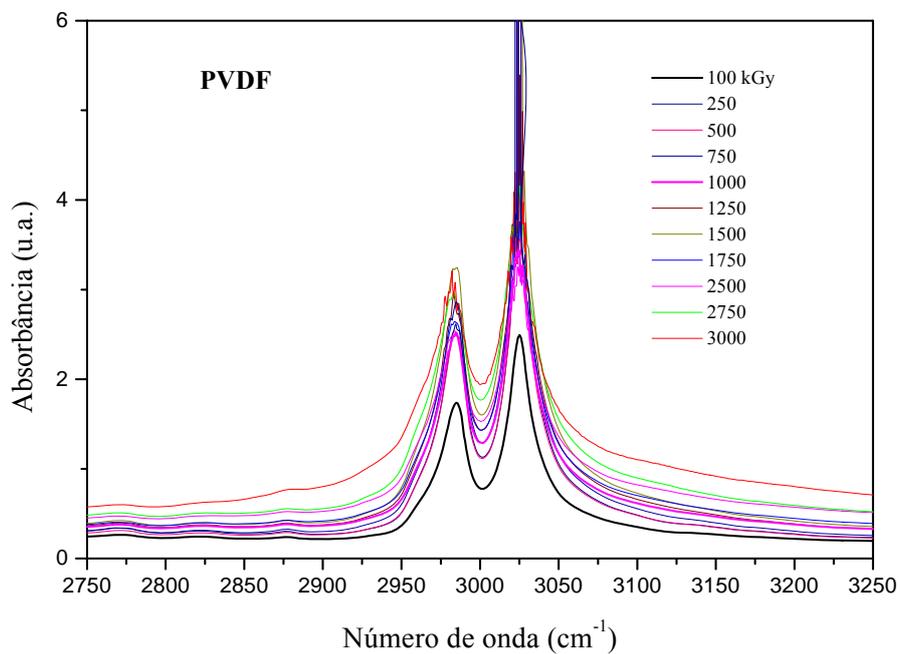
FIGURA 4.54 – Espectro no FTIR das amostras de PVDF irradiadas com doses gama de 100 a 3000 kGy.

Na figura observamos duas regiões de intensa absorção conforme a elevação da dose de radiação: as regiões entre 1550 e 1900 cm^{-1} e entre 2750 e 3250 cm^{-1} . A primeira está relacionada à formação de conjugados C=C e C=O e a segunda aos estiramentos assimétricos das ligações CH_2 e CF_2 . Para uma melhor visualização na Figura 5.55 a) e b) mostramos estas regiões com maiores detalhes.

No gráfico da FIGURA 4.55 a) conseguimos observar que a região apresenta uma elevação na absorção conforme a dose, porém não é possível afirmar, sem uma análise matemática, se esta variação é proporcional ou não. No entanto visualmente é uma região promissora que merece ser avaliada quanto ao propósito dosimétrico. Ao contrário, a região apresentada na FIGURA 4.55 b) vemos claramente que a variação da absorção com a dose não possui uma relação proporcional, visto que a absorção dos picos principais, em 2985 e 3026 cm^{-1} , variam se sobrepondo para várias doses. Desta forma, através desta primeira avaliação, decidimos investigar os picos de absorção da região entre 1550 e 1900 cm^{-1} para verificarmos se algum deles possui variação proporcional com a dose.



a)



b)

FIGURA 4.55 - Variação da região de absorção entre 1550 a 1900 cm^{-1} em relação em relação a dose entre 100 e 3000 kGy e b) Variação da região de absorção entre 2750 a 3250 cm^{-1} em relação em relação a dose entre 100 e 3000 kGy.

Para iniciarmos nossa investigação, realizamos um ajuste de picos utilizando o programa Origin® para identificarmos os picos individuais que estariam formando as curvas experimentais. O ajuste foi realizado no espectro da amostra de PVDF irradiada com 100 kGy, pois desta maneira já estaríamos investigando picos proeminentes devido a ação da radiação sobre o polímero, que não estariam tão evidentes em uma amostra não irradiada. Obtivemos o resultado mostrado na FIGURA 4.56.

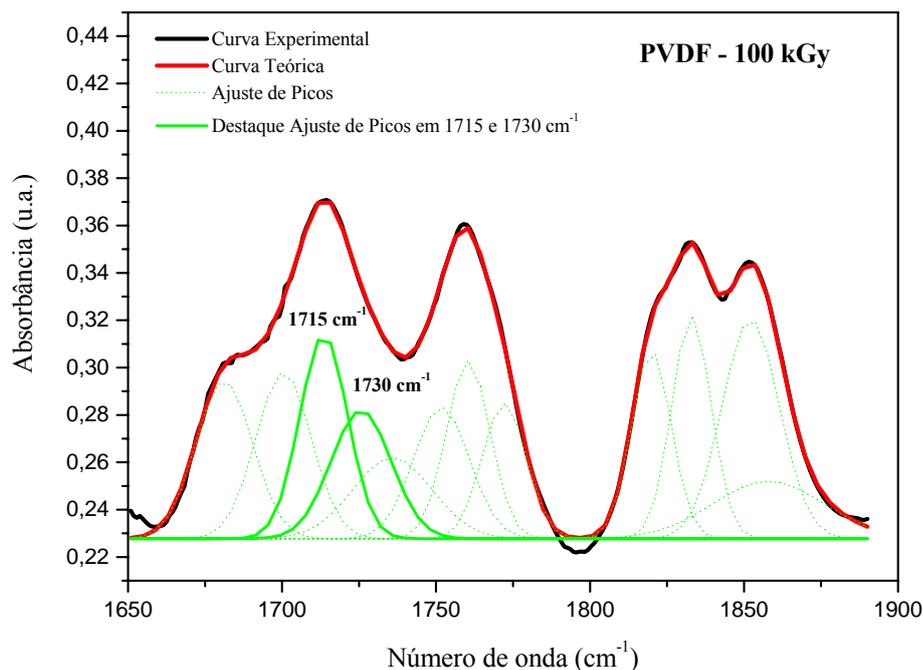


FIGURA 4.56 – Ajuste dos picos da amostra de PVDF irradiado com 100 kGy.

O ajuste foi baseado em informações obtidas na literatura já publicada sobre os picos de absorção radioinduzidos no PVDF e através do embasamento matemático do programa computacional utilizado. Podemos observar na FIGURA 4.56 a existência de múltiplos picos na região estudada. Os picos possuem atribuição na literatura como sendo relacionados à formação de ligações C=C ou C=O (DAUDIN, et al.,1991; WELTER, et al., 2003; BOULLIER, et al., 2003). Destacamos a absorção em 1715 e 1730 cm⁻¹, pois, após o ajuste realizamos as medidas de absorção para todas as doses, com o mesmo ajuste e plotamos um gráfico de absorção versus dose que nos demonstrou ser estes picos os mais promissores para uso em dosimetria gama de altas doses (FIGURA 4.57).

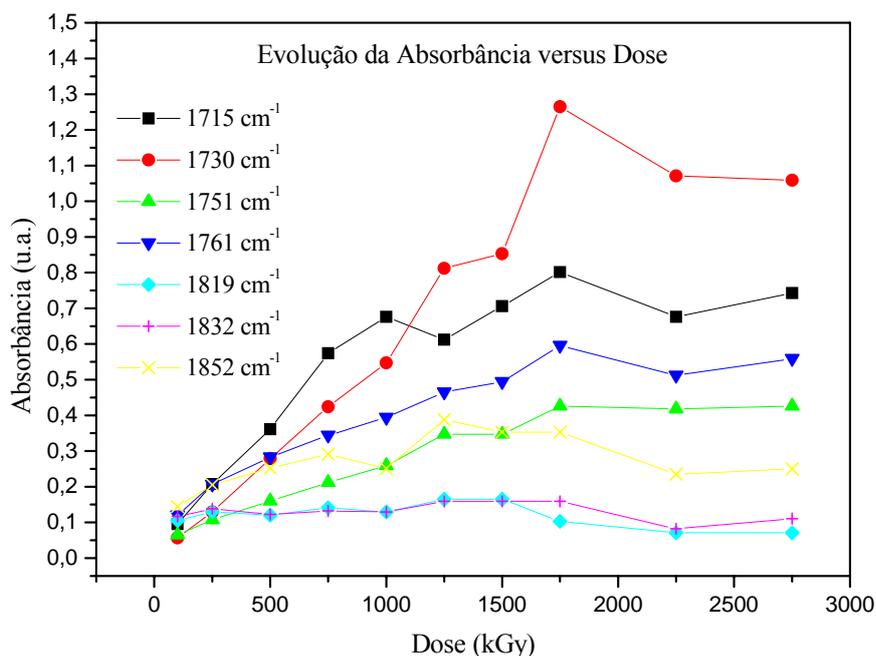


FIGURA 4.57 – Relação absorvância versus dose medida em diversos picos do espectro de FTIR na região entre 1550 e 1900 cm^{-1} para doses entre 100 a 3000 kGy.

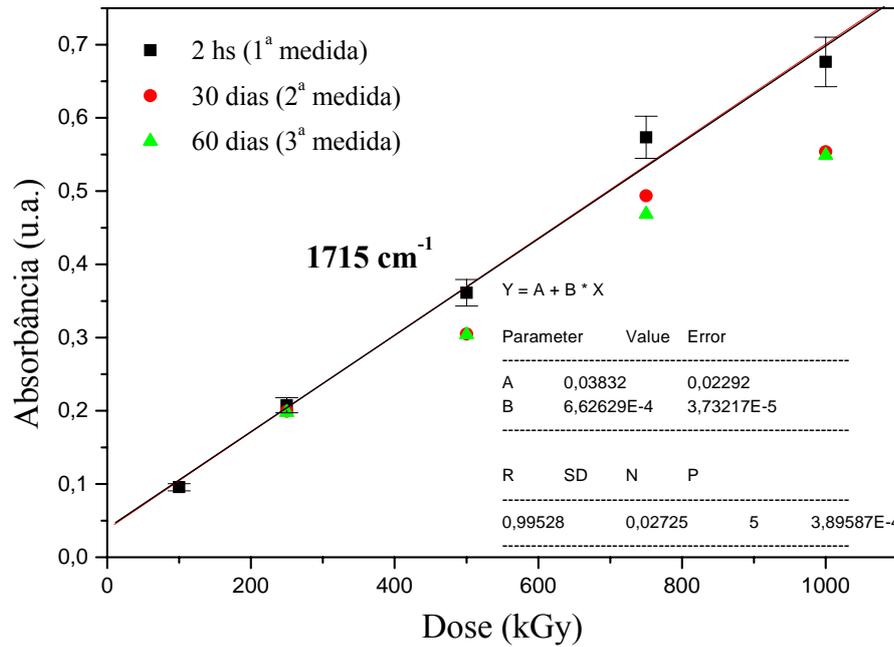
Os picos estudados no ajuste e que foram plotados para avaliação da variação da absorvância em relação à dose foram os picos em 1715, 1730, 1752, 1761, 1819, 1832 e 1852 cm^{-1} . Os picos em 1715 e 1752 cm^{-1} possuem atribuição na literatura à formação de ligações C=C (ver esquema de Boullier). Já os demais picos estão relacionados aos diversos mecanismos de oxidação da cadeia com subsequente formação de ligações C=O, com exceção dos picos em 1819 e 1832 cm^{-1} que não foram previstas por Boullier, mas que seguramente contribuem para absorção em suas respectivas regiões. Podemos observar na FIGURA 4.57 que os picos que formam uma reta de melhor inclinação para cálculos dosimétricos (maior variação no valor da absorvância em relação à variação da dose) seriam os de 1715 e 1730 cm^{-1} e esta é a razão da nossa escolha em destacar os dois picos e estudá-los separadamente. Em relação à evolução da absorção com a dose destes dois picos, observamos que o pico em 1715 cm^{-1} parece apresentar uma relação linear com a dose entre 100 e 1000 kGy, mantendo-se constante em seguida. Já a evolução do pico em 1730 cm^{-1} , embora pareça possuir uma relação linear na mesma faixa, ou seja, de 100 a 1000 kGy, comporta-se de maneira diversa para doses superiores. Ou seja, ao invés de se estabilizar, a absorção se eleva e diminui com doses acima de 1500 kGy, tornando-se estável em seguida, entre 2500 e 3000 kGy. Esta

diferença de comportamento está relacionada à origem das bandas de absorção, qual seja C=C ou C=O.

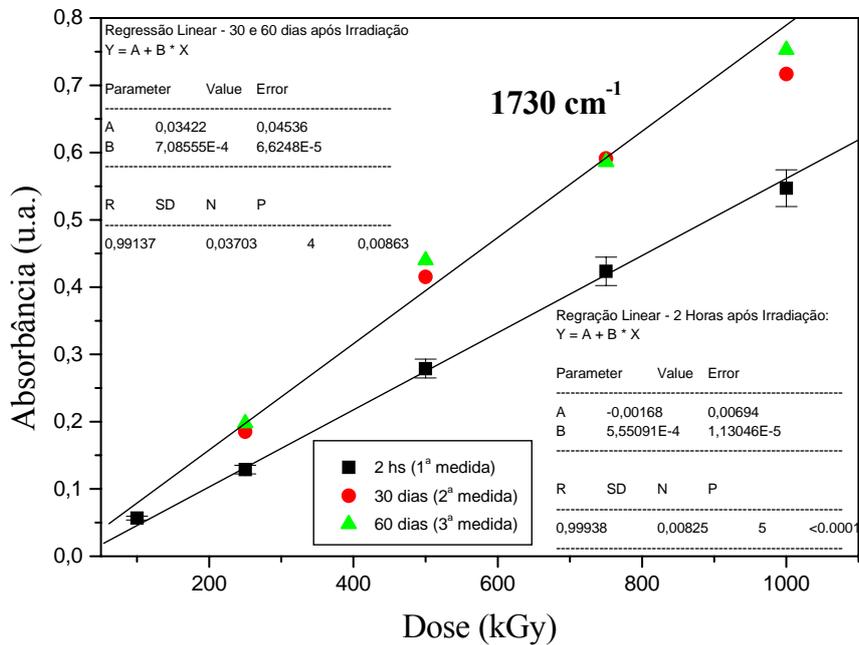
A banda em 1715 cm^{-1} está associada à formação de ligações C=C no eixo da cadeia polimérica (-CH=CF-) (BOULLIER, et al., 2003), e, o aumento progressivo destas insaturações, conduz a um enrijecimento da cadeia, limitando suas vibrações. Por outro lado, a banda de absorção em 1730 cm^{-1} está relacionada à formação de ligações C=O, ou seja, ligações laterais, e, por isso, suas intensidades IR aumentam em uma faixa maior de dose absorvida, pelo fato de suas vibrações moleculares estarem sempre livres, não sendo inibidas pelo enrijecimento das cadeias principais.

Definido os picos a serem estudados para finalidade dosimétrica, realizamos um estudo de absorvância versus doses, na faixa de 100 a 1000 kGy, medidas em até duas horas após a irradiação e trinta e sessenta dias após. Na FIGURA 4.58 a) e b) mostramos os resultados obtidos para os picos em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} , respectivamente. Conseguimos verificar que, para o pico de absorção em 1715 cm^{-1} ocorre pouco desvanecimento entre o valor de absorvância medida logo após a irradiação e um e dois meses após. Desta forma é possível utilizar uma mesma curva de calibração para inferir doses logo após a irradiação e em meses após. Já para o pico em 1730 cm^{-1} observamos que 30 dias após a irradiação a relação entre absorvância e dose continua linear, porém é necessário o uso de uma segunda curva de calibração. Por outro lado, vemos também que, após 60 dias o desvanecimento observado entre os primeiros 30 dias não ocorre de maneira tão significativa, o que nos possibilita usar uma mesma curva de calibração para inferir doses, passados 30 dias em diante da irradiação.

Chamamos a atenção para o fato de que a variação na absorvância ao longo dos primeiros 30 dias deste pico em 1730 cm^{-1} não se deve a um decréscimo e sim a uma elevação nestes valores. Ou seja, estariam surgindo novas ligações responsáveis pela absorção nesta banda. Voltando ao esquema de Boullier verificamos que a atribuição deste pico de absorção se refere à formação de ligações C=O posterior a um primeiro efeito radioinduzido. Inicialmente, após diversos processos de cisão causados pela difusão de radicais livres na cadeia polimérica, ocorre a formação de $-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-COF}$. Em consequência da hidrólise, ou seja, reação entre a cadeia polimérica com a água do ambiente forma-se $-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.



a)



b)

FIGURA 4.58 a) – Relação absorbância versus dose do pico IR em 1715 cm⁻¹ para doses gama de 100 a 1000 kGy e b) Relação absorbância versus dose do pico IR em 1730 cm⁻¹ para doses gama de 100 a 1000 kGy

A elevação nos valores de absorção da banda em 1730 cm^{-1} ao longo dos trinta dias após a irradiação sugere, portanto, que o polímero sofre rearranjos neste período de tempo em decorrência da umidade. Para comprovar esta sensibilidade do polímero pós irradiado ao processo de hidrólise adicionamos um gráfico apresentado na FIGURA 4.59 que mostra a variação da absorção da banda em 1853 cm^{-1} em comparação com a evolução da banda em 1730 cm^{-1} , para amostra irradiada com 500 kGy , uma vez que a primeira decresce em função da segunda considerando que formações $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$ são desarranjadas em função da sua transformação em $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ com substituição do flúor por pelo grupo OH da água.

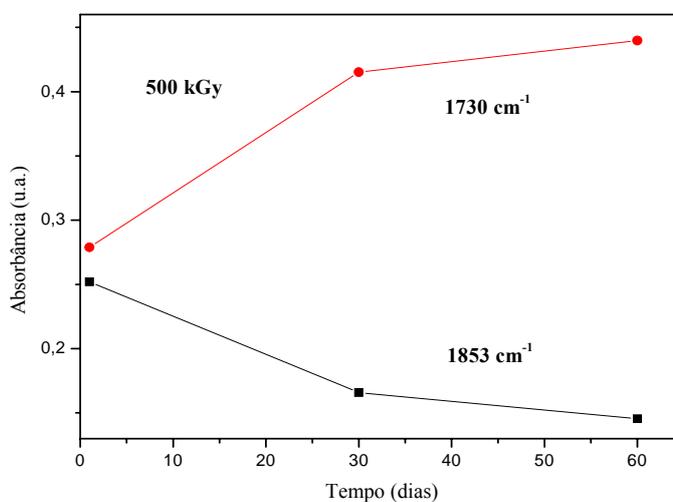


FIGURA 4.59 – Variação da absorbância das bandas em 1730 cm^{-1} e 1853 cm^{-1} da amostra de PVDF irradiada com dose gama de 500 kGy logo após a irradiação e 30 e 60 dias após.

Na FIGURA 4.59 podemos observar uma variação inversamente semelhante nos valores de absorção das bandas em 1730 cm^{-1} e 1853 cm^{-1} da amostra de PVDF irradiada com 500 kGy no decorrer de 60 dias. Considerando esta variação decorrente do processo de hidrólise sofrida pelo polímero em rearranjos posteriores a irradiação, e, considerando que esta variação limita o uso da banda em 1730 cm^{-1} para finalidade dosimétrica, podemos sugerir uma adequada proteção do polímero à umidade logo após a irradiação, guardando as amostras em um dessecador ou em ambiente inerte. Desta forma inibimos o processo de hidrólise e espera-se corrigir a necessidade de adoção de mais de uma curva de calibração para medidas de dose nesta banda.

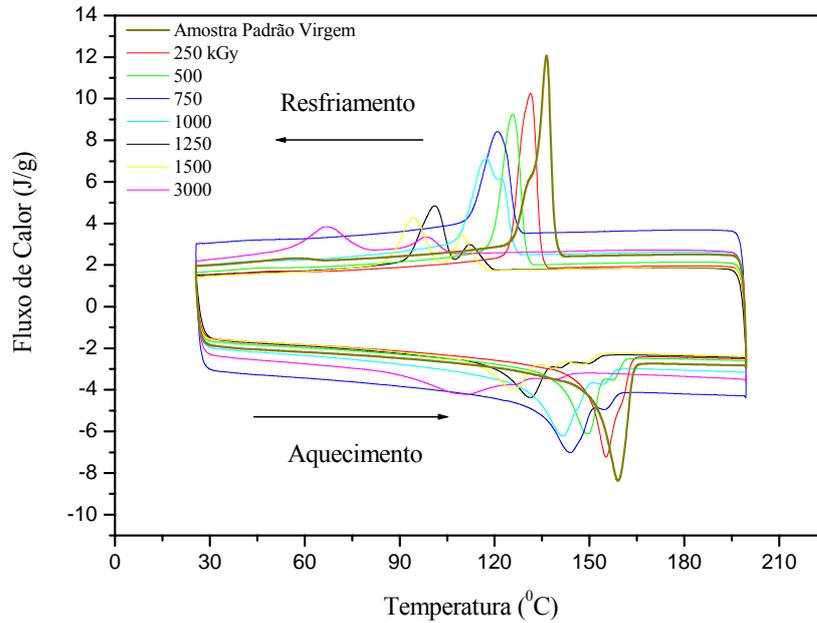
Mostramos em relação às medida de FTIR das amostras de PVDF irradiadas com doses gama entre 100 e 3000 kGy que: o homopolímero PVDF é um promissor candidato a

dosímetro para altas doses de radiação gama, utilizando a técnica de FTIR, relacionando a dose absorvida na faixa entre 100 e 1000 kGy com a absorbância nos picos em 1715 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} , respectivamente atribuídas a radioindução da formação de ligações C=C e C=O. Possui, para essas bandas de absorção, uma desejável relação linear entre dose e absorbância e um pequeno valor de desvanecimento, que possibilita inferir dose logo após a irradiação e 30 e 60 dias após.

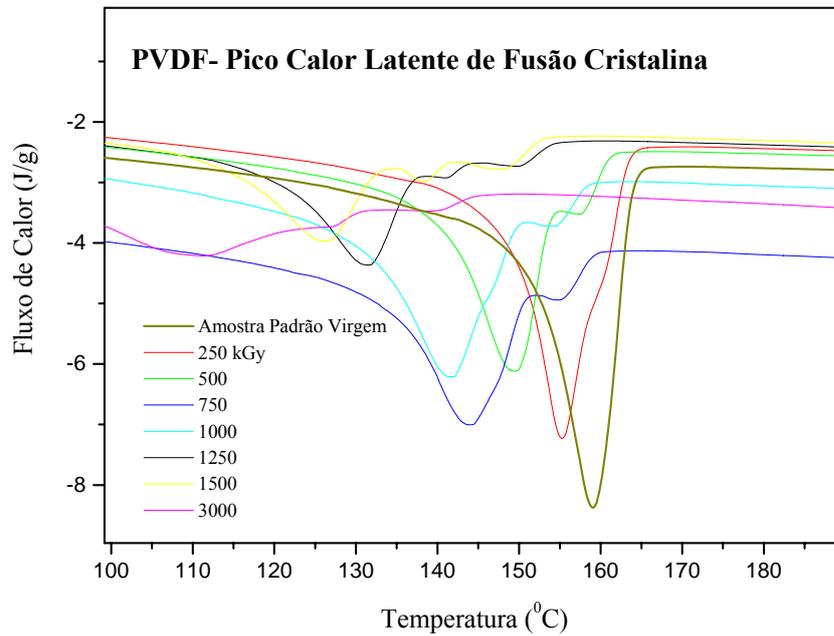
4.2.3 – Identificação das qualidades dosimétricas do homopolímero PVDF através da análise de DSC

Estudamos o efeito da radiação na estrutura cristalina do homopolímero PVDF através da análise de DSC com o objetivo de identificarmos a possibilidade de uso da variação no valor do calor latente de fusão com a dose absorvida para finalidade dosimétrica, em semelhança com o estudo do seu copolímero P(VDF-TrFE). Adicionalmente, utilizamos as análises de DSC para compreendermos os mecanismos de dano e reestruturação da fase cristalina do polímero quando submetido a altas doses de radiação gama. As primeiras análises foram realizadas em até duas horas após a irradiação e repetidas em até oito meses após. As amostras foram irradiadas com doses de 100, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750 e 3000 kGy. Não irradiamos com doses inferiores porque, em estudos anteriores, já irradiamos o PVDF com doses de 1,0 a 75 kGy não obtendo resultado significativos de mudança da estrutura cristalina do polímero (MEDEIROS, 2007).

Na FIGURA 4.60 a) apresentamos os termogramas das amostras de PVDF padrão não irradiado em comparação com as amostras irradiadas com 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 e 3000 kGy. Omitimos os termogramas para demais doses para dar mais clareza à figura. Na FIGURA 4.60 b) mostramos em destaque a região do pico endotérmico de fusão cristalina para melhor visualização da sua variação em função da dose (deslocamento da temperatura de fusão e aparecimento de múltiplos picos endotérmicos de fusão cristalina).



a)



b)

FIGURA 4.60 a) Termograma das amostras de PVDF virgem e irradiada com doses gama de 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 3000 kGy e b) detalhe da região de picos de fusão cristalina das mesmas amostras.

Assim como para as amostras de P(VDF-TrFE), os dados de DSC são relativos ao segundo ciclo térmico de aquecimento e resfriamento. Nos termogramas das amostras de PVDF não visualizamos o pico de transição F-P, pois este se encontra acima da temperatura de fusão cristalina, impossibilitando sua visualização pela análise de DSC. Por isso observamos no termograma apenas uma anomalia endotérmica em 159 °C para amostra não irradiada, referente à fusão da parte cristalina do polímero. Durante o resfriamento pode-se observar um anomalia exotérmica referente ao processo de recristalização. Para as amostras irradiadas, no entanto, percebemos o aparecimento de um ombro no pico de fusão, na amostra irradiada com 250 kGy, que, torna-se um pico bem definido com doses acima deste valor. Para doses acima de 1250 kGy notamos o aparecimento de mais um pico de fusão.

Chamamos a atenção para o fato de que os novos picos de fusão, que aparecem em função da irradiação, fundem em temperaturas superiores ao pico principal. Isto é relevante no entendimento do processo geral de radioindução de mudanças na fase cristalina do PVDF, visto que, neste ponto ele se diferencia do seu copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}. Lembramos que, para o copolímero, o aparecimento de um segundo pico de fusão cristalina também ocorre, porém ele funde em temperaturas mais baixas que a temperatura em que funde o pico principal de fusão cristalina. É interessante observar também que, em outros trabalhos realizados com o PVDF, submetendo-o a irradiações, já foi relatado o aparecimento de múltiplos picos de fusão cristalina. Porém é curioso o fato de que para radiações corpusculares (elétrons e íons pesados) estes picos aparecem em temperaturas abaixo do pico principal e para radiações eletromagnéticas (raios X e gama) os picos aparecem em temperaturas maiores que a do pico principal (ADEM, et al., 2003; ZHUDI, et al., 2002; NASEF, et al., 2002; ADEM, et al., 1999; KAWANO, SOARES, 1990). Isto sugere que, embora semelhantes, os mecanismos desencadeados por diferentes tipos de radiação podem favorecer qualquer um dos mecanismos, quais sejam, cisão com posterior oxidação das cadeias ou formação de insaturações C=C, ou ainda reticulação entre as cadeias.

Na discussão dos resultados obtidos com a irradiação do copolímero citamos alguns modelos por meio dos quais se explicam a formação de múltiplos picos de fusão nas análises de DSC em amostras de polímeros semicristalinos. São eles: da existência de diferentes estruturas cristalinas; da dupla população de espessuras lamelares, fusão e recristalização; modelo de relaxação da fase “pseudo-cristalina”.

Como já foi citado, a fusão de uma possível região de cristalização secundária e/ou de uma fase “pseudo-cristalina” deveria ser evidenciada por picos de fusão em temperaturas inferiores aos da fusão principal. Isto porque, tanto a formação da cristalização secundária

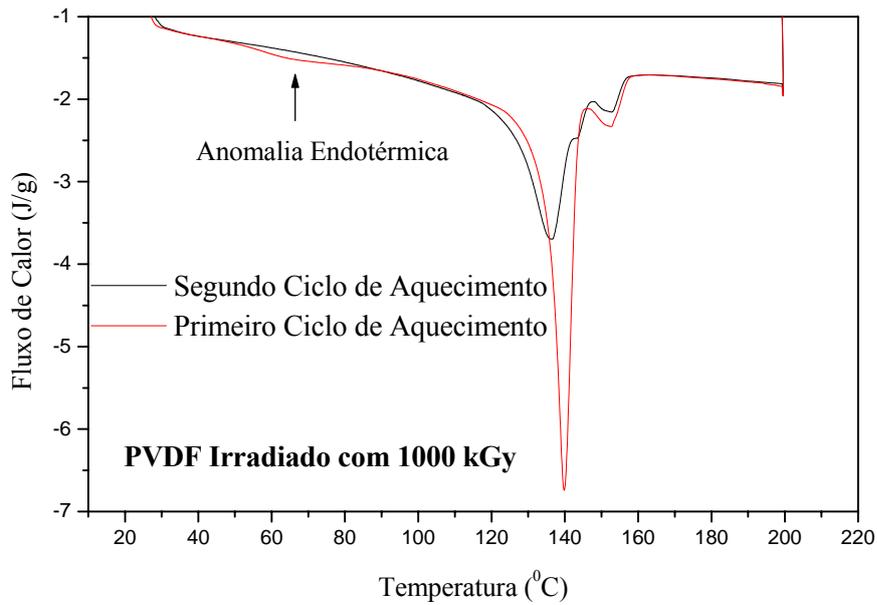
como a formação de fase “pseudo-cristalina” estaria associada a rearranjos com vistas a “consertar” defeitos radioinduzidos. Seria, portanto, uma fase de cristalitos menos perfeitos, logo, se fundiria com mais facilidade, ou seja, em temperaturas menores.

No que se refere aos demais modelos, seria de se supor que parte da região cristalina do PVDF estivesse mudando de conformação, formando uma região com diferentes características morfológicas. É conhecido que as diferentes fases morfológicas do polímero PVDF fundem em temperaturas diferentes (BENEDETTI, et al., 1996), porém somente as análises de DRX podem ser conclusivas sobre esse possível aparecimento de uma região cristalina no polímero em uma fase diferente da inicial. Por isso voltaremos a discutir esta possibilidade na próxima seção de nosso trabalho, onde apresentamos os resultados das análises de DRX para as amostras de PVDF irradiadas.

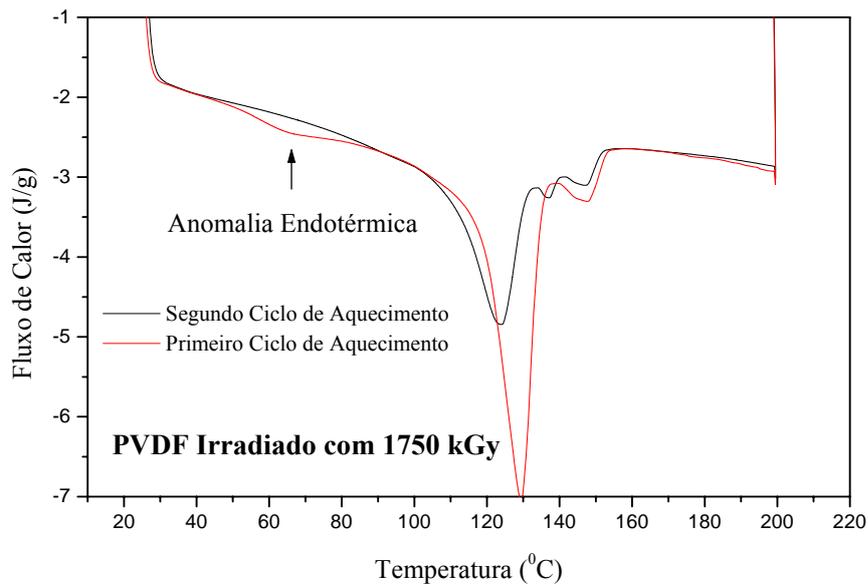
Voltemos, então, à teoria da cristalização e posterior fusão de uma fase cristalina de características diferentes da fase principal. Zhudi e outros irradiaram o PVDF com radiação gama no vácuo e apresentaram o resultado de medidas de DSC em função da dose relatando que a temperatura de fusão cai muito rapidamente, embora as análises de DRX acusam aumento na cristalinidade do polímero para doses até 300 kGy. Propuseram que estava ocorrendo uma formação de pequenos cristalitos na fase amorfa do polímero, induzido pela radiação. A formação destes pequenos cristalitos seria devido ao processo de cisão das cadeias, pois, após a cisão, na tentativa de reorganizar-se, a formação de cristais estaria termodinamicamente favorecida, uma vez que a fase cristalina é termodinamicamente mais estável que a fase amorfa. Quando algumas cadeias moleculares no meio das regiões amorfas traduzem ordenação para formar pequenos cristais, sua compactação pode formar uma fase cristalina mais perfeita que a original, em função de seu pequeno tamanho. Desta forma, um segundo pico de fusão poderia aparecer na análise de DSC relacionado à fusão destes pequenos cristais compactados (ZHUDI, et al., 2001).

Por outro lado, qualquer formação de cristais deveria ser evidenciada na análise de DSC com uma anomalia endotérmica em temperaturas abaixo da temperatura de fusão e, posteriormente, veríamos o pico de fusão associada à fusão desta fase cristalina formada. Mas na nossa análise não vemos anomalias desta natureza. Bonnet e outros, explicando a presença de múltiplos picos de fusão no poli(sulfeto de p-fenileno) e no politereftalato de etileno, relembra a teoria de que a própria análise de DSC pode interferir na presença de picos referentes a formação cristalina em função do processo de fundição e posterior recristalização das cadeias, ou seja, decorrente do próprio tratamento térmico induzido pela análise. Como nossos termogramas são coletados no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, podemos

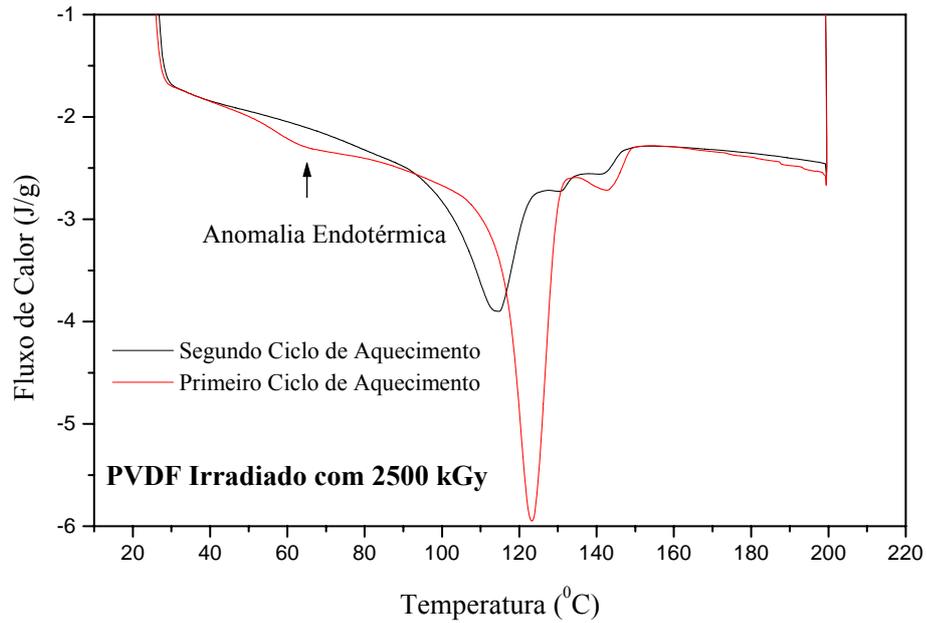
não estar visualizando um pico referente à formação de uma fase cristalina na região amorfa, embora estejamos sempre visualizando sua fusão. Para averiguarmos esta possibilidade realizamos medidas de DSC coletando também os dados referentes ao primeiro ciclo de fusão e recristalização. Apresentamos os resultados na FIGURA 4.61 a), b), c), d) referentes respectivamente as amostras irradiadas com 1000, 1750, 2500 e 2750 kGy.



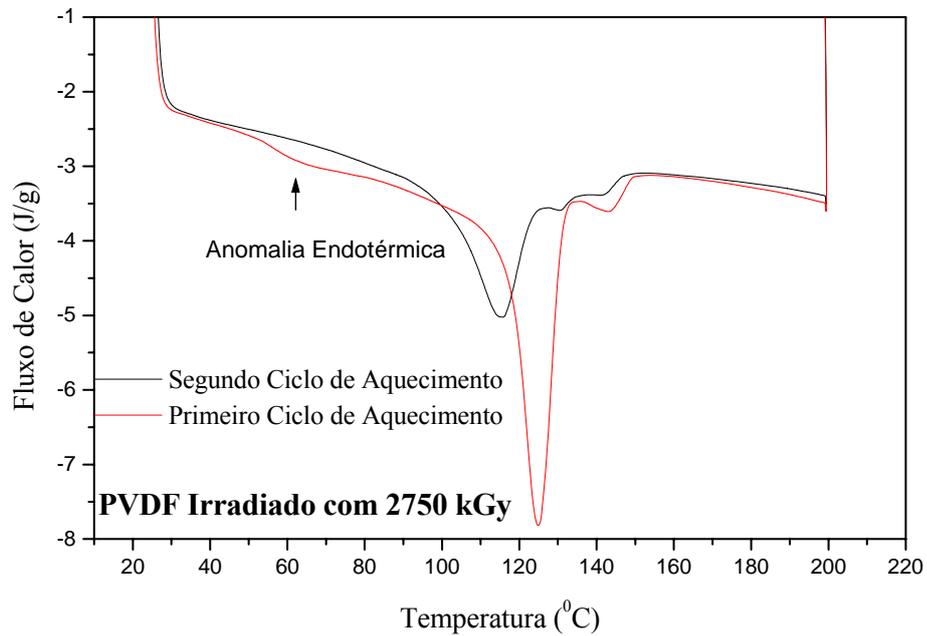
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.61 – Termogramas das amostras de PVDF irradiadas com 1000 kGy (a), 1750 kGy (b), 2500 kGy (c) e 2750 (d) coletadas no primeiro e segundo ciclos de fusão e recristalização.

Na amostra irradiada com 1000 kGy podemos perceber uma discreta anomalia endotérmica em 67 °C que torna-se mais evidente para maiores doses. Observamos também que no primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento aparecem dois picos de fusão cristalina e não três como no segundo ciclo. Percebemos que o pico em mais alta temperatura, no segundo ciclo é sobreposto perfeitamente pelo segundo pico que vemos no primeiro ciclo. Quando no segundo ciclo não visualizamos a anomalia em 67 °C vemos um pico intermediário entre o principal e o que se derrete em mais altas temperaturas, podemos assim supor que o pico associado à fusão de uma possível formação de pequenos cristalitos na fase amorfa seria o pico intermediário. Na FIGURA 4.60 b) percebemos que o terceiro pico de fusão aparece como um ombro sobreposto na amostra irradiada com 1000 kGy, não estando presentes em amostras irradiadas com valores inferiores a este. Acima de 1000 kGy este ombro torna-se cada vez mais definido como um pico, o que reforça a idéia de que, para as nossas amostras, a formação de pequenos cristalitos ocorrem com doses superiores a 1000 kGy. O outro pico de fusão, em temperaturas mais elevadas (160 °C para amostra irradiada com 250 kGy) já se torna visível como um ombro na amostra irradiada com 250 kGy e, provavelmente, está associada a outro processo que não a fusão e recristalização de cristalitos menores.

Na TABELA 4.2 resumimos o efeito das doses gama na fase cristalina do PVDF em termos de deslocamento da temperatura de fusão cristalina e aparecimento e evolução de múltiplos picos de fusão. No que se refere a grau de cristalinidade e calor latente de fusão, mostramos em separado, pois é apresentada como nossa proposta de parâmetro dosimétrico de análise.

TABELA 4.2

Evolução dos múltiplos picos de fusão cristalina do PVDF virgem e irradiado com doses entre 100 e 3000 kGy.

Dose (kGy)	T_m Pico Principal (°C)	T_m Pico Intermediário (°C)	T_m Pico Temperatura mais Elevada (°C)
PVDF Amostra Padrão Virgem	159,05		
100 kGy	157,61		
250	155,23		160,53
500	149,40		157,54
750	144,18	147,52	154,99
1000	141,71	147,08	155,60
1250	131,79	141,67	150,76
1500	126,75	138,78	148,76
1750	121,47	137,19	142,34
2000	126,04	137,92	148,97
2250	115,87	132,38	144,59
2500	102,74	133,41	144,24
2750	114,6	130,75	139,83
3000	111,36	127,05	139,20

A evolução decrescente dos valores de temperatura de fusão das amostras de PVDF irradiadas demonstra a extensão dos danos radioinduzidos, uma vez que a região cristalina do polímero torna-se progressivamente “mais fácil” de ser derretida. Ou seja, requer temperaturas menores para que se inicie a fusão. Porém o parâmetro que realmente fornece uma relação direta entre perda de cristalinidade da amostra versus dose é o valor do calor latente de fusão, ou seja, a energia despendida no processo de fusão. É através das medidas de calor latente de fusão em função da dose que apresentamos um parâmetro para medidas dosimétricas na FIGURA 4.62, onde já apresentamos também a variação deste parâmetro com o tempo, ou seja, já mostramos os dados de desvanecimento do sinal gerado.

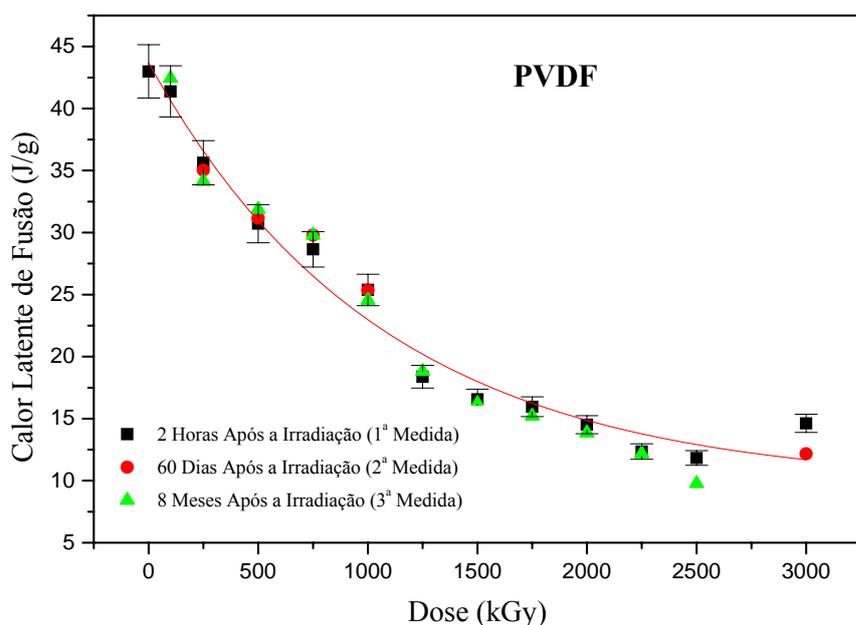


FIGURA 4.62 – Calor latente de fusão versus dose para amostras de PVDF irradiadas com doses gama entre 100 e 3000 kGy.

Através da FIGURA 4.62 percebemos que o homopolímero PVDF, em comparação com seu copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}, também apresenta uma relação descrita por um ajuste exponencial entre calor latente de fusão e dose de radiação, que indica perda de cristalinidade do polímero com o aumento da dose. Mas, diferente de seu copolímero, esta relação se mantém por períodos de até oito meses, apresentando desta forma uma qualidade muito desejável a dosímetros de altas doses: baixo desvanecimento do sinal. Outra diferença está entre a faixa de dose aplicável, visto que sugerimos o copolímero como dosímetro para doses entre 1 a 1000 kGy. O PVDF, por outro lado, pode ser usado para estimar doses entre 100 a

3000 kGy. A possibilidade de inferir doses acima de 1000 kGy é bastante útil para alguns processamentos por radiação que, por limitação dos dosímetros comerciais existentes, trabalham através do controle do efeito conseguido e não por parâmetros dosimétricos.

Com isso podemos concluir através da análise do PVDF virgem e irradiado com doses de 100 a 3000 kGy, feitos usando a técnica de DSC, que ele se apresenta como excelente candidato a dosímetro de altas doses de radiação gama nesta faixa por possuir uma relação exponencial entre calor latente de fusão cristalina e a dose de radiação e por possuir um baixo valor de desvanecimento do sinal por até oito meses após a irradiação.

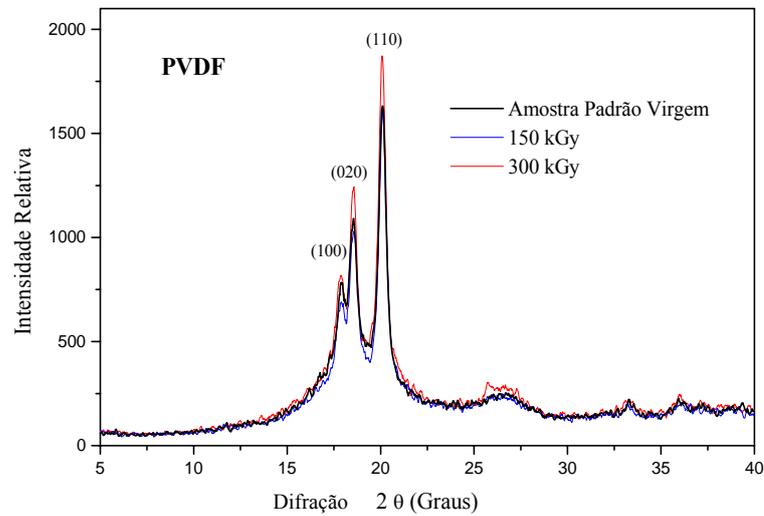
4.2.4 – Difratomia de Raios X

Realizamos análises de difração da amostra virgem de PVDF e das amostras irradiadas com o intuito de compreender a natureza dos efeitos radioinduzidos nas amostras. As medidas foram realizadas em alguns dias após a irradiação para visualizarmos melhor os picos difratados, uma vez que o intenso processo de rearranjos desencadeados logo após a irradiação pode tornar a análise menos conclusiva, por interferência da movimentação das cadeias na fase amorfa. Apresentamos na FIGURA 4.63 a) os resultados obtidos da amostra virgem e das amostras irradiadas com 150 e 300 kGy. Na FIGURA 4.63 b) comparamos a intensidade dos picos de difração para amostras irradiadas com 250, 1000 e 3000 kGy.

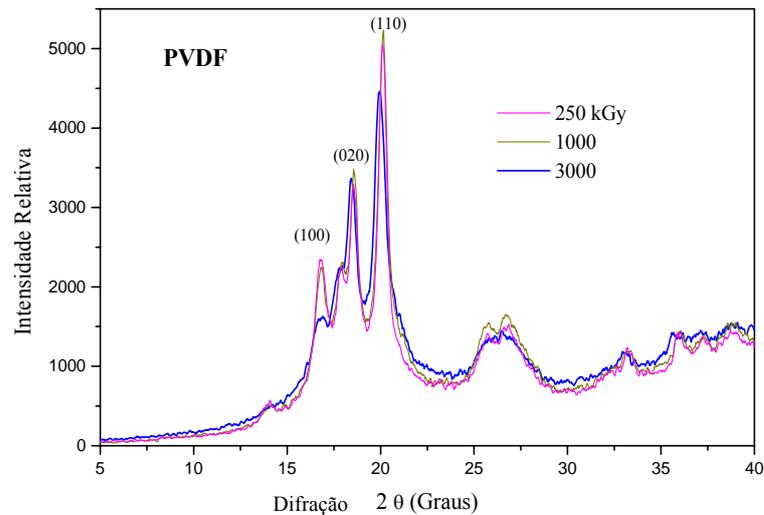
Na figura apresentamos os difratogramas das amostras de PVDF virgem e irradiadas, divididas para efeito de comparação, em um gráfico com as amostras no extremo inferior de dose (virgem, 150 e 300 kGy) e extremo superior (250, 1000, 3000 kGy).

Não conseguimos visualizar através das análises de DRX o decréscimo da cristalinidade do polímero em função da dose, como percebido pela análise de DSC. Na FIGURA 4.63 b), por exemplo, os picos de difração tem intensidade relativa muito semelhante entre a amostra irradiada com 200 kGy e 1000 kGy, apresentando uma diminuição desta intensidade somente para dose em 3000 kGy. Nos difratogramas apresentados na FIGURA 4.63 a) observamos que, os picos de difração são mais intensos na amostra irradiada com 300 kGy em comparação com a amostra virgem e a irradiada com 150 kGy. Embora estes dados sejam teoricamente incoerentes com os dados obtidos através da análise de DSC, ou seja, demonstra aumento de cristalinidade para amostra irradiada com até 300 kGy, mantendo-se constante até 1000 kGy e decrescendo em 3000 kGy, vale lembrar que no já citado trabalho de Zhundi e outros, os resultados foram muito semelhantes aos nossos. Mais uma vez relembramos que, em seu trabalho, Zhundi explicou que o aumento da cristalinidade

do polímero para amostras irradiadas com até 300 kGy se daria pela formação de pequenos cristais na fase amorfa.



a)



b)

FIGURA 4.63 a) Difratograma da amostra virgem de PVDF e das amostras irradiadas com 150 e 300 kGy e b) Difratograma das amostras de PVDF irradiadas com 250, 1000 e 3000 kGy.

O que poderíamos supor é que o valor do calor latente de fusão cristalina diminui com o aumento da dose de radiação em função dos defeitos radioinduzidos na fase cristalina

principal do polímero. Em contrapartida, embora esteja ocorrendo diminuição da fase cristalina principal, há um acréscimo de fração cristalina no polímero devido ao empacotamento de pequenos cristalitos formados na fase amorfa do polímero. O que poderia estar ocorrendo é uma concorrência entre esses dois processos. Voltando à FIGURA 4.60 a) podemos observar que, apesar do polímero já ter recebido dose de 3000 kGy, ele ainda possui uma fração cristalina significativa, uma vez que conseguimos inclusive distinguir três picos bem definidos de fusão cristalina, ao contrário do que ocorre com o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} em que quase inexistente fase cristalina no polímero em dose bem inferior (1000 kGy).

Através das FIGURAS 4.63 a) e b) mostramos que não está ocorrendo mudança morfológica no polímero uma vez que índices de Miller característicos da fase α são claramente identificados nos difratogramas nas posições 17.8° , 18.4° , 20.08° e 26.5° dois θ e não se alteram com o aumento das doses de radiação. Apesar de não vermos nas análises de DRX mudanças na morfologia do homopolímero ainda nos resta uma dúvida quanto à radioindução ou não de mudança morfológica no homopolímero, uma vez que Constantino e outros demonstraram, através do estiramento do homopolímero que, na medida em que o polímero muda sua conformação da fase α para fase β um pico de fusão cristalina aparece nas análises de DSC em temperaturas superiores ao pico de fusão principal, claramente associado à nova formação cristalina (CONSTANTINO, et al., 2005). A ausência de evidências nas análises de DRX que expliquem a presença de um terceiro pico de fusão cristalina, visto em nossas análises de DSC, pode somente demonstrar a “insensibilidade” das medidas para frações cristalinas pequenas.

Portando, mostramos através das análises de DRX que o polímero PVDF não sofre mudança de fase cristalina com elevadas doses de radiação gama. A intensidade dos picos de difração indicam que o polímero perde cristalinidade com doses muito elevadas de radiação (acima de 1000 kGy), provavelmente devido ao acréscimo de fração cristalina advinda de formação radioinduzida de cristalitos na fase amorfa do polímero que compensa a perda de cristalinidade da fase cristalina primária.

4.3 – Estudo da Aplicabilidade da Relação Calor Latente de Fusão Cristalina versus Dose como Parâmetro Dosimétrico utilizando os Copolímeros do PVDF: P(VDF-TrFE) nas proporções 65/35, 72/28 mol % e o P(VDF-HFP)_{90/10}

Nesse trabalho pesquisamos diversos parâmetros que poderiam ser utilizados para monitorar doses de radiação gama utilizando o homopolímero PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) na proporção 50/50 mol%. Utilizamos, por exemplo, a variação da absorbância em relação à dose recebida pelos polímeros, tanto em comprimentos de onda na faixa do infravermelho como na de ultravioleta – visível, utilizando respectivamente, as técnicas de Espectroscopia no FTIR e no UV-Vis. Muitos dosímetros comerciais utilizam a técnica de UV-Vis como sistema dosimétrico em função de sua simplicidade e baixo preço de instalação e equipamento (AIEA, 2002). É também uma técnica rápida e bastante confiável para o controle dosimétrico de rotina. Por outro lado a técnica de FTIR já vem sendo sugerida como opção de sistema dosimétrico utilizando outros fluoropolímeros (GALANTE, et al., 2009).

No que se refere à novas técnicas para uso em dosimetria de altas doses, apresentamos de forma inédita a possibilidade de inferir doses de radiação através da análise de DSC, utilizando como parâmetro dosimétrico a variação do calor latente de fusão cristalina. As vantagens associadas ao método estão vinculadas ao fato de que é uma técnica confiável, que relaciona o valor de energia requerido, de um sistema controlado de variação da temperatura, para que ocorra a fusão da parte cristalina do polímero. É um sistema que depende menos do controlador em relação às técnicas espectrográficas, pois, uma vez que o equipamento esteja devidamente calibrado, o operador controlará tão somente a pesagem da amostra, fornecendo os dados em relação à massa a ser fundida.

Porém o polímero a ser utilizado para as medidas dosimétricas através da técnica de DSC deve possuir uma relação proporcional entre defeitos radioinduzidos na fase cristalina do polímero, rearranjos pós-irradiação e o valor do calor latente de fusão. Sabemos que polímeros semicristalinos não sofrem da mesma maneira ao processo de irradiação. Há os que tendem a reticulação enquanto em outros prepondera o processo de cisão, e assim por diante. Cada um desses processos se reflete de maneira diferente no gasto necessário para determinado polímero ser fundido. Neste contexto devemos associar sempre a técnica com seu polímero correspondente, ou seja, o método dosimétrico para altas doses através da técnica de DSC está vinculado inicialmente aos polímeros já estudados e que apresentam alguma relação proporcional entre a dose e o parâmetro dosimétrico proposto.

Para realizarmos uma primeira análise da abrangência desta técnica para outros copolímeros do PVDF, ampliando assim sua aplicabilidade, irradiamos amostras do copolímero P(VDF-TrFE) nas proporções 65/35 e 72/28 mol% e o P(VDF-HFP) na proporção 90/10 mol% com doses preliminares de 1 a 500 kGy, chegando a até 2500 kGy para o copolímero P(VDF-HFP), e efetuamos as medidas de DSC procurando associar a variação de dose com a variação no valor do calor latente de fusão.

a) Irradiação do Copolímero P(VDF-TrFE)_{65/35}

Inicialmente irradiamos o copolímero P(VDF-TrFE) na proporção 65/35 mol% com doses entre 1 a 500 kGy. Esta faixa de dose poderia ser estendida à 2500 kGy em semelhança com o estudo do homopolímero conforme os resultados obtidos com as primeiras irradiações. Apresentamos na FIGURA 4.64 os termogramas referentes aos primeiros resultados obtidos da irradiação do copolímero com doses entre 1,0 a 300 kGy.

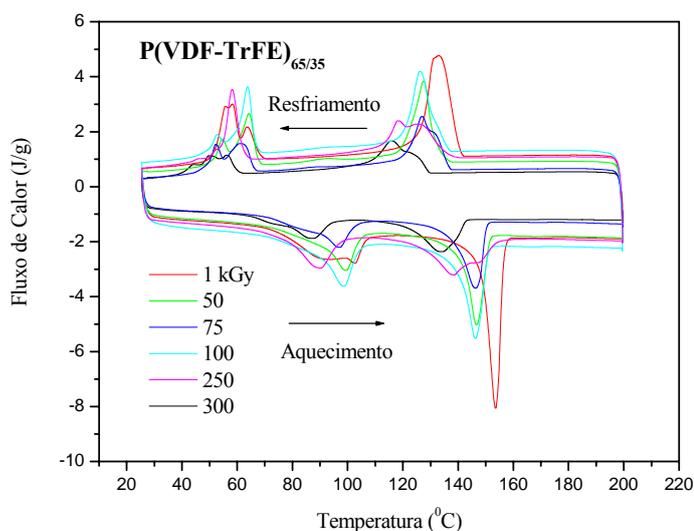


FIGURA 4.64 – Termograma das amostras de P(VDF-TrFE)_{65/35} irradiadas com doses gama de 1, 50, 75, 100, 250 e 300 kGy.

Os termogramas das amostras de P(VDF-TrFE)_{65/35} apresentam duas anomalias endotérmicas em 99 °C e 153 °C, respectivamente associadas à transição de fase ferroelétrica – paraelétrica (F-P) e ao processo de fusão cristalina respectivamente. Em comparação com o mesmo copolímero em proporção 50/50 mol %, a temperatura de Curie é mais elevada e, quanto ao aspecto dos picos, apresentam-se mais alargados.

Relacionamos os valores de dose gama com o valor do calor latente de fusão para estas primeiras amostras, ou seja, para as amostras irradiadas com doses gama entre 1 a 300 kGy, para uma primeira avaliação da aplicabilidade da técnica para finalidade dosimétrica com este copolímero.

No que se refere ao pico de fusão cristalina observamos que o termograma da amostra irradiada com 100 kGy em comparação com o pico de fusão dos termogramas da amostras irradiadas com doses de 50 e 75 kGy, parece mais intenso. O que seria supor que a amostra irradiada com 100 kGy estaria mais cristalina que as demais. Este resultado é incoerente com a proposta de aplicação do parâmetro de calor latente de fusão para finalidade dosimétrica, uma vez que o efeito esperado é que, na medida em que se aumenta a dose recebida pelo polímero, o progressivo efeito deletério da interação entre eles, causaria, progressivamente, uma diminuição na fração cristalina do polímero. Medimos então o valor do calor latente de fusão para visualizarmos a relação entre este parâmetro e a dose, apresentamos o resultado na FIGURA 4.65.

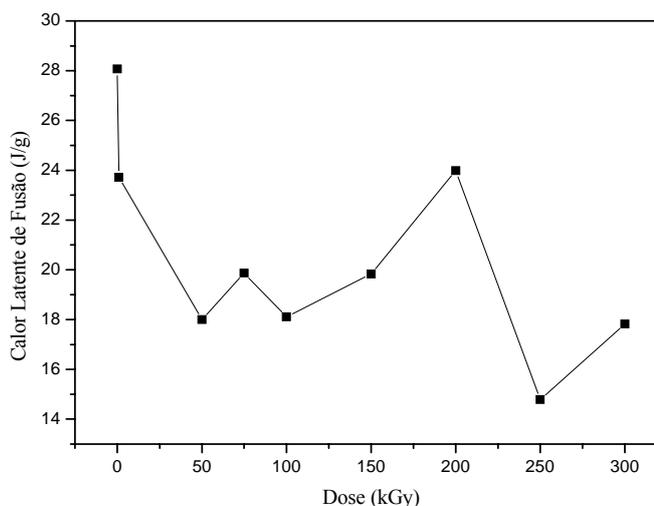


FIGURA 4.65 – Relação calor latente de fusão versus dose das amostras de P(VDF-TrFE)_{65/35} irradiadas com doses gama de 1 a 300 kGy.

Como podemos conferir na figura, realmente não existe uma relação proporcional entre dose aplicada e o valor do calor latente de fusão cristalina nas amostras de P(VDF-TrFE)_{65/35} irradiadas com doses entre 1,0 e 300 kGy. Este resultado desencorajou a irradiação do copolímero com doses superiores.

b) Irradiação do Copolímero P(VDF-TrFE)_{72/28}

Irradiamos o copolímero P(VDF-TrFE) na proporção 72/28 mol % novamente com a intenção de associar o valor do calor latente de fusão cristalina com a dose recebida pelo polímero. Inicialmente as amostras foram irradiadas com doses gama de 1 a 500 kGy. Estenderíamos o valor da dose conforme o resultado obtido. Na FIGURA 4.66 apresentamos os termogramas das amostras irradiadas com doses de 1,0, 25, 75, 100, 250 e 500 kGy para melhor visualização.

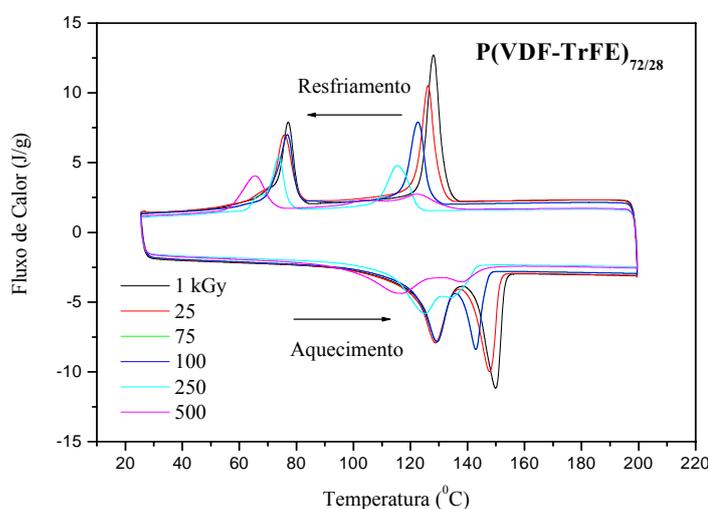


FIGURA 4.66 – Termogramas das amostras de P(VDF-TrFE)_{72/28} irradiadas com doses gama de 1, 25, 75, 100, 250 e 500 kGy.

Como o copolímero P(VDF-TrFE)_{65/35}, observamos que a descontinuidade endotérmica referente ao pico de transição F-P se encontra em temperaturas maiores que para o copolímero 50/50 mol%, sendo que para proporção de 72/28 mol% o pico de transição ocorre em uma temperatura muito próxima do pico de fusão cristalina (130 °C). Lembramos que para o homopolímero, a temperatura de transição F-P ocorre acima da temperatura de fusão e, por isso, não conseguimos visualizá-lo através da técnica de DSC, ou seja, existe uma relação entre proporção dos monômeros de PVDF com o progressivo aumento da temperatura de transição F-P.

Referente ao pico de fusão cristalina observamos que, para a amostra irradiada com 500 kGy já percebemos uma acentuada queda de cristalinidade do polímero, o que poderia

indicar que este copolímero é menos resistente à radiação que o copolímero na proporção 50/50 mol %. Para verificarmos a existência de uma relação proporcional entre a dose aplicada e o valor do calor latente de fusão plotamos um gráfico apresentado na FIGURA 4.67.

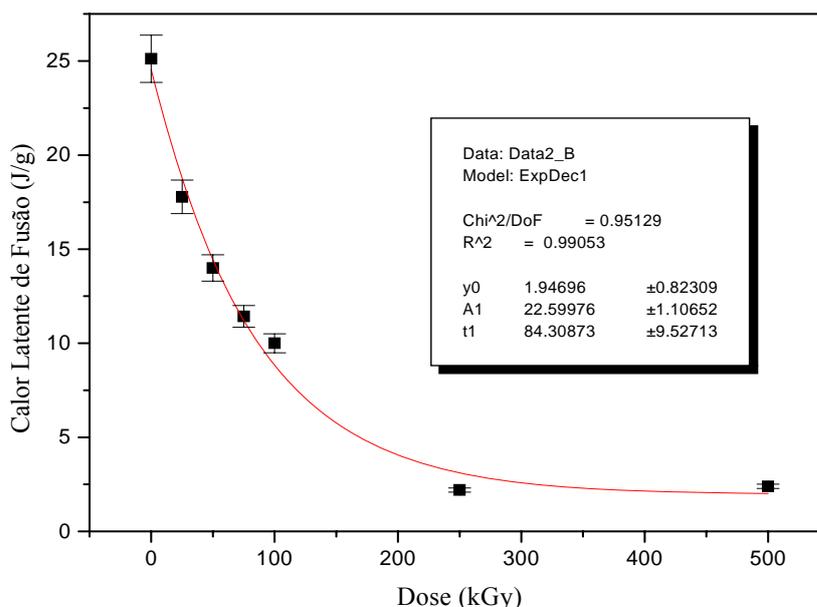


FIGURA 4.67 – Relação calor latente de fusão versus dose das amostras de P(VDF-TrFE)_{72/28} irradiadas com doses de 1 a 500 kGy.

Observando a figura podemos perceber a relação exponencial entre os valores de calor latente de fusão e a dose recebida pelo polímero. Entretanto, em comparação com os resultados obtidos com o copolímero nas proporções 50/50 mol% e do homopolímero PVDF, o P(VDF-TrFE)_{72/28} teria uma faixa de dose de aplicação do possível dosímetro mais limitada. Assim mesmo o resultado é importante porque poucos polímeros comerciais trabalham com a faixa de dose de 1 a 500 kGy, sendo que a maioria trabalha somente com doses de até 100 kGy.

c) Irradiação do Copolímero P(VDF-HFP)

Irradiamos também o copolímero P(VDF-HFP)_{90/10} com doses gama entre 1 a 1000 kGy para realizar uma avaliação prévia da possibilidade de associarmos os valores de calor

latente de fusão com a dose recebida pelo polímero. Assim como para os demais copolímeros estudados nesta etapa de verificação, ficou estabelecido que só irradiaríamos os copolímeros com doses maiores se houvesse evidências nos resultados que as justificasse. Na FIGURA 4.68 mostramos os termogramas das amostras irradiadas com 1, 50, 100, 750 e 1000 kGy. A seleção de amostras para apresentação na figura foi realizada no intuito de chamar a atenção para a diferença no comportamento do pico de fusão em relação a doses abaixo ou acima de 100 kGy.

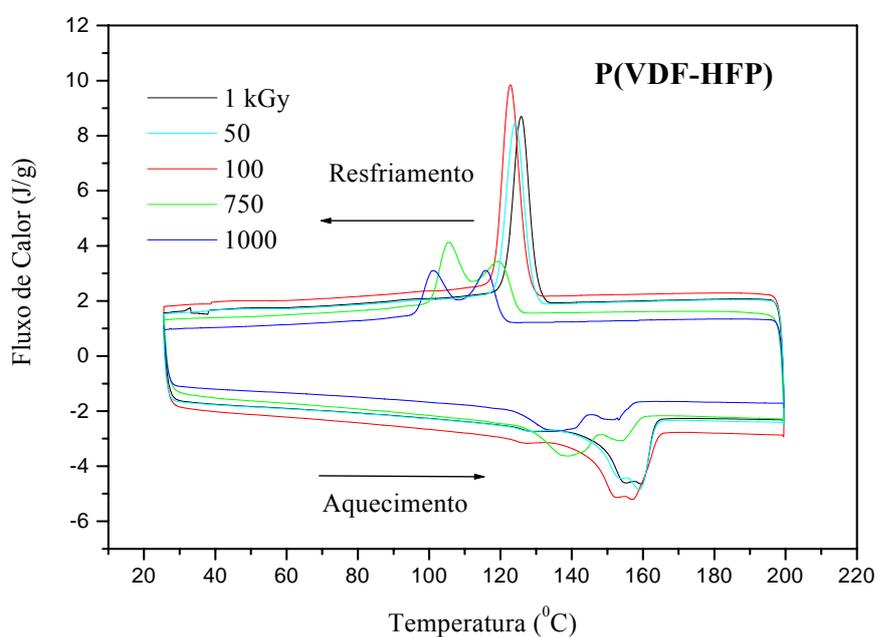


FIGURA 4.68 – Termogramas das amostras de P(VDF-HFP) irradiadas com 1, 50, 100, 750 e 1000 kGy.

Os termogramas do copolímero P(VDF-HFP)_{90/10} apresentam somente uma anomalia endotérmica em aproximadamente 154 °C que está associada à fusão da sua fração cristalina. Nota-se, portanto que seu termograma se assemelha ao do homopolímero PVDF no sentido em que sua temperatura de transição F-P encontra-se em temperaturas superiores a de fusão. Isto é facilmente explicado em função da proporção do monômero de HFP em relação ao monômero de PVDF contido nas amostras (somente 10% de HFP).

Quanto ao comportamento do pico de fusão cristalina, que permite dimensionar a fração cristalina no copolímero, percebemos que, quando o copolímero é irradiado com doses superiores a 100 kGy ocorre um acréscimo de cristalinidade. Já em amostras irradiadas com

doses muito superiores, na faixa de 750 a 1000 kGy, notamos que a irradiação causa diminuição na fração cristalina do polímero. Nota-se a presença de um ombro no pico de fusão cristalina que, para altas doses já aparece como um segundo pico de fusão bem definido. Este ombro pode estar indicando que a irradiação do copolímero com doses de até 100 kGy pode estar induzindo a formação de novos cristalitos, o que causaria um aumento na proeminência do pico de fusão apresentado no termograma da amostra em 100 kGy.

Relatamos semelhante processo para o homopolímero PVDF, ou seja, a radioindução de formações cristalinas na fase amorfa do homopolímero. O empacotamento destes cristalitos seria evidenciado pela presença do ombro ou um novo pico de fusão cristalina. Vale lembrar que este pico está em temperaturas mais elevadas que a temperatura do pico de fusão principal, o que nos permite diferenciar de outros processos que induzem o aparecimento de múltiplos picos de fusão cristalina, como por exemplo, a fusão da fase “pseudo-cristalina”, ou à dupla população de espessuras lamelares.

Um questionamento interessante seria o porquê de esta formação cristalina radioinduzida evidenciar aumento da cristalinidade do copolímero na análise de DSC e para o homopolímero não, ou seja, a análise de DSC do homopolímero PVDF evidencia perda gradual de cristalinidade. Relembramos então a principal diferença entre o copolímero P(VDF-HFP) do seu homopolímero PVDF: o monômero do HFP é formado por uma ramificação enquanto que o homopolímero PVDF é totalmente linear.

A formação de pequenos cristalitos na fase amorfa seria consequência do processo de cisão, em que, ao tentarem se reestruturar em um ambiente que permite grande mobilidade, as cadeias se agrupam formando cristalitos porque a formação em cristais é a forma mais termodinamicamente estável para as cadeias do polímero, ou seja, estará favorecida. É um processo que se inicia com a cisão e que, para o homopolímero, compete com outras formas de degradação como a reticulação e a degradação sem quebra de cadeia (formação de C=C e C=O) (PAOLI, 2008). Para o copolímero a formação de cristalitos na sua fase amorfa após a cisão de suas cadeias parece predominar sobre outras formas de degradação.

As cadeias do copolímero possuir ramificações não presentes na cadeia do homopolímero e isto implica na presença de carbonos terciários na cadeia polimérica, ou seja, implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Por isso a cisão é favorecida nas ramificações do copolímero enquanto que, o surgimento de carbonos terciários na cadeia do homopolímero só ocorre após a primeira radioindução de insaturações, processos estes auto-catalíticos, ou seja, tendem a se propagar, configurando degradação sem cisão de cadeias. Devido a elevada deposição de

energia, poderá ocorrer simultaneamente os outros processos de degradação como a própria cisão por hidrólise ou radiólise, reticulação e oxidação, porém o predomínio de um sobre o outro é que determina a fração final de produtos radioinduzidos (PAOLI, 2008).

Verificamos que a cristalinidade do P(VDF-HFP) começa a declinar com doses gama a partir de 250 kGy, por isso irradiamos outras amostras com doses até 2500 kGy para avaliarmos se, após o início do decréscimo na cristalinidade, esta seria proporcional a dose. Relacionamos a dose gama aplicada ao copolímero com a variação no valor do calor latente de fusão das amostras irradiadas com doses entre 250 a 2500 kGy e obtivemos o resultado mostrado na FIGURA 4.69.

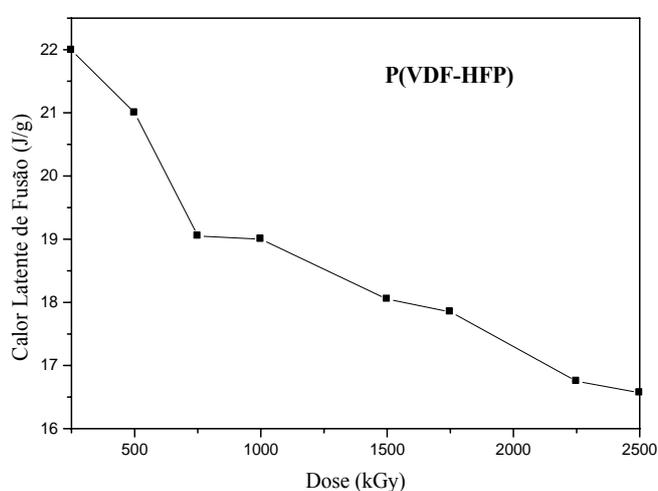


FIGURA 4.69 – Relação calor latente de fusão versus dose das amostras de P(VDF-HFP)_{90/10} irradiadas com doses entre 250 a 2500 kGy.

Na figura observamos um decréscimo contínuo de cristalinidade das amostras de P(VDF-HFP)_{90/10} irradiadas com doses acima de 250 kGy, porém esta variação é pequena, prejudicando a exatidão das medidas. Portanto este copolímero não se mostra adequado para compor um sistema dosimétrico baseado na variação do calor latente de fusão em relação à dose.

Desta forma mostramos que os copolímeros P(VDF-TrFE)_{65/35} e P(VDF-HFP)_{90/10} não apresentam qualidades dosimétricas utilizando a técnica de DSC uma vez que o primeiro não possui uma variação proporcional entre dose e os valores de calor latente de fusão e o segundo possui uma variação proporcional com doses acima de 250 kGy, porém esta variação é muito pequena, prejudicando a exatidão das medidas. O copolímero P(VDF-TrFE)_{72/28} é um candidato a dosímetro de radiação gama na faixa de 1,0 a 500 kGy utilizando

a técnica de DSC através do parâmetro calor latente de fusão, pois este parâmetro varia exponencialmente com a dose aplicada. É sugestão de trabalhos futuros a avaliação do desvanecimento do sinal gerado por este copolímero.

Quanto à aplicabilidade da técnica de DSC como sistema dosimétrico de altas doses de radiação gama mostramos a necessidade de associarmos sempre a técnica com o polímero mais adequado e devidamente caracterizado.

4.4 – Preparação de Nanocompósitos de PVDF e P(VDF-TrFE)_{50/50} com Nanotubos de Carbono de Parede Simples (NTCs) e Óxido de Grafeno (OG)

Como segundo objetivo de nosso trabalho procuramos preparar nanocompósitos de PVDF/NTC, PVDF/OG, P(VDF-TrFE)/NTC e P(VDF-TrFE)/OG. O estudo do PVDF e seus copolímeros para finalidade dosimétrica acabou por proporcionar um conhecimento minucioso de sua estrutura e dos efeitos que a radiação causa nos mesmos. Utilizando os conhecimentos adquiridos sobre estes polímeros, os utilizamos como matriz de nanocompósitos com NTCs e OGs, através de dissolução em solvente e/ou prensagem e subsequente exposição à altas doses de radiação gama. A exposição à radiação tem por objetivo favorecer interações entre as fases, sendo que as possíveis mudanças radioinduzidas foram monitoradas através das técnicas de UV-Vis, FTIR e Raman. O efeito da fase dispersa na estrutura cristalina do polímero, que atua como impureza, é avaliada através das técnicas de DRX e DSC. Estas análises foram realizadas nas amostras que tiveram boas evidências de interação entre as fases, observadas nas demais análises.

As análises experimentais foram realizadas antes e após a exposição dos filmes à radiação, uma vez que a formação de nanocompósitos poderia ser desencadeada até mesmo pelo próprio processo de mistura em solvente dos materiais envolvidos. Assim sendo, avaliamos a produção de nanocompósitos com ou sem auxílio da deposição de dose de energia da radiação.

É esperado que a energia transferida da radiação ao material possa facilitar a interação entre as fases dos nanocompósitos através de danos radioinduzidos e rearranjos posteriores. Porém, mesmo sem o acréscimo de energia da radiação, pode ocorrer a formação do nanocompósito através do tratamento térmico que o material é submetido até sua formação em filme fino, após a completa evaporação do solvente.

A combinação de NTCs com polímeros para formação de compósitos é uma atraente forma de reforçar as propriedades dos polímeros envolvidos, assim como de introduzir novas propriedades de interesse tecnológico através de modificações morfológicas no polímero ou interações eletrônicas entre as partes. Por sua vez os óxidos de grafeno são também extensivamente estudados como reforço em polímeros na composição de novos materiais, em função das significativas melhoras nas propriedades físicas de polímeros conseguidas pela interação entre a matriz e a fase dispersa.

O PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE) já foram estudados como matriz de nanocompósitos reforçados com nanotubos de carbono de parede simples com a intenção de

aumentar o momento de dipolo das cadeias dos polímeros (ZHANG, et al., 1998). Para comprovar que a presença dos NTCs na cadeia do PVDF acarreta em maior polarização das cadeias os autores realizaram medidas que demonstraram aumento da constante dielétrica conforme o aumento na proporção de NTCs dispersos. Relataram que esta boa interação entre as partes resulta em mudança morfológica no polímero, fazendo com que ele, inicialmente na fase apolar α , seja levado a sua conformação polar γ , demonstrando que a presença dos NTCs induz polarização na matriz de PVDF (OUNAIES, et al., 2010).

Por outro lado estudos envolvendo o PVDF como matriz, com reforço de óxido de grafeno, também já foram relatados com o mesmo objetivo de maximizar suas características piezoelétricas e conseguir propriedades mecânicas elevadas (ANSARI, GIANNELIS, 2009). Para isso várias técnicas de incorporação de partículas em matriz polimérica foram usadas. Embora tenham obtido resultados significativos, sabemos que a técnica de incorporação pode determinar a extensão dos efeitos, uma vez que o PVDF é um polímero polimorfo e sua conformação depende da forma em que o polímero é produzido. Assim, por exemplo, no trabalho citado, em que incorporaram NTCs na matriz de PVDF, este inicialmente estava na fase α , porém o polímero poderia ter sido produzido já na fase polar γ , como conseguido posteriormente com adição dos reforços, caso optassem por um tratamento térmico diferente.

Desta forma, torna-se necessário assinalarmos que em nosso trabalho produzimos o PVDF e P(VDF-TrFE) por dissolução em solvente, obtendo filmes de PVDF na fase polar γ e do copolímero P(VDF-TrFE) na fase polar β -PVDF. Quando adicionamos à solução os NTCs e OGs conseguimos uma boa dispersão dos OGs. Porém, os NTCs não se dispersaram de maneira homogênea, formando aglomerados, o que fez necessário uma prensagem à 200 °C que nos possibilitou conseguir amostras mais homogêneas. Entretanto, por causa da prensagem à quente, ocorreu alteração na fase morfológica inicial do homopolímero, que cristalizou-se na fase apolar α , não tendo o mesmo efeito para o copolímero (que se manteve na fase polar β -PVDF). Para que nos sirva de guia para posteriores discussões acerca das fases morfológicas do homopolímero acrescentamos a tabela abaixo, associando os picos característicos de suas três principais fases (α , γ e β) aos seus modos de estiramentos no infravermelho. Acrescentamos nesta tabela uma coluna correspondente também a fase β do copolímero que, apesar de ser a mesma do homopolímero, possui estiramentos exclusivos referentes à defeitos em sua cadeia. Os símbolos ν_a, ν_s representam, respectivamente, os modos de estiramento anti-simétrico e simétrico. δ , r, w e t representam a deformação angular, balanço, vibração e torção dos grupos a que se referem.

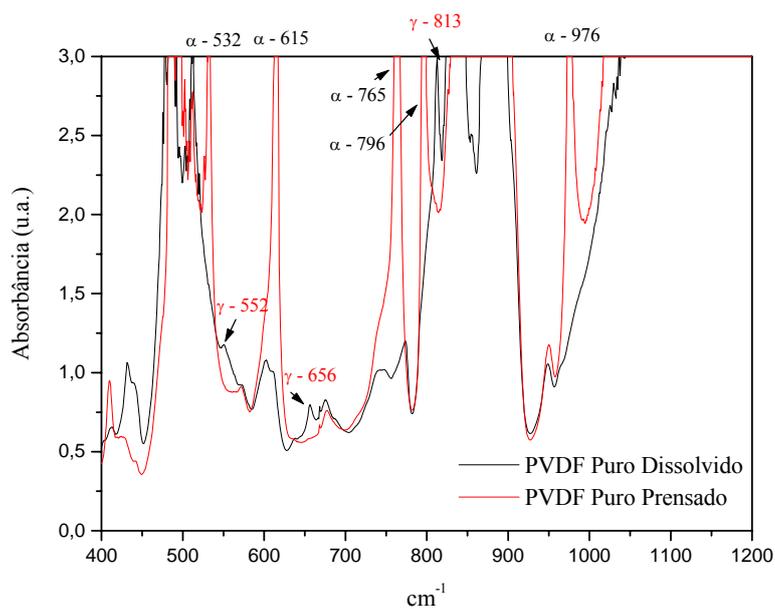
TABELA 4.3

Modos ativos no infravermelho das fases α , γ e β do PVDF e do P(VDF-TrFE).

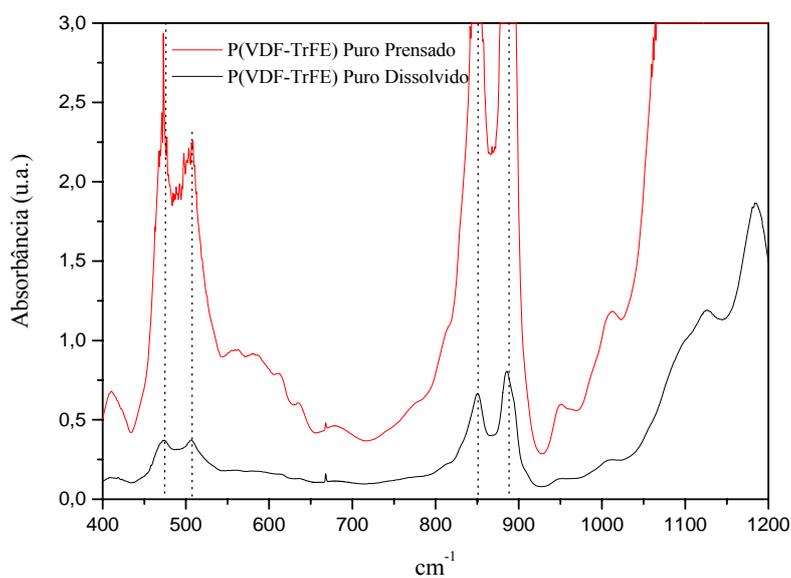
Fase α		Fase γ		Fase β PVDF		Fase β Copolímero	
Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração
3026	$v_a(\text{CH}_2)$	3023	$v_a(\text{CH}_2)$	3020	$v_a(\text{CH}_2)$	3012	$v_a(\text{CH}_2)$
2986	$v_s(\text{CH}_2)$	2981	$v_s(\text{CH}_2)$	2978	$v_s(\text{CH}_2)$	2977	$v_s(\text{CH}_2)$
						1453	$\delta(\text{CH}_2)$ em defeitos TG ⁺ TG ⁻
1425	$\delta(\text{CH}_2)-w(\text{CH}_2)$	1431	$\delta(\text{CH}_2)w(\text{CH}_2)-$	1430	$\delta(\text{CH}_2)$	1428	$\delta(\text{CH}_2)$
1404	$\delta(\text{CH}_2)+w(\text{CH}_2)$	1406	$\delta(\text{CH}_2)-w(\text{CH}_2)$	1400	$w(\text{CH}_2)-v_a(\text{CC})$	1402	$w(\text{CH}_2)$
1385	$\delta(\text{CH}_2)+w(\text{CH}_2)$					1345	$v_s(\text{CC})$ no segmento TG ⁺ TG ⁻
1294	$v_a(\text{CF}_2)-r(\text{CF}_2)$					1291	$v_s(\text{CC})$
1213	$v_a(\text{CF}_2)+w(\text{CH}_2)$	1234	$v_a(\text{CF}_2)+w(\text{CH}_2)$				
1185	$v_s(\text{CF}_2)+t(\text{CH}_2)$	1176	$v_s(\text{CF}_2)+l(\text{CH}_2)$	1180	$v(\text{CF}_2)-r(\text{CF}_2)+r(\text{CH}_2)$		
1150	$v_a(\text{CC})-v_s(\text{CF}_2)$	1140	$v_a(\text{CC})-v_s(\text{CF}_2)$				
976	$t(\text{CH}_2)$						
874	$v_a(\text{CC})+v_s(\text{CF}_2)$	880	$v_a(\text{CC})+v_s(\text{CF}_2)$	880	$v_s(\text{CF}_2)+v_a(\text{CC})$	886	$r(\text{CF}_2)$ ou $v_s(\text{CF}_2)$
855	$r(\text{CH}_2)$	838	$r(\text{CH}_2)$	840	$r(\text{CH}_2)-v_a(\text{CF}_2)$	851	$v_s(\text{CF}_2)$ ou $r(\text{CF}_2)$
		813	$r(\text{CH}_2)$				
796	$r(\text{CH}_2)$	792	$r(\text{CH}_2)$			780	$v_s(\text{CF}_2)$ em defeitos TG ⁺ TG ⁻
765	$\delta(\text{CF}_2)+\delta(\text{CCC})$	776	$\delta(\text{CF}_2)$				
		723	$\delta(\text{CF}_2)$				
		688	$\delta(\text{CF}_2)$				
615	$\delta(\text{CF}_2)+\delta'(\text{CCC})$	656	$\delta(\text{CF}_2)$			616	$w(\text{CF}_2)$ em defeitos TG ⁺ TG ⁻
		552	$\delta(\text{CF}_2)$			571	defeito
532	$\delta(\text{CF}_2)$	511	$\delta(\text{CF}_2)$			506	$\delta(\text{CF}_2)$
490	$\delta(\text{CF}_2)+w(\text{CF}_2)$	482	$\delta(\text{CF}_2)+w(\text{CF}_2)$	508	$\delta(\text{CF}_2)$	472	$w(\text{CF}_2)$
410	$r(\text{CF}_2)$			490		440	$r(\text{CF}_2)$
		430	$r(\text{CF}_2)$	470	$w(\text{CF}_2)$	413	$r(\text{CF}_2)$ em defeitos TG ⁺ TG ⁻
		400	$r(\text{CF}_2)$	445	$r(\text{CF}_2)+r(\text{CH}_2)$	372	Defeito cabeça-cabeça
355	$t(\text{CF}_2)+r(\text{CF}_2)$	348	$t(\text{CF}_2)+r(\text{CF}_2)$			350	$t(\text{CF}_2)$
287	$t(\text{CF}_2)+w(\text{CF}_2)$	300	$t(\text{CF}_2)+w(\text{CF}_2)$				

Fonte: PETZELT, et al., 1988; ARMANGAUD, 1990; KOCHERVINSKII, 1996.

Na FIGURA 4.70 a) e b) mostramos o efeito dos diferentes tratamentos dados as amostras de PVDF e P(VDF-TrFE) comparando as amostras puras dos respectivos polímeros produzidos por dissolução em solvente em comparação com as amostras prensadas.



a)



b)

FIGURA 4.70 a) e b) – Comparação entre os espectros no FTIR das amostras puras de PVDF e P(VDF-TrFE) produzidas por dissolução em solvente e prensadas.

Assinalamos na FIGURA 4.70 a) alguns picos característicos das fases do homopolímero PVDF mostrando que, a amostra de PVDF produzida através da dissolução em

solvente se cristalizou na fase γ , evidenciada pelos picos de absorção característicos em 552, 656 e 813 cm^{-1} . Já as amostras de PVDF prensadas se cristalizaram na fase α , evidenciada pelos picos característicos em 532, 615, 765 e 796 cm^{-1} . Já as amostras de P(VDF-TrFE) puras mostradas na FIGURA 4.70 b) se cristalizaram na fase β -PVDF, com picos característicos desta fase proeminentes em 508, 840 e 880 cm^{-1} presentes tanto no espectro da amostra dissolvida como na prensada. Notamos diferença na intensidade dos picos, mas não a presença de picos característicos da fase apolar do PVDF, o que sugere que esta diferença de intensidade dos picos está provavelmente associada à espessura das amostras, uma vez que a amostra dissolvida é mais fina que a amostra prensada.

4.4.1 – Resultados Obtidos pela Técnica de UV-Vis

A espectrofotometria no UV-Vis e no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica analítica bastante adequada para caracterização de NTCs porque permite medir absorbância referente às transições em subcamadas eletrônicas dos mesmos. Estas transições eletrônicas formam uma assinatura espectral características das estruturas dos NTCs que podem ser observadas tanto em amostras líquidas (em solução) quanto em estado sólido. Na FIGURA 4.71 mostramos um espectro típico de uma amostra de SWCNT disperso em sal de sódio do ácido cólico, assim como no presente trabalho. Os picos observados no espectro são devidos às transições eletrônicas nos NTCs, por isso, esses picos nos possibilita caracterizar a amostra quanto à presença de NTCs semicondutores e/ou metálicos. Por exemplo, vemos a divisão no espectro em regiões separadas por riscos nas cores preta, vermelha e azul. Os picos gerados por transições eletrônicas em NTCs semicondutores são observados na região realçada de vermelho e azul. São separadas em função de serem vindas de diferentes transições, nomeadas acima no espectro, mas que não vem ao caso em nossa discussão. A região riscada de preto é característica de picos associados às transições de NTCs metálicos. A resolução dos picos está, em certa medida, relacionada ao grau de distribuição dos NTCs na amostra e, por isso, nos dá uma boa estimativa da qualidade da dispersão dos NTCs em meio surfactante, além de uma avaliação da pureza dos mesmos (CHENG, 2010). Esta descrição superficial é usada aqui somente para assinalar o que esperávamos de nossas medidas de UV-Vis das amostras dos polímeros com NTCs dispersos.

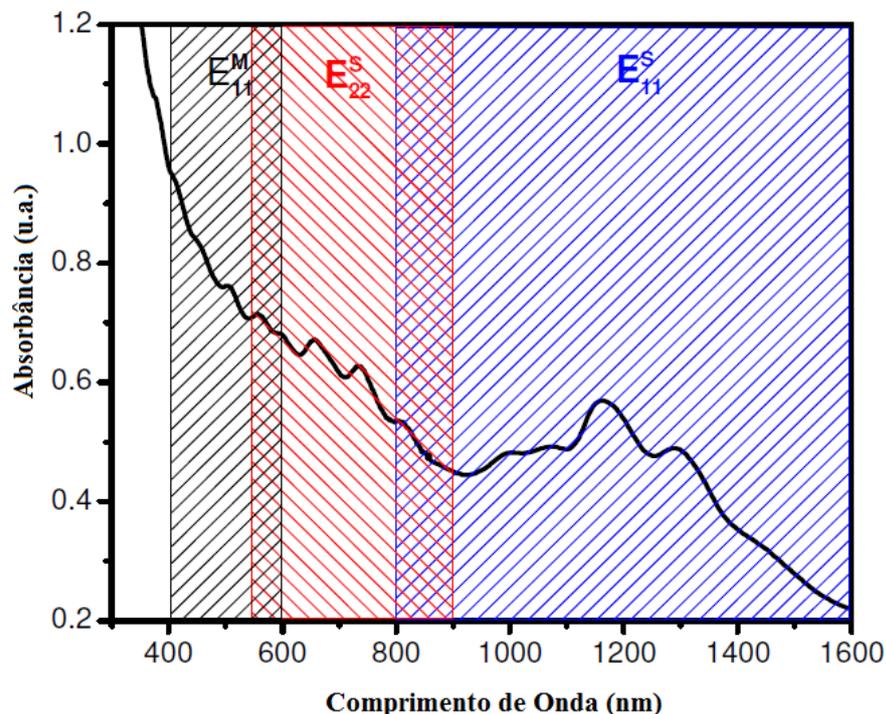
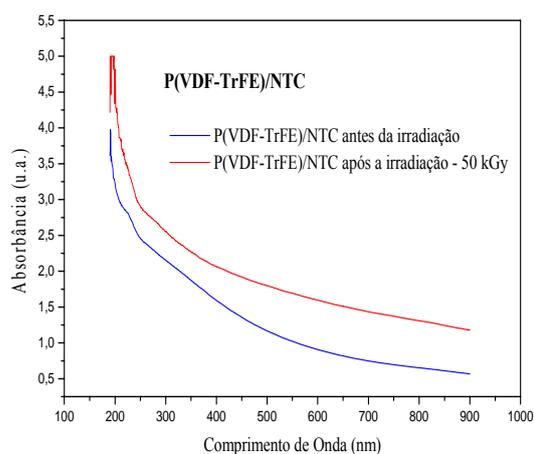


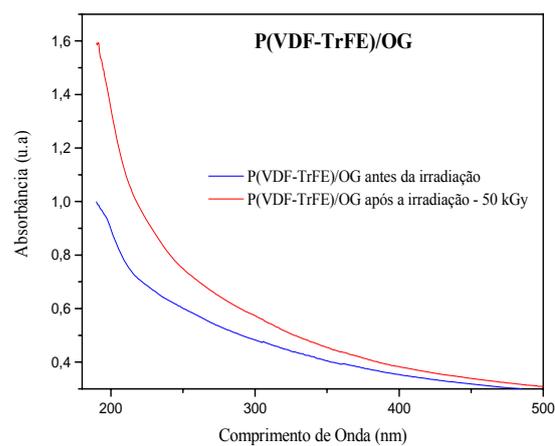
FIGURA 4.71 – Espectro no UV-Vis típico do SWNTs disperso em surfactante.

Fonte: CHENG, 2010.

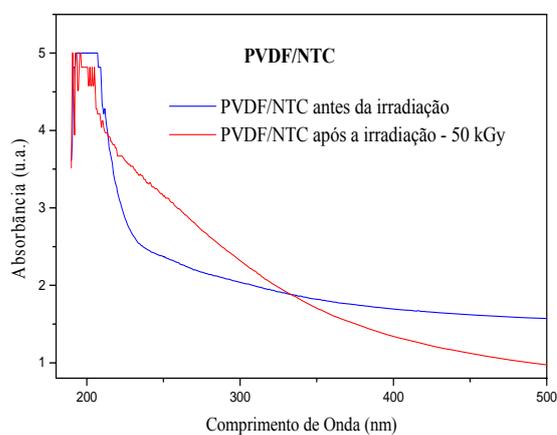
Apresentamos nas FIGURA 4.72 a), b), c) e d) os espectros de UV-Vis das amostras de P(VDF-TrFE)/NTC, P(VDF-TrFE)/OG e PVDF/NTC, PVDF/OG juntos para que possamos comparar os resultados obtidos. Podemos observar que, apesar das diferenças nos espectros de absorção das amostras dos nanocompósitos antes e após a irradiação, os espectros se assemelham muito com os das amostras puras de PVDF e seu copolímero, que já foram bastante explorados neste trabalho. Devemos observar a diferença de intensidade de absorção entre os espectros com NTCs e com OGs. A intensidade de absorção para as amostras reforçadas com NTCs são muito superiores, o que pode ser explicado pelo escurecimento visível dos filmes produzidos em relação às amostras puras. Salientamos o fato de que não conseguimos identificar nos espectros os picos característicos dos NTCs mostrando que eles não estavam adequadamente dispersos na matriz. Por outro lado, os espectros de UV-Vis de OGs, citados na literatura, possuem aspecto muito semelhante aos dos polímeros puros, em função de sua composição de carbono. Uma vez que os picos vistos nos espectros dos polímeros se referem a formações de ligações C=C e estas estão também presentes na estrutura dos OGs (PAREDES, et al., 2009)) tornando difícil estabelecer atribuições referentes aos espectros.



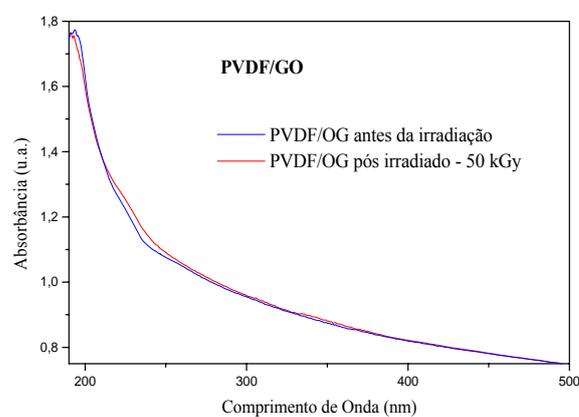
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.72 a) b) c) e d) – Espectrograma das amostras de P(VDF-TrFE)/CNT, P(VDF-TrFE)/OG e PVDF/CNT e PVDF/OG antes e após a irradiação com 50 kGy.

Nos próximos tópicos apresentamos os demais resultados, referentes principalmente aos obtidos através da técnica de FTIR complementada com as técnicas de DRX, DSC e Raman sobre a preparação de nanocompósitos de PVDF e P(VDF-TrFE)_{50/50} com a dispersão de NTCs e OGs.

4.4.2 –Preparação de Nanocompósitos de P(VDF-TrFE)_{50/50}/NTC e P(VDF-TrFE)_{50/50}/OG

a) – Preparação de Nanocompósitos de P(VDF-TrFE)_{50/50}/NTC – Resultados do FTIR

Como já foi relatado produzimos amostras de P(VDF-TrFE) com NTCs dispersos através do método da dissolução por solvente e, após a completa evaporação do solvente, prensamos as amostras à 200 °C, obtendo a amostra final. Realizamos medidas de FTIR antes e após a irradiação. As amostras foram irradiadas inicialmente com 50 kGy e posteriormente irradiadas com mais 89 kGy, totalizando ao final 139 kGy. Apresentamos uma comparação entre os espectros de absorção da amostra de P(VDF-TrFE) pura em relação à mistura com NTCs antes e após as duas irradiações na FIGURA 4.73 nas faixas de absorção entre 400 a 1200 cm^{-1} e na FIGURA 4.77 na faixa entre 1400 a 4000 cm^{-1} . Esta separação dos espectros em faixas se deve ao fato de que a primeira, entre 400 a 1200 cm^{-1} , fornecerem informações a cerca da morfologia do polímero, em função de possuir picos de absorção claramente distintos entre as diversas fases do polímero. Como vamos conferir adiante, a faixa entre 1400 a 4000 cm^{-1} vai ser usada na tentativa de elucidar os mecanismos de interação entre as fases do compósito, pois nela há presente bandas de absorção que aparecem após a inclusão do material disperso e variam conforme a irradiação.

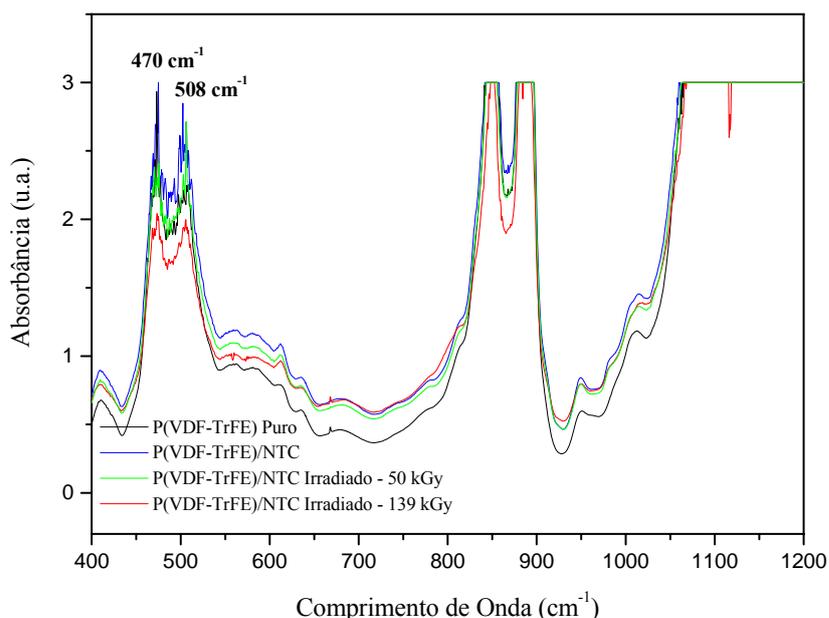


FIGURA 4.73 – Espectro de absorção no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com NTCs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

Na figura observamos que a amostra pura encontra-se na fase polar β -PVDF e essa conformação não se altera pela presença dos NTCs. Mostramos em destaque dois picos de absorção em 470 e 508 cm^{-1} que se referem à vibração das ligações CF_2 e ao balanço das mesmas respectivamente. A intensidade desses picos diminui quando as amostras com NTCs dispersos são irradiadas. Um efeito semelhante foi observado e relatado na literatura quando dispersaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz de PVDF (HUANG, et al, 2010) ou seja, duas bandas de absorção característica da fase α do PVDF, relacionadas à deformação angular das ligações CF_2 e/ou deformação angular da formação CCC na forma CF-CH-CF , diminuía de intensidade na presença dos nanotubos de carbonos dispersos. Os autores propuseram uma explicação baseada em forte interação entre grupos funcionais que estavam funcionalizando os NTCs com a cadeia polimérica. Esta forte interação estaria ocorrendo entre grupos carboxílicos com os grupos CF do polímero e provocaria diminuição da intensidade da deformação angular permitida ao flúor, explicando a diminuição de intensidade dos picos de absorção no FTIR referentes a essas deformações. Para ilustrarmos melhor inserimos a FIGURA 4.74 retirada de um segundo trabalho que também propõe que as interações entre os nanotubos de carbono e o PVDF se dariam através do átomo de flúor (HE et al, 2011).

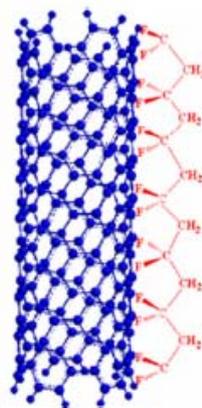


FIGURA 4.74 - Esquema representando uma possível forma de interação entre as paredes dos nanotubos de carbono com as cadeias do PVDF.

Fonte: HE, et al, 2011.

No trabalho de Huang e outros, os NTCs estavam funcionalizados, o que não se aplica aos NTCs utilizados em nossa pesquisa. Já He e outros relataram uma excelente dispersão dos

NTCs na matriz de PVDF, o que também não se aplica ao nosso trabalho, uma vez que a técnica de UV-Vis confirmou que os NTCs não estavam bem dispersos em nossas amostras. Isto nos faz acreditar que a diminuição das referidas bandas estariam ocorrendo devido à interação entre a matriz polimérica e o surfactante utilizado para dispersar os NTCs.

Para reforçar estas evidências buscamos ao longo do espectro de FTIR, entre 1500 a 4000 cm^{-1} , alguma indicação da interação entre as cadeias do P(VDF-TrFE) e o surfactante utilizado na dispersão dos NTCs. Isto porque o surfactante utilizado foi o sal de sódio do ácido cólico e, realizando uma análise de FTIR, conseguimos seu espectro, onde podemos visualizar importantes picos característicos na região entre 1500 a 4000 cm^{-1} . Apresentamos o resultado na FIGURA 4.75.

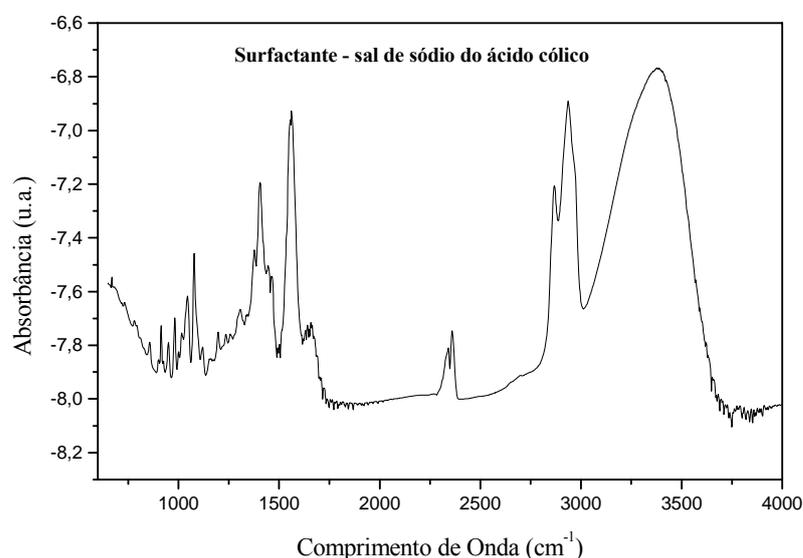


FIGURA 4.75 – Espectro de absorção no FTIR do sal de sódio do ácido cólico, usado para dispersar os NTCs.

Observamos na figura picos intensos em 1563, 1657, 2867, 2937 e 3380 cm^{-1} característicos do surfactante. Realizamos também medida de FTIR de uma gota do NTC diluída 10 vezes no meio surfactante sobre um substrato de silício, para reproduzir os NTCs utilizados na produção dos compósitos. O objetivo destas análises foi dar confiabilidade às atribuições dos picos dos compósitos com NTCs, tanto o de matriz de P(VDF-TrFE) quanto o de matriz de PVDF. Conferimos a comparação do espectro conseguido com o surfactante sozinho e com NTCs dispersos na FIGURA 4.76 onde observamos uma ausência de picos atribuíveis aos NTCs. Isto porque os picos do surfactante são tão intensos que, mesmo realizando a análise com a amostra de NTC seca em substrato de silício, somos capaz de

identificar claramente o espectro do surfactante. Desta forma, uma possível vibração que poderia gerar picos de absorbância no FTIR, atribuíveis aos NTCs, não seria visto em função da intensidade dos picos do surfactante. Esta informação é relevante porque esclarece a presença de picos de absorção no espectro do compósito que não são atribuíveis a matriz de P(VDF-TrFE) e pode ser conferida na FIGURA 4.75 para a faixa de absorção entre 1500 a 4000 cm^{-1} .

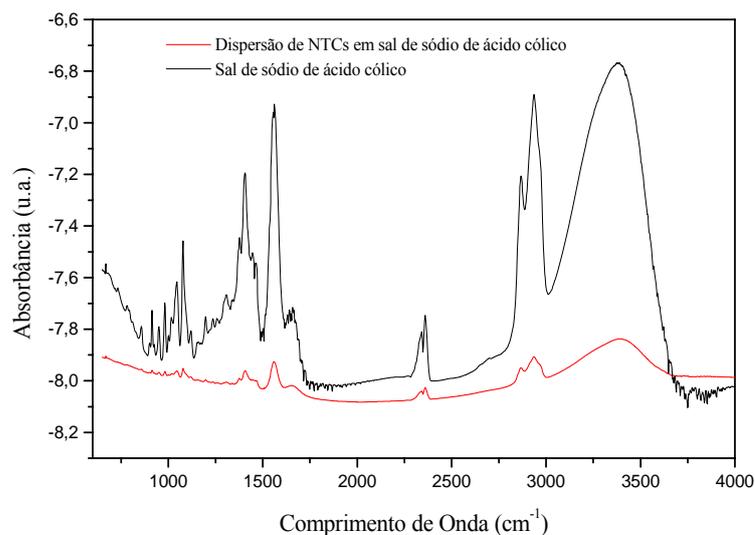


FIGURA 4.76– Espectro de absorção no FTIR do sal de sódio do ácido cólico puro em comparação a com NTCs dispersos.

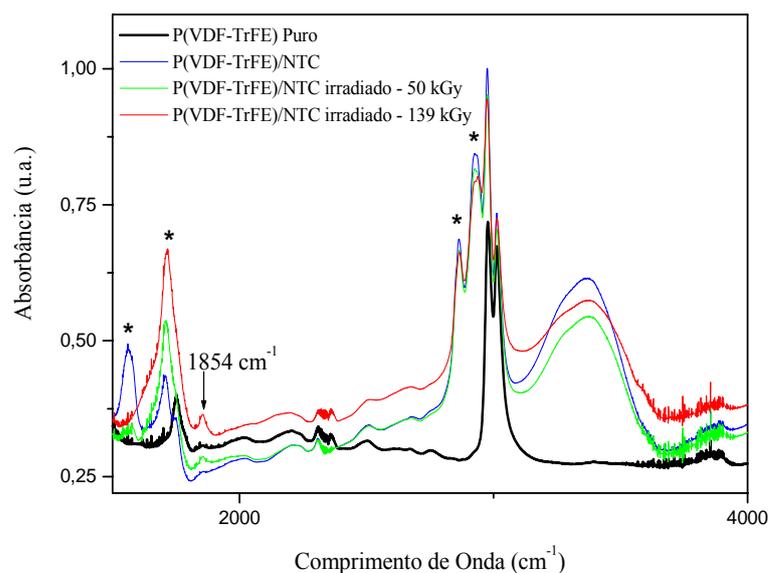


FIGURA 4.77 – Espectrograma no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com NTCs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

Destacamos na FIGURA 4.77 com estrelinhas, os picos nos espectros dos compósitos que são característicos do surfactante. Como esperado não conseguimos fazer nenhuma atribuição de pico aos NTCs. O pico em 1854 cm^{-1} , que evolui com a irradiação, indica degradação na cadeia polimérica e/ou da estrutura do surfactante pelo processo de oxidação, uma vez que essa banda se refere à ligação do tipo C=O. O pico em 1563 cm^{-1} diminui sensivelmente depois que o nanocompósito é irradiado com 50 kGy e desaparece na amostra irradiada com 139 kGy. Esta é uma evidência de radioindução de efeitos na estrutura do material surfactante. Podemos considerar que a diminuição da banda em 1563 cm^{-1} pode indicar que o surfactante está sendo “funcionalizado” pela radiação (evidenciado pelo incremento de absorção em 1854 cm^{-1}) o que favoreceria sua interação com a cadeia polimérica através dos grupos eletronegativos do flúor, explicando a diminuição das bandas de absorção em 470 e 508 cm^{-1} .

Dos dados conseguidos através da produção de nanocompósitos de P(VDF-TrFE)/NTCs podemos concluir que a presença dos NTCs não altera a conformação do copolímero. A diminuição de intensidade dos picos de absorção em 470 e 508 cm^{-1} , atribuídos à vibração das ligações CF_2 e ao balanço das mesmas, respectivamente, podem ser um indicativo de interação entre esses grupos com o surfactante utilizado na dispersão dos NTCs.

b) – Preparação de Nanocompósitos de P(VDF-TrFE)_{50/50}/OG – Resultados de FTIR

A preparação de nanocompósitos P(VDF-TrFE)/OG foi feita através do método de dissolução em solvente sem a necessidade de prensagem posterior. Realizamos medidas de FTIR antes e depois da irradiação, novamente com doses gama de 50 e 139 kGy. Os resultados são mostrados na FIGURA 4.78 para faixa de absorção entre 400 a 1200 cm^{-1} e na FIGURA 4.79 para faixa de absorção entre 1400 a 4000 cm^{-1} .

Observamos na Figura 4.78 que, como para as amostras de P(VDF-TrFE) com NTCs dispersos, também a presença de OGs na matriz de P(VDF-TrFE) não modifica sua estrutura cristalina a ponto de alterar sua conformação inicial na fase β -PVDF. Por outro lado, observando a FIGURA 4.73 e, acompanhando a evolução dos picos em 470 e 508 cm^{-1} percebemos que a interação entre a matriz do copolímero e os OGs dispersos não ocorre de maneira semelhante aos CNTs, uma vez que essas bandas decrescem nas amostras com dispersão de NTCs e, nas com OGs dispersos, elas aumentam. Esta pode ser mais uma evidência de que o decréscimo de absorção destas bandas, vistas nas amostras de P(VDF-

TrFE)/NTCs são devido à interações entre a matriz e o surfactante, uma vez que as amostras de OG não estavam dispersos em surfactante e sim em meio aquoso.

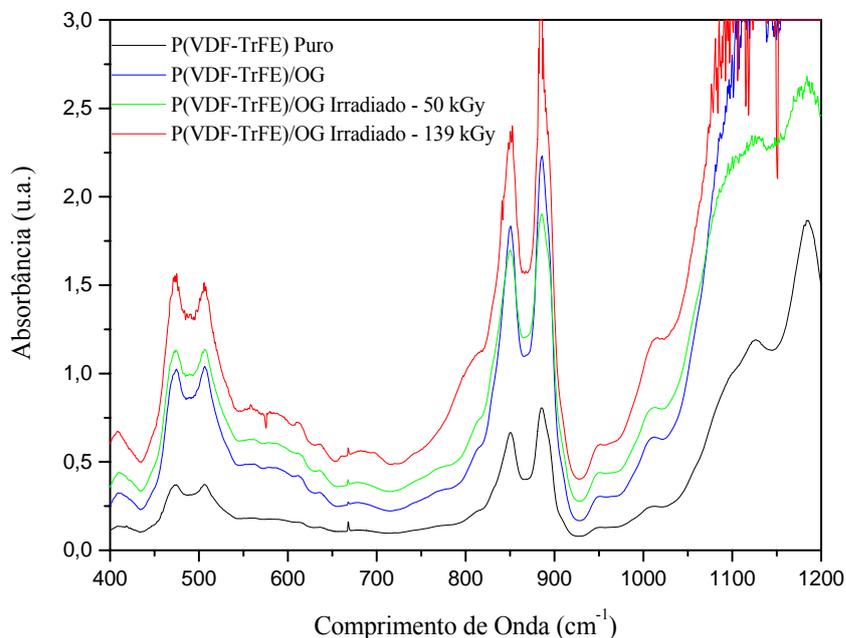


FIGURA 4.78 – Espectrograma no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

Quanto à faixa de absorção entre 1500 a 4000 cm^{-1} , observamos na FIGURA 4.79 que a presença de OGs na cadeia do copolímero não provoca grandes modificações no espectro em comparação com a amostra pura. Notamos alguns picos que aparecem sutilmente nas amostras do copolímero puro e se intensificam claramente com a presença dos OGs. São eles em 1749 e 1852 cm^{-1} e são associados à formação de ligações OH e/ou C=O, ou ainda C=C.

Por outro lado há dois picos de absorção, em 2850 e 2922 cm^{-1} que não existiam no copolímero puro e aparecem no espectro da amostra de P(VDF-TrFE)/OG. Estas bandas se intensificam com a irradiação. Realizamos medida no FTIR de uma gota da dispersão de OG usada na formulação do compósito, sobre uma placa de silício, para tentarmos obter o espectro da amostra pura do OG utilizado. O resultado pode ser conferido na FIGURA 4.80.

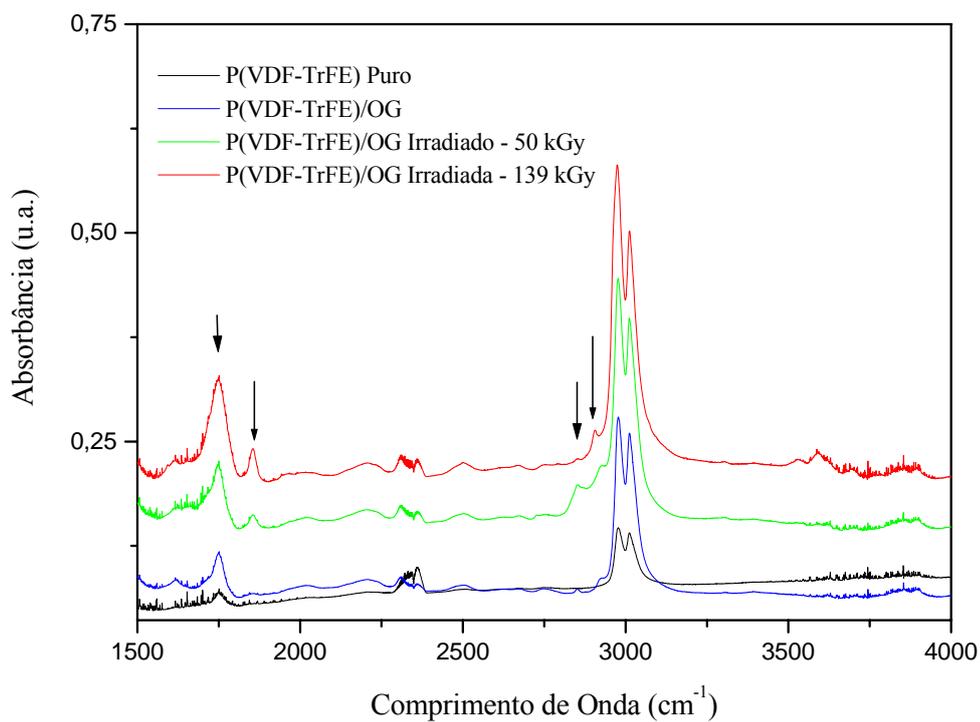


FIGURA 4.79 – Espectrograma no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

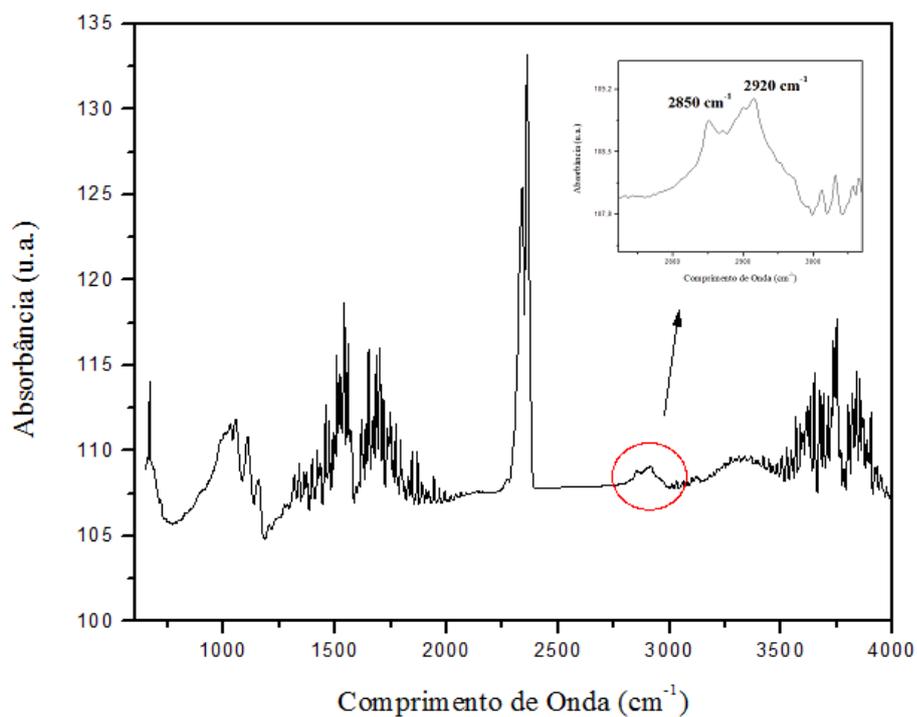


FIGURA 4.80 – Espectro no FTIR da amostra de OG puro e, no detalhe, pico de absorção em 2850 e 2920 cm^{-1} .

Destacamos na FIGURA 4.80, onde mostra o espectro da amostra pura de OG, dois picos em 2850 e 2920 cm^{-1} que coincidem com os picos que aparecem nos espectros dos compósitos P(VDF-TrFE)/OG, nos possibilitando atribuí-la a presença dos OGs dispersos. Vemos que estas bandas se intensificam ligeiramente como efeito da radiação. Esta região de absorção se refere a vibrações de ligações CH, o que nos faz acreditar que estes picos que aparecem no espectro do compósito se referem a grupos usados na funcionalização do grafeno, compondo o óxido de grafeno. A pequena intensificação observada com a irradiação da amostra não nos permite associá-la a uma possível interação entre as fases do compósito.

Dos dados conseguidos através da produção de nanocompósitos de P(VDF-TrFE)/OGs podemos concluir que a presença dos OGs não altera a conformação inicial do copolímero. A intensificação das bandas em 1749 e 1852 cm^{-1} estão associadas ao processo de degradação da cadeia polimérica, uma vez que pode ser atribuída a formação de insaturações na cadeia. O surgimento de novos picos de absorção em 2850 e 2922 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de ligações CH que estão funcionalizando o grafeno. Vale lembrar que, a manutenção da fase β do PVDF no compósito P(VDF-TrFE)/OG é um resultado interessante pois é esta fase cristalina que confere excelentes propriedades ferroelétricas ao copolímero.

c) – Preparação de Nanocompósitos de P(VDF-TrFE)_{50/50}/NTC e P(VDF-TrFE)/OG – Resultados de DSC

A possibilidade de enxergarmos a temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica (temperatura de Curie) no copolímero através da análise de DSC a torna uma importante ferramenta para o estudo da influência dos NTCs e OGs dispersos nas propriedades ferroelétricas deste copolímero. Por isso realizamos uma análise comparativa entre os termogramas obtidos das amostras de P(VDF-TrFE)/NTCs e de P(VDF-TrFE)/OGs. Na FIGURA 4.81 apresentamos os termogramas dos compósitos antes de irradiar.

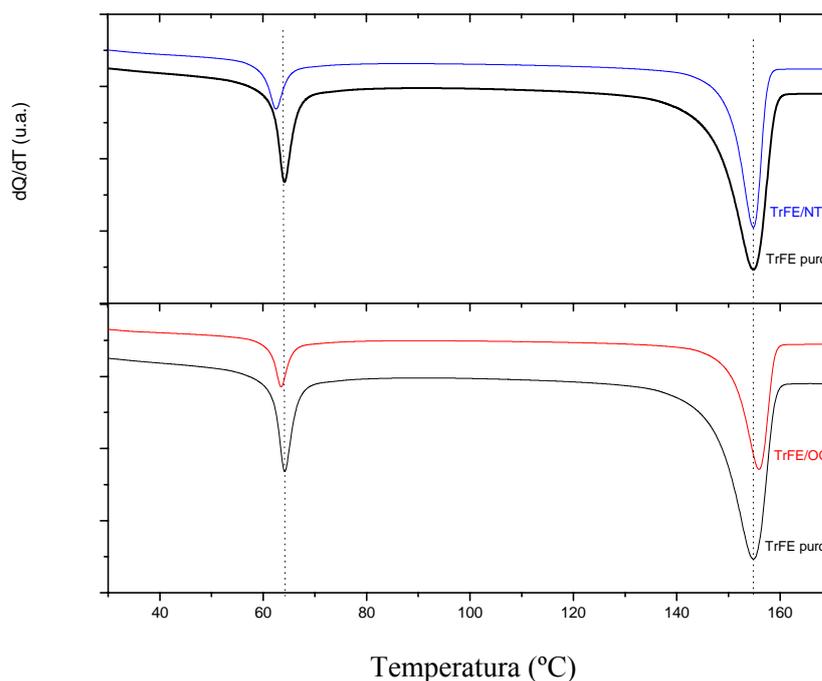


FIGURA 4.81 – Termograma das amostras de P(VDF-TrFE) pura e com NTC e OG dispersos.

A FIGURA 4.81 apresenta os termogramas para o 2º ciclo de aquecimento, com taxa de 10°C/min, para o copolímero P(VDF-TrFE) e seus compósitos com NTC (acima) e OG (abaixo). As anomalias em torno de 64°C e 155°C observadas no termograma do P(VDF-TrFE) puro são devidas às transições de fase ferro-paraelétrica e de fusão, respectivamente. Comparando-se este termograma com o termograma do compósito P(VDF-TrFE)/NTC (figura superior), podemos observar que a temperatura de fusão da parte cristalina do copolímero não se alterou com a adição do NTC, enquanto que a temperatura de transição ferro-paraelétrica diminuiu de 64,1°C para 62,5°C. Observando os dados da TABELA 4.4, observamos que o calor latente de fusão diminuiu de 26,04 para 25,21 J.g⁻¹, enquanto que para a transição de Curie houve uma diminuição do calor latente de 4,93 para 3,78 J.g⁻¹. A diminuição apenas da temperatura de Curie indica que, provavelmente, os NTC estão se alojando na fase amorfa do copolímero, uma vez que o grau de ordem cristalina ficou mantido, como indicam a manutenção da temperatura de fusão e um pequeno decréscimo no calor latente de fusão. A diminuição de T_c ocorre devida à diminuição dos domínios ferroelétricos. Estes domínios possuem uma polarização elétrica cuja direção é repassada de lamela para lamela cristalina, pelas interações de curto e longo alcance entre o campo elétrico dos dipolos de uma lamela para os grupos de dipolos C-F das lamelas adjacentes. Assim como acontece quando o P(VDF-TrFE) é irradiado (WELTER, et al., 2003), quando a radiação

induz ligações cruzadas na fase amorfa, os NTC alojados na fase amorfa devem estar dificultando a transmissão da orientação dipolar de uma lamela para a outra, diminuindo assim o tamanho dos domínios ferroelétricos presentes na amostra.

Por outro lado, nos compósitos com OG, o comportamento parece ser diferente dos compósitos com NTC. Como pode ser visto na FIGURA 4.81, a temperatura de Fusão aumenta de 154,8 para 159,9°C, enquanto que a temperatura de Curie diminui de 64,1°C para apenas 63,4°C. O aumento de T_f indica que o copolímero melhorou o grau de cristalinidade. Entretanto, o calor latente de fusão apresentou uma queda mais acentuada, indicando que houve uma diminuição do volume cristalino presente na amostra. Ou seja, o compósito apresenta um volume de cristalitos menor, porém mais ordenados. Observando a pequena diminuição tanto do calor latente da transição ferro-paraelétrica quanto de T_c com a adição de OG, podemos inferir que este material não está influenciando muito a transmissão da orientação dipolar entre as lamelas cristalinas.

TABELA 4.4

Relação dos valores de calor latente de transição ferro-paraelétrica, temperatura de transição ferro-paraelétrica, calor latente de fusão cristalina e temperatura de fusão cristalina.

	Calor Latente – Tc (J/g)	Tc (°C)	Calor Latente - Tf (J/g)	Tf (°C)
P(VDF-TrFE) puro	4,933	64,1	26,04	154,80
P(VDF-TrFE)/NTC	3,784	62,50	25,21	154,80
P(VDF-TrFE)/NTC irradiado 50 kGy	3,012	59,88	20,86	151,84
P(VDF-TrFE)/OG	4,283	63,44	25,34	159,9
P(VDF-TrFE)/OG irradiado 50 kGy	4,133	62	23,56	153,33

Quando observamos os dados referentes às amostras irradiadas percebemos uma diminuição geral dos valores, que certamente está mais relacionada aos defeitos radioinduzidos nas amostras do que com a presença ou não da fase dispersa nos compósitos.

Concluindo, os dados de DSC evidenciam que o óxido de grafeno melhora a cristalinidade do P(VDF-TrFE), o que pode acarretar uma melhora dos coeficientes piezo e piro elétricos e também da condutividade elétrica destes copolímeros. Sugerimos aqui que este compósito seja melhor estudado no futuro, sob o ponto de vista de comportamento elétrico e ferroelétrico. Quanto aos compósitos com NTC, existe uma evidência que o

comportamento ferroelétrico esteja sendo piorado pela diminuição dos domínios ferroelétricos, o que de todo não é uma má notícia. É sabido que o P(VDF-TrFE) irradiado em altas doses gama (acima de 500 kGy) apresenta comportamento de Relaxor Ferroelétrico, com coeficientes eletrostrictivos extremamente altos, devido aos defeitos radio-induzidos na fase amorfa. Estes defeitos provocam também a diminuição dos domínios ferroelétricos. Pode ser que, com uma maior concentração de NTC no copolímero, haja uma mudança para o estado de Relaxor Ferroelétrico, sem a necessidade de irradiação, uma vez que os dados de FTIR confirmam a manutenção da fase ferroelétrica β . Esta é também uma possibilidade a se explorar em investigações futuras.

4.4.3 – Preparação de Nanocompósitos de PVDF/NTCs e PVDF/OG

a) Preparação de Nanocompósitos de PVDF/NTCs – Resultados do FTIR

Quando reforçamos a matriz de PVDF com NTCs observamos uma formação não homogênea de aglomerações de NTCs que fez necessária a posterior prensagem das amostras inicialmente produzidas por dissolução em solvente. A partir daí conseguimos uma amostra de PVDF/NTCs dentro da conformação polar α do polímero. Conformação esta que não se alterou em função da presença da fase dispersa o que pode ser comprovado observando os espectros da FIGURA 4.82.

Como podemos observar comparando a FIGURA 4.82 com a FIGURA 4.70 a), apresentada no início desta seção, a amostra de PVDF/NTC está na fase apolar do homopolímero. Por outro lado apresentamos na FIGURA 4.83 detalhes de dois picos que estão progressivamente perdendo intensidade em função da presença dos nanotubos e também por influência da irradiação. São os picos em 613 e 764 cm^{-1} , ambos atribuídos à deformação angular das ligações CF_2 e/ou deformação angular da formação CCC que formam os grupos CH-CF-CH (613 cm^{-1}) e CF-CH-CF (764 cm^{-1}). Este mesmo efeito foi relatado quando dispersaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz de PVDF (HUANG, et al, 2009) e já citado em nosso trabalho para explicar uma possível interação entre os NTCs e a matriz de P(VDF-TrFE).

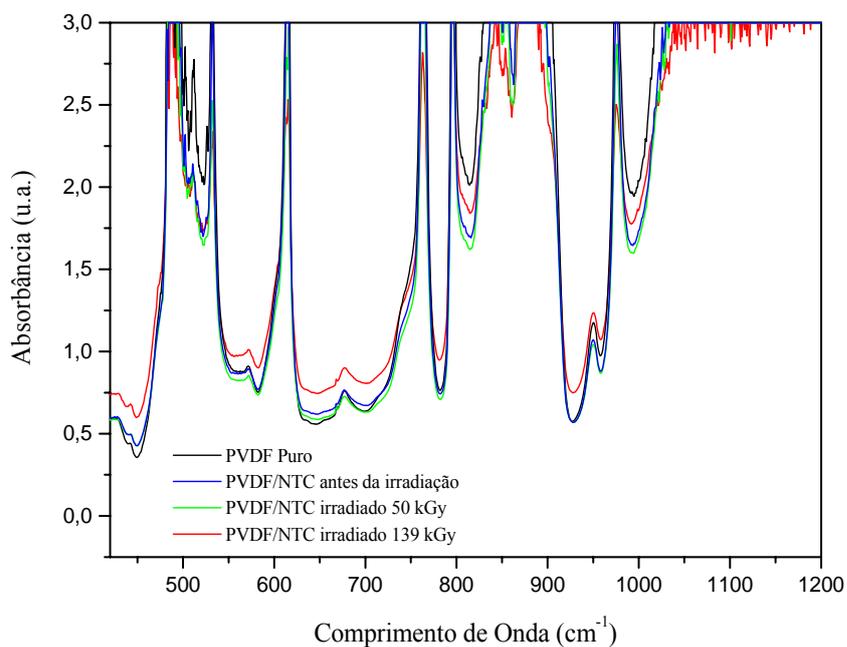


FIGURA 4.82 – Espectrograma no FTIR das amostras de PVDF pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

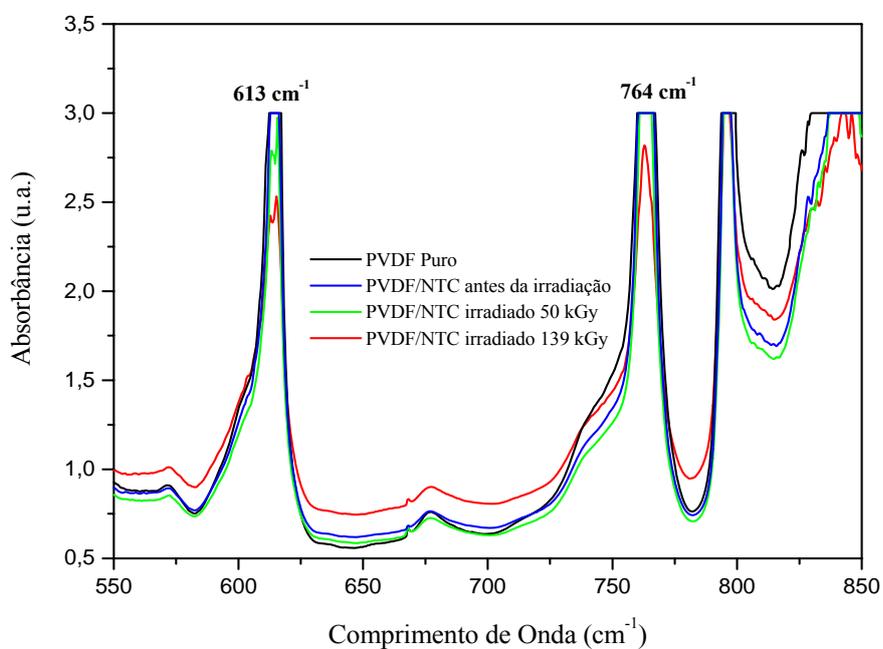


FIGURA 4.83 – Espectrograma no FTIR das amostras de PVDF pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy, com destaque para os picos em 613 e 764 cm⁻¹.

Observamos na FIGURA 4.83 que a intensidade de absorção dos picos em destaque na amostra pura é tão intensa que aparece saturada. Após a adição dos NTCs estas bandas continuam bastante intensas. A impossibilidade de enxergarmos a altura máxima destes picos limita a comparação entre as amostras puras e as amostras com NTCs dispersos antes da irradiação. Por outro lado, após a primeira irradiação já conseguimos distinguir uma diminuição na intensidade destes picos e, na segunda irradiação esta diminuição de intensidade torna-se mais evidente. Considerando o trabalho apresentada por Huang e outros, esta seria uma evidência de interação efetiva entre as fases do nanocompósito. Porém devemos lembrar que no trabalho de Huang os NTCs estavam funcionalizados, diferentemente dos usados em nosso trabalho. Por isso voltamos a considerar que a diminuição das bandas em 613 e 764 cm^{-1} seja causada pela interação da cadeia polimérica com o surfactante usado para dispersar os NTCs.

Para reforçar estas evidências buscamos ao longo do espectro de FTIR, entre 1500 a 4000 cm^{-1} , alguma indicação da interação entre as cadeias do PVDF e o surfactante utilizado na dispersão dos NTCs. Lembramos que no espectro no FTIR do surfactante usado para dispersar os NTCs há picos de absorção intensos na região entre 1500 a 1700 cm^{-1} e na região entre 2800 a 3700 cm^{-1} . Na FIGURA 4.84 apresentamos a faixa de absorção entre 1400 a 4000 cm^{-1} das amostras que produzimos de PVDF com NTCs.

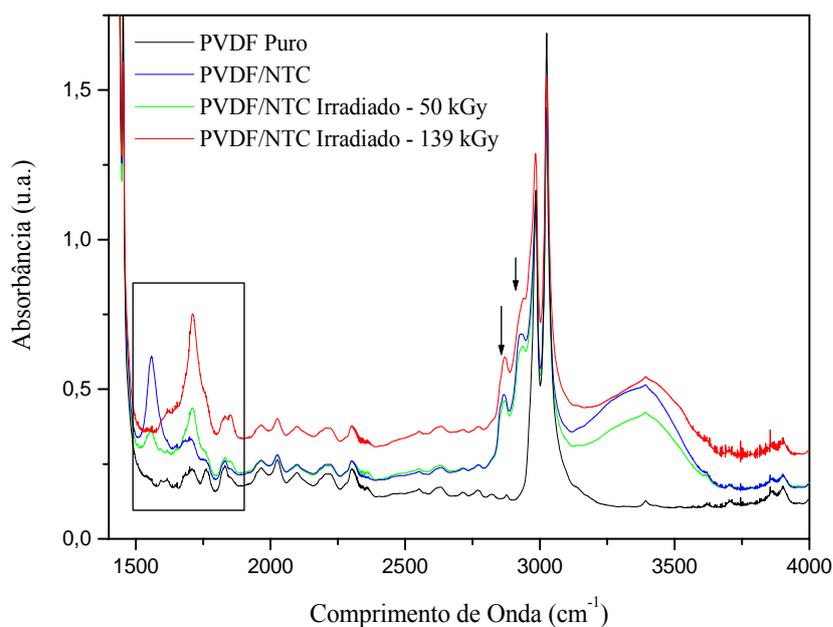


FIGURA 4.84 - Espectro no FTIR das amostras de P(VDF-TrFE) pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

Na FIGURA 4.84 assinalamos a região entre 1500 a 1900 cm^{-1} e dois picos em 2869 e 2939 cm^{-1} que não estão presentes nas amostras dos polímeros puros. Voltando ao espectro do surfactante utilizado para dispersar os NTCs percebemos que os picos podem ser atribuídos à presença do surfactante. Não há picos atribuíveis aos NTCs. Quando adicionamos os NTCs no PVDF observamos o aparecimento de um pico em 1562 cm^{-1} que diminui de intensidade com a primeira irradiação. Quando irradiamos com 139 kGy podemos considerar que, ou este pico desaparece, ou se desloca com menor intensidade para o comprimento de onda em 1618 cm^{-1} . Qualquer das hipóteses demonstra o efeito da radiação no surfactante. Observamos uma intensificação no pico em 1711, 1761 e 1854 cm^{-1} quando o compósito é irradiado. Como esta é uma região de bandas associadas à presença de insaturações C=C e/ou C=O este incremento pode ser devido tanto ao efeito da radiação no surfactante quanto na cadeia polimérica, ou ainda entre eles. Essas evidências demonstram interações entre o surfactante e o polímero.

Portanto, em relação à preparação de nanocompósitos de PVDF/NTC podemos concluir que a presença dos NTC não modifica a fase morfológica do homopolímero. O decréscimo de intensidade de dois picos de absorção em 613 e 764 cm^{-1} , quando o compósito é irradiado, apoia a teoria de que os grupos CF do homopolímero interagem com o surfactante. Esta interação seria devido ao fato de que grupos CF do polímero estariam interagindo com grupos carboxílicos do surfactante usado para dispersar os NTC e é bem evidenciada pelo desaparecimento da banda de absorção em 1562 cm^{-1} após a irradiação.

b) Preparação de Nanocompósitos de PVDF/NTCs – Resultados de DSC

A temperatura de Curie do homopolímero PVDF é superior à sua temperatura de fusão por isso, o que podemos avaliar com a técnica de DSC, em relação à produção dos nanocompósitos, se refere à influência da presença da fase dispersa na fase cristalina do polímero. Esta avaliação é possível monitorando a variação nos valores de temperatura de fusão cristalina e calor latente de fusão. Isto porque nos termogramas de DSC das amostras de PVDF puro e com NTCs dispersos, mostrados na FIGURA 4.85, vemos somente uma anomalia endotérmica, referente ao pico de fusão cristalina.

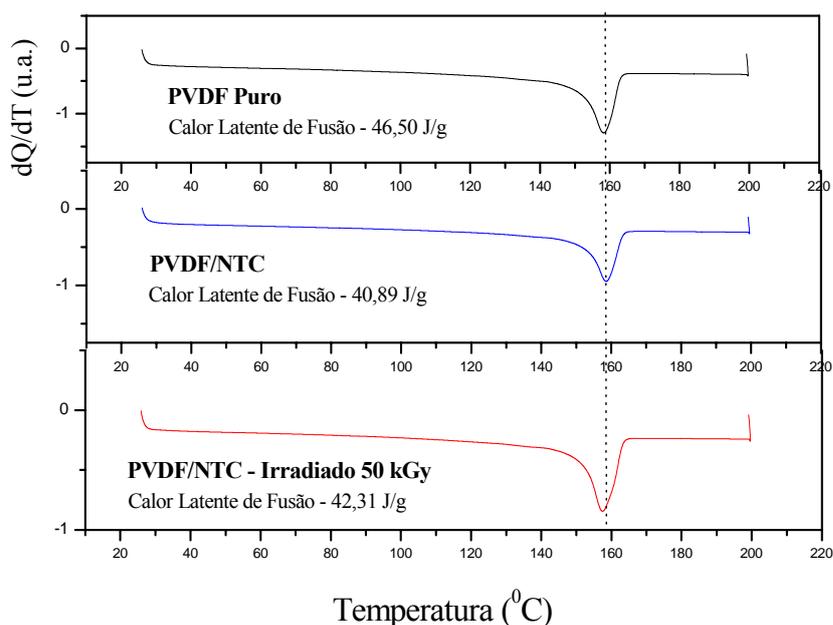


FIGURA 4.85 – Termogramas das amostras de PVDF puro e PVDF/NTC antes e depois de irradiar.

Observando os termogramas apresentados na FIGURA 4.85 percebemos que a inclusão dos NTCs na matriz de PVDF parece não interferir na sua ordenação cristalina, uma vez que o valor da temperatura de fusão não se altera. Por outro lado o valor do calor latente de fusão diminui, revelando perda de fração cristalina. Nesta primeira comparação, ou seja, da amostra pura em relação à amostra com NTC, podemos inferir que existe influência da presença dos NTCs na parte cristalina do polímero, pois há perda de fração cristalina, mas, por outro lado, a fração cristalina presente após a inclusão dos NTCs continua tão perfeita quanto à anterior.

Após a irradiação notamos o deslocamento da temperatura de fusão para valores menores, porém o valor do calor latente de fusão aumenta em comparação com a mesma amostra de PVDF/NTC que ainda não havia sido irradiada. Ou seja, a fase cristalina torna-se “menos perfeita” e por isso funde em menor temperatura, por outro lado há um incremento de fração cristalina após a irradiação.

Sabemos que a irradiação do polímero pode ser suficiente para induzir defeitos na sua parte cristalina, refletindo em uma diminuição nos valores da temperatura de fusão. Porém, neste sentido, espera-se diminuição no valor do calor latente de fusão, como visto ao longo deste trabalho, em que irradiamos várias amostras de PVDF puro. Portanto, este incremento no valor do calor latente de fusão visto no termograma da amostra de

PVDF/NTC irradiada, em comparação a mesma ainda não irradiada, pode indicar que a presença dos NTCs interfere nos mecanismos pelos quais o PVDF reage ao processo de irradiação. Esta pode ser uma evidência de que as cadeias do PVDF, em sua fase ordenada, interagem com os NTCs, muito embora não seja suficiente para entender por qual mecanismo esta interação possa estar ocorrendo.

c) Preparação de Nanocompósitos de PVDF/OG – Resultados do FTIR

Como já citamos o homopolímero PVDF possui pelo menos quatro fases morfológicas distintas. Destas a mais importante é a fase β , pois apresenta ferroeletricidade em temperatura ambiente, com diversas aplicações tecnológicas. Apresentamos na revisão bibliográfica deste trabalho as diversas formas pelas quais podemos obter a fase β a partir das demais, uma vez que a fase obtida mais facilmente é a fase apolar α . Entre estes métodos citamos o processo de estiramento, polarização sob campo elétrico e tratamento térmico em alta temperatura e pressão. No espectro de FTIR conseguimos distinguir claramente em que fase morfológica se encontra o polímero em função da presença de picos característicos de absorção para cada uma das fases. Na FIGURA 4.86 apresentamos os resultados obtidos da incorporação de OG na matriz de PVDF e acompanhamos as mudanças, antes mesmo de submeter à amostra a irradiação, advindas de uma possível interação entre estes componentes e identificamos o que poderia ser uma nova maneira de se obter a fase mais interessante do PVDF.

Como já explicamos, as amostras de PVDF reforçadas com OG foram produzidas por dissolução em solvente sem necessidade de prensagem posterior e, assim, cristalizou-se na fase γ , como assinalado na FIGURA 4.86 em uma região de picos de absorção referente a esta fase. Nesta mesma região, quando o homopolímero está na fase β , não há presença de picos. O que observamos na FIGURA 4.86 é uma expressiva diminuição das absorções dos picos referentes à fase γ , embora esses picos ainda possam ser ligeiramente distinguidos nas amostras com OGs dispersos o que demonstra que a presença dos OGs favoreceu a cristalização do homopolímero na sua fase β .

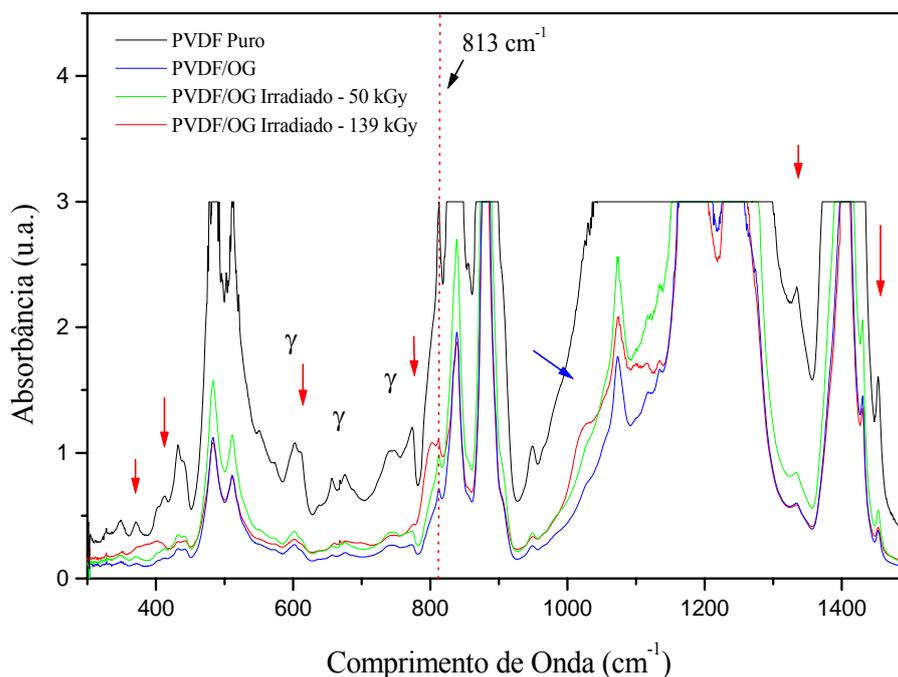
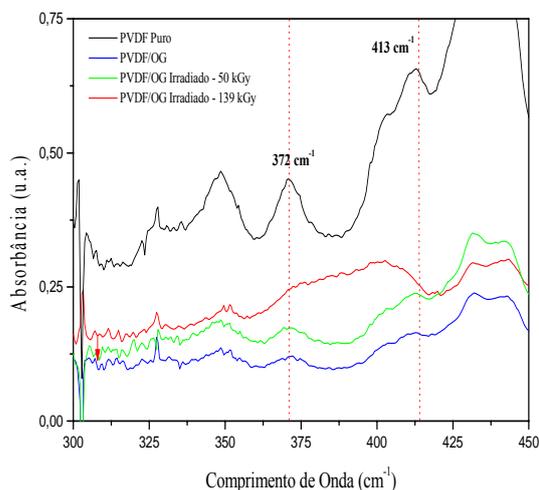


FIGURA 4.86 - Espectrograma no FTIR da amostra de PVDF pura e das amostras com OGs dispersos antes e após a irradiação com 50 e 139 kGy.

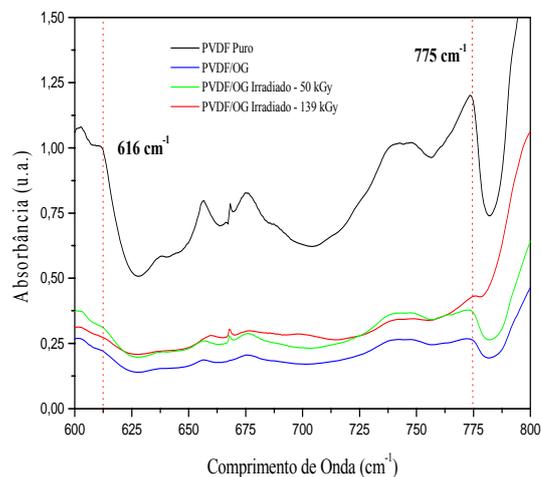
Voltemos à TABELA 4.3 para observarmos que a fase β do PVDF apresenta um pico de absorção em 508 cm^{-1} e só tem outro pico em 840 cm^{-1} . A fase γ , por sua vez, possui vários picos nesta região. Porém, o pico de absorção que mais evidencia a evolução da fase γ do PVDF para a fase β está sendo apontado na FIGURA 4.86 pela seta preta. Trata-se do pico em 813 cm^{-1} , pois este pico é exclusivamente previsto para fase γ , ao contrário de outros que podem também ter parcelas de contribuição da fase β , ou mesmo da α . Em nossos espectros esta banda tem uma drástica diminuição de intensidade.

Para tentarmos entender os mecanismos desta interação chamamos a atenção para seis picos de absorção destacados na FIGURA 4.86 por setas vermelhas. São os picos em 372, 413, 616, 780, 1345 e 1453 cm^{-1} que percebemos diminuir de intensidade devido à dispersão do OG na matriz de PVDF. Voltando à TABELA 4.3 vemos que estes picos estão previstos para fase β do PVDF no copolímero P(VDF-TrFE), referente a defeitos no segmento TG^+TG^- da cadeia polimérica. Estes picos não estão previstos para o PVDF porque se referem a defeitos estatisticamente presentes em menores proporções no homopolímero que no copolímero, até mesmo pelo próprio processo de copolimerização (PETZELT, et al., 1988;

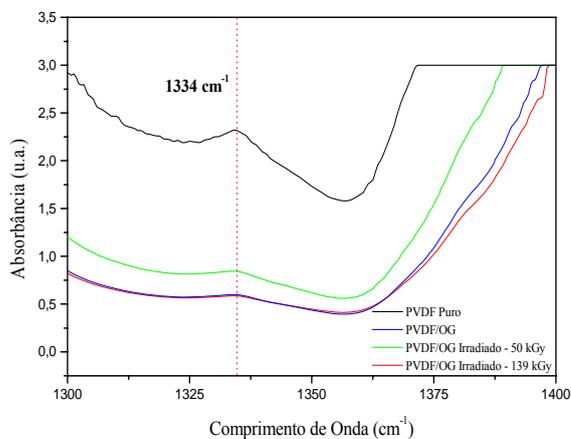
ARMANGAUD, 1990). Antes de explicarmos melhor como se daria estes defeitos apresentamos na FIGURA 4.87 a), b) c) e d) detalhes das regiões dos picos citados.



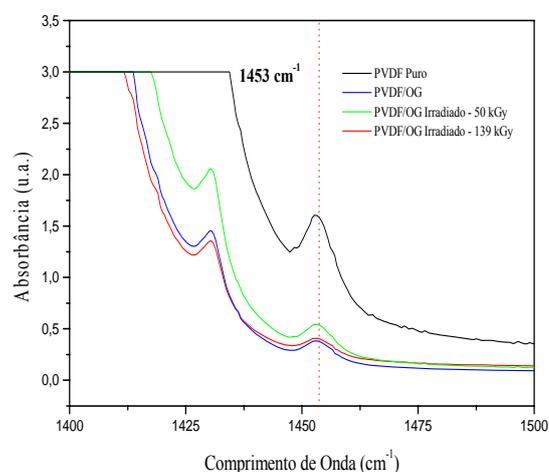
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.87 – Detalhe das regiões de absorção referente aos picos em 372, 413, 616, 780, 1345 e 1453 cm^{-1} .

Observando as FIGURA 4.87 a) b) c) e d) vemos que os referidos picos de fato eram proeminentes nas amostras puras de PVDF e tiveram suas absorções diminuídas nas amostras de PVDF/OG, embora ainda estejam claramente presentes. Na FIGURA 4.87 a), por exemplo, vemos perda de definição dos picos em destaque nas amostras de PVDF/OG. Consideramos que seja um indício de que as possíveis interações entre as cadeias do PVDF e a folha de OG estariam provocando, conseqüentemente, uma diminuição de segmentos TG nas cadeias

poliméricas. Para uma maior compreensão deste mecanismo apresentamos uma seqüência de ilustrações nas FIGURAS 4.88 a) e b), FIGURA 4.89, FIGURA 4.90 e FIGURA 4.91.

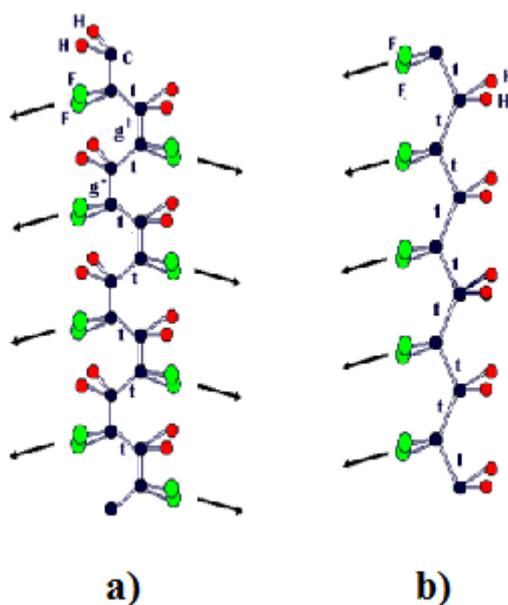


FIGURA 4.88 – Representação esquemática das duas conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α e b) fase β . As setas indicam a projeção dos dipolos CF_2 no plano definido pelas ligações dos átomos de carbono.

Fonte: Faria, 1999.

No seu estado natural, i.e., logo após a cristalização, as cadeias do PVDF se arranjam dentro das lamelas de forma que a maioria das ligações torsionais sejam do tipo TG^+TG^- . Nesta conformação, os dipolos elétricos CF_2 têm componentes paralela e perpendicular ao eixo da cadeia, conforme a FIGURA 4.88 a). Ao formar a malha cristalina elementar estas componentes se anulam, caracterizando assim uma fase paraelétrica em todo o polímero que corresponde à fase α do PVDF. Uma 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 ambas. Desta forma cadeias na fase α passam a apresentar uma conformação TTT zigzag (FIGURA 4.88 b).), onde as componentes dos dipolos CF_2 ficam todas essencialmente normais ao eixo molecular (LOVINGER, 1983). Lembrando que a fase γ nada mais é do que uma combinação de fase α com β . Na FIGURA 4.89 mostramos como seria uma cadeia com defeitos do tipo TG^+TG^- em um segmento TTT.

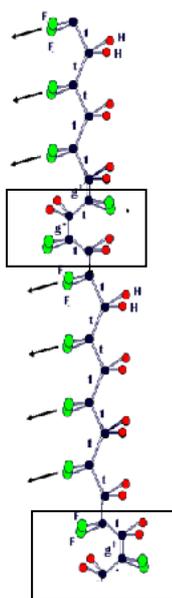


FIGURA 4.89 – Representação esquemática de defeitos do tipo TG^+TG^- em segmentos de cadeia TTT.

Fonte: Adaptado de FÁRIA, 1999.

Na FIGURA 4.89 representamos um segmento de cadeia TTT, cuja seta indica sua polarização, com defeitos do tipo TG^+TG^- (sem as setas, pois não se encontram polarizados), destacadas no desenho por um contorno retangular. Na FIGURA 4.90 mostramos como podem estar dispostas as cadeias do PVDF em relação às folhas de óxido de grafeno e, demonstramos uma possível consequência da interação entre estes componentes do compósito PVDF/OG.

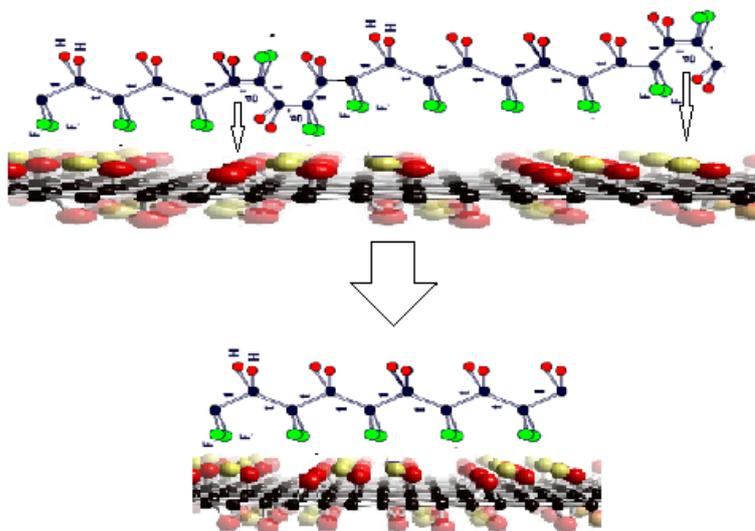


FIGURA 4.90 – Representação esquemática de como as cadeias do PVDF podem estar dispostas em relação às folhas de OG.

No esquema apresentado na FIGURA 4.90 representamos as folhas de OG por uma estrutura formada de bolinhas pretas (carbono) ligadas às bolinhas amarelas e vermelhas (hidrogênio e oxigênio). Ressaltamos que a falta de proporção entre os tamanhos dos átomos das cadeias do polímero com os átomos do óxido de grafeno é meramente didática. Se considerarmos que as interações entre as cadeias do PVDF e as folhas de OG estejam ocorrendo através dos átomos de flúor, em semelhança ao previsto com os NTCs, a FIGURA 4.90 demonstra como essa interação pode provocar melhora na polarização da cadeia do polímero por influência do OG. Esta melhora seria devido ao fato de que a folha de OG estaria “puxando” por atração as ligações CF_2 distantes, polarizando a amostra e, conseqüentemente, aumentando a proporção dos segmentos TTT em detrimento aos segmentos TG. Desta forma, em uma cadeia alternada entre esses dois tipos de segmentos, que configura a fase γ do PVDF, a presença do OG poderia estar aumentando a proporção de fase β na cadeia inicial γ .

Poderíamos também supor que as interações entre as cadeias do PVDF e as folhas de OG possam estar ocorrendo entre os átomos de hidrogênio e não de flúor, neste sentido teríamos algo como o representado na FIGURA 4.91.

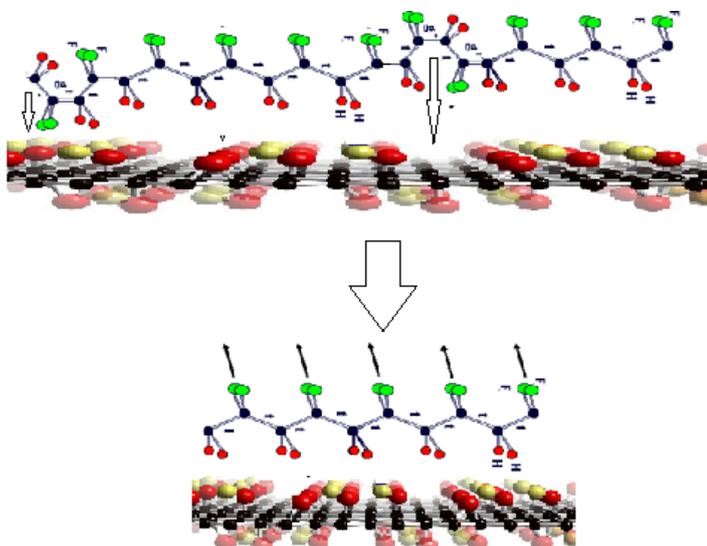
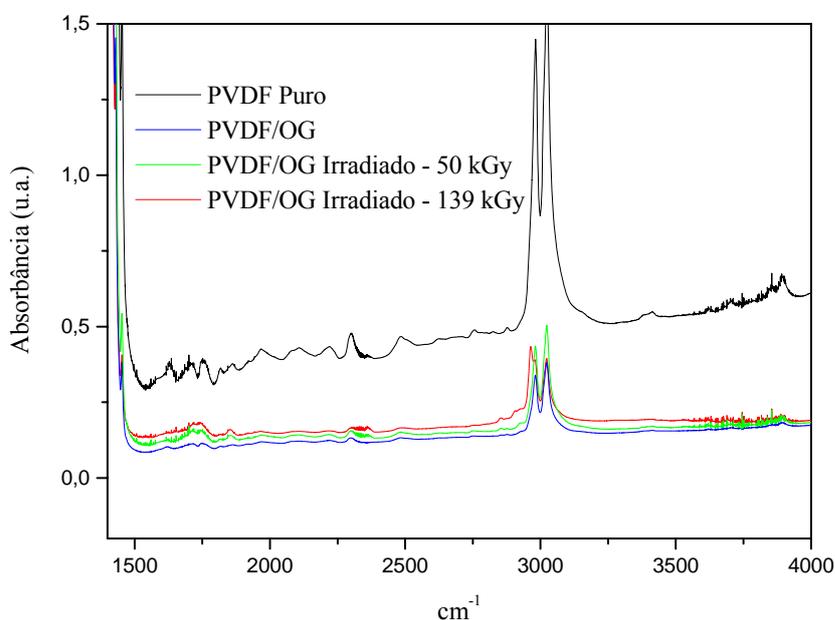


FIGURA 4.91 – Representação esquemática de como as cadeias do PVDF podem estar dispostas em relação às folhas de OG.

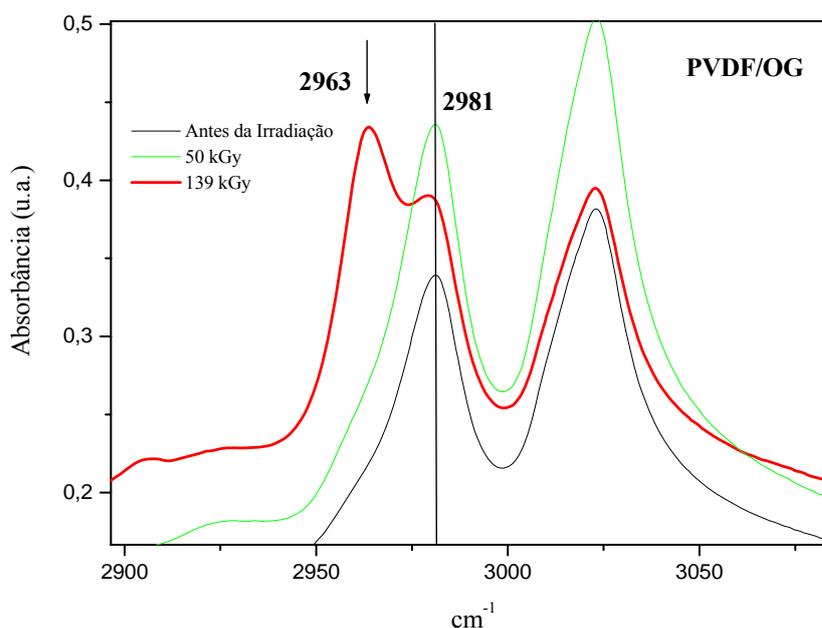
O mecanismo representado no esquema da FIGURA 4.91 segue a mesma lógica da anterior. Porém, somente estaríamos supondo que a interação entre as cadeias do polímero e as folhas de OG estaria ocorrendo com os átomos de hidrogênio, e, essa atração provocaria uma rotação do seguimento TG, para que o átomo de hidrogênio distante se aproximasse da

folha de OG, causando, conseqüentemente, uma polarização da cadeia. Voltando à FIGURA 4.86, devemos lembrar-nos da banda de absorção em 813 cm^{-1} que usamos para apoiar o argumento de que a fase γ do PVDF estaria se convertendo parcialmente em fase β . Este pico tem sua absorção muito diminuída quando comparamos os espectros da amostra pura de PVDF com os espectros das amostras de PVDF/OG antes e depois de irradiar. Relembramos esta discussão novamente para assinalarmos que este pico se refere ao balanço das ligações CH_2 (ver TABELA 4.3), portando, de alguma maneira este balanço está sendo restringido nas amostras de PVDF/OG. Isto poderia ser um indício de que o esquema representado na FIGURA 4.91 pode ser mais provável do que o esquema da FIGURA 4.90.

Mais uma vez retornando à FIGURA 4.86, uma seta azul chama a atenção para o aparecimento de um pico de absorção em 1024 cm^{-1} que se destaca mais na amostra irradiada com 139 kGy. Verificamos que não se trata de um pico característico do polímero, pois não consta na TABELA 4.3, entretanto, a região em que se encontra está associada à vibração de grupos CH. Observando agora a FIGURA 4.92 a) e b) vemos o aparecimento de um pico de absorção em 2963 cm^{-1} que também está justamente em uma região de estiramento simétrico e assimétrico de ligações CH.



a)



b)

FIGURA 4.92 a) – Espectrograma de FTIR da amostra de PVDF puro e PVDF/OG antes e depois da irradiação com doses gama de 50 e 139 kGy e b) detalhe dos picos entre 2900 a 3100 cm^{-1} , destacando o pico em 2963 cm^{-1} que só aparece na amostra irradiada com 139 kGy.

Observamos nitidamente o aparecimento do pico citado em 2963 cm^{-1} . Quando voltamos ao espectro do OG puro (FIGURA 4.80) vemos dois pequenos picos em 2850 e 2920 cm^{-1} , região bem próxima dos picos vistos no compósito. Devemos lembrar que o valor de absorbância referente a estes picos é tão pequeno que os picos característicos de CO_2 , presentes no ar no momento da análise, são muito mais intensos. Atribuir o pico em 2963 cm^{-1} , de tão elevada intensidade, exclusivamente ao efeito da radiação no OG seria talvez mais arbitrário do que supor uma possível interação entre o PVDF e o OG. Dessa forma vemos, simultaneamente, um efeito tanto referente ao espectro do PVDF puro (diminuição da intensidade da banda em 813 cm^{-1}) quanto em uma região de picos do OG (2850 e 2920 cm^{-1}), refletindo um aparecimento de picos que não estavam previstos para nenhuma das duas fases (1024 e 2963 cm^{-1}). Lembrando que todos os picos citados se referem a formas de vibração do grupamento CH, ou seja, poderiam estar associadas a uma interação entre os grupos CH do polímero e os das folhas de óxido de grafeno.

Portanto, referente à produção de nanocompósitos PVDF/OG temos:

- As cadeias de PVDF antes da incorporação dos OGs estavam na conformação γ , o que significa dizer que estavam em uma conformação $T_3G^+T_3G^-$. Ou seja, para cada segmento TTT há um segmento TG.
- Após a incorporação dos OGs, observamos a diminuição de bandas de absorção no FTIR que se referem à presença de segmentos TG em seqüências TTT, que são previstas como “defeitos” na cadeia do P(VDF-TrFE), que tem sua conformação exclusivamente TTT. No homopolímero PVDF na fase γ , estes segmentos não são considerados defeitos, uma vez que a própria conformação desta fase é feita de segmentos TTT em alternância com segmentos TG. Por outro lado, em uma cadeia em conformação γ , a diminuição de picos referentes à segmentos TG indicam um aumento de proporção de segmentos TTT, ou seja, a conformação, inicialmente γ estaria um pouco mais β .
- O que podemos estar vendo pela análise no FTIR é que o efeito da presença do OG nas cadeias do PVDF é transformar segmentos de cadeias $T_3G^+T_3G^-$ em TTT.
- A diminuição do pico em 813 cm^{-1} , referente ao balanço das ligações CH_2 , complementa os dados para os modos CF_2 (TG^+TG^-), confirmando a evolução da fase γ para β .
- Uma possível explicação para o efeito seria que as folhas de OG estariam forçando os segmentos T_3G , por atração nos átomos de flúor, ou nos átomos de hidrogênio, a posicionar-se em TTT.
- Se considerarmos que esta atração estaria ocorrendo com o átomo de flúor, este efeito seria semelhante ao observado nos compósitos produzidos com NTCs nos trabalhos de He e outros e Huang e outros. Por outro lado, se esta interação estiver ocorrendo com os grupos CH_2 do polímero, então estaria demonstrado que os mecanismos de interação PVDF/NTC e PVDF/OG são distintos.
- Apresentamos argumentos que apóiam a defesa de que as cadeias do PVDF estariam interagindo com as folhas de grafeno pelos grupos CH em função do aparecimento de picos atribuíveis a estiramentos simétricos e assimétricos destes grupos.

d) Segunda Etapa de Preparação de Nanocompósitos PVDF/OG – Resultados do FTIR

Repetimos os procedimentos da preparação do PVDF reforçados com OGs para avaliarmos o efeito da presença dos OGs em sua estrutura cristalina variando a proporção de OGs. Nossa intenção foi confirmar se a presença dos OGs dispersos estaria favorecendo a cristalização da matriz polimérica em sua conformação β . Por isso, nesta etapa não submetemos as amostras à irradiação porque o efeito procurado já havia sido visto, nas primeiras análises, na amostra ainda não irradiada. Para isso produzimos amostras por dissolução em solvente com 0,2 gramas de PVDF com OGs nas proporções de 0,16, 0,33 e 0,5 ml de sua dispersão em meio aquoso. Realizamos medidas de FTIR logo após a completa evaporação do solvente e a formação do filme fino. Apresentamos os resultados na FIGURA 4.93.

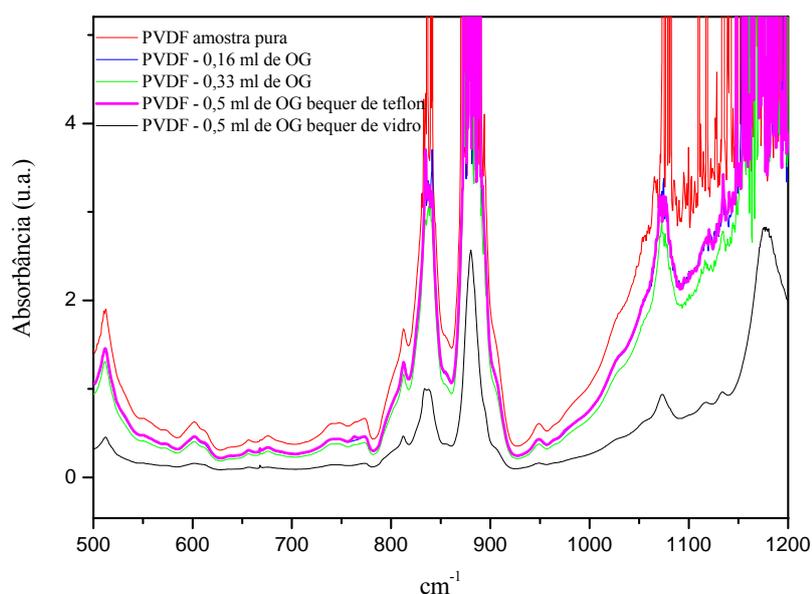


FIGURA 4.93 – Espectrograma no FTIR das amostras de PVDF puro e com OGs nas proporções de 0,16, 0,33 e 0,5 ml de OGs dispersos.

Na figura observamos mais uma vez uma diminuição, em termos de absorção na região de picos entre 500 e 800 cm^{-1} , principalmente na amostra com 0,5 ml de OG feita em béquer de vidro. Devemos esclarecer que, após a dissolução em solvente, as amostras foram recolocadas na superfície de béqueres de teflon para tentar produzir amostras de espessuras bem homogêneas. Todas as amostras foram transferidas do béquer inicial de vidro para o teflon, restando no fundo do béquer de vidro um filme bem fino de material. Tão finos são os

filmes de PVDF do fundo dos béqueres de vidro que não foi possível recuperar filmes inteiros das amostras com 0,16 e 0,33 ml de OG do fundo destes béqueres. Apesar disto, conseguimos extrair um filme fino do fundo do béquer de vidro da amostra com 0,5 ml de OG.

Vemos pelos gráficos apresentados na figura que a amostra do béquer de vidro com concentração de 0,5 ml de OG parece ter cristalizado mais na fase β do PVDF que as outras, isto porque os picos característicos da fase γ são menos proeminentes no seu espectro que nos demais. Por outro lado em todos os espectros não fica bem demonstrado a presença concomitante das fases β ou γ . Por isso realizamos medidas de DRX para tentar ver este efeito.

e) Preparação de Nanocompósitos de PVDF/OG – Resultados de DRX

Para confirmar a presença da fase β do PVDF nas amostras de nanocompósitos realizamos medidas de DRX da amostra pura de PVDF e da amostra de PVDF/OG antes de irradiar. Devemos chamar a atenção para o fato das análises de DRX não terem ficado muito boas, ou seja, percebemos claramente que o espectro de difração da amostra pura está bem mais definido que da amostra com OG. Se levássemos em consideração que isso fosse reflexo da amorfatização da amostra, na presença da impureza, o que veríamos seria um alargamento de picos em decorrência de uma maior linha de base, o que não é o caso. Por isso produzimos novamente amostras de PVDF com diferentes concentrações de OG e repetimos as análises de DRX.

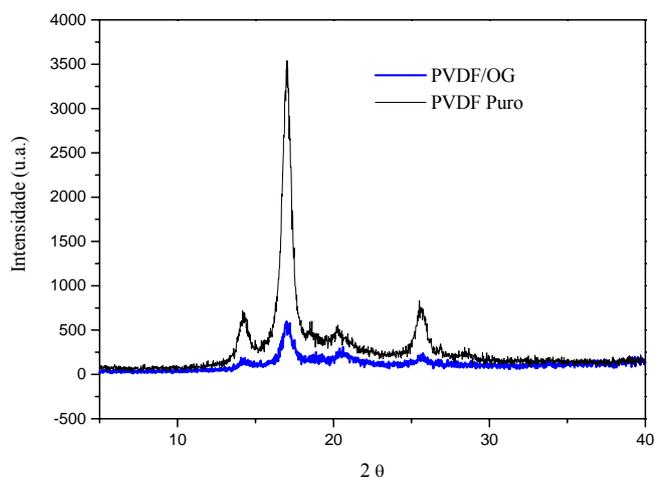


FIGURA 4.94 – Difratograma da amostra pura de PVDF e da amostra com OGs dispersos antes da irradiação.

Na FIGURA 4.94, comparando o difratograma da amostra pura de PVDF com a amostra de PVDF/OG não conseguimos identificar deslocamentos em picos de intensidade. Portanto, a princípio, a técnica de DRX não é conclusiva quanto a uma possível presença de cristalitos na fase β , apontada pela análise de FTIR.

Quanto à repetição das análises, agora com amostras de PVDF em diferentes concentrações de OG apresentamos a FIGURA 4.95 onde podemos conferir que as amostras de PVDF estão claramente em sua fase γ , uma vez que não apresenta picos de intensidade características da fase β . Por exemplo, não vemos o pico principal da fase β do PVDF que estaria em $20^\circ 2\theta$. No detalhe da figura percebemos também que não ocorrem deslocamentos na posição dos picos, sendo que possíveis deslocamentos poderiam estar relacionados a mudanças de tamanho das faces dos cristalitos. Na ausência de evidências que comprovem a transformação morfológica do PVDF nas análises de DRX, torna-se inconsistente a afirmação de que o fenômeno estaria ocorrendo. Por outro lado, os resultados das análises de FTIR não podem ser ignorados, uma vez que se trata de uma técnica sensível e confiável. Desta maneira, é sugestão para trabalhos futuros a produção de mais amostras de PVDF/OG com diferentes concentrações de OG e uma sistemática avaliação das mudanças estruturais induzidas pela presença desta fase dispersa.

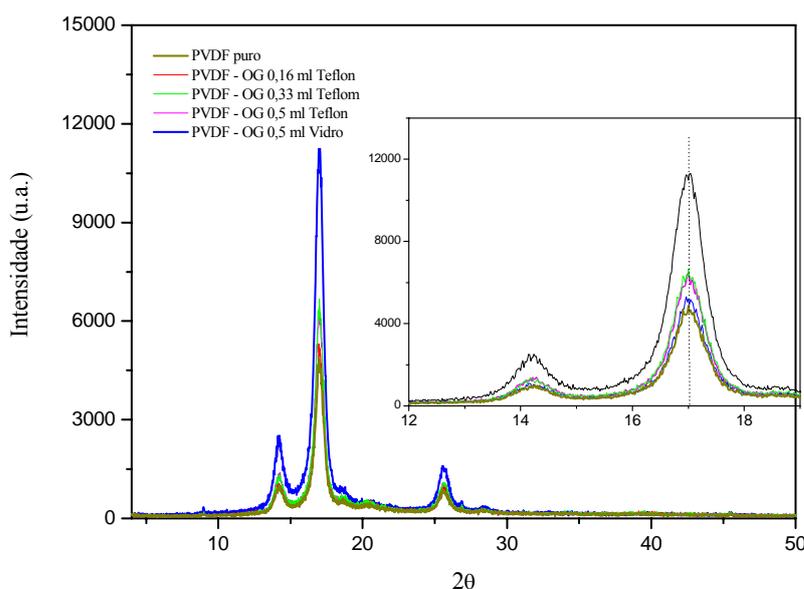


FIGURA 4.95 – Difratogramas das amostras de PVDF pura e com OGs nas proporções de 0,16, 0,33 e 0,5 ml de OGs dispersos. No detalhe o alinhamento dos picos.

Podemos concluir que a técnica parece ser insensível a presença de mais de uma fase morfológica nas cadeias do polímero quando estão presentes em quantidades relativamente pequenas. Ou seja, como a análise de FTIR evidencia mudança parcial das cadeias do PVDF de uma fase polar γ para a fase polar β , a ausência de evidência do efeito pela técnica de DRX indica que esta mudança é ainda proporcionalmente pequena e, em função disto, a técnica de DRX torna-se insensível a essa presença.

f) Preparação de Nanocompósitos de PVDF/OG – Resultados de DSC

Na FIGURA 4.96 apresentamos os termogramas das amostras de PVDF pura, PVDF/OG antes e depois de irradiada com 50 kGy.

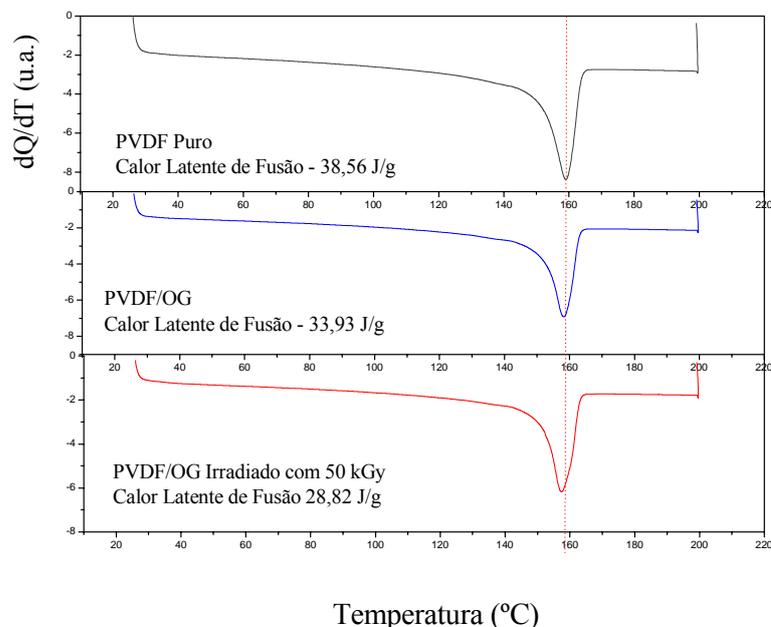


FIGURA 4.96 – Termograma das amostras de PVDF pura e com OG disperso antes e depois de irradiar com 50 kGy.

O termograma apresentado na FIGURA 4.96 nos permite observar que a presença do OG na matriz de PVDF provoca perda de fração cristalina, uma vez que o valor do calor latente de fusão diminui de 38,56 J/g para 33,93 J/g, assim como a irradiação provoca uma diminuição neste valor para 28,82 J/g. Percebemos um deslocamento da temperatura de fusão da amostra irradiada em relação às demais, o que era esperado até mesmo para uma amostra pura que fosse irradiada. Portanto a análise de DSC nos permite somente concluir que existe

influência da presença do OG na fase cristalina do PVDF uma vez que provoca diminuição no valor do calor latente de fusão.

g) Preparação de Nanocompósitos de PVDF/OG – Resultados de Raman

Realizamos medidas de espectrofotometria Raman das amostras de PVDF pura e PVDF/OG para tentarmos ver, em uma segunda técnica, o mesmo efeito percebido nas análises de FTIR. Ou seja, como não conseguimos demonstrar que as cadeias do PVDF estavam mudando de conformação da fase γ para fase β através da técnica de DRX, procuramos ver o mesmo efeito no Raman. A caracterização do PVDF através do Raman não é tão utilizada quanto o FTIR devido à necessidade de polarizarmos a amostra para que o deslocamento Raman seja mais bem definido. Esta polarização normalmente é feita com aplicação de campo elétrico, para alinhar os dipolos da cadeia e conseguir um espalhamento Raman mais intenso o que exige um aparato experimental indisponível para nosso trabalho. Por isso realizamos as medidas nos filmes não polarizados e obtivemos os resultados apresentados na FIGURA 4.97.

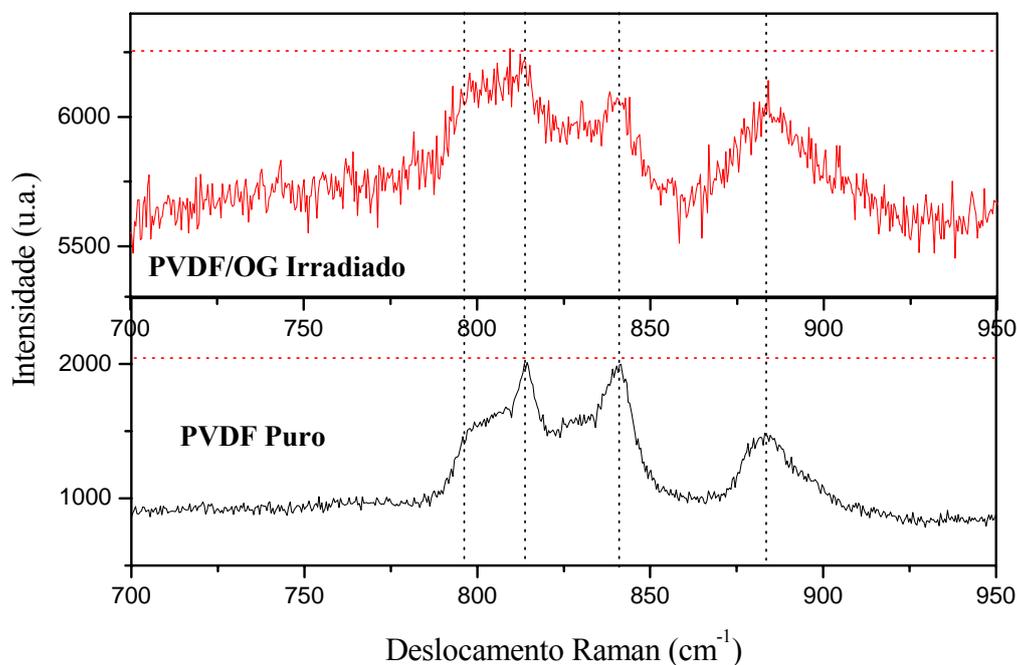
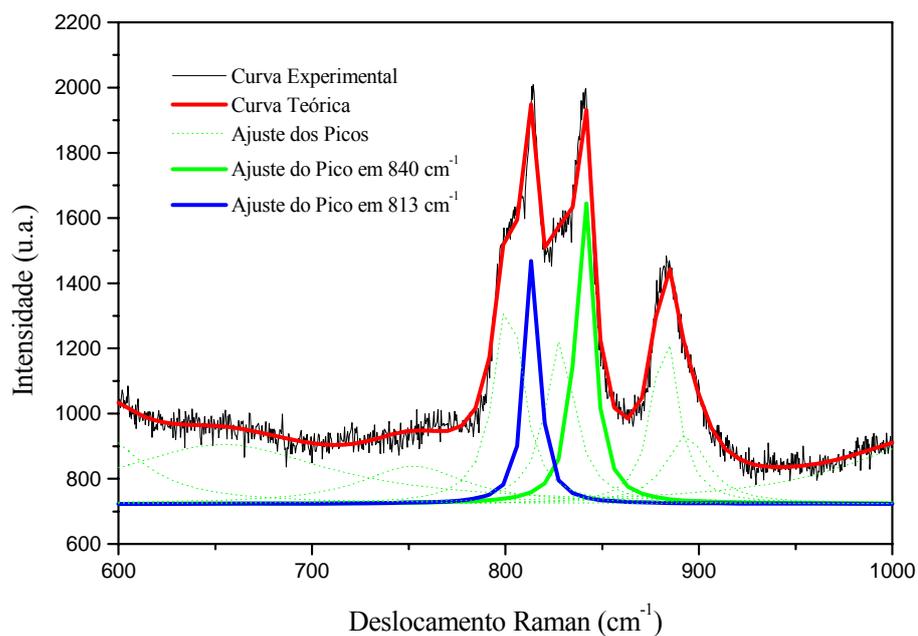


FIGURA – 4.97 – Espectros do deslocamento Raman das amostras de PVDF pura e PVDF/OG.

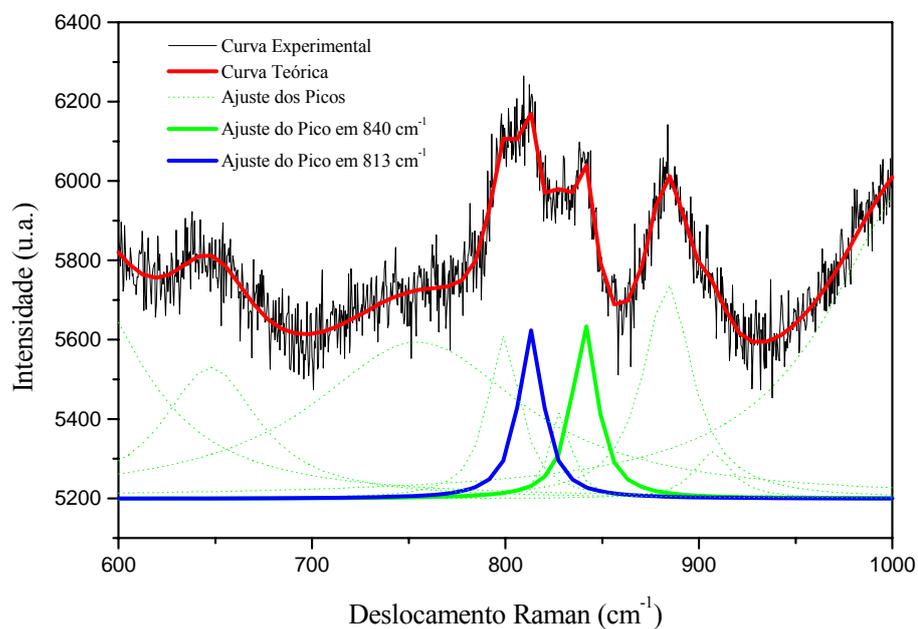
Além do fato de que as análises do PVDF por Raman necessitar de um aparato experimental não necessário para as análises no FTIR, esta última se traduz em um espectro com maior número de picos característicos do polímero. Ou seja, o Raman produz um menor número de picos que possam ser usados para caracterizar uma amostra de PVDF. Porém no caso específico do que procuramos elucidar neste trabalho a espectrofotometria Raman é conveniente porque conseguimos perceber a presença de dois picos estratégicos para nosso trabalho. Trata-se dos picos em 813 e 840 cm^{-1} , pois, assim como no FTIR, esses picos podem ser relacionados respectivamente a presença da fase γ e β do PVDF (CONSTANTINO, 2005). O pico em 840 cm^{-1} , embora seja fortemente associado à fase β do PVDF, sofre influência em sua intensidade referente à presença da fase γ . Por outro lado, o pico em 813 cm^{-1} é exclusivamente relacionado à presença da fase γ do PVDF. Desta forma o acompanhamento da evolução desses picos na mesma amostra pura de PVDF e PVDF/OG usada nas análises de FTIR, torna possível uma segunda avaliação do processo de indução de formação da fase β nas cadeias do PVDF após a adição de OG.

Na FIGURA 4.97 notamos que o espectro da amostra pura de PVDF ficou mais bem definido do que da amostra com OG, porém em ambos conseguimos distinguir nossos picos de interesse. Assinalamos nos gráficos que os picos característicos do PVDF não sofrem deslocamento em suas posições. Por outro lado, assinalamos, com uma linha pontilhada vermelha, que existe diferença entre altura relativa de nossos picos de interesse. Ou seja, no espectro da amostra de PVDF puro a altura relativa dos picos centrados em 813 e 840 cm^{-1} são semelhantes, confirmando que a amostra pura estava em sua conformação γ . Porém na amostra de PVDF/OG esta altura relativa muda, o que, sem uma análise criteriosa, passa a impressão de que o pico em 840 cm^{-1} se mostra menos intenso. Para dar maior precisão à nossa análise fizemos um ajuste de picos utilizando linhas de Lorentz através do próprio programa Origin® e mostramos na FIGURA 4.98 a) e b).

Depois de feito os ajustes percebemos que, na verdade, o pico em 840 cm^{-1} é mais intenso do que o pico em 813 cm^{-1} na amostra pura. Isto é compreensível se lembrarmos de que este pico tanto sofre contribuição da fase β quanto γ . Na amostra de PVDF/OG, no entanto, os picos parecem ter intensidades semelhantes, sendo o pico em 840 cm^{-1} ainda ligeiramente mais elevada. No entanto, a variação na intensidade dos picos não é conclusiva quanto à investigação de que a amostra de PVDF/OG teria uma proporção maior de fase β que γ . Isto porque seria esperada uma diminuição mais visível do pico referente à fase γ .



a)



b)

FIGURA 4.98 – Espectro Raman das amostras de PVDF pura em a) e PVDF/OG pós irradiada em b), curva experimental, teórica e ajuste dos picos.

O que podemos concluir é que não foi possível confirmar através da técnica o incremento da fase β na amostra de PVDF/OG em detrimento da sua fase inicial.

5 – CONCLUSÕES

Apresentamos o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} como candidato a dosímetro para altas doses de radiação gama através da técnica de UV-Vis, medindo absorvância no comprimento de onda em 274 nm, na faixa de dose entre 1 a 750 kGy, devido a relação linear entre absorvância e dose. Através da análise de FTIR das amostras do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} identificamos dois picos com potencial dosimétrico por possuir uma relação linear entre absorvância e dose absorvida: 1715 cm⁻¹ e 1754 cm⁻¹. Estudando o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} através da técnica de DSC com a finalidade dosimétrica apresentamos a possibilidade de relacionarmos os valores do calor latente de fusão das amostras irradiadas com doses entre 1 a 1000 kGy, por possuírem uma relação exponencial.

Quanto ao estudo do homopolímero PVDF através da técnica de UV-Vis demonstramos seu potencial para uso como dosímetro de altas doses na faixa de 100 a 1000 kGy, com as medidas de absorvância no comprimento de onda em 274 nm, devido a sua relação linear entre absorvância e dose. Em relação às medidas de FTIR das amostras de PVDF irradiadas com doses gama entre 100 e 3000 kGy mostramos que o homopolímero PVDF é um candidato a dosímetro para altas doses de radiação gama, utilizando esta técnica, relacionando a dose absorvida na faixa entre 100 e 1000 kGy com a absorvância nos picos em 1715 cm⁻¹ e 1730 cm⁻¹. Através da análise de DSC do PVDF virgem e irradiado com doses de 100 a 3000 kGy, podemos concluir que ele se apresenta como candidato a dosímetro de altas doses de radiação gama nesta faixa por possuir uma relação exponencial entre calor latente de fusão cristalina com a dose de radiação.

Dos dados conseguidos através da preparação de nanocompósitos de P(VDF-TrFE) e PVDF com NTCs podemos concluir que a qualidade da dispersão dos NTCs não foi suficiente para ocorrência de interação entre as fases. Quanto aos compósitos de P(VDF-TrFE) com NTC, existe uma evidência nas análises de DSC que o comportamento ferroelétrico esteja sendo piorado pela diminuição dos domínios ferroelétricos.

Referente à produção de nanocompósitos de PVDF/OG podemos estar vendo, pela análise no FTIR, que o efeito da presença do OG nas cadeias do PVDF é transformar segmentos de cadeias T₃G⁺T₃G⁻ em TTT. As análises de DRX e Raman foram inconclusivas ao tentarmos usá-las como apoio aos dados obtidos com o FTIR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEM, E.; RICKARDS, J.; BURILLO, G.; AVALOS-BORJA, M. Changes in polyvinylidene fluoride produced by electron irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 54, p. 637- 641, 1999.

ADEM, E.; RICKARDS, J.; MUÑOZ, E.; BURILLO, G.; COTA, L.; AVALOS-BORJA, M. Changes in the chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons. *Revista Mexicana de Física*, 49, p. 537-541, 2003.

AEMANGAUD, A. The`se d'Etat, Montpellier University, France, 1990

AIEA (1995). High-dose Dosimetry, Proceedings of Symposium, Vienna, 1995.

AIEA (2002). Dosimetry for Food Irradiation. Technical Reports Series n°409, Vienna, 2002.

AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Barueri, SP. Ed. Manole, 2007.

ALLEN, N. S.; EDGE, M. Fundamentals of polymer degradation and stabilisation. London ; New York: *Elsevier Applied Science*, p.201, c1992. ISBN 1851667733

ANSARI, S.; GIANNELIS, E. P. Functionalized graphene sheet—Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Volume 47, Issue 9, p. 888–897, 2009.

ASTM (1984). Method for using the Fricke Dosimeter to Measure Absorbed Dose in Water. *ASTM Standard E1026*, 1984.

ASTM (1993). Standard practice for use of a ceric – cerous dosimetry system. Report E 5-53, vol 12.02. *Annual book of standarts. American Society for Testing and Materials*, West Conshohoken, PA, USA.

ASTM (1994). Standard practice for use of the alanine- EPR dosimetry system. Report E 1607, vol. 12.02. *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, PA, USA.

ASTM (1996). Standard practice for use the Dichromate dosimetry system. Report E 1401 - 96 e1, *American Society for Testing and Materials*, International, PA, USA.

ASTM (1999). Standard Guide for Estimating Uncertainties in Dosimetry for Radiation Processing. Report E 1707. *American Society for Testing and Materials*. Reprinted from the annual book of ASTM Standard, PA, USA.

ASTM (2002). Standard practice for use the Ethanol – Chlorobenzene dosimetry system. Report E 1538-99 e1, *American Society for Testing and Materials*, Withdrawn, PA, USA.

BAR-COHEN, Y. Electroactive Polymers as Artificial Muscles – Capabilities, Potentials and Challenges. *Handbook on Biomimetics*, Section 11, in Chapter 8, 2008.

BENEDETTI, E.; CATANORCHI, S.; D’ALESSIO, A.; MOGGI, G.; VERGAMINI, P.; PRACELLA, M.; CIARDELLI, F. FTIR – Microspectroscopy and DSC studies of poly(vinylidene fluoride). *Polymer International*, 41, 35 – 41, 1996.

BERLINCK, R.G.S.; Análise de compostos orgânicos, s.n.t. 23p, 2010. Disponível em <http://qopn.iqsc.usp.br/files/2008/05/uv-parte1a.pdf>, acessado em Janeiro de 2012.

BERSHTEIN, V.A.; EGOROVA, L.M.; YAKUSHEV, P.N.; PISSIS, P.; SYSEL, P.; BROZOVA, L. Molecular dynamics in nanostructured polyimide–silica hybrid materials and their thermal stability. *Journal Polymers Science*. 2002, 40, 1056.

BISH, D.L.; REYNOLDS, R.C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: Modern Powder Diffraction. *Mineralogical Society of America*, Washington, D.C., 1989, Cap. 4, p.73-97. (Reviews in Mineralogy, V.20).

BONNET, M.; ROGAUSCH, K. D.; PETERMANN, J. The endothermic “annealing peak” of poly(phenylene sulphide) and poly(ethylene terephthalate). *Colloid Polymer Science*, 277: 513 – 518, 1999.

BOTAS, C.; ÁLVAREZ, P.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; GRANDA, M.; ARES, P.; RODRÍGUES-REINOSO, F.; MENÉNDEZ, R. The effect the parent graphite on the structure of grapheme oxide. *Carbon*, 50: 275 – 282, 2011.

BOULLIER, I.; ESNOUF, S.; LE MOËL, A. Radiooxidation of Fluoropolymers: identification of oxidation products. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 1509 – 1517, 2003.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2008. xx, 705 p. ISBN 9788521615958.

CAMINATI, S. *Il Metil Viologeno come Dosimetro per Trattamenti con Radiazioni Ionizzanti: dal Sistema in Soluzione à Film in Matrice Polimérica*. Bologna: Facolta’ di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Alma Mater Studionum Università di Bologna, 2006. 111 p. Corso di Lauca in Chimica.

CHADWICK, K. H. The choice of measurement wavelength for clear HX-Perspex dosimetry, Biology and Medicine (Proc. Symp.Vienna, 1972), IAEA, Vienna (1973) 563–576.

CHAN, H.L.W.; NG, P.K.L.; CHOY, C.L. Effect of poling procedure on the properties of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites. *Applied Physics Letters* 74, p. 3029, 1999; doi:10.1063/1.124054.

CHENG, Q.: *Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Organic Solvents*. Doctoral Thesis. Dublin, Dublin Institute of Technology, 2010.

CHIODELI, D. PVDF and P(VDF-HFP)-based proton exchange membranes. *Solid*

State Ionics, Volume 166, Issues 3-4, Pages 383-389, 2004.

CHOI, E.S.; BROOKS, J.S.; EATON, D.L.; AL-HAIK, M.S.; HUSSAINE, M.Y.; GARMESTANI, H.; LI, D.; DAHMEN, K. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. *Journal Applied Physics*, 94, 6034, 2003.

CONSTANTINO, C.J.L.; JOB, A.E.; SIMÕES, R.D.; GIACOMETTI, J.A.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA, O.N.; GOZZI, G.; CHINAGLIA, D.L. Phase transition in poly(vinylidene fluoride) investigated with micro-Raman spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2005.

CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. 2.ed. *Addison-Wesley Publishing Company*, INC., 1978. 555p.

DAUDIN, B.; LEGRAND, J.F.; MACCHI, F. Microscopic and macroscopic effects of electron irradiation on ferroelectric poly(vinylidene fluoride – Trfe) copolymers. *Journal Applied Physics*, 70, n 8, 1991.

DEMAR, USP. Estrutura molecular dos materiais poliméricos, s.n.t., 14 p., 2012. Disponível em www.demar.eel.usp.br/polimeros/Estrutura_Materiais_Polimericos.pdf, acessado em Janeiro de 2012.

DENG, H.; CAO, Q.; WANG, X.; CHEN, Q.; KUANG, H.; WANG, X. Effects of carbon content on the formation of nano/ultrafine grained low-carbon steel treated by martensite process. *Mater Sci Eng A, Struct Mater, Prop Microstruct Process - Materials Science and Engineering A, Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 528, 5759–5763, 2011.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. Carbon Nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. 447 p. *Springer*, New York, 2001.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. 965 p. *Academic Press*, San Diego, 1996.

ELLIS, S.C. The provision of national standards of absorbed dose of radiation: processing role of NPL of United Kingdom. In *high dose Measurements in Industrial Radiation Processing, Techn. Rep. Ser. No. 205. IAEA Publication STI/DOC/205 (Vienna: International Atomic Energy Agency)*, p.7, 1981.

ESTEVEZ, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química nova*. Volume 27, nº 5: 798 – 806, 2004.

FARIA, L. O.; *Propriedades Estruturais e Cinética das Transições de Fase de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno trifluor-etileno)/Poli(metacrilato de metila)*. 1999. 130 fl. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

FLINT, S.D.; SLADE, R. C. T. Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-

sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cells. *Solid State Ionics*. Volume 97, Issues 1-4, p. 299-307, 1997.

FORNES, T.D.; PAUL, D.R. Structure and Properties of Nanocomposites Based on Nylon-11 and -12 Compared with Those Based on Nylon-6. *Macromolecules*, 37(20), p. 7698–7709, 2004.

FURUKAWA, T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers, *Phase Transitions* 18, p. 143-147, 1989.

GALANTE, A. M. S. ; Galante, O.L. ; Campos, L.L. . Study on application of PTFE, FEP and PFA fluoropolymers on radiation dosimetry. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* (Print), p. 1-4, 2009.

GIL, H.A.C.; FARIA, R.M.; KAWANO, Y. Structural modifications of vinylidene fluoride-trifluoroethylene (70-30) copolymer induced by X-ray radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 61, p. 265-273, 1998.

GOLÇALVES JÚNIOR, A.A. Metrologia, *Laboratório de Metrologia e Automatização Departamento de Engenharia Mecânica Universidade Federal de Santa Catarina*, Santa Catarina, 2004.

GRADY, B.P. Effects of Carbon Nanotubes on Polymer Physics, *Journal of Polymers Science part B: Polymer Physics*, 50, p. 591–623, 2012.

HASEGAWA, R.; KOBAYASHI, M.; TADOKORO, H. Molecular Conformation and Packing of poly(vinylidene fluoride). Stability of three crystalline forms and the effect of high pressure. *Polymer Journal*, 3: p. 591 – 599, 1972.

HE, L.; SUN, J.; WANG, X.; YAO, L.; LI, J.; SONG, R.; HAO, W.; HE, Y. Enhancement of b-crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in the presence of hyperbranched copolymer wrapped multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, p. 122-128, 2011.

HE, L.; XU, Q.; HUA, C.; SONG, R. Effect of multi-walled carbon nanotubes on crystallization, thermal and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride). *Polymer Composites*, p. 921 – 927, 2010.

http://intranet.cdtm.br/instituicao/instituicao_frame.htm; acessado dia 16/01/2012.

<http://www.fsc.ufsc.br/~canzian/intrort/fig-equipelet.html>, acessado dia 16/01/2012.

HUANG, W.; EDENZON, K.; FERNANDEZ, L.; RAZMPOUR,S.; WOODBURN, J.; CEBBE, P. Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, p. 3238–3248, 2010.

HUANG, X.; TYAN, L.; TANG, X.Z. Study on morphology behavior of PVDF-based electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, Issue 6, p. 3839 – 3842, 2004.

ICRU (2008). Dosimetry Systems for use in Radiation Processing. *Journal of the ICRU*. Vol. 8. No 2. Report 80.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354: p. 56 – 58, 1991.

KAHN, H. *Difração de raios X*. s.n.t. 18p.

KANG, D.J.; PAL, K.; BANG, D.S.; KIM, J.K. Synergistic effect on crystalline structure of polyvinylidene fluoride nanocomposites with multiwalled carbon nanotube loading by a twin screw extruder, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, p. 226–233, 2011.

KATSNELSON, M.I. Graphene: Carbon in two dimensions. *Materials today*, 10 (1-2), p. 20-27, 2007.

KAWANO, Y.; SOARES, S. X-ray induced of poly(vinylidene) films. *Polymer Degradation and Stability*, 35, 1992

KEPLER, R.G.; ANDERSON, R.A. Ferroelectric Polymers. *Advances in Physics*, 41, Issue 1, 1992.

KIM, H.; ABDALA, A.A.; MACOSKO, C.W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43: p. 6515-6530, 2010.

KOCHERVINSKII, V.V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it, *Russian Chemical Reviews*, 65, p. 865-913, 1996.

KUILLA, T.; BHADRA, T.; YAO, D.; KIM, N.H. Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 35, p.1350-1375, 2010.

LEE, M.; JEON, H.; MIN, B.H.; KIM, J.H. Morphology and electrical properties of polymethylmethacrylate/poly(styrene-co-acrylonitrile)/ multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, p. 743–749, 2011.

LEFRANT, S.; BAIBARAC, M.; BALTOG, I. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites. *Journal of Materials Chemistry*, 19: p. 5690-5704, 2008.

LEGRAND, J. F. Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers, *Ferroelectrics* 91, p. 303-308, 1989.

LI, J.; WEY, G. Pre-irradiation grafting of styrene and maleic anhydride onto PVDF membrane and subsequent sulfonation for application in vanadium redox batteries. *Journal of Power Sources*, Volume 177, Issue 2, p. 617-623, 2008.

LOURIE, O.; WAGNER, H.D. Transmission electron microscopy observations of fracture of single-wall carbon nanotubes under axial tension. *Applied Physics Letters*, 73, Issue 24, p. 3527, 1998.

LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers, *Science* 220 , p. 1115-1121, 1983.

MCLAUGHLIN, W.L. A national standardization programme for high-dose measurements. In *High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing, Technical Report Series No. 205, IAEA Publication STI/PUB/10/205 (Vienna: International Atomic Energy Agency)*, p.17, 1981.

MEDEIROS, A. S.; FARIA, L. O. High gamma dose response of poly(vinylidene fluoride) copolymers, *Nuclear Instruments. and Methods in Physics Research A* 587, p. 315-318, 2008.

MEDEIROS, A.S. *Investigação dos Danos Induzidos pela Radiação Gama no Homopolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno) e no Copolímero Poli(Fluoreto de Vinilideno-Trifluoretileno) para Aplicação em Dosimetria de Altas Doses*. 2007, 109 fl. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares). Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

MEHL, HYANI. *Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização*. 2011, 141 fls. Dissertação (Mestre em Engenharia). Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

MILLAN, I.; PUTYRSKY, V.; NAIMARK, M.; POPOV, V. PTFE in High Dose ESR-NMR Gamma Dosimetry, *Radiation Protect and Dosimetry* 47, p. 271-272, 1993.

MILLER, A.; BJERGBAKKE, E.; McLAUGHLIN, W. L. Some limitations in the use of plastic and dyed plastic dosimeters. *Int. Journal Applied Radiation Isotopes*, 26: p. 611 – 20, 1975.

MILLER, A.; MCLAUGHLIN, W.L. Calculations of energy dependence of dosimetric response to ionizing photon. In *Trends in Radiation Dosimetry*, edited by W.L. McLaughlin, (Oxford :Pergamon Press) *Int. Journal Applied Radiation Isotopes*, 33, p. 1299, 1982.

MUISENER, P.A.O; CLAYTON, L; D'ANGELO, J; HARMON, J.P; SIKDER, A.K.; KUMAR, A.; CASSEL, A.M.; MEYYAPPAN, M. Effects of gamma radiation on poly(methyl methacrylate) /single-wall nanotube composites. *Journal of Materials Research*, 17: p. 2507 – 2513, 2002.

NALWA, H. S. *Ferroelectric Polymers*. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.

NASCIMENTO, R. *Funcionalização do grafeno por ácidos fosfônicos: estudo por primeiros princípios*. 2011. 68 fls. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

NASEF, M.M.; SAIDI, H.; DAHLAN, K.Z.M. Investigation of electron irradiation induced-changes in poly(vinylidene fluoride) films. *Polymer Degradation and Stability*, 75: p.85 – 92, 2002.

NETO, F.L.; PARDINI, L.C. *Compósitos Estruturais*. Editora Edgard Blücher. 1. Ed, São Paulo, 2006.

NEVES, M.C. Tese de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro, Portugal, 2002.

ORIGIN LAB, <http://www.originlab.com/>, acessado em Janeiro de 2012.

OUNAIES, Z.; KRISHNAMOORTI, R.; VAIA, R. Active nanocomposites: energy harvesting and stress generation media for future multifunctional aerospace structures. *Technical Report FA9550-06-1-0422*, 2010.

PAL, K.; KANG, D.J.; ZHANG, Z.X.; KIM, J.K. Synergistic effects of zirconia-coated carbon nanotube on crystalline structure of polyvinylidene fluoride nanocomposites: electrical properties and flame-retardant behavior, *Langmuir*, 26(5), p.3609–3614, 2010.

PAOLI, M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Versão on - line, Chemkeys, 2008.

PARK, S. J.; CHAE, S. W.; RHEE, J. M.; KANG, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31, p. 2279–2282, 2010.

PETZELT, J. LEGRAND, J. F.; PACESOVA, S.; KAMBA, S. Far infrared and submillimetre studies of the ferroelectric phase transition in (VF₂-F₃E) copolymers. *Phase Transition*, 12, p. 305, 1988.

POLI, D. C. R. *Característica dosimétrica do Polimetacrilato de Metila (PMMA) de nome comercial Clarex, para doses entre 10kRad a 10MRad*. 1976. *Dissertação Mestrado em Ciências e Tecnologias Nucleares*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1976.

PRADHAN, N. R.; IANNACCHIONE, G. S. Thermal properties and glass transition in PMMA + SWCNT composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 2010.

PYUN, J. Graphene Oxide as Catalyst: Application of Carbon Materials beyond Nanotechnology. *Angew Chem. Int.* 50: p. 46 – 48, 2010.

QIAN, D.; DICKEY, E.C.; ANDREWS, R.; RANTELL, T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 20, p. 2868–2870, 2000.

REVISTA PLÁSTICO MODERNO. Edição 363, Janeiro de 2005. Acessado em www.plastico.com.br, dia 15 de fevereiro de 2012.

RIBEIRO, A.A. *Preparação e caracterização de compósitos de PVDF/CaCO₃*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2003.

SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

SALVETAT, J.P.; BONARD, J.M.; THOMSON, N.H.; KULIK, A.J.; FORRÓ, L.;

BENOIT, W.; ZUPPIROLI, L. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 69, p. 255 – 260, 1999.

SANTOS, M. N.; OPELT, C. V.; LAFRATLA, F. H.; LEPIENSKI, C. M.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F. *Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater. Properties Microstruct. Process*, 528, p. 4318–4324, 2011.

SHARMA, A.; TRIPATHI, B.; VIJAY, Y.K. Dramatic improvement in properties of magnetically aligned CNT/polymer nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 361: p. 89-95, 2010.

SHIMADZU; *Manual de Operação do Espectrofotômetro Shimadzu UV-240 PC*, 1994.

SILVA JÚNIOR, S.F.; MARQUES, P.V. *Ensaio não destrutivo*. <http://www.demec.ufmg.br/site/cursos/arquivos/168pdf>. Acessado dia 16/01/2012.

SLOAN, J.; LIU, Z.; SUENAGA, K.; WILSON, N.R.; PANDEY, P.A.; PERKINS, L.M.; ROURKE, J.P.; SHANNON, I.J. Imaging the Structure, Symmetry, and Surface-Inhibited Rotation of Polyoxometalate Ions on Graphene Oxide. *Nano Letters*, 10: p. 4600 – 4606, 2010.

SLVERSTEIN, BASSLER, MORRILL; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 299, 1979.

SOARES, G. A.; SQUAIR, P. L.; PINTO, F. C.; BELO, L. C. M.; GROSSI, P. A. *Assessment of Dose Rates in Industrial Gamma Irradiation Facilities Using Fricke and Thermoluminescent Dosimetric Systems*. 2009 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009. Rio de Janeiro,RJ, Brazil, September27 to October 2, 2009 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN.

SZABÓ, T.; TOMBÁ CZ, E.; ILLÉS, E.; DÉKÁNY, I. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon*, 44: p. 537 – 545, 2006.

TASHIRO, K.; TADOKORO, H.; KOBAYASHI, M. Structure and piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride). *Ferroelectrics* 32, p. 167-75, 1981.

TITUS, E.; ALI, N.; CABRAL, G.; GRACIO, J.; BABU, P.R.; JACKSON, M.J. Chemical functionalized carbon, nanotubes and their characterization using thermogravimetric analysis, fourier transform infrared, and raman spectroscopy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15: p. 182-186, 2005.

TORRISI, L.; CIAVOLA, G.; FOTI, G.; PERCOLLA, R. Radiation effects of keV-MeV ion irradiated PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 382, p. 361 – 364, 1996.

VERNA, R.; MARAND, H.; HSIAO, B. Morphological changes during secondary crystallization and subsequent melting in poly(ether ether ketone) as studied by real time small angle X-ray scattering. *Macromolecules*, 29, p. 7767 – 7775, 1996.

WAGNER, H.D; LOURIE, O.; FELDMAN, Y.; TENNE, R. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Applied Physics Letters*, 72, p. 188, 1998.

WELTER, C.; FARIA, L. O.; MOREIRA, R. L. Relaxor Behavior of gamma-irradiated poly(vinylidene fluoride - trifluorethylene) copolymers, *Physics Review B* 67, 144103-1 -144103-7, 2003.

WELTER, C. *Comportamento relaxor de polímeros ferroelétricos submetidos à radiações eletromagnéticas*. Tese de doutorado, Pós graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008, 210 p., Belo Horizonte, 2008.

WU, S. Y.; YUEN, S. M.; MA, C. C. M.; HUANG, Y. L.; TENG, C. C. Molecular motion, morphology and properties of 3-isocyanato-propyltriethoxysilane-modified multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Micro and Nano Letters*, 6, 463–467, 2011.

ZHUDI, Z.; WENXUE, Y.; XINFANG, C. Study on increase in crystallinity in γ -irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry*, 65, p. 173-176, 2002.

APÊNDICE

Técnicas Experimentais de Análise

Espectrofotometria de absorção ultravioleta/visível (UV-Vis)

A espectrofotometria Ultravioleta – Visível será usada para acompanhar a formação e/ou extinção de ligações moleculares entre os polímeros e os CNTs/OGs na produção dos compósitos e também na investigação de uma possível resposta linear dos picos de absorção com a dose aplicada, assim como na determinação do desvanecimento da absorção nos polímeros individuais.

O método baseia-se na absorção da radiação eletromagnética por espécies químicas. A região espectral de interesse para estudos desta natureza compreende a faixa de 190 a 900 nm. A absorção da radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda define a natureza da espécie química e a magnitude da absorção e também define a sua concentração (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979).

O processo de absorção de fótons por um sistema qualquer que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida. A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons por espécies químicas que, em condições normais de temperatura, estão no estado vibracional de menor energia, ou seja, no estado eletrônico fundamental. Deste modo a absorção do fóton de radiação irá excitar as espécies químicas para um estado eletrônico de energia maior, e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas, associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e, dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso. Como o espaçamento entre os estados rotacionais é muito pequeno, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas resolvidas. Por outro lado, as transições vibracionais já envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia. Desta forma, se os espaçamentos são maiores do que a resolução dos espectros, as transições vibracionais podem ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão.

Uma análise deste espectro pode ser feita considerando-se os máximos das bandas vibracionais, as chamadas progressões vibracionais. Para isso toma-se o valor do comprimento de onda da banda de absorção em unidades de nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) e se faz a transformação de números de onda para cm^{-1} . A diferença entre os números de ondas de cada uma das bandas é proporcional às diferenças de energia entre dois estados vibracionais correspondentes.

A intensidade de absorção é definida a partir da grandeza chamada transmitância, que compreende a razão entre as intensidades da radiação antes e depois de passar pelo meio absorvente:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Onde:

T = transmitância

I = radiação eletromagnética transmitida após passar pelo meio absorvente

I_0 = radiação eletromagnética incidente

As medidas de espectrometria na região do ultravioleta (UV) e visível (Vis) foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-240 PC. Este equipamento possui duas fontes, uma de deutério e outra de tungstênio. Um espectro contínuo na região do ultravioleta é produzido por excitação elétrica do deutério em baixa pressão. O mecanismo pelo qual um espectro contínuo é produzido envolve a formação inicial de uma espécie molecular excitada, seguida de dissociação da molécula excitada para produzir duas espécies atômicas mais um fóton ultravioleta. A luz é então refletida por espelhos e projetada no monocromador. A fonte de Tungstênio é automaticamente acionada quando selecionados comprimentos de onda entre 282-393 nm ou acima desses. O equipamento varre o espectro de 190 a 900 nm. A distribuição de energia desta fonte aproxima-se da de um corpo negro e é, portanto, dependente da temperatura (SHIMADZU, 1994).

Análise por Espectrofotometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

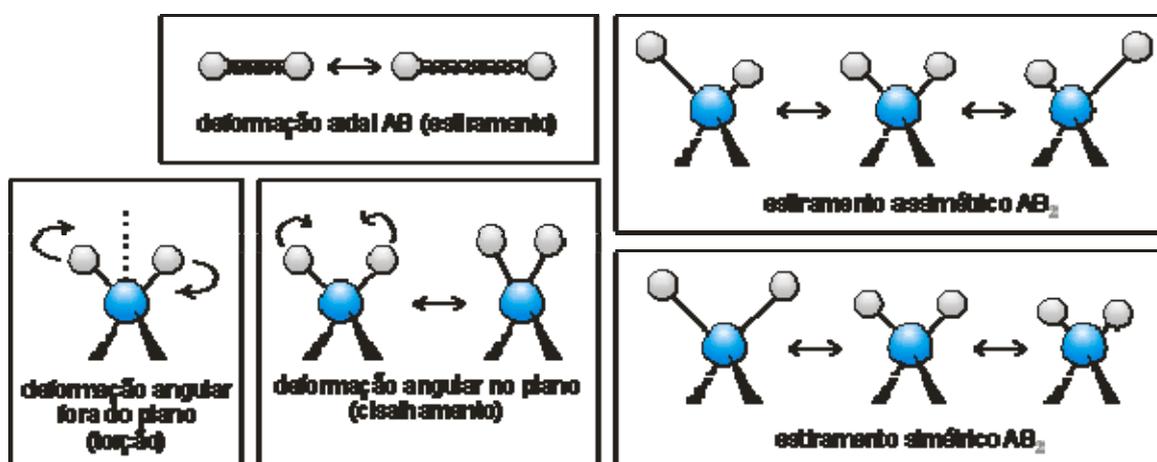
Para se obter os espectogramas de FTIR dos filmes foi utilizado o equipamento BOMEM modelo 100, com 32 varreduras do espectro entre 400 e 4.000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , à temperatura ambiente. Assim como com a análise de UV-Vis, através desta técnica pretendemos tanto acompanhar a formação e/ou extinção de ligações moleculares entre os polímeros e os CNTs/OGs na produção dos compósitos, como também investigar uma possível resposta linear dos picos de absorção com a dose aplicada, assim como na determinação do desvanecimento da absorção nos polímeros individuais.

A espectroscopia no infravermelho investiga a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos átomos que constituem a molécula. As espectrometrias de absorção e reflexão no infravermelho são ferramentas fundamentais para determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas. Pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas na distribuição dos picos de absorção nesta região do espectro. Em conseqüência, uma semelhança estreita entre dois espectros nesta região de impressões digitais constitui-se em forte evidência da identidade dos compostos que produziram os espectros (SALA, 1996).

A radiação no infravermelho, de frequência menor que aproximadamente 100 cm^{-1} , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em conseqüência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. A radiação no infravermelho de frequência na faixa de 10.000 – 100 cm^{-1} (1 a 100 μm) quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. A intensidade das bandas é expressa como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é:

$$A = \log_{10}(1/T)$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979).



Modos de vibração moleculares (SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL, 1979).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante.

Difração de Raios X

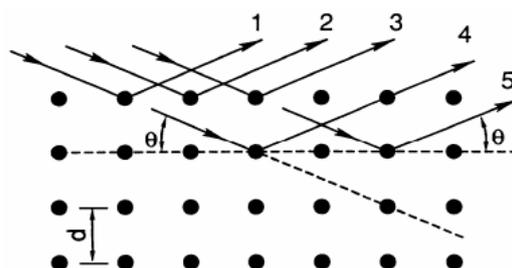
A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos tornando possível a identificação de compostos inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são

características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (BISH, REYNOLDS, 1989).

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda de radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja $n \lambda = 2 d \sin \theta$ (Figura 4.7), onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos (CULLITY, 1978).



Equação da Lei de Bragg

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Difração de raios X e equação de Bragg (KAHN, s.n.t.)

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos e elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Considerando-se que o padrão do difratograma de um material cristalino é função da sua estrutura cristalina, é possível se determinar os parâmetros do seu retículo (a , b , c e α , β , γ da cela unitária) desde que se disponha de informações referentes ao sistema cristalino, grupo espacial, índice de Miller (hkl) e respectivas distâncias interplanares dos planos difratados.

Em nosso trabalho a Difração de Raios X é usada para determinação da variação dos parâmetros de rede cristalinos. As medidas de DRX são realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do CDTN, que é equipado com um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo e sistema D/MAX ULTIMA automático, com goniômetro 8-8, varredura 2 θ / θ e tubos de raios X com anodo de cobre e foco normal. O software aplicativo é da Materials Data Inc. Jade 9, para análise qualitativa, quantitativa, e medidas cristalográficas de fases cristalinas.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC é uma técnica que mede a diferença de energia necessária à substância e um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Pode ser definido como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica.

A análise de polímeros através da DSC é muito interessante porque possibilita estudos da mobilidade da cadeia polimérica e esta mobilidade determina as características físicas do polímero. A mobilidade é função da agitação dos átomos nas moléculas sendo diretamente proporcional à temperatura.

O calor latente de fusão é um dado fornecido na análise de DSC que se refere à quantidade de energia absorvida por uma substância química durante a sua mudança de estado que ocorre sem alterar a sua temperatura, o que significa uma transição de fase. Este parâmetro será utilizado em nosso trabalho para relacionar a variação da dose de energia absorvida necessária à transição de fase de fusão da parte cristalina do polímero e a energia absorvida pelo polímero ao ser irradiado. Em outras palavras, será relacionada à variação do grau de cristalinidade das amostras e a dose de radiação absorvida.

Esta técnica será importante também na avaliação da influência da adição de CNT/OG na matriz de PVDF e P(VDF-TrFE)_{50/50} quanto ao processo de cristalização. Para o copolímero será possível avaliar a influência da presença dos CNTs/OGs na sua transição de fase ferroelétrica, pois sua transição ocorre em temperatura abaixo da de fusão e assim, pode ser observada por DSC.

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento Thermal Advantage modelo Q10. Os termogramas foram obtidos para os ciclos de aquecimento (25 a 200°C) e resfriamento (200 a 25°C), utilizando uma taxa de 10°C/min. Todas as medidas foram obtidas no segundo ciclo de aquecimento/resfriamento. Antes da medida o equipamento foi calibrado com um padrão de Indium, entre 100 e 200°C.

Espectrofotometria Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ($E = h\nu$). Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia e, por esse motivo, foi chamado de efeito Raman.

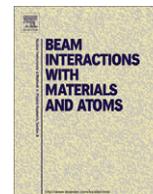
O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas.

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman. O espectro Raman

contém informações similares às de um espectro de absorção no infravermelho (FTIR), apesar da natureza dos fenômenos físicos ser diferente (espalhamento no caso da espectroscopia Raman e absorção no caso do FTIR) (FARIA, et al. 1995).

Em nosso trabalho a espectrofotometria Raman é utilizada para estudar o efeito da presença de OG na fase morfológica da matriz de PVDF.

ANEXOS



Study of the long term effect of high gamma doses in the crystalline phase of P(VdF-TrFE) copolymers

A.S. Medeiros^a, L.O. Faria^{b,*}

^a Depto. de Engenharia Nuclear (DEN / UFMG - MG), Av. Antônio Carlos 6627, 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

^b Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, C.P. 941, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2009

Received in revised form 11 June 2010

Available online 22 June 2010

Keywords:

P(VdF-TrFE) copolymer

High gamma dose

Dosimetry

Calorimetry

ABSTRACT

Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) of gamma irradiated poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) copolymer [P(VdF-TrFE)] have been studied in connection with the use of material in industrial high gamma dose measurement. Interaction between radiation and P(VdF-TrFE) results in a decrease of its crystallinity together with the simultaneous formation of C=C conjugated bonds. It has been found that the melting latent heat (L_{Melt}) of the crystallites is unambiguously related to the value of absorbed dose. The DSC technique can be used to evaluate high gamma doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy. The relation between L_{Melt} and gamma doses can be fitted by an exponential function for measurements taken until 3 months after irradiation. After this time, the relation can be fitted by a linear function for periods at least of one year. X-ray diffraction revealed an expansion of the β -phase unit cell of 5% in the b direction for gamma doses between 250 and 500 kGy. The results presented highly increases the possibility of using the melting latent heat of P(VdF-TrFE) copolymer in high dose dosimetry.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of high doses of gamma and electron radiation in industrial processes has encountered several applications in different fields, as for example in the sterilization of medical products, to modify polymer properties and in food irradiation [1,2]. Each system has its own intrinsic limitation for measuring high radiation doses, as for instances, small measurable range and high fading. In this context, the investigation of new high dose dosimeters that could improve one or more dosimetric properties is welcome.

Polymer-based dosimetry has been employed in high gamma dose dosimetry for more than 60 years [3–6]. Some examples are polyester, vinyl and acrylate based dosimeters. Poly(vinylidene fluoride) [PVdF] is a semicrystalline homopolymer and some of its fluorinated copolymer has demonstrated to have sensitiveness to high doses of ionizing radiation. For instance, their piezoelectric properties, which stems from its crystalline structure, can be highly enhanced after exposition to high doses of electrons, gamma or UV radiation [7–9]. In a recent work we have demonstrated that a fluorinated P(VdF-TrFE) copolymer is a good candidate for use in UV–Vis high-dose gamma dosimetry [10]. In that investigation, the optical absorption (OA) intensities at 223 nm and 274 nm, attrib-

uted to the radioinduction of C = C doublet and triplet conjugated bonds respectively, were used to measure doses ranging from 0.1 to 100 kGy.

PVdF is a semicrystalline linear homopolymer known worldwide by its good chemical, mechanical and electromechanical properties. Its polymeric chain is composed by the repetition of $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ monomers [7]. On the other hand, the P(VdF-TrFE) copolymer is obtained with the random introduction of fluorinated CHF-CF_2 monomers in the PVdF main chain. It shows ferroelectricity for TrFE contents ranging from 18 to 63 mol% [7,11–13]. Melt-crystallized PVdF and also its copolymers present randomly oriented crystallites embedded in an amorphous matrix [14]. The crystallite dimensions are in the nano-scale region, i.e., 5 nm along the c -axis (chain direction) and 10 nm perpendicular to it. The degree of crystallinity (X), a measure of the crystalline fraction in the material, is generally higher than 50%. At room temperature, PVdF homopolymer belongs to the centro-symmetric monoclinic P2cm space group [14], while its copolymer with 50 mol% TrFE belongs to the polar Cm2m space group.

In this work, we will report the results of further investigation related to the long term effect of gamma radiation in the crystalline phase of P(VdF-TrFE) copolymer, for gamma doses extended up to 3.0 MGy. In this study we have used Differential Scanning Calorimetry (DSC) to associate absorbed doses to the crystallites melting latent heat, for doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy.

* Corresponding author. Tel.: +55 31 30693128; fax: +55 31 30693164.
E-mail address: farialo@cdtn.br (L.O. Faria).

2. Materials and methods

P(VdF-TrFE) copolymer resins with 50% of TrFE contents were supplied by ATOCHEM (France). The film samples were produced by melting at 200 °C under 300 bar, and subsequent air-cooling to room temperature. This process produced transparent films of about 170 μm . The samples were irradiated with a Co-60 source at constant dose rate (12 KGy/h), with doses ranging from 0.1 kGy to 3.0 MGy.

Thermal behavior studies were made using a DSC TA Q10, with heating and cooling rates of 10 °C/min, in the second run, from 25 to 180 °C. The equipment was calibrated using an Indium sample ($T_{\text{melting}} = 156.6$ °C) and the measurements were taken with samples weighting around 10 mg, using an Aluminium crucible. All after-irradiation DSC data were collected until two hours after the end of exposition.

The X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Rigaku, model D/MAX ULTIMA, using $\text{CuK}\alpha$ (30 mA, 40 kV) radiation in the interval of 4°–80° (2θ) and step of 0.02°.

3. Results and discussion

The effects of gamma irradiation in the crystalline phase of P(VdF-TrFE) copolymer were previously studied by Odajima et al. [15], which has reported a radiation induced ferroelectric-to-paraelectric (F-P) phase transition at room temperature for doses higher than 1.2 MGy, using X-ray diffraction data measurement [15]. Concerning the radio-induced modifications in the crystalline properties, it has been reported that electron irradiation produces crystallite fractioning with gradual reducing of the melting latent heat and crystallite dimensions for increasing electron doses, measured by DSC and XRD [16]. However, the study has not revealed a clear relation between these data and the electron dose.

On the other hand, the only reported effect of γ -irradiation on P(VdF-TrFE) crystalline structure is the decrease in the melting latent heat after exposed to 0.5 MGy when compared to pristine samples [8]. An important question to be answered for dosimetric application is if there is a relation between the amount of delivered dose and any property linked to the crystalline region, as for instances, crystallite dimensions or the latent heat necessary to perform the ferroelectric-to-paraelectric or the melting phase transitions. Thus, we have decided to use DSC to perform a systematic investigation for gamma doses ranging from 1.0 kGy to 3.0 MGy.

In Fig. 1 we show our DSC curves for the pristine sample and for the samples irradiated with 75, 250, 500 and 1000 kGy. For clarity purposes, the curve for the sample irradiated with 3.0 MGy (no measurable melting latent heat) and also those for intermediate doses were omitted. In the curve for the pristine sample it is possible to see two endothermic peaks, the lower temperature one related to F-P phase transition and the other at higher temperature related to the melting phase transition. The area under the melting peak is proportional to the latent heat necessary to undergo the melting of the crystallites. One can see that for increasing doses, apparently, the melting latent heat (L_{Melt}) decreases. In fact, as we show in Fig. 2, there is an unambiguous relation between L_{Melt} and the delivered dose, which can be described by an exponential fitting.

In this figure we also plot the values from the measurements, taken 30 and 60 days after the irradiation process, at the same sample stored in the aluminum crucible. We note that the L_{Melt} barely changes in the rereading process. It should be remarked that, in the DSC measurement process used here, the data are collected only in the second run. In each run the sample is heated un-

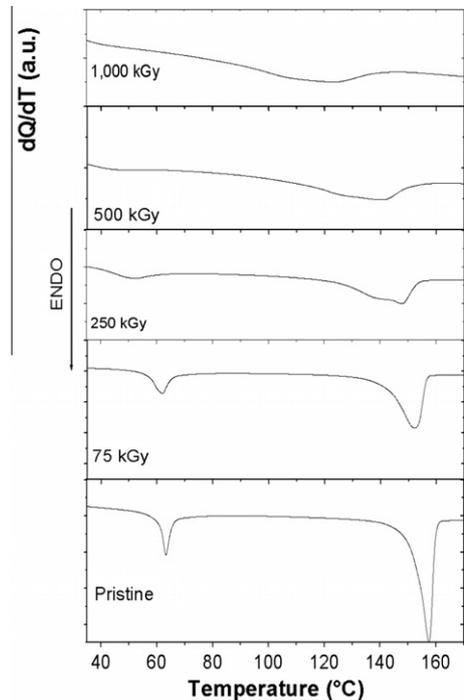


Fig. 1. DSC curves for pristine P(VdF-TrFE) and samples irradiated with gamma doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy.

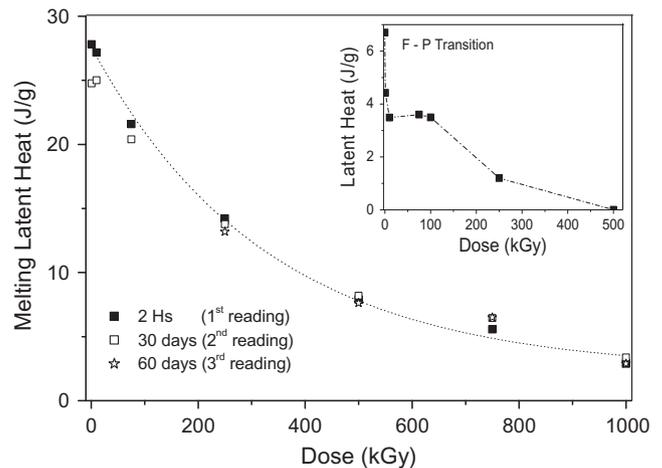


Fig. 2. Plot of the melting latent heat (obtained from the DSC curves) as a function of the delivered gamma dose, for the P(VdF-TrFE) copolymer. Samples were irradiated with gamma doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy. The symbols represent the 1st, 2nd and 3rd readings performed 2 h (full square), 30 days (empty square) and 45 days (empty stars) after the irradiation process, respectively, at the same crucible. In the inset it is shown the latent heat for the ferroelectric-to-paraelectric phase transition, measured until 2 h after irradiation.

til 180 °C, i.e., above the melting point, and subsequently cooled to room temperature, when the sample is recrystallized. Thus, once the sample is irradiated, in spite of the damages provoked in the copolymer, such as chain scission and cross-linking, the radio-altered crystalline fraction is recovered even after melting and recrystallization. This finding is very interesting from the point of view of polymer stability. However, for dosimetric purposes, it only means that the irradiated sample can be used as a dosimetric record of the delivered dose, in the same way as the well known dosimetric photographic emulsions.

On the other hand, the latent heat related to the ferroelectric-to-paraelectric phase transition (L_{F-P}), shown in the inset of Fig. 2, cannot be fitted by any function to the delivered dose. The difference between the behavior of L_M and L_{F-P} with respect to dose could be explained by the fact that although they are both affected by the gradual destruction of the crystalline lamellas, L_{F-P} is also affected by the reduction of the ferroelectric domains, which in turn are determined by short and long range interactions among C-F electric dipoles. We note that the dipole orientation is transmitted from one crystalline lamella to another, passing by the amorphous intra-lamellar volume, establishing different ferroelectric domains for different gamma doses. Thus, the radio-induced chain cross-linking in the amorphous phase freezes the transmission of the dipole orientation along the crystalline lamellas, affecting directly the size of the ferroelectric domains and, consequently, the value of L_{F-P} [8,9].

The possibility of reading delivered doses in any time after irradiation is also a very important characteristic in dosimetric systems. Most of the known polymer-based dosimetric systems, as for instance the radio-chromic ones, show high loss of signal (fading) just a few hours after the irradiation process because of the complex undergoing chemical stabilization which takes place during and after the irradiation. Then, in order to evaluate the long term fading behavior of the melting latent heat in the P(VdF-TrFE) copolymer we have prepared groups of four different samples produced at the same conditions, i.e., by melting at 200 °C under 300 bar. All samples in a group were irradiated with the same gamma dose. The groups were irradiated with doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy and the DSC data were taken at 2 h, 3 months, 5 months and 1 year after the irradiation process. The results are presented in Fig. 3. It can be seen that instead of loss of signal, after 3 months the values of L_{Melt} have increased about 30%, in the dose range investigated. In spite of these values, there still is an unambiguous relation between L_{Melt} and the delivered dose, which in turn can be described by an exponential fitting. On the other hand, the values for 5 months and one year are quite similar and, surprisingly, can be fitted by a linear relation with the delivered dose, for gamma doses ranging from 100 to 1000 kGy. We note that this fading behavior is not ideal from a dosimetric point of view. However, if the time elapsed between the irradiation and the reading processes is known, the melting latent heat can be used to evaluate the delivered dose after systematic calibration along the time.

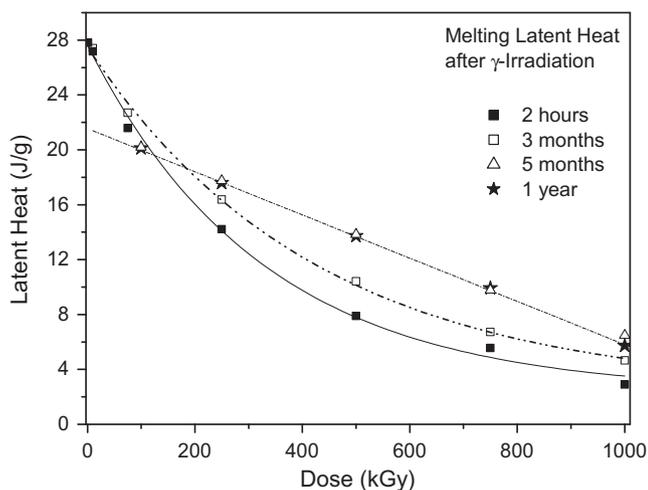


Fig. 3. Plot of the melting latent heat (obtained from the DSC curves) as a function of the delivered gamma doses, for groups of four different samples of P(VdF-TrFE) copolymers irradiated with the same dose. The groups were irradiated with gamma doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy. The four samples of each group were processed with DSC scans at times of 2 h, 3 months, 5 months and one year after the irradiation process, for fading purposes.

The next step in our investigation is concerned to understand what happens in the crystalline structure of P(VdF-TrFE) copolymer after the irradiation. We remark that the radio-induced changes provoked by gamma radiation in the polymer chains and in the amorphous phase have been already investigated in a previous work, using UV-Vis and FTIR spectrometry [10]. Then, we have taken XRD patterns for samples exposed to delivered doses of 0.1, 1.0, 10, 50, 75, 100, 250, 500, 750, and 1000 kGy. For clarity purposes in Fig. 4 we show only the XRD patterns for 0, 250, 500 and 750 kGy for 2θ angles ranging from 17.5° to 23.5° and, in Fig. 5, the XRD patterns for the pristine sample and the sample irradiated with 1.0 MGy for 2θ angles ranging from 7.0° to 50.0°.

The XRD patterns displayed in Fig. 4, taken 45 days after irradiation, show the typical profiles for the quasi-hexagonal Cm2m structure, also called the PVdF β -phase [14]. The XRD patterns for the pristine sample and the sample irradiated with 250 kGy show the same peaks at 19.01° and 19.45°, corresponding to the (200) and (110) Miller indices, respectively, as detailed in the fitting

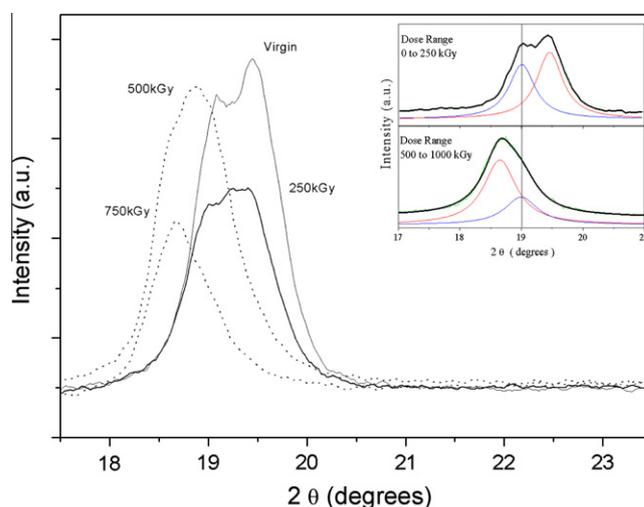


Fig. 4. XRD patterns for gamma irradiated P(VdF-TrFE) copolymer with doses ranging from 0 to 750 kGy, taken 45 days after irradiation. In the inset it is shown details and fitting of the main (110) and (200) Miller indices for delivered doses from 0 to 250 kGy (up) and 500 to 750 kGy (bottom). The vertical solid line is only a guide to the eyes, showing that the first peak does not change after irradiation.

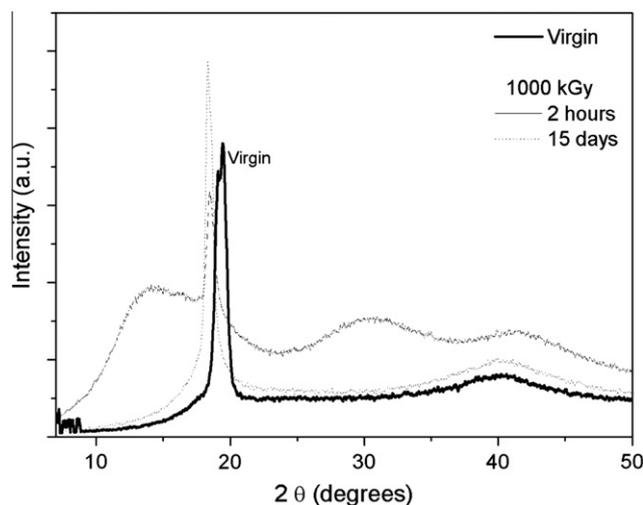


Fig. 5. XRD patterns for the pristine sample (solid line) and the sample irradiated with 1.0 MGy of a gamma source. The patterns of the irradiated sample were taken at 2 h (point segment line) and 15 days (dotted line) after the irradiation.

shown in the inset (up). On the other hand, the patterns for samples irradiated with 500 and 750 kGy are shifted to lower angles. A more detailed analysis, also shown in the inset (bottom), reveals that, as a matter of fact, the peak at 19.01° is maintained and the peak at 19.45° is downshifted to 18.64° . This fact can be interpreted as a 5% unit cell increase in the b direction, with the inter-chain distance linked to c -axis being kept close to 2.56 \AA [8]. Thus, the effect of increasing radiation gamma dose in the P(VdF-TrFE) crystalline structure is the expansion of the unit crystalline cell in the b direction, between doses of 250 and 500 kGy, keeping its characteristic PVdF β -phase. We note that, after the unit cell expansion between these two doses, the peak intensity is increased, probably because of a better accommodation of their radio-altered chains in the crystalline structure.

Fig. 5 shows the XRD patterns for the pristine sample and the one irradiated with 1.0 MGy after 2 h elapsed since irradiation. The peak around 40° in the XRD patterns of the pristine sample corresponds to the (201) Miller indices which also belongs to the β -phase. In order to investigate the behavior of the crystalline structure with the time elapsed after irradiation we have also plotted the XRD patterns for the same samples, taken 15 days after. It is clear in this Figure the immediate effect of high gamma dose in the sample crystallinity just after the irradiation. The most important fact here is the presence of the main peaks at 18.64° and 19.01° , revealing the maintenance of the same crystalline structure, together with the appearing of two new broad peaks around 14° and 30° . However, these two new peaks vanish after 15 days. This could be a piece of evidence that they are originated by radio-induced defects in the crystalline region, which in turn are removed to the amorphous phase through out the increase of chain fold, along the days after the irradiation. Thus, we conclude that the major effect of gamma irradiation in the crystalline structure of P(VdF-TrFE) copolymer revealed by XRD data is to expand the unit cell by 5% in the b direction, between 250 and 500 kGy. We note that the relation between the melting latent heat and delivered gamma dose is not affected by this expansion.

4. Conclusion

The effect of high gamma doses in the crystalline structure of P(VdF-TrFE) copolymer has been investigated using DSC and XRD techniques. The X-ray diffraction data has revealed an expansion of the unit cell of 5% in the b direction, for gamma doses between 250 and 500 kGy. The β -phase structure is maintained for doses up to 1.0 MGy. The thermal analysis revealed an unambiguous

relation between the melting latent heat and the absorbed doses, for doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy. The relation between L_{Melt} and gamma doses can be fitted by an exponential function for measurements taken until 3 months after irradiation. After this time, the relation can be fitted by a linear function for periods at least of 1 year. The results show that the melting latent heat of P(VdF-TrFE) crystallites present potential to be applied in high gamma dose dosimetry.

Acknowledgements

Financial support from Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico (CNPq) and Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) are acknowledged.

References

- [1] Technical Report Series, Dosimetry for Food Irradiation, IAEA, 409 (2002).
- [2] A. Miller, P. Sharpe, R. Chu, Dosimetry for Industrial Radiation Processing, ICRU News (2000).
- [3] K.H. Chadwick, The choice of measurement wavelength for clear HX-Perspex Dosimetry, Biology and Medicine, (Proc. Symp. Vienna, 1972), IAEA Vienna (1973) 563–576.
- [4] I. Milman, V. Putyrsky, M. Naimark, V. Popov, PTFE in high dose ESR-NMR gamma dosimetry, Rad. Prot. Dosimetry 47 (1993) 271–272.
- [5] I. Janovsky, Polyethylene film as a high-dose dosimeters of electron radiation, Radioisotopy 29 (1988) 491–503.
- [6] W.L. McLaughlin, B.A. Wei-Zhen, W.J. Chappas, Cellulose diacetate film dosimeters, Radiat. Phys. Chem. 31 (1988) 481–490.
- [7] A.J. Lovinger, Ferroelectric Polymers, Science 220 (1983) 1115–1121.
- [8] C. Welter, L.O. Faria, R.L. Moreira, Relaxor behavior of gamma-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers, Phys. Review B 67 (2003) 144103-1–144103-7.
- [9] L.O. Faria, C. Welter, R.L. Moreira, Relaxor ferroelectric behavior of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer modified by low energy irradiation, Applied Physics Letters 88 (19) (2006) 192903–192905.
- [10] A.S. Medeiros, L.O. Faria, High gamma dose response of poly(vinylidene fluoride) copolymers, Nuclear Inst. and Methods in Phys. Research A 587 (2008) 315–318.
- [11] J.F. Legrand, Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers, Ferroelectrics 91 (1989) 303–308.
- [12] K. Tashiro, M. Kobayashi, Structural phase transition in ferroelectric fluorine polymers: X-ray diffraction data and infrared/Raman spectroscopic study, Phase Transitions 18 (1989) 213–217.
- [13] T. Furukawa, Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers, Phase Transitions 18 (1989) 143–147.
- [14] A. J. Lovinger, Developments in Crystalline Polymers, in: D. C. Bassett, I (Ed.) Applied Science, London, 1982 (Chapter 5).
- [15] A. Odajima, Y. Takase, T. Ishibashi, K. Yuasa, Diffuse phase transition in ferroelectric polymers and its irradiation effect, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 881–883.
- [16] B. Daudin, J.F. Legrand, F. Macchi, Microscopic and macroscopic effects of electron irradiation on ferroelectric poly(vinylidene fluoride-TrFE) copolymers, J. Appl. Phys. 70 (1991) 4037–4041.



FTIR and DSC studies on gamma irradiated P(VdF-HFP) fluoropolymers applied to dosimetry

O.S.R. Liz^a, A.S. Medeiros^a, L.O. Faria^{b,*}

^a Depto. Engenharia Nuclear (DEN/UFMG – MG), Av. Antônio Carlos 6627, 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

^b Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, C.P. 941, 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2011

Received in revised form 1 August 2011

Available online 1 September 2011

Keywords:

HFP copolymers

Polymer radio-degradation

Gamma dosimetry

ABSTRACT

Radiation effects on semicrystalline poly(fluorovinylidene-*co*-hexafluoropropylene) copolymer [P(VdF-HFP)] induced by high-energy irradiation were investigated. Films with 150 μm thickness were irradiated with gamma doses ranging from 1.0 kGy to 3.0 MGy. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to follow the radio-induction of new molecular bonds. Differential scanning calorimetry (DSC) was employed to study the crystalline degradation of the irradiated samples. P(VdF-HFP) copolymers have fluorinated monomers $[-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_3-]$ randomly added to the $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$ main chain of PVdF homopolymer. In this case, the $[-\text{CF}_3-]$ molecular bonds are branched to the main chain. There is an increasing interest about the effect of high gamma radiation dose on the P(VdF-HFP) radiolysis, once it could enhance some of their already known interesting properties such as biomedical applications and electrostrictive transducers/actuators. FTIR spectroscopic data revealed two optical absorption bands at 1730 and 1754 cm^{-1} whose intensities are unambiguously related to gamma delivered dose ranging from 0.0 to 1000 kGy. Fading analysis has demonstrated no loss of signal until 11 months after irradiation. DSC and XRD data revealed a continuous decrease in both the melting latent heat and crystalline dimensions for doses ranging from 250 to 3000 kGy. Because of the low fading and the linear behavior with respect to delivered gamma doses of the absorption band at 1754 cm^{-1} , P(VdF-HFP) copolymers are good candidates for being explored for high gamma dose dosimetry application.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Reliable high dose dosimetry systems are generally required to achieve international standards in determining the dose distribution patterns and the delivered absorbed dose over a wide range of industrial products and process which make use of ionizing radiation. Examples can be found in food irradiation, surgery devices sterilization and gemstone treatment. However, most of the commercially available standard reference high dose dosimeters find application only for very limited dose ranges and radiation qualities as for instances alanine-EPR and calorimetric systems (IAEA [1] and ISO [2]).

One of the most used high dose dosimetry systems, the polymer-based dosimetry system, has been employed in high gamma dose dosimetry for more than 60 years [3–6]. Some examples are polyester, vinyl and acrylate based dosimeters. Also, some fluoropolymers have been recently proposed for high dose dosimetry purposes [7,8]. In order to overcome the above mentioned intrinsic

limitations, particularly that related to the measurable dose range, a semicrystalline fluorinated PVdF copolymer, the poly(vinylidene-trifluoroethylene) [P(VdF-TrFE)], has been proposed as a candidate for measuring larger dose ranges [9,10]. In fact, in these copolymers the optical absorption peak at 274 nm has been used to measure gamma doses ranging from 1.0 to 100.0 kGy [9] and the melting latent heat collected by differential scanning calorimetry (DSC) have been used to measure gamma doses from 1.0 to 1000.0 kGy [10].

In this context, this work will explore the possibility of using the optical absorption and calorimetric features of another fluorinated copolymer, the P(VdF-HFP), for measuring high gamma doses in a large range extension. Concerning the optical features, the far and middle infrared vibrational absorption bands will be investigated in order to have information about the radio-induction of both C=C and C=O chemical bonds.

P(VdF-HFP) copolymers have fluorinated monomers $[-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_3-]$ randomly added to the $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$ main chain of PVdF homopolymer. In this case, the $[-\text{CF}_3-]$ molecular bonds are branched to the main chain. There is an increasing interest about the effect of high gamma radiation dose on the P(VdF-HFP) radiolysis, once it could enhance some of their already known interesting properties. In fact P(VdF-HFP) has a good degree of

* Corresponding author. Address: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antônio Carlos 6627, C.P. 941, 30161-970 Belo Horizonte, MG, Brazil. Tel.: +55 31 30693128; fax: +55 31 30693164.

E-mail address: farialo@cdtn.br (L.O. Faria).

compatibility with human tissues, good mechanical and chemical characteristics and it is acid-resistant and inert [11,12]. As a consequence it is largely used in biomedical applications [13,14], in catalytic membrane reactors [15,16] and in various filtration processes [17]. As the PVdF homopolymers, they also exhibit a paraelectric-to-ferroelectric phase transition, from a nonpolar to a polar configuration, when submitted to electric fields which gives them additional eletromechanical applications [18–20]. This feature comes from the crystalline structure of P(VdF-HFP), known to already contain a degree of intramolecular disorder, which stems from the random sequence of VF₂ and HFP units. Then, the ferroelectric properties could be improved by gamma radiation in the same way as in P(VdF-TrFE) copolymers, with the adding of defects to individual samples, leading the copolymer towards to application in piezoelectric or electrostrictive transducers/actuators [21]. In this context, besides the dosimetric investigation, this work intends also to contribute with additional information about the crystalline behavior of the P(VdF-HFP) copolymers under increasing high gamma doses. Thus, the DSC studies will be complemented with X-rays diffraction (XRD) information.

2. Experimental

P(VdF-HFP) copolymers resins with 10% of HFP contents were supplied by ATOCHEM (France). The polymeric film samples were produced by melting at 200 °C under 300 bar, and subsequent air-cooling to room temperature. This process produced transparent films of about 150 μm. The samples were irradiated with a Co-60 source at constant dose rate (12 kGy/h), with doses ranging from 0.1 to 3000.0 kGy. The FTIR spectra, collected with 32 scans each, were measured at a BOMEM 100 spectrometer for wavenumbers ranging from 200 to 4000 cm⁻¹. Structural characterization was made using X-ray diffractometry (RIGAKU), with a 2° 2θ/min scan rate, using CuK_α radiation (30 mA, 40 kV). Thermal behavior studies were made using a DSC TA Q10, with heating and cooling rates of 10 °C/min, in the second run, from 25 to 180 °C. The equipment was calibrated using an Indium sample ($T_{\text{melting}} = 156.6$ °C) and the measurements were taken with samples weighting around 10 mg, using an aluminum crucible. All measurements were taken immediately after the irradiation process. For fading analysis purposes all spectrograms were collected again at 2 and 11 months after irradiation.

3. Results and discussion

It is well known that the interaction of ionizing radiation with polymers in the air gives rise to free radicals on the polymer chains that can react with oxygen to produce peroxy radicals. These radicals can induce the formation of oxidations products such as alcohols, esters, hydroperoxides and others. Additionally, unsaturated groups with isolated C=C and also conjugated C=C bonds may also be induced, even without the presence of oxygen atoms.

In order to understand how these sorts of chemical bonds are radio-induced with increasing gamma doses, the FTIR spectroscopy, which is a powerful tool to observe the radio-induction of C=O bonds for gamma doses higher than 10 kGy, shall be used. It could also be used to observe the appearing of C=C bonds, although with a very narrow resolution [22]. The FTIR spectra taken between 1500 and 2000 cm⁻¹, for the pristine and irradiated samples, are presented in Fig. 1(a). The measurements were taken until two hours after irradiation in the air, for doses ranging from 0.1 to 3.0 MGy. Some spectra for intermediated doses and also the data for wavenumbers lower than 1500 cm⁻¹ and higher than

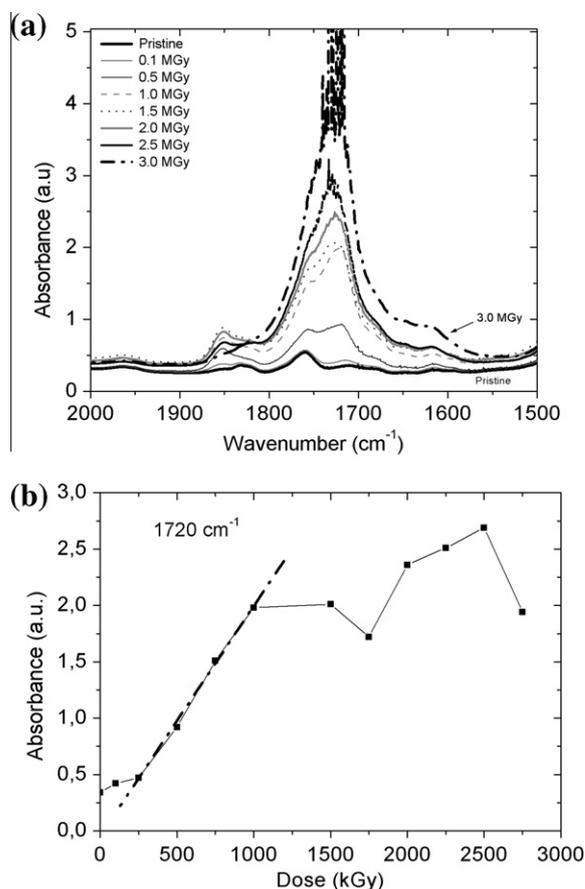


Fig. 1. (a) FTIR transmission spectra for P(VdF-HFP) samples ranging from 1500 to 2000 cm⁻¹ irradiated with gamma doses ranging from 0.0 to 3000 kGy and (b) plot of the absorption intensities measured at 1720 cm⁻¹ versus the delivered gamma dose. The dotted line is just a guide to the eyes.

2000 cm⁻¹, were suppressed for clarity purposes. Comparing the pristine sample curve with the irradiated ones, one can see the appearing of an increasing absorption peak around 1720 cm⁻¹, for increasing doses. In Fig. 1(b) the absorbance intensities at this wavenumber are plotted, measured directly in the spectrogram, as a function of the delivered dose, including the data from those spectra not shown in Fig. 1(a). It is very clear that it is possible to draw a linear relationship between 250 and 1000 kGy (see the eyes line guide) that can be used for dosimetric purposes. The continuous variation of the optical absorbance between these two dose values is 1.7. Just for comparison purposes, it should be noted that the maximum measurable dose range of a commercial available PMMA dyed Harwell dosimeter is 1.0–50.0 kGy (for the Red EW model), with a variation of 0.3 in the optical absorbance. Thus, the measurable dose range of P(VdF-HFP) samples is hugely higher, with the advantage that there is no need of adding dyes in the polymer matrix. Of course, it should be remarked that the routine application for both dose ranges may be different.

In order to explore the potential of using peak fitting tools to improve the measurable dose range and also the dose resolution, the FTIR results should be discussed in more detail. The gamma irradiation of P(VdF-HFP) copolymers with 10 mol% of HFP in the presence of oxygen has been reported to induce the formation of three main groups: hydrogen-bonded -OH species, isolated -OH species and carbonyls, the last two with FTIR absorption bands at 3400–3600 and 1700–1860 cm⁻¹, respectively [22]. Under anaerobic conditions, the FTIR spectra revealed the presence of two unsaturated groups: fluorinated vinylene groups (-CH=CF-)

at 1715 cm^{-1} and fluorinated vinylidene groups ($-\text{CH}=\text{CF}_2$) at 1754 cm^{-1} [23,24]. It should be noted that the bands associated with $-\text{OH}$ species, i.e. 3532 and 3585 cm^{-1} , showed very low intensities in the FTIR spectrograms and for this reason they will not be discussed here. Thus, taking the above reference data as a guide to perform the peak fitting for the FTIR spectra of Fig. 1(a), Fig. 2(a) shows the deconvolution of the FTIR spectrum curve into individual peaks, for the sample irradiated with 500 kGy . This peak fit has been done utilizing Gaussian lines, adjusting the same peaks to the spectra of all irradiated samples at different doses.

The absorption bands in Fig. 2(a) are described by Boullier et al. [22] as the stretch of $\text{C}=\text{O}$ bonds, at 1730 , 1760 , 1790 and 1853 cm^{-1} , respectively, and as $\text{C}=\text{C}$ stretching at 1715 and 1754 cm^{-1} . The wavenumber for $\text{C}=\text{C}$ bonds varies according to the bond position in the main chain, i.e. if it is in the end (scission) or in an intermediary position. For $\text{C}=\text{O}$ bonds, the wavenumber is determined according to the molecular configuration, i.e. if it is a monomer or dimer stretching. It is interesting to note that the peak fitting results give wavenumbers very close to the reported values. For dosimetric purposes, the main radio-induced absorption bands are those with major intensities variation for increasing doses. That will give a higher dose resolution to the copolymers. In this context, the three main absorption bands attending this criteria are those plotted in Fig. 2(b) namely the 1715 and 1754 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) and 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), attributed as follow [16].

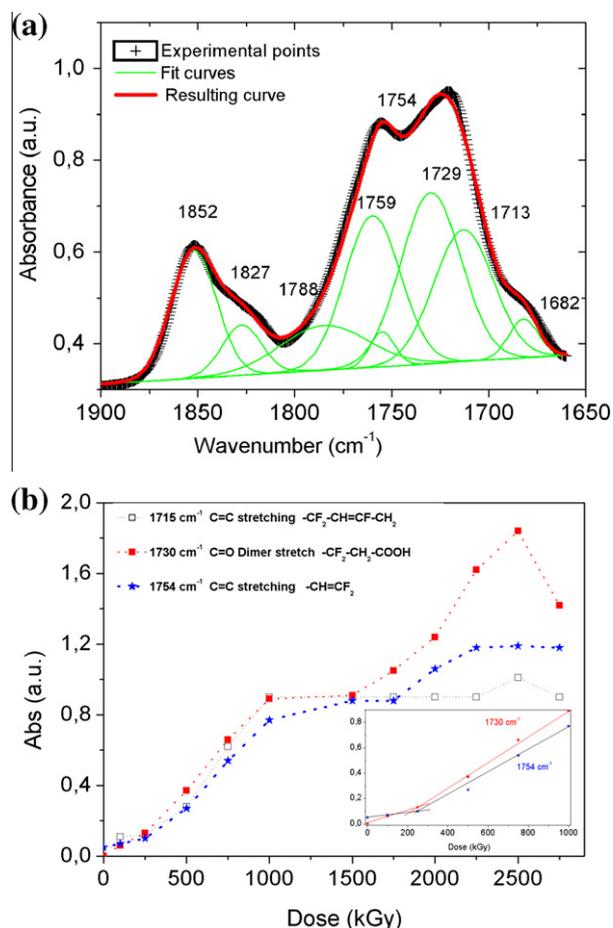


Fig. 2. (a) FTIR absorption spectrum between 1650 and 1900 cm^{-1} for P(VdF-HFP) sample irradiated with 500 kGy (experimental points), the corresponding individual peaks (fit curves) and the resulting adjust (resulting curve); (b) plot of absorbance intensities versus delivered dose for the absorption bands at 1715 , 1730 and 1754 cm^{-1} for doses ranging from 0.0 to 2.75 MGy . The inset shows the linear fitting lines for the absorption bands at 1730 and 1754 cm^{-1} , for doses ranging from 0.0 to 1.0 MGy .

1715 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ stretching $\rightarrow -\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2$.
 1730 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ dimer stretch $\rightarrow -\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.
 1754 cm^{-1} $\text{C}=\text{C}$ stretching $\rightarrow -\text{CH}=\text{CF}_2$.

As in Fig. 1(a), it is possible to draw in Fig. 2(b) a straight line as a function of the delivered dose for doses ranging from 250 to 1000 kGy , only for the absorption peaks at 1730 and 1754 cm^{-1} . These linear fitting are plotted in more detail in the inset of Fig. 2(b), with two linear broad ranges for both band intensities, from 0 to 250 kGy and from 250 to 1000 kGy , respectively.

One of the most important aspects of measuring radiation doses at high dose levels is concerned to the ability of the dosimetric system to evaluate doses in a long period of time after the irradiation. In this sense, Table 1 shows the behavior of the absorption bands intensities at 1715 , 1730 and 1754 cm^{-1} for 2 and 11 months after the irradiation process, just for the sample exposed to 500 kGy . It can be seen that the bands associated to $\text{C}=\text{C}$ bonds have practically no fading after 11 months. On the other hand, the band associated to $\text{C}=\text{O}$ has a significant increase after 2 months. This behavior is consistent with the fact that the $\text{C}=\text{C}$ bonds are located in the main chain, being directly produced by irradiation. It is also coherent with the fact that the $\text{C}=\text{O}$ bonds are located at the side branched extensions, where the presence of oxygen atoms in the air can react with radicals formed during the irradiation process, even after it has finished. Thus, these data lead to the conclusion that, among the three bands investigated, the only absorption band suitable for a dosimetric system between 0 and 1000 kGy is that at 1754 cm^{-1} , because of its linearity with delivered doses and also due to the good fading properties. Otherwise, when measuring the FTIR intensities directly into the spectrogram, doses may be evaluated at 1720 cm^{-1} for a smaller dose range, i.e. 250 to 1000 kGy .

Let us now investigate how the radio-induction of the above mentioned $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{O}$ chemical bonds together with another common radio-effects, such as chain scission and crosslinking, affect the crystalline structure of P(VdF-HFP) copolymers. It should be noted that, in view of the very short range of Van der Waals force that stabilizes the polymer crystals, the radio-induced punctual defects such as $\text{C}=\text{C}$ and $\text{C}=\text{O}$ bonds, generated in the chains inside the crystallites, may provoke a slight additional mismatch in the crystalline structure. These defects are generally moved to the amorphous phase through out a chain fold increase process [25]. For increasing radiation doses, this process produces the so called anchored amorphous phase, i.e. a semi-crystalline region with a large number of defects located between the original pure crystalline region and the amorphous phase [26]. The consequence is that, once the polymer capacity to remove defects from the pure crystalline region is exhausted, it is expected that the anchored amorphous phase starts to increase and the pure crystalline volume starts to decrease. These changes could be better observed by DSC thermograms.

DSC results are shown in Fig. 3, with the heating/cooling curves for pristine and irradiated samples for doses of 1000 and 3000 kGy . On heating it is possible to observe large endothermic peaks asso-

Table 1

Fading behavior of the absorption band intensities at 1715 , 1730 and 1754 cm^{-1} for 2 and 11 months after the gamma exposure to 500 kGy .

Time after irradiation	FTIR intensities (cm^{-1})		
	1715 ($\text{C}=\text{C}$)	1730 ($\text{C}=\text{O}$)	1754 ($\text{C}=\text{C}$)
2 h	0.28	0.37	0.27
2 months	0.29	0.55	0.29
11 months	0.26	0.63	0.26

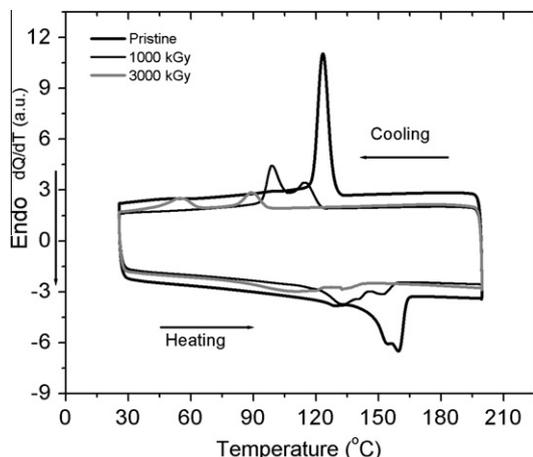


Fig. 3. Heating and cooling differential scanning calorimetry thermograms for pristine and irradiated samples of P(VdF-HFP) with 1000 and 3000 kGy. DSC scans were collected always in the 2nd run.

ciated to the melting of crystallites. On subsequent cooling, the exothermic peaks are associated with recrystallization. The melting peak for 3.0 MGy is very diffuse and weak, meaning that at this dose the P(VdF-HFP) is almost completely amorphous. Concerning to the heating curve, the virgin sample curve shows two overlapping melting peaks. As the gamma dose increases, these two peaks are resolved and shifted towards lower temperatures. This behavior can be seen more clearly when looking for the corresponding recrystallization peaks on cooling. One explanation for this behavior is that the virgin sample has already two crystalline regions, one with more organized crystalline region (higher temperature peak) than the other, this last being possibly the anchored amorphous phase. As the dose increases, more defects are present in the anchored phase than in the crystalline phase. Then, the anchored phase becomes larger in volume, with lower melting temperatures, while the crystalline phase becomes smaller, with a shift in melting temperatures that increases for increasing doses.

The P(VdF-HFP) behavior of the crystalline phase with dose should now be considered. For this approach, the size of the crystallites and also the melting latent heat involved in the melting transitions (L_M) may be explored. In Fig. 4 the X-rays diffractograms for the pristine and the irradiated samples are shown. Apparently, the main Bragg reflection peaks have their intensities and width decreased for increasing doses. Most of these reflections come from the PVdF homopolymer crystalline structure [27].

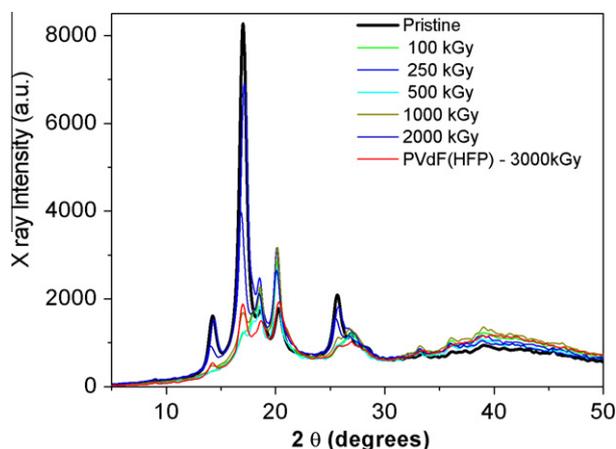


Fig. 4. X-rays diffractograms for the pristine and the irradiated samples of P(VdF-HFP) with 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 and 3000 kGy.

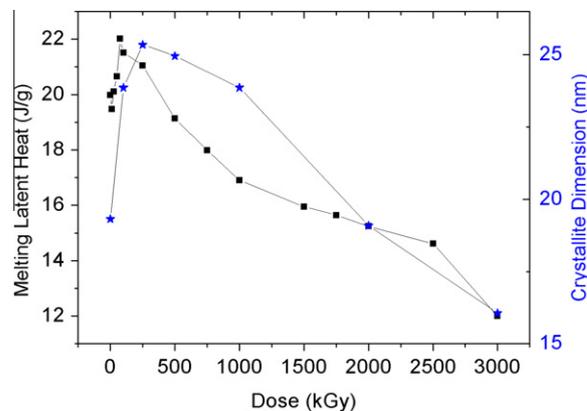


Fig. 5. Plot of the melting latent heat L_M (full square, left axis) and the crystallite dimension (full star, right axis) as a function of the delivered dose in P(VdF-HFP) copolymers. L_M was evaluated from data in Fig. 3 and the crystalline dimensions from data in Fig. 4.

Again, the sample appears to be almost totally amorphous for 3.0 MGy.

The size of the crystallites can be estimated by measuring the (110) Bragg reflection width (FWHM at $2\theta = 20.1^\circ$) in Fig. 4 and using the well known Scherrer-equation [28]. On the other hand, the crystalline portion of the sample can also be estimated by taking into account the melting latent heat during the melting transition in the DSC thermograms of Fig. 3. In order to compare the behavior of these two parameters, both the crystallite dimension (right axis) and L_M (left axis), as a function of the delivered dose, are shown in Fig. 5.

One can see that the overall behavior of L_M and the crystallite dimensions with respect to the delivered dose agree quite well. It seems that for doses until 100–250 kGy there is an increase in the crystalline volume of P(VdF-HFP) copolymers. This increase could be linked to the expansion of the anchored semi-crystalline phase. For increasing higher doses, both parameters decrease continuously until the maximum dose of 3.0 MGy. This behavior could be explained by taking into account that at this point, i.e. 250 kGy, as stated before, the capacity to remove defects from the pure crystalline region to the anchored phase may be exhausted. Because of that, the crystalline volume would begin to decrease for increasing higher doses.

Finally, it can be noted that the melting latent heat measured by DSC technique could apparently be used as a tool to evaluate doses from 100 to 2500 kGy, because of its unambiguous relationship with dose. In fact, DSC data have been reported to be used for dosimetric purposes in another PVdF copolymer, the P(VdF-TrFE), for doses ranging from 1.0 kGy to 1.0 MGy [10]. However, the variation of L_M in Fig. 5 is just 10 J/g (while for P(VdF-TrFE) is 24 J/g). It means that it is a very poor resolution, mainly if the errors involved when calculating L_M from a DSC thermogram of a P(VdF-HFP) copolymer are taken into account. As it can be seen in Fig. 3, contrary to what happens for P(VdF-TrFE) copolymers, because of the two melting peaks in the heating curve, it is very difficult to determine the exact point where to start the integral calculation involved. So this process is not adequate to perform a reliable dosimetry.

4. Conclusion

The effect of high gamma doses in P(VdF-HFP) copolymers has been investigated using FTIR, DSC and XRD techniques. FTIR spectroscopic data revealed two optical absorption bands at 1730 and 1754 cm^{-1} whose intensities are unambiguously related to gamma

delivered dose ranging from 0.0 to 1000 kGy. Because of their linear behavior with dose, these bands, associated to the dimer stretching of $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ bonds and stretching of $-\text{CH}=\text{CF}_2$ bonds, respectively, can be explored for dosimetric purposes. Particularly, the absorption band at 1754 cm^{-1} has shown no fading intensity for a period of 11 months after irradiation. The DSC and XRD data revealed a continuous increase in the crystalline volume for doses up to 250 kGy. For higher doses, a continuous decrease in both the melting latent heat and crystalline dimensions is observed. For a gamma dose of 3.0 MGy the polymer amorphization is almost complete.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from Brazilian government agencies Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) and Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

References

- [1] IAEA, Dosimetry for food irradiation, Technical Report Series 409, 2002.
- [2] ISO, 2002. Guide for Selection and Calibration of Dosimetry Systems for Radiation Processing, ISO/ASTM 51261, 2002.
- [3] K.H. Chadwick, The choice of measurement wavelength for clear HX-Perspex dosimetry, (Proc. Symp. Vienna, 1972), IAEA, Biology and Medicine (1973) 563–576.
- [4] I. Milman, V. Putyrsky, M. Naimark, V. Popov, PTFE in high dose ESR–NMR gamma dosimetry, Radiation Protection Dosimetry 47 (1993) 271–272.
- [5] I. Janovsky, Polyethylene film as a high-dose dosimeters of electron radiation, Radioisotopy 29 (1988) 491–503.
- [6] W.L. McLaughlin, B.A. Wei-Zhen, W.J. Chappas, Cellulose diacetate film dosimeters, Radiation Physics and Chemistry 31 (1988) 481–490.
- [7] M.K. Murphy, International commission on radiation units and measurements report 80: dosimetry systems for use in radiation processing, Radiation Protection Dosimetry 136 (2009) 228–230.
- [8] A.M.S. Galante, O.L. Galante, L.L. Campos, Study on application of PTFE, FEP and PFA fluoropolymers on radiation dosimetry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 619 (2010) 177–1780.
- [9] A.S. Medeiros, L.O. Faria, High gamma dose response of poly(vinylidene fluoride) copolymers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 587 (2008) 315–318.
- [10] A.S. Medeiros, L.O. Faria, Study of the long term effect of high gamma doses in the crystalline phase of P(VdF–TrFE) copolymers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 2740–2743.
- [11] P. Malik, M. Castro, C. Carrot, Thermal degradation during melt processing of poly(ethylene oxide), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and their blends in the presence of additives for conducting applications, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 634–640.
- [12] A. Kellarakis, S. Hayrapetyan, S. Ansari, J. Fang, L. Estevez, E.P. Giannelis, Clay nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene): structure and properties, Polymer 51 (2010) 469–474.
- [13] V. Guenard, R.F. Valentini, P. Aebischer, Influence of surface texture of polymeric sheets on peripheral nerve regeneration in a two-compartment guidance system, Biomaterials 12 (1991) 259–263.
- [14] H. Chen, G. Soldani, P.M. Galletti, M. Goddard, Microporous small diameter PVDF–TrFE vascular grafts fabricated by a spray phase inversion technique, ASAIO Journal 38 (1992) 201–206.
- [15] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, Preparation and characterization of novel porous PVDF–ZrO₂ composite membranes, Desalination 146 (2002) 35–40.
- [16] A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite, R. Di Felice, Polymeric and ceramic membranes in three-phase catalytic membrane reactors for the hydrogenation of methylenecyclohexane, Desalination 144 (2002) 411–416.
- [17] K. Karakulski, W.A. Morawski, J. Grzechulska, Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes, Separation and Purification Technology 14 (1998) 163–173.
- [18] M. Latour, K. Anis, Paraelectric to ferroelectric phase transitions in VDF/HFP copolymers under low electric stress electrical insulation, IEEE Transactions 28 (1993) 111–115.
- [19] M. Celina, T.R. Dargaville, R.A. Assink, J.W. Martin, Selection and optimization of piezoelectric polyvinylidene fluoride polymers for adaptive optics in space environments, High Performance Polymers 17 (2005) 575.
- [20] H. Xu, D. Shen, Q. Zhang, Structural and ferroelectric response in vinylidene fluoride/trifluoroethylene/hexafluoropropylene terpolymers, Polymer 48 (2007) 2124–2129.
- [21] C. Welter, L.O. Faria, R.L. Moreira, Relaxor behavior of gamma-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers, Physical Review B 67 (2003) 1441031–1441037.
- [22] I. Boullier, S. Esnouf, A. Le Moël, Radiooxidation of fluoropolymers: identification of oxidation products, Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 41 (2003) 1509–1517.
- [23] N. Betz, A. Le Moel, E. Balanzat, J.M. Ramillon, J. Lamotte, J.P. Gallas, G. Jaskierowicz, A FTIR study of PVDF irradiated by means of swift heavy ions, Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics 32 (1994) 1493.
- [24] A. Le Bouedec, N. Betz, S. Esnouf, A. Le Moel, Swift heavy ion irradiation effects in α poly(vinylidene fluoride): spatial distribution of defects within the latent track, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 151 (1999) 89.
- [25] A.J. Lovinger, in: D.C. Bassett (Ed.), Developments in Crystalline Polymers, vol. 1, Applied Science, London, 1982 (Chapter 5).
- [26] R.L. Moreira, R. Almairac, M. Latour, Anchoring, memory and relaxation phenomena in the phase transition of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers, Journal of Physics: Condensed Matter 1 (1989) 4273.
- [27] R.L. Moreira, Etude des transitions de phase dans les copolymères ferroélectriques du poly (Fluorure de Vinylidène), These Docteur d'Etat, Université des Sciences ET Techniques Du Languedoc, France, 1988.
- [28] P.N. Scherrer, Zsigmondy's Kolloidchemie, Nachrichten der Göttinger Gesellschaft. 2 (1918) 98.