

**COMPORTAMENTO RELAXOR DE
POLÍMEROS FERROELÉTRICOS
SUBMETIDOS A RADIAÇÕES
ELETROMAGNÉTICAS**

CEZAR WELTER

CEZAR WELTER

**COMPORTAMENTO RELAXOR DE
POLÍMEROS FERROELÉTRICOS
SUBMETIDOS A RADIAÇÕES
ELETROMAGNÉTICAS**

TESE DE DOUTORADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2008

CEZAR WELTER

**COMPORTAMENTO RELAXOR DE
POLÍMEROS FERROELÉTRICOS
SUBMETIDOS A RADIAÇÕES
ELETROMAGNÉTICAS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof Dr Roberto Luiz Moreira
Co-Orientador: Dr Luiz Oliveira de Faria

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2008



Dedico este trabalho ao pequeno *Jonas Pereira Welter*, aos meus pais *Simplício e Brunilda*, e aos amigos que compartilharam desta jornada!

Cezar Welter

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que de uma ou outra maneira influenciaram na realização deste trabalho. Explicito neste espaço os responsáveis pelas influências construtivas, sejam por suas contribuições diretas no trabalho e cotidiano, ou contribuições indiretas através do simples respeito aos alunos de graduação e pós.

Devo especial gratidão aos senhores Roberto Luiz Moreira (orientador) e Luiz Oliveira de Faria (co-orientador). Agradeço pela orientação, pelas cobranças, pela amizade, e pelo respeito e compreensão permanentes.

Entre a *comunidade* do Departamento de Física (DF), agradeço:

- Às coordenações da Pós Graduação em Física, sempre composta por professores que comprometeram o seu cotidiano em prol do Departamento;

- Às equipes de Biblioteca, aqui representadas pelas bibliotecárias coordenadoras Cristina Lacerda (até 2003) e Shirley Maciel (após 2003), pela combinação de profissionalismo e amizade;

- À sempre prestativa Marluce R. G. Petinelli, Secretária da Pós Graduação, pelo seu carisma;

- Aos Senhores Gilberto e Rubens (Oficina de Eletrônica), João (Oficina Mecânica), e Clóvis (Criogenia), pela disponibilidade e qualidade dos serviços prestados;

- Aos professores da Pós, simplesmente conhecidos por *Plascar* (J. A. Plascak), Nivaldo (N. L. Speziali), e Maria Carolina (M. C. Nemes), pela humildade e ampla atenção prestada a todos os alunos que a eles se dirigissem.

E inseridos em outros setores de pesquisa, agradeço:

- Ao Eng Ademar Benévolo Lugão (CNEN), pela irradiação gama das amostras;

- Aos integrantes do Laboratório de Materiais – LM (do Departamento de Química – UFMG): Rodrigo L. Lavall, Raquel S. Borges e Hallen D. R. Calado pela companhia agradável durante parte desta jornada; e à professora Glaura G. Silva, coordenadora do LM, cuja compreensão e apoio vieram em momento extremamente vital.

Entre os que estão ou estavam de passagem pelo ICEx, agradeço: Ao Márcio M. Lage Jr, bom colega desde antes do início deste doutoramento, e grande amigo desde então; Ao Marcos A. Sagiolo, grande amigo e confidente; Ao Marcelo O. Veloso, pela amizade; À Ana Mara (da cantina), pelas conversas aleatórias; Ao Agnaldo G. Magalhães, a quem recorri em momentos de extrema *pane* computacional; Ao Wallon T. Nogueira, pela amizade e apoio, além dos longos bate-papos!; A todos os colegas e amigos da pós-graduação, pelo convívio agradável durante todo o período; A todos demais que prestaram algum apoio neste período, que não serão explicitados aqui, para não ser injusto caso esquecesse de alguém.

Agradeço também à Deus, por tudo.

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

A imaginação é mais importante que o conhecimento.

Albert Einstein

WELTER, Cezar **Comportamento relaxor de polímeros ferroelétricos submetidos a radiações eletromagnéticas**. 2008. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais

RESUMO

Estudamos os efeitos da radiação eletromagnética sobre o copolímero poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno), P(VDF-TrFE). Demonstramos que as radiações ionizantes de alta energia (radiação gama, $E_\gamma = 1250 \text{ keV}$) e de baixa energia (radiação ultravioleta, $E_{UV} = 4.88 \text{ eV}$) são capazes de induzir o comportamento relaxor no copolímero ferroelétrico P(VDF-TrFE) composto por 50% molar de monômeros de trifluoroetileno. Este é o primeiro trabalho científico que utiliza radiação de baixa energia para a indução e o estudo do efeito relaxor em polímeros ferroelétricos.

As técnicas experimentais utilizadas para determinar o estado e as alterações decorrentes das radiações foram: (1) difratometria de raios X (DRX), na caracterização estrutural da fase cristalina e relação entre fase cristalina e amorfa; (2) calorimetria diferencial de varredura (DSC), na análise de estabilidade térmica da transição de fase ferro-paraelétrica e ponto de fusão; (3) espectrometria termodielétrica (DETA), para qualificar as interações entre dipolos elétricos que caracterizam os domínios ferroelétricos contidos no material, bem como as interações entre domínios; (4) espectroscopias de infravermelho e ultravioleta (FTIR e UV-VIS), na detecção de alterações químicas induzidas; e (5) dissolução em solvente para a confirmação de alterações químicas intermoleculares.

Demonstramos que, apesar de ambas as radiações, de alta e de baixa energia, serem capazes de induzir o efeito relaxor, elas o fazem por mecanismos distintos. O efeito relaxor decorre da redução do comprimento de correlação entre os domínios ferroelétricos do material (perda do efeito cooperativo entre domínios), consequência do surgimento de retículos tridimensionais e outros radicais no copolímero quando exposto a radiação gama, ou pela formação de singletos, dupletos e tripletos de ligações duplas entre carbonos (C=C) na cadeia polimérica quando submetido a radiação ultravioleta.

Palavras-chave: polímeros fluorados; transição de fase, ferroeletricidade, relaxação ferroelétrica.

WELTER, Cezar **Relaxor behavior of ferroelectric polymers submitted to electromagnetic radiations**. 2008. Thesis (PhD in Physics) - Universidade Federal de Minas Gerais

ABSTRACT

Electromagnetic radiation effects onto poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene), P(VDF-TrFE) copolymers are studied. It is demonstrated that high energy (gamma radiation, $E_\gamma = 1250 \text{ keV}$) and low energy (ultraviolet radiation, $E_{UV} = 4.88 \text{ eV}$) ionizing radiation are able to induce a relaxor behavior to equimolar (PVDF-TrFE) ferroelectric copolymer. This is the first scientific report on the use of low energy radiation to induce and study the relaxor behavior in ferroelectric polymers.

The experimental technics used to investigate the effects of radiations were: (1) x-ray diffractometry, to structurally characterize the crystalline phase and to find the relation between crystalline and amorphous phases; (2) differential scanning calorimetry, to analyze the thermal stability of ferro-paraelectric transition and the melting point; (3) thermo-dielectric spectroscopy, to qualify the electric dipoles interactions, that represent the ferroelectric domains of material and its interactions; (4) infrared and ultraviolet spectroscopy, to detect the included chemical changes; and (5) solvent dissolutions to confirm intermolecular chemicals modifications.

We demonstrated that the mechanisms responsible for inducing the relaxor behavior under low and high energy radiation are distinct. In the case of gamma radiation, the relaxor behavior is a consequence of the decreasing correlation length between the ferroelectric domains (loss of cooperative ferroelectric effects), due three-dimensional reticulation. In the case of ultraviolet radiation, it is due to the formation of singlet, duplets, and triplets of double (C=C) bounds.

Key-words: fluoride polymers; phase transition, ferroelectricity, relaxor ferroelectric.

Sumário

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Resgate histórico: Uso e desenvolvimento de polímeros	1
1.2 Motivação: polímeros eletroativos	3
1.3 Organização deste trabalho	5
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 Propriedades de materiais dielétricos cristalinos	7
2.1.1 Piezoelectricidade	8
2.1.2 Piroelectricidade	9
2.1.3 Ferroelectricidade	12
2.1.4 Ferroelectricidade normal e tipo relaxor	17
2.1.5 Eletrostricção	24
2.2 Polímeros: conceitos fundamentais	25
2.3 Polímeros fluorados de VDF e TrFE	27
2.3.1 O Poli(fluoreto de vinilideno)	29
2.3.2 O Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno)	35
2.4 Interação da radiação eletromagnética com a matéria	42
2.4.1 Absorção fotoelétrica	44
2.4.2 Espalhamento Compton	45
2.4.3 Produção de par	47
2.4.4 Interação das radiações com níveis quânticos da matéria	48
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	50
3.1 Produção das amostras	50
3.1.1 Escolha do copolímero	50
3.1.2 Produção dos filmes finos poliméricos	52
3.1.3 Tratamento dos filmes	53
3.2 Técnicas de caracterização	56
3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial	56
3.2.2 Análise termodielétrica	62
3.2.3 Difractometria de raios X	76

3.2.4	Espectroscopia óptica	86
3.2.5	Teste de solubilidade	95
3.3	<i>Crio-Forno</i> : Sistema automatizado de controle térmico e aquisição dielétrica	96
3.3.1	Considerações gerais	96
3.3.2	Estrutura mecânica e lógica	98
4	ESTUDO DO EFEITO RELAXOR INDUZIDO POR RADIAÇÃO GAMA	102
4.1	Identificação do efeito relaxor induzido por radiação gama	103
4.2	Comparativo entre PVDF e P(VDF-TrFE) irradiados por gama	104
4.3	Espectroscopia termodielétrica	107
4.4	Calorimetria diferencial de varredura - DSC	117
4.5	Difratometria de raios X	123
4.6	Espectroscopia óptica de infravermelho	127
4.7	Teste de solubilidade	140
5	ESTUDO DO EFEITO RELAXOR INDUZIDO POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	142
5.1	Averiguação do efeito relaxor induzido por radiação ultravioleta sob controle térmico e testes correlatos	143
5.2	Espectroscopia termodielétrica	151
5.3	Calorimetria diferencial de varredura - DSC	157
5.4	Difratometria de raios X	160
5.5	Teste da solubilidade	165
5.6	Fotoespectroscopia óptica de UV-VIS e FTIR	165
6	CONCLUSÕES	176
A	IRRADIADOR UV EM TEMPERATURA CONTROLADA	178
B	CÓDIGO DE CONTROLE DO <i>CRIO-FORNO</i>	182
C	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DISPERSIVA E POR TRANSFORMADA DE FOURIER	198
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	208

Lista de Figuras

2.1	Estrutura hexagonal (apolar) piezoelétrica em seus estados (a) não pressionado e (b) pressionado.	10
2.2	Esboço de um cristal polar, piezoelétrico, em seus estados (a) não pressionado e (b) pressionado.	10
2.3	Efeitos da temperatura sobre um cristal polar, piroelétrico.	11
2.4	Ciclos de histerese ferroelétrica de um material (a) inicialmente despolarizado e (b) previamente polarizado.	13
2.5	Comportamento da histerese ferroelétrica em relação a temperatura.	15
2.6	(a) Queda da polarização espontânea e a (b) anomalia na permissividade dielétrica em torno da temperatura de Curie de um ferroelétrico normal.	16
2.7	(a) Queda da polarização espontânea e a (b) anomalia na permissividade dielétrica em torno da temperatura de Curie de um ferroelétrico relaxor.	19
2.8	Representação gráfica da equação de Vogel-Fulcher para diferentes energias de ativação	22
2.9	Representação do comprimento de correlação ferroelétrica de um (a) ferroelétrico normal e de um (b) ferroelétrico relaxor.	23
2.10	Representação de estruturas apresentadas pelo PVDF: esferulitas, lamelas, cristalitos, e matriz amorfa.	32
2.11	Conformações angulares <i>trans</i> e <i>gauche</i> de um polímero linear.	32
2.12	Conformações angulares (a) <i>ttt</i> (<i>all-trans</i>), (b) tg^+tg^- e (c) $t_3g^+t_3g^-$ das estruturas cristalinas do PVDF.	33
2.13	Representação das cadeias do PVDF e do P(VDF-TrFE).	36
2.14	Termogramas de calorimetria do P(VDF-TrFE).	38
2.15	Diagrama de temperaturas de fusão e de Curie do copolímero P(VDF-TrFE) em função da composição molar.	38
2.16	Ciclos de histerese do PVDF em função da temperatura.	39
2.17	Conjunto de descontinuidades observadas no P(VDF-TrFE) em torno da sua transição ferro-paraelétrica.	40
3.1	Diagrama das informações típicas fornecidas por um sistema de DSC durante o aquecimento de uma amostra semicristalina.	58
3.2	Esboço do núcleo do equipamento de DSC por fluxo de calor.	59
3.3	Processo de aquecimento via DSC de fluxo de calor.	61
3.4	Circuito elétrico aberto submetido a uma fonte de tensão alternada e seu deslocamento de cargas entre seus terminais.	63

3.5	Representação explícita de um sistema capacitivo, e sua corrente de deslocamento em situações não estáticas.	64
3.6	Polarização induzida em um dielétrico submetido a um campo elétrico. . .	65
3.7	Circuito capacitivo preenchido por um dielétrico real e sua representação. .	68
3.8	Um impedancímetro comercial.	74
3.9	Representação do sistema de análise termodielétrica confeccionado e utilizado neste trabalho.	75
3.10	Apresentação das subdivisões do espectro eletromagnético e os fenômenos físicos fundamentais que as originam.	78
3.11	Ilustração da produção de raios X	79
3.12	Principais conceitos físicos envolvidos na caracterização estrutural por difratometria de raios X	81
3.13	Visão bidimensional de uma rede cristalina e algumas famílias de planos. .	82
3.14	Exemplo de dois planos possíveis inseridos em uma rede tridimensional. . .	83
3.15	Conjunto de grandezas envolvidas em uma análise óptica.	88
3.16	Tipos de modos normais de vibrações moleculares de um segmento de cadeia carbônica linear.	94
3.17	Controle de temperatura apresentado pelo <i>Crio-forno</i> em programas de aquecimento e resfriamento.	98
3.18	Sistema <i>Crio-forno</i> e seus componentes representados em blocos.	99
3.19	Fluxograma de operação do <i>Crio-forno</i>	101
4.1	Verificação da indução do efeito relaxor no copolímero tratado com radiação gama.	105
4.2	Difratogramas comparativos da ação da radiação gama sobre o homopolímero PVDF e o copolímero P(VDF-TrFE).	106
4.3	Comportamento dielétrico do copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50}	109
4.4	Comportamento dielétrico do copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} submetido à radiação gama em temperatura ambiente.	112
4.5	Relação entre a frequência de medida e a temperatura de máximo da parte real da constante dielétrica relativa κ' para o copolímero irradiado com 500 kGy de raios gama de 1.25MeV.	114
4.6	Comportamento dielétrico do copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} fundido e recristalizado após o tratamento com radiação gama, 500 kGy.	116
4.7	Curvas de calorimetria do copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão.	119
4.8	Curvas de calorimetria do copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} irradiado com raios gama.	119
4.9	Difratometria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão e irradiado por raios gama.	124
4.10	Ajuste da difratometria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão e irradiado por raios gama.	126
4.11	Espectro de transmissão óptica do homopolímero PVDF padrão (fase α) e tratado com raios gama, entre 4000 e 1500 cm^{-1}	130
4.12	Perfil de transmissão óptica do homopolímero PVDF padrão (fase α) e tratado com raios gama, entre 1500 e 150 cm^{-1}	131

4.13	Curvas de transmissão óptica para o P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão (fase β) e tratado com radiação gama.	134
4.14	Variação da absorbância causada pela radiação gama nos materiais PVDF e P(VDF-TrFE) _{50/50} na região entre 1950 e 1550 cm^{-1}	136
4.15	Variação na absorbância causada pela radiação gama nos materiais PVDF e P(VDF-TrFE) _{50/50} na região entre 3750 e 3500 cm^{-1}	139
5.1	Verificação do efeito relaxor no copolímero termo-UV tratado durante 504 horas.	144
5.2	Constantes dielétricas e tangentes de perdas de amostras de copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} após diferentes tratamentos.	146
5.3	Apresentação da dispersão dielétrica (frequência versus temperatura de máximo) apresentada pelas amostras submetida aos diferentes tratamentos, e parâmetros de ajuste à lei de Vogel-Fulcher.	148
5.4	Espectro de emissão da lâmpada ultravioleta.	150
5.5	Comportamento de κ' e $\tan \delta$ para o P(VDF-TrFE) _{50/50} exposto à radiação ultravioleta em 100°C.	152
5.6	Temperatura de máximo da constante dielétrica κ' nas suas diferentes frequências de medida para as amostras tratadas com radiação ultravioleta e gama (comparativo).	153
5.7	Evolução do máximo da constante dielétrica ao longo do tratamento termo-UV.	156
5.8	Medidas calorimétricas de aquecimento obtidas dos copolímeros padrão e termo-UV tratados por 310 e 504 horas.	158
5.9	Difratogramas de raios X do copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão e amostra termo-UV tratada por 620 horas.	161
5.10	Ajuste das reflexões de Bragg (200) e (110) apresentadas pelo copolímero P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão e termo-UV tratado	162
5.11	Curvas de transmissão óptica no infravermelho das amostras de copolímero P(VDF-TrFE) tomadas para as amostras (1) padrão, (2) termicamente tratada e (3) termo-UV tratada por 620 horas.	167
5.12	Variação na absorbância causada pela radiação gama (500kGy) no copolímero nas regiões entre 1950 e 1550 cm^{-1} e 3750 e 34500 cm^{-1}	169
5.13	Medida de reflectância total atenuada para o copolímero padrão e termo-UV tratado por 620h.	171
5.14	Curvas de absorbância linear no ultravioleta das amostras de copolímero P(VDF-TrFE) padrão, padrão termicamente tratada, e termo-UV tratadas.	172
5.15	Variação da absorbância linear obtida entre uma amostra termo-UV tratada e sua referência.	174
A.1	Espectro de emissão da lâmpada ultravioleta.	179
A.2	Sistema de irradiação ultravioleta com temperatura controlada.	180
C.1	Esboço básico de um sistema de espectroscopia óptico dispersivo.	199
C.2	Esboço de um interferômetro de Michelson.	201

Lista de Tabelas

2.1	Representação das classificações de copolímeros, frente à organização das suas unidades de repetição.	28
2.2	Classificação de polímeros quanto à forma fixada pelas ligações químicas. . .	28
2.3	Conjunto das principais transições entre níveis quânticos da matéria, e a região espectral a qual pertence o fóton absorvido ou emitido no processo. .	49
4.1	Temperaturas de transição ferroelétrica e fusão, e respectivos calores latentes, do P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão e irradiado com raios gama com dose de 500 kGy.	123
4.2	Estimativa das dimensões dos cristalitos obtida pela equação de Scherrer. .	128
4.3	Modos vibracionais do PVDF- α no infravermelho.	132
5.1	Parâmetros que ajustam as dispersões dos máximos da constante dielétrica dos copolímeros tratados com radiação ultravioleta e gama (comparativo) ao modelo de Vogel-Fulcher.	154
5.2	Elevação da temperatura de máximo da relaxação vítrea em relação ao tempo de tratamento, e suas intensidades.	157
5.3	Temperaturas de transição ferroelétrica e fusão, e respectivos calores latentes, do P(VDF-TrFE) _{50/50} padrão e termo-UV tratado por 310 e 504 horas.	160
5.4	Parametrização das reflexões de Bragg (200) e (110) do copolímero padrão e termo-UV tratados.	162
5.5	Estimativa das dimensões dos cristalitos obtida pela equação de Scherrer. .	164

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos estão cada vez mais relacionados à vida humana. Existe um esforço científico crescente no desenvolvimento de novas tecnologias propiciado, principalmente, por suas novas potencialidades tais como, polímeros condutores, LEDs orgânicos, dispositivos de memória, músculos artificiais, entre outros. Para uma melhor apresentação deste trabalho, segmentamos este capítulo em três seções: na primeira pincelamos a evolução do conhecimento em polímeros; a segunda seção visa justificar a escolha do tema abordado; e por fim, descrevemos sobre o conteúdo que compõe este trabalho.

1.1 Resgate histórico: Uso e desenvolvimento de polímeros

Possivelmente as primeiras manipulações de materiais resinosos dignos de citação histórica sejam: (1) o uso de resinas e graxas na antiguidade, com os egípcios e romanos, para colar documentos e vedar vasilhames; (2) a produção artesanal do açúcar, pelos hindus, no século IX *a.C.*, que, com melhorias nos processos de purificação, passou a apresentar um elevado caráter cristalino, se tornando talvez o primeiro polímero semicristalino artificial; (3) a extração do látex, após a *descoberta* das Américas; (4) a descoberta da vul-

canização, por C. Goodyear em 1839, colocando a borracha natural nas principais rotas comerciais do mundo; (5) a obtenção da nitro-celulose, por C. Schönbein em 1846 e A. Parker em 1861, primeiro polímero semi-sintético, ao tratar o algodão com ácido nítrico; (6) a produção da baquelita, por L. Baekeland em 1907, primeiro polímero 100% sintético, obtido pela reação entre fenol e formaldeído. [1]

O empirismo foi uma constante na ciência dos polímeros até o fim da Primeira Guerra Mundial. Em 1920 H. Staudinger apresentou uma primeira teoria para macromoléculas, a qual obteve aceitação gradativa nas décadas seguintes, recebendo o prêmio Nobel em Química no ano de 1953. O Nylon foi o primeiro material que teve a sua *receita de bolo* discutida antes da sua concepção, por G. Berchet e W. Carothers em 1935. [1]

Um impulso extra para o desenvolvimento de polímeros sintéticos deu-se durante a Segunda Guerra Mundial. A tecnologia agregada aos novos produtos sintéticos permitiu a substituição de metais, vidros e madeira por materiais poliméricos em diversas aplicações, por exemplo, na indústria automobilística, na eletrônica, na construção civil, em projetos militares e na viabilização de aplicações aeroespaciais. [1]

Atualmente, os grupos de pesquisa em materiais poliméricos têm interesses variados. Por exemplo: (1) há aqueles que produzem novos materiais para testar as suas potencialidades; (2) outros que, a partir de um material existente, buscam maximizar sua aplicabilidade, seja ampliando alguma propriedade inicial, ou conjugando uma nova propriedade ao material; (3) há aqueles que visam aperfeiçoar os processos de fabricação do material; (4) ou ainda aqueles que desenvolvem materiais poliméricos de baixa vida útil, de rápida degradação, reduzindo o tempo médio de vida do lixo plástico ou similar.

1.2 Motivação: polímeros eletroativos

Este trabalho pode ser compreendido como um estudo investigativo em polímeros eletroativos. A transformação de materiais poliméricos em elementos ativos de sistemas elétricos pode atender desde pequenos dispositivos sonoros à confecção de músculos artificiais. Na comparação polímeros ativos *versus* cerâmicas ativas, contam a favor dos polímeros, por exemplo, a leveza e a moldabilidade.

Estudos precursores nesta área datam de 1892, quando Heaviside introduziu o termo *eletreto*, que, por analogia aos magnetos, seria um material com polarização elétrica [2]. Em 1919 Eguchi produziu e estudou eletretos de cera de carnaúba que, apesar de sua baixa eficiência e de seu baixo tempo de vida útil, foram utilizados no sistema de comunicação japonês durante a Segunda Guerra Mundial [3, 4]. Eletretos resinosos podem ser otimizados temporariamente, expondo-os a radiação ionizante, produzindo um material com desequilíbrio temporário de cargas elétricas [5].

Entre os polímeros sintéticos, os melhores desempenhos em aplicações como transdutores eletromecânicos pertencem aos membros da família do polímero semicristalino polifluoreto de vinilideno [PVDF]. Relatos do início da década de 1970 citaram a existência de uma extraordinária atividade piezoelétrica e piroelétrica no PVDF [6, 7, 8]. A natureza ferroelétrica destes efeitos foi demonstrada em 1980, via medidas de polarização elétrica, constante dielétrica, histerese elétrica e absorção de infravermelho [9, 10, 11, 12, 13].

O PVDF exhibe suas propriedades ferroelétricas somente quando previamente estirado mecanicamente a mais de 300% de seu comprimento original, ou sob tratamentos químicos especiais [14]. Por outro lado, um membro desta família, o copolímero

poli(fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno) [P(VDF-TrFE)], pode apresentar ferroeletricidade espontânea a temperatura ambiente¹. O copolímero P(VDF-TrFE) também é semi-cristalino, e foi o primeiro material polimérico a apresentar transição de fase ferro-paraelétrica (FP). [15, 16, 17, 18].

A literatura científica contempla milhares de artigos relacionados ao homopolímero PVDF e seu copolímero P(VDF-TrFE). Recentemente, em 1998, uma publicação firmou um novo foco de pesquisa nestes polímeros ao relatar as induções do *efeito relaxor*² e da *eletrostricção*³ gigante em um material polimérico. Este efeito foi induzido no copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} pela exposição a radiação eletrônica de alta energia. Sua ferroeletricidade normal assumiu um comportamento ferroelétrico relaxor, e o seu acoplamento eletromecânico piezoelétrico passou a ser eletrostrictivo de intensidade superior às aquelas observadas em quaisquer outras classes de materiais. [19].

Vários foram os estudos em polímeros irradiados posteriores à publicação de 1998, e em sua totalidade utilizaram radiações de partículas de alta energia (eletrônica, de prótons, e de partículas alfa) [20, 21, 22]. Lembramos que irradiadores de alta energia são economicamente onerosos, coibindo a produção e comercialização de dispositivos com a atividade eletromecânica enfatizada pela radiação.

O trabalho que segue apresenta o relato de nossas investigações a respeito da formação do efeito relaxor por irradiação eletromagnética. Inicialmente aprofundamos nossos

¹Ferroeletricidade espontânea quando constituído de 18 a 63 %molar de TrFE.

²Materiais relaxores formam uma subclasse dos materiais ferroelétricos, cuja transição de fase ferro-paraelétrica se apresenta difusa, a temperatura do máximo da constante dielétrica depende da frequência de medida, não permitindo a determinação de uma única temperatura de Curie, mas sim uma região de temperatura de Curie. Maiores detalhes no capítulo a seguir.

³Eletrostricção: padrão de atividade eletromecânica apresentada por um material, onde a deformação percentual $L\%$ ($= \Delta L/L$) das dimensões do material e o campo elétrico E aplicado se relacionam por $L\% \sim E^2$. Maiores detalhes no capítulo a seguir.

trabalhos pioneiros onde demonstramos que a radiação ionizante de alta energia (radiação gama, $R\gamma$) é capaz de induzir a fase ferroelétrica relaxora do polímero [23]. Numa etapa posterior, relatamos, pela primeira vez, o comportamento do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} exposto à radiação ionizante de baixa energia (radiação ultravioleta, RUV). Investigamos as condições necessárias para a indução de efeito relaxor utilizando cada tipo de irradiação. Identificamos as alterações químicas decorrentes da RUV, e vimos que a causa do efeito relaxor via RUV é exclusivamente decorrente das alterações químicas intramoleculares, sem a formação de ligações intermoleculares, como ocorre no caso dos materiais irradiados com partículas de altas energias [24, 25, 26], incluindo irradiação gama, como também será mostrado aqui.

O processo de irradiação de baixa energia utilizado pode ser otimizado, mas já se mostrou viável economicamente. O custo de um radiador gama de médio porte é aproximadamente R\$ 10^6 ; por sua vez, o uso de RUV exigiu um investimento aproximado de R\$ 10^3 .

1.3 Organização deste trabalho

Esta obra é distribuída em seis capítulos e alguns apêndices. O trabalho propriamente dito está distribuído ao longo dos capítulos, e algumas informações adicionais para auxiliar a compreensão deste trabalho compõem os apêndices.

Este primeiro capítulo, que se estende ao final desta seção, objetiva a contextualização e apresentação geral do trabalho desenvolvido.

Na seqüência temos o capítulo 2 que traz um conjunto de informações teóricas, nas quais as afirmações posteriores serão baseadas. Distribuído em seções, aborda conheci-

mentos do estado sólido, da ciência dos polímeros e da física nuclear.

Os aspectos técnicos são descritos no capítulo 3. Nele são explicitadas as medidas tomadas na preparação das amostras, bem como o detalhamento das técnicas de caracterização utilizadas.

Nos capítulos 4 e 5 são apresentados os resultados obtidos dos polímeros tratados com as radiações eletromagnéticas e suas interpretações possíveis. O capítulo 4 disserta sobre os resultados decorrentes da radiação de eletromagnéticas alta energia, radiação gama. Os resultados associados à radiação eletromagnéticas de baixa energia, radiação ultravioleta, são abordados no capítulo 5.

As conclusões possíveis deste trabalho são contempladas no capítulo 6.

Complementando esta obra, temos um total de três apêndices. Nos dois primeiros apêndices são contemplados (i) o irradiador ultravioleta com controle de temperatura, e (ii) o sistema automatizado de controle térmico e aquisição dielétrica, ambos desenvolvidos e utilizados neste trabalho. O apêndice final possui cunho teórico, que aborda (iii) o uso da transformada de Fourier em espectroscopia óptica.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste segundo capítulo é apresentado um conjunto de informações úteis para a compreensão do trabalho descrito nos capítulos posteriores.

2.1 Propriedades de materiais dielétricos cristalinos

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar, denominada *célula primitiva*, passível de operações de simetria que transformam a estrutura cristalina nela própria [27]. Daremos atenção aos princípios de classificação de estruturas cristalinas baseado na simetria pontual. Neste critério são consideradas as operações de simetria que a célula primitiva de uma estrutura cristalina possui, que, a saber, se subdivide em trinta e dois *grupos de ponto* [28]. Pela análise de simetria podemos avaliar a distribuição de cargas elétricas na célula cristalina, identificando então as estruturas capazes de apresentar momento dipolar elétrico (intrínseco ou induzido) e suas propriedades elétricas conseqüentes.

A polarização \vec{P} é definida como o momento de dipolo \vec{p} por unidade de volume ¹.

¹O momento **dipolar elétrico** pode ser determinado por $\vec{p} = \iiint_V \rho(\vec{r})\vec{r}dxdydz$, em meio contínuo, ou, em meio discreto por $\vec{p} = \sum_i q_i\vec{r}_i$, tomando-se a integral, ou o somatório, sobre a distribuição de cargas contidas no volume V de interesse. A **polarização** \vec{P} é definida como $\vec{P} = \vec{p}/V$.

A polarização \vec{P} do cristal se relaciona ao momento dipolar elétrico \vec{p} da célula unitária pela expressão $\vec{P} = \vec{p}/v$, onde v é o volume da célula unitária. Eventualmente um cristal de célula polar pode se apresentar macroscopicamente como apolar. Isto é possível, pois o cristal finito pode agregar cargas elétricas à sua superfície, mascarando as reais propriedades da estrutura cristalina. A polarização macroscópica do cristal somente equivale à polarização da célula cristalina em cristais infinitos e perfeitamente ordenados. Num cristal real também podem existir domínios desemparelhadas que levarão a uma polarização macroscópica menor do que a polarização da sua célula cristalina.

2.1.1 Piezoeletricidade

Um cristal piezoelétrico é aquele que apresenta uma variação em sua polarização elétrica quando submetido a uma tensão mecânica externa. Reciprocamente, um campo elétrico aplicado ao cristal produzirá uma deformação elástica no cristal [27]. A atividade piezoelétrica é sensível ao sentido do estímulo aplicado. Por exemplo, podemos contrair ou expandir um cristal piezoelétrico apenas invertendo o sentido do campo elétrico aplicado sobre o mesmo. Cristais piezoelétricos apresentam uma relação linear entre o estímulo aplicado e a resposta apresentada. [29]

A descrição matemática do acoplamento eletromecânico em piezoelétricos exige uma notação tensorial, tendo em vista as anisotropias possíveis e suas diferentes respostas aos estímulos aplicados em diferentes direções cristalográficas. Unidimensionalmente, a modelagem envolve as equações:

$$\begin{aligned} P &= d \cdot Z + \chi \cdot E; \\ e &= s \cdot Z + d \cdot E; \end{aligned}$$

onde as grandezas envolvidas representam: P - a polarização; d - a constante de defor-

mação piezoelétrica, χ - a suscetibilidade dielétrica; Z - a tensão mecânica; E - o campo elétrico; s - a constante de compliância elástica; e e - a deformação elástica. Na versão tensorial, temos os coeficientes piezoelétricos dados pela forma:

$$d_{i\lambda} = \left(\frac{\partial e_\lambda}{\partial E_i} \right)_Z,$$

cujos índices representam $i = x, y, z$ e $\lambda = xx, yy, zz, xy, yz, zx$. [27]

Uma distribuição de carga não centrossimétrica permite ao cristal apresentar a atividade piezoelétrica. A piezoelectricidade pode se manifestar em cristais: com polaridade intrínseca (10 grupos de ponto); e em cristais suscetíveis à polarização por indução externa (outros 10 grupos de ponto).² As figuras 2.1 e 2.2 apresentam dois esboços de estruturas piezoelétricas.

Tecnologicamente, piezoelétricos são úteis na confecção de atuadores e sensores eletromecânicos. Um exemplo didático de cristal piezoelétrico atuador são os *tweeters* encontrados em caixas de som, responsáveis pelo reforço de sons agudos (de alta frequência). Uma aplicação clássica de piezoelétrico sensor é encontrada nos *pick-up's* das vitrolas, transformando o padrão de ondulação registrado na superfície do vinil em sinal elétrico.

2.1.2 Piroelectricidade

Cristais cujas células unitárias têm um momento de dipolo não nulo são chamados de *piezoelétricos* [28], pois sua polarização será diretamente vinculada à temperatura (do grego, *piro* = fogo). Uma variação térmica pode alterar a polarização macroscópica tanto

²Grupos piezoelétricos polares: $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{1v} (=C_s), C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}$ e C_{6v} . Grupos piezoelétricos não polares: $C_{3h}, D_2, D_3, D_4, D_6, D_{2d}, D_{3h}, S_4, T$ e T_d .

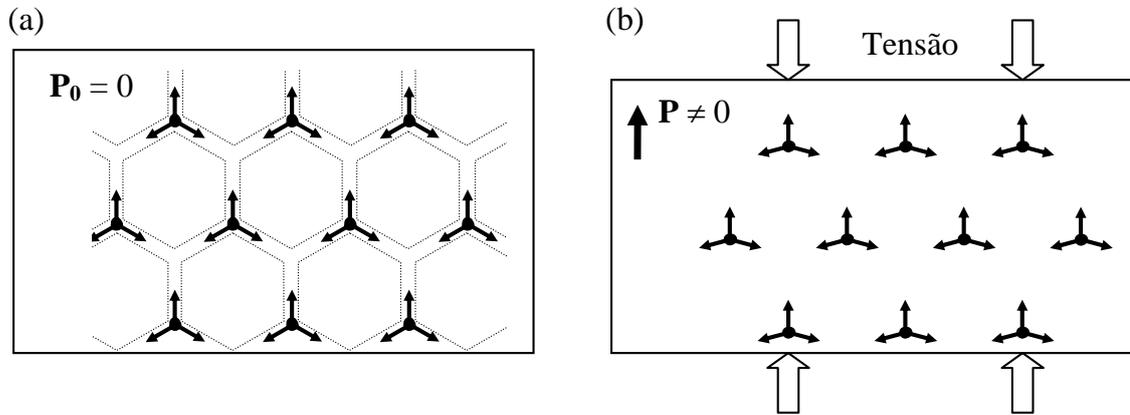


Figura 2.1: Estrutura hexagonal formada por íons positivos e negativos alternados sobre os vértices é desprovida de polarização quando não tensionado (a), mas desenvolve uma polarização resultante quando submetido a uma tensão externa (b).

Exemplo baseado na ref. [27]: “As setas indicam momentos de dipolo; cada conjunto de três setas representa um grupo planar de íons designados por A_3^+ B^{3-} , com um íon B^{3-} em cada vértice”.

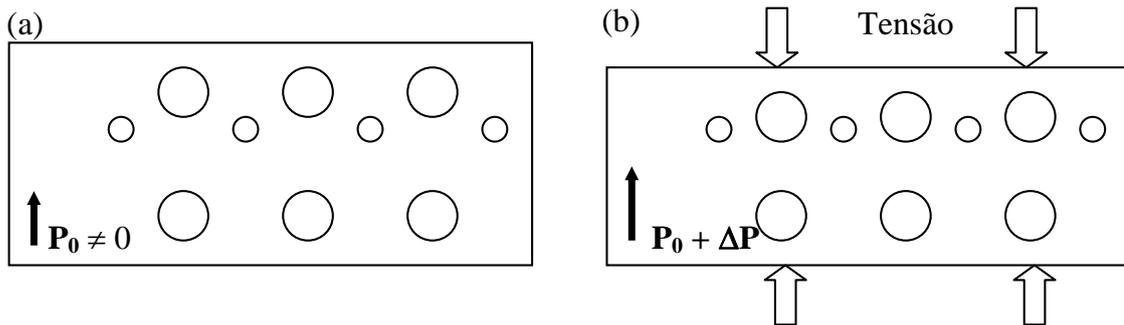


Figura 2.2: Esboço de um cristal polar constituído por cátions e ânions. O cristal polar não tensionado (a) altera sua polarização quando submetido a uma tensão externa (b). A variação na polarização ΔP é a polarização piezoelétrica induzida.

Exemplo baseado na ref. [27].

por meio de mudanças nos parâmetros de rede, quanto por redefinição do emparelhamento dos dipolos em decorrência das vibrações térmicas. Um esboço deste último mecanismo é apresentado na figura 2.3. O efeito reverso é chamado de efeito eletrocalórico [29, 30].

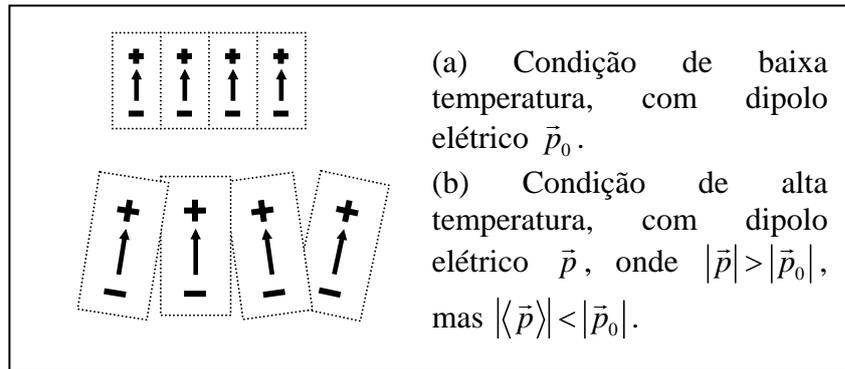


Figura 2.3: Influência da temperatura no alinhamento dipolar em cristais. Trata-se de um esboço didático onde a influência térmica está exageradamente enfatizada. Por hipótese, o cristal encontra-se perfeitamente organizado em baixa temperatura e, com o aumento de temperatura, seus parâmetros de rede expandem alterando o dipolo elétrico da célula, o volume da célula, e grau de ordenamento das células. A mudança na polarização final decorrente da alteração térmica é chamada de polarização piroelétrica.

O conjunto de materiais piroelétricos é um subconjunto dos materiais piezoelétricos, formado apenas pelos cristais de polaridade espontânea. Os piezoelétricos não polares são incapazes de apresentar piroeletricidade primária, pois os efeitos térmicos se manifestarão igualmente em todos os seus eixos, mantendo a polarização nula.

2.1.3 Ferroeletricidade

Ferroelétricos são materiais que apresentam dipolo elétrico mesmo na ausência de campo elétrico externo, tal como os piroelétricos, com a particularidade de a polarização ser reversível pela aplicação de campo elétrico externo. Os ferroelétricos constituem um subconjunto dos materiais piroelétricos. [27, 28]

A nomenclatura *ferroeletricidade* é inspirada no *ferromagnetismo*³. A ferroeletricidade é vinculada ao estado do material, e não propriamente à sua composição química. Um material no estado ferroelétrico apresenta uma polarização intrínseca, cujo sentido é reversível pela aplicação de campo elétrico externo, e cujo módulo diminui com o aumento da temperatura. Com a elevação da temperatura, uma estrutura ferroelétrica (polar) pode se transformar numa estrutura apolar, denominada fase paraelétrica. A temperatura da transição ferro-paraelétrica é conhecida como *Temperatura de Curie* (T_C).

Do ponto de vista prático-experimental, uma maneira de identificar a ferroeletricidade de um material é verificar a apresentação do *ciclo de histerese dielétrica* obtido por ciclagem do campo elétrico aplicado na amostra. A figura 2.4 apresenta a resposta padrão de um ferroelétrico submetido a medidas de histerese elétrica, e destaca as grandezas características: polarização de saturação, polarização remanescente e campo coercivo. Pormenores da histerese ferroelétrica são descrito em termos dos *domínios ferroelétricos*, que são regiões do material com polarização uniforme. [31]

As grandezas características do ciclo de histerese dielétrico, citadas acima, são assim

³A origem da nomenclatura é citada aqui, pois o magnetismo é um conceito mais amplamente abordado nos textos científicos introdutórios de ciência dos materiais, e serve de ponto de partida à compreensão da fenomenologia ferroelétrica. Lembramos que a ferroeletricidade nada tem haver com o elemento químico ferro. A ferroeletricidade e o ferromagnetismo apenas compartilham de uma similaridade entre as propriedades gerais dos seus campos e variáveis, por exemplo, o deslocamento elétrico e a indução magnética, os campos coercivos, e os campos remanescentes.

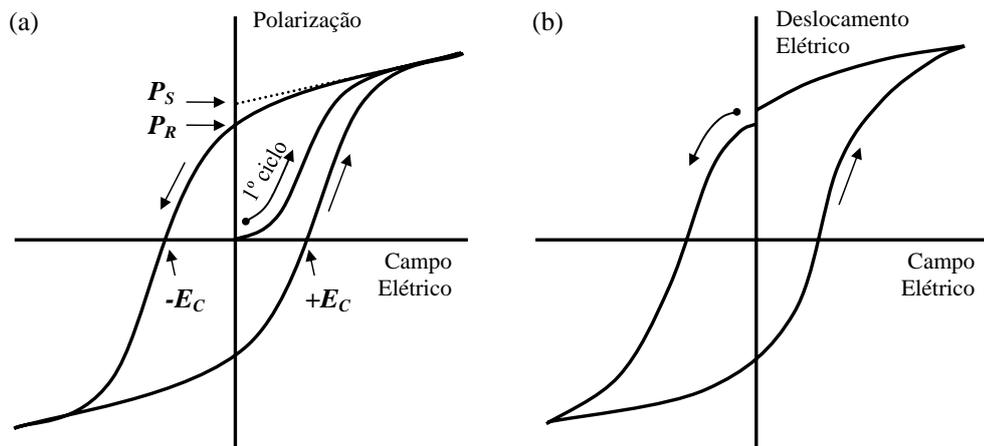


Figura 2.4: Ciclos de histerese ferroelétrica obtidos de (a) amostra ferroelétrica inicialmente despolarizada, cujos domínios não apresentam uma orientação privilegiada inicial, e (b) amostra ferroelétrica inicialmente polarizada, com domínios previamente alinhados.

Recebem destaque nas curvas de histerese os pontos identificados por P_S , P_R , E_C , a saber, respectivamente, polarização de saturação, polarização remanescente, e campo elétrico coercivo. As setas indicam o caminho seguido pelo processo.

O quadro (a) foi baseado em [27], atribuído ao primeiro ciclo de histerese de ferroelétrico típico. O quadro (b) reconstruído de *apud.* [32], inédita de R. G. Kepler, *Org. Coatings Plast. Chem.* **38**, 706 (1978), apresenta um ciclo de histerese de um filme de PVDF (25 μm de espessura) obtido após uma série de ciclos.

compreendidas: (i) a polarização de saturação é a polarização que o material apresentaria se todos os seus domínios estivessem orientados na mesma direção, na ausência de campos externos; (ii) a polarização remanescente é a polarização macroscópica, que persistirá no material previamente polarizado, na ausência de campo elétrico externo; (iii) e campo coercivo é o campo elétrico externo necessário para reorientar uma fração dos domínios ferroelétricos, tal que a polarização macroscópica seja nula. A aplicação de um campo superior ao campo coercivo reverte, pois, o sentido da polarização do material. Ressaltamos que os valores da polarização remanescente e do campo coercivo de cada material dependem da temperatura e da frequência de ciclagem do campo aplicado, grandezas estas que influenciam na dinâmica entre domínios.

Na evolução térmica do diagrama de histerese, apresentada na figura 2.5, nota-se a redução da polarização remanescente com o aumento da temperatura. Como exceção da evolução térmica apresentada, há materiais cujas fases ferroelétricas se mantêm estáveis até o seu processo de fusão, sem apresentar a típica transição de fase cristalina ferro-paraelétrica.

A agitação térmica tende a destruir a ordem ferroelétrica. As principais transições estruturais termicamente ativadas são (i) a de *ordem-desordem*, onde a ordem dos íons é alterada, acompanhada de um salto de entropia, e (ii) as transições *displacivas*, oriunda de deslocamento translacional ou orientacional de toda uma subrede de um tipo de íons (chamado *modo condensado ou soft*), exigindo ou não um calor latente (relativamente pequeno) para a transformação.

O comportamento da polarização remanescente *versus* temperatura é sintetizado na figura 2.6. Aspectos que merecem destaque são:

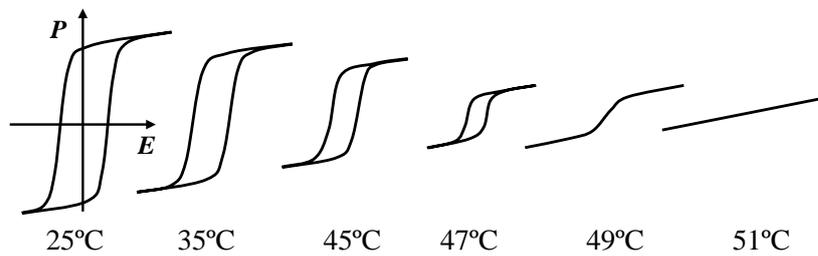


Figura 2.5: Evolução padrão do ciclo de histerese ferroelétrica, em função da temperatura. A histerese deixa de existir em temperatura igual-superior à temperatura de Curie.

Histereses obtidas de um cristal de sulfato de triglicina (TGS), conforme ref. [33].

- para temperaturas iguais ou superiores à Temperatura de Curie temos a fase paraelétrica cuja *polarização remanescente* é nula;
- se a polarização apresentar uma descontinuidade em T_C ($\Delta P \neq 0$), a transição é dita transição de *primeira ordem*, mas se a polarização não apresentar descontinuidade ($\Delta P = 0$) tem-se então uma transição de *segunda ordem* (ou superior);
- na transição da fase ferroelétrica à fase paraelétrica, a constante dielétrica apresenta uma singularidade em T_C . A divergência da constante dielétrica em T_C é oriunda do fato de o sistema se tornar fortemente correlacionado na região crítica. As interações dipolares, sendo de longo alcance, e o comprimento de correlação tendendo a infinito quando se aproxima de T_C , levam a uma elevada resposta a pequenos estímulos elétricos (a susceptibilidade cresce muito, o mesmo ocorrendo com a energia armazenada no sistema).

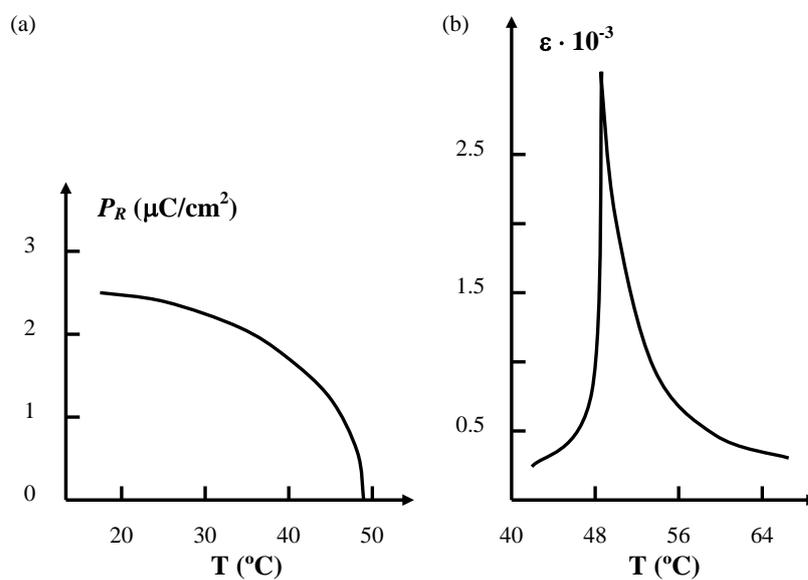


Figura 2.6: (a) Polarização espontânea ou polarização remanescente P_R em função da temperatura. No aquecimento a polarização decai à zero na temperatura de Curie. (b) A catástrofe da polarização na temperatura de Curie é acompanhada por uma anomalia na constante dielétrica. Figuras reconstruídas a partir da ref. [33], relativas ao cristal TGS.

2.1.4 Ferroeletricidade normal e tipo relaxor

Historicamente, o conceito de ferroeletricidade foi consolidado com as observações experimentais de Valasek (1921) [34], ao estudar o *sal de rochelle* (tartarato de sódio e potássio tetrahidratado). Buscas por inovações tecnológicas em materiais eletroativos levaram à descoberta de novos materiais ferroelétricos, onde se destacam as cerâmicas baseadas no titanato de bário ($BaTiO_3$). O $BaTiO_3$ se destacou por apresentar elevada constante dielétrica (maior que 10^3), por exibir mais de uma fase ferroelétrica, por ter uma estrutura mais simples que o sal de rochelle e ser o primeiro ferroelétrico a apresentar uma transição de fase ferro-paraelétrica [35, 36]. Posteriormente surgiram novos materiais ferroelétricos com alto potencial tecnológico, tais como o titanato chumbo (PT), o titanato zirconato de chumbo (PZT), o titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) e a cerâmica de niobato de chumbo e magnésio (PMN). A cerâmica PMN, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, foi o primeiro material relaxor descoberto, segundo relatos de Smolenskii *et. al.*, em 1954 e posteriormente [37, 38, 39].

Materiais ferroelétricos normais podem apresentar modificações na simetria cristalina durante a alteração da sua temperatura, em um processo de aquecimento podem trocar sua estrutura polar por uma de maior simetria, podendo chegar a uma fase não polar. Como já mencionamos, a temperatura de transição entre as fases polar e apolar (respectivamente ferroelétrica e paraelétrica) é conhecida como temperatura de Curie, T_C . O comportamento padrão da polarização remanescente e da constante dielétrica durante esta transição dos ferroelétricos normais foi sintetizado na figura 2.6. As singularidades apresentadas por ferroelétricos normais em sua transição de fase ferro-para são bem definidas,

por exemplo a polarização remanescente reduz subitamente a zero e a constante dielétrica tem uma apresentação aguda.

A ferroeletricidade é um fenômeno cooperativo. Conseqüentemente, a polarização responde à variação de campos elétricos externos de fraca intensidade, em freqüências que podem se aproximar da freqüência de vibração da rede. Como resultado, a susceptibilidade dielétrica χ , em um estado homogêneo (ferroelétrico normal), é praticamente independente da freqüência abaixo da freqüência de vibração da rede [40].

Os materiais ditos *ferroelétricos relaxores* (FR) são materiais que possuem como principal característica a transição de fase difusa, diferente dos ferroelétricos normais que têm uma transição de fase aguda. Nos relaxores, a polarização remanescente decai suavemente ao longo de uma ampla faixa de temperatura, e a singularidade na constante dielétrica associada à transição de fase se apresenta bem larga, sem um pico pronunciado. Também, a temperatura de máximo da constante dielétrica (parte real) depende da freqüência de medida e desloca-se para temperaturas maiores com o aumento da freqüência de medida [41]. Nos relaxores não é possível definir uma temperatura de Curie, quando necessário, fala-se em região de Curie. Resultados característicos dos FR que ilustram as linhas acima são apresentados na figura 2.7.

Também, diferentemente dos ferroelétricos normais que apresentam atividade eletromecânica tipo piezoelétrica, os ferroelétricos relaxores apresentam atividade eletromecânica tipo eletrostrictiva (ver subseção posterior) e tipo piezoelétrica. A saber, os maiores acoplamentos eletromecânicos e as maiores constantes dielétricas pertencem aos materiais relaxores, entre outras particularidades [44]. Ocorre que, apesar da elevada aplicabilidade das propriedades exclusivas dos relaxores e ampla atividade de pesquisa focada nesta classe

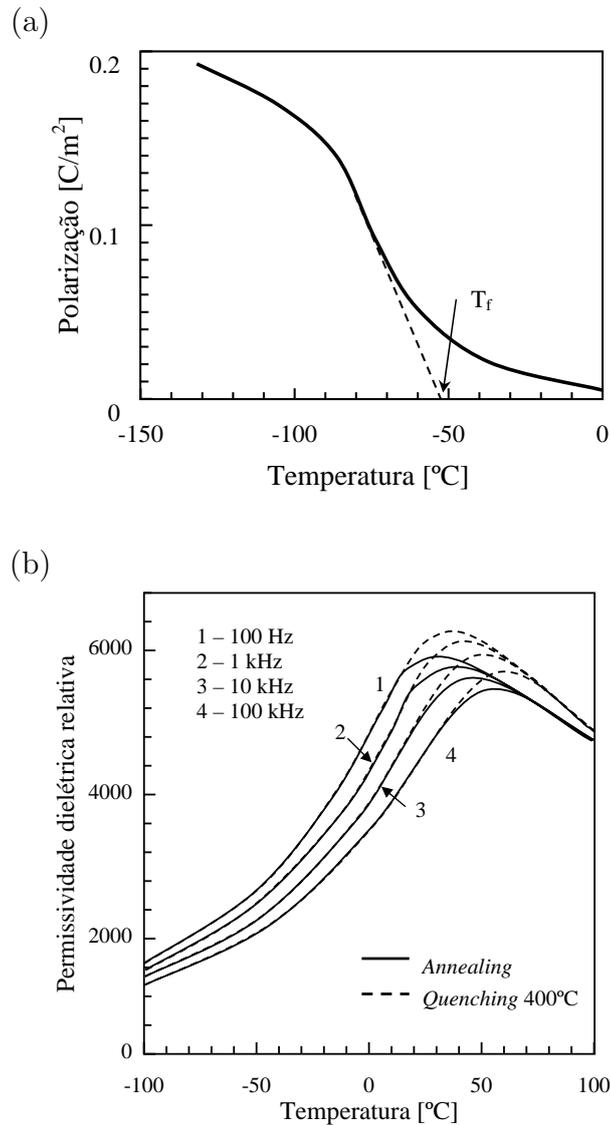


Figura 2.7: Propriedades gerais de um material ferroelétrico relaxor. a) A polarização remanente reduz sensivelmente com o aumento da temperatura, entretanto não converge para zero mesmo para temperaturas muito acima da suposta temperatura de Curie. b) A permissividade dielétrica apresenta-se sem uma temperatura de transição definida, tanto pelo caráter difuso da transição, quanto pela dependência da frequência utilizada na medida dielétrica.

A figura (a) é atribuída à cerâmica PMN, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, reconstruída a partir de [42]. Em seu tracejado temos a extrapolação empírica da temperatura de congelamento (Ver Lei de Vogel-Fulcher).

A figura (b) é atribuída à cerâmica PLZT, $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$, e foi reconstruída da referência [43], com $x = 0.095$ e $y = 0.35$, obtida após diferentes processamentos térmicos (linhas contínuas e pontilhadas), nas frequências de 100Hz, 1kHz, 10kHz e 100kHz.

de materiais, e atualmente ainda não existe uma teoria completa que os descrevam [45].

Os modelos propostos para explicar o comportamento dos relaxores evoluíram ao longo dos tempos. Algumas considerações sobre a natureza microscópica dos relaxores consideradas responsáveis pelo seu comportamento macroscópico são descritas nos itens que seguem:

- Nos relaxores a polarização remanescente decai suavemente ao longo de uma ampla faixa de temperatura (dezenas à centenas de graus Celsius) não explicável em termos das flutuações estequiométricas ou de distribuição de volumes. Observações recentes sugerem a existência de dipólos elétricos permanentes dispersos na fase de alta temperatura (paraelétrica). Estes dipolos seriam responsáveis pela polarização de pequenos volumes ao seu redor, de dimensões nanométricas, chamados de nanoregiões polares ou nanodomínios. A origem destes dipolos (permanentes) é atribuída a impurezas, defeitos, e outros, não reversíveis pela ação de temperatura ou de campos elétricos. A orientação destes dipolos-defeitos pode ser relativamente constante no espaço mas aleatória entre si, por consequência a orientação aleatória dos domínios resultantes coibe a ferroeletricidade normal do material em sua fase de baixa temperatura, e reduz o comprimento de correlação ferroelétrico, interferindo nas demais propriedades macroscópicas típicas dos ferroelétricos;

- Parte da natureza difusa da transição dos relaxores têm sido atribuída à flutuações locais da sua composição química e flutuação da concentração de defeitos estruturais. Consequentemente cada fração do material teria uma temperatura de transição associada às suas características, justificando assim a apresentação da transição macroscópica ao longo de uma faixa de temperatura. Também, sabe-se que a estabilidade térmica de um

domínio ferroelétrico pode depender do seu volume, pois neles ocorre uma competição entre as energias de volume e de superfície do domínio, tal que a fase ferroelétrica deixa de ser estável em materiais com domínios de dimensões da ordem de 10^2 \AA ou menores. Portanto, uma distribuição de pequenos volumes de domínios também pode promover uma transição de fase macroscópica que ocorre ao longo de uma faixa de temperatura;

- A dispersão na temperatura de máximo da constante dielétrica em relação à frequência de medida pode ser bem representada pela lei de Vogel-Fulcher (VF):

$$f_m = f_0 \cdot e^{-\frac{U}{K_B(T_M - T_F)}};$$

cujos parâmetros envolvidos são: f_m - frequência de medida; f_0 - fator pré-exponencial; U - pseudo energia de ativação; K_B - constante de Boltzmann; T_M - temperatura do máximo da constante dielétrica (parte real) e; T_F - temperatura de congelamento (*freezing*).

Historicamente uma equação empírica foi escrita independentemente por Vogel, Tamman e Fulcher para tratar as propriedades da viscosidade em líquidos superresfriados, na forma $\eta = C \cdot \exp\{B/(T - T_0)\}$, com $C \propto T^{1/2}$, denominada equação VTF [46]. A equação de VTF pode ser reescrita e adequada à diferentes estudos voltados a sistemas superresfriados (por exemplo: condução elétrica, tempos de relaxação e viscosidade). A equação de VF é um caso particular da equação de VTF, e considera o fator pré-exponencial independente da temperatura. Ao aquecer um amorfo homogêneo, ele transita do seu estado vítreo para o seu estado superresfriado, em uma temperatura bem definida chamada de temperatura vítrea [47]. A equação de VF visa descrever as relaxações de um amorfo em seu estado superresfriado, indicando: a temperatura em que os processos de relaxações tem seu início (T_F); a pseudo-energia de ativação U sinaliza a

extensão (largura) da dispersão dos processos de relaxação termicamente ativados; e o fator pré-exponencial f_0 indica o limite de maior frequência à qual os processos em estudos deixam de responder aos campos aplicados, conforme ilustrado na figura 2.8.

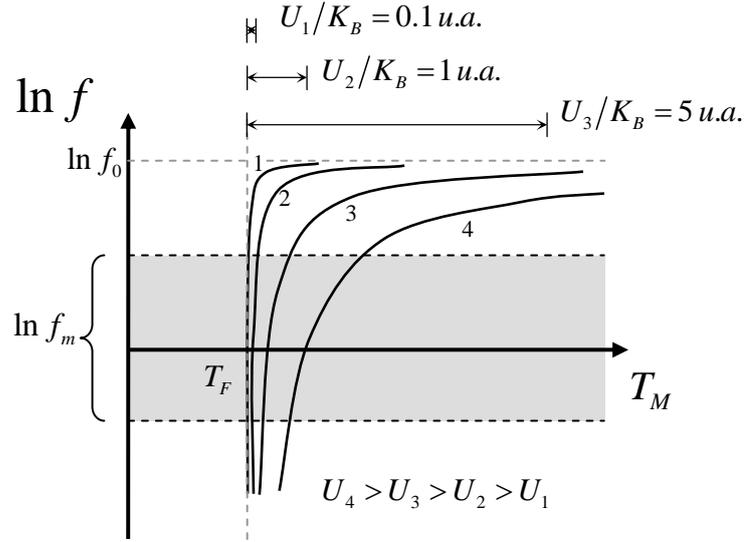


Figura 2.8: Representação gráfica da equação de Vogel-Fulcher, seus parâmetros e limites de validade para diferentes energias de ativação. Tipicamente o domínio da frequência de medida acessível com um equipamento de medida dielétrica varia de sub-Hertz a mega-Hertz. A razão U/K_B tem unidade de temperatura, e indica a extensão da dispersão térmica dos processos de relaxações que ocorrem acima da temperatura de congelamento T_F .

Observamos que a aplicação da lei Vogel-Fulcher à um material ferroelétrico normal (sem dispersão) é matematicamente possível, embora indevida, pois resultará em uma pseudo-energia de ativação nula. Para justificar a afirmação escrevemos a lei de VF, $f = f_0 \exp(-U/K_B(T_M - T_F))$, de maneira a isolar a pseudo-energia U , na forma $U = (T_M - T_F) \cdot K_B \ln(f_0/f_m)$. Em materiais sem dispersão, tanto a temperatura de

máximo T_M quanto a temperatura de congelamento T_F coincidem com a temperatura de Curie talque $T_M - T_F = 0$, então $U = 0$ para qualquer material sem dispersão. Um ferroelétrico normal seria representado na figura 2.8 por uma linha reta, vertical, passando por T_F . Na literatura não é convencional a aplicação da lei de Vogel-Fulcher à um material ferroelétrico normal, mas neste trabalho isto se faz necessário para avaliar a ação das radiações eletromagnéticas (gama e UV) no processo de indução do efeito relaxor em um material que, à priori, até então, é conhecido como ferroelétrico normal.

Viehland, Jang e Cross [48] apresentaram uma interpretação da equação de VF aplicada aos ferroelétricos relaxores. Segundo eles a energia de ativação U representa a energia de ativação para flutuações na polarização de um *cluster* isolado, termicamente ativado, com interação de curto alcance entre seus clusters vizinhos, onde $K_B T_F$ é uma medida da energia de interação.

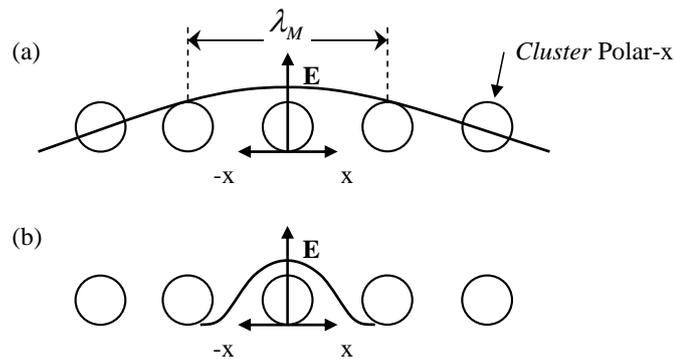


Figura 2.9: Esquema representativo da correlação ferroelétrica. Os círculos são os nanodomínios polares, o campo elétrico local E do domínio possui sua intensidade representada pela curva que o envolve. λ_M é o comprimento de correlação mínimo necessário para haver interação ferroelétrica entre nanodomínios. Em (a) os clusters estão correlacionados, apresentando um comportamento ferroelétrico normal. Em (b) os clusters estão fracamente correlacionados, estabelecendo uma fase ferroelétrica relaxora.

Figura reproduzida a partir de [42], para o material PMN, com $\lambda_M \cong 20\text{nm}$.

FigCompCorrelacao

A fenomenologia dos materiais ferroelétricos normais ou relaxores é atribuída ao padrão de correlação estabelecido entre seus domínios polares. Sistemas ferroelétricos normais apresentam um comprimento de correlação maior que a distância entre seus domínios (tendendo a dimensões macroscópicas, dito *infinito*), corroborando com a interação cooperativa entre domínios, que viabiliza um ferroelétrico normal. Estudos em relaxores indicam que: (i) os domínios em relaxores têm dimensões nanométricas; (ii) o comprimento de correlação é da mesma ordem ou menor que a distância entre seus domínios; e (iii) o comprimento de correlação reduz com a atividade térmica. A figura 2.9 representa a abrangência da correlação entre domínios de um relaxor em dois extremos térmicos: abaixo e acima da temperatura de congelamento. [42, 43]

2.1.5 Eletrostricção

A exposição de qualquer material dielétrico a um campo elétrico produzirá uma redistribuição de cargas no material, seja em nível iônico ou eletrônico (por ex.), alterando os parâmetros geométricos estruturais do material em questão. A relação entre o campo elétrico e a deformação geométrica é conhecida por *acoplamento eletromecânico*. Materiais centrossimétricos e não centrossimétricos apresentam padrões de acoplamentos diferenciados. Em não centrossimétricos, o acoplamento predominante é linear, e é chamado de efeito piezoelétrico (descrito em subseção anterior). O *efeito eletrostrictivo* ou *eletrostricção* (conteúdo desta seção) é um acoplamento eletromecânico não linear (quadrático) apresentado por estruturas centrossimétricas e amorfas. Em estruturas não centro-simétricas

ocorre a superposição dos efeitos piezoelétrico e eletrostrictivo.⁴

A eletrostricção tem sua resposta mecânica invariante a inversões na direção do campo elétrico aplicado, e inexistência de efeito reverso. A invariância é consequência da centrossimetria das cargas, resultando em deformações mecânicas idênticas para os campos $+\vec{E}$ ou $-\vec{E}$. A ausência de efeito reverso ocorre pois a aplicação de uma *tensão* na estrutura centrossimétrica resultará em pequenos movimentos de cargas simetricamente distribuídos em volta do centro de simetria, compensando qualquer deslocamento relativo. [33]

Tecnologicamente os materiais eletrostrictivos podem ser utilizados apenas como eletroatuadores, e nunca como sensores, devido à ausência do efeito reverso. De qualquer maneira são de grande interesse industrial, pois pertencem aos relaxores os maiores acoplamentos eletromecânicos conhecidos [19, 49].

2.2 Polímeros: conceitos fundamentais

Nesta seção é relatado um conjunto de termos técnicos, gerais da área de polímeros, e, na maioria, recorrentes nos demais capítulos. Os conceitos por ora apresentados foram compilados das obras de Mano, E. B. [50], Canevarolo Jr, S. V. [1], Bovey, F. A. [51], e Lucas, E. F., Soares, B. G. e Monteiro, E. [52].

A denominação *polímero* denota o produto de ligações químicas entre *pequenas moléculas* (monômeros), de maneira a compor uma *molécula maior* (macromolécula), tal como originalmente sugerido em grego: *poli* + *meros* = muitas partes.

⁴A quantificação da deformação mecânica devida ao efeito piezoelétrico poderia envolver diversas potências ímpares do campo elétrico ($\Delta x = aE^1 + cE^3 + \dots$), e potências pares para a eletrostricção ($\Delta x = bE^2 + dE^4 + \dots$). Entretanto, em ambos os casos, a fenomenologia é devidamente bem descrita pelo termo de menor potência; têm-se então, respectivamente, acoplamento linear, e acoplamento quadrático.

O processo responsável pela união química dos monômeros é chamado de *polimerização*. Após a polimerização, é (são) chamada(s) de *unidade(s) de repetição*, a(s) menor(es) unidade(s) capaz(es) de representar o polímero, valendo-se apenas de repetições e recombinações da(s) mesma(s).⁵

O termo polímero, criado por Berzelius, em 1832, não discriminava a quantidade de unidades de repetição incluídas na molécula. Atualmente designa-se como polímero o grupo de moléculas com um número de repetições suficientemente grande, tal que o peso molecular seja da ordem de 10^3 a 10^6 u.m.a.⁶ O número médio de unidades de repetição num polímero é também designado por *grau de polimerização*, e geralmente simbolizado por n .

Cadeias poliméricas formadas exclusivamente por um único tipo de unidades de repetição são denominadas de *homopolímeros*. Cadeias constituídas por dois ou mais tipos de unidades de repetição são denominadas de *copolímeros*. Diferentes monômeros envolvidos em um processo de polimerização são chamados de *comonômeros*. Também o termo *macromolécula* pode ser utilizado para designar cadeias grandes e complexas.

Um copolímero pode agregar o adjetivo *estatístico*, *alternado*, *bloco*, ou *enxertado*, dependendo da regularidade com que as suas unidades de repetição se distribuem ao longo da cadeia. Abaixo segue a descrição destas denominações, com representação esquemática na Tabela 2.1:

- Copolímeros *aleatórios* ou *estatísticos* – apresentam seus meros intercalados sem qualquer ordenamento, seguindo uma distribuição binomial;

⁵A representação do polímero por repetição e recombinação das unidades de repetição (meros) não é capaz de incluir os grupos extremos da cadeia, provenientes do *iniciador* e *terminador* de reação, que serão desconsiderados nesta exposição.

⁶u.m.a. : unidades de massa atômicas.

- Copolímeros *alternados* – onde governa a regularidade na disposição dos meros;
- Copolímeros em *bloco* – apresentam a alternância entre seqüências de unidades químicas iguais;
- Copolímeros *graftizados* ou *enxertados* – quando um homopolímero liga-se covalentemente à cadeia de outro homopolímero.

O número de pontos reativos em um monômero é chamado de *funcionalidade*. Monômeros de funcionalidade um (01) poderão ligar-se apenas a um outro monômero, resultando em um *oligômero* (polímero de baixa massa molecular). Monômeros de funcionalidade dois (02) ou maior poderão reagir com outros monômeros, sucessivamente. A polimerização envolvendo monômeros de funcionalidade igual ou maior que dois pode resultar em cadeias *lineares*, *ramificadas*, ou *reticuladas*. A descrição conceitual dos termos citados, suas subdivisões e esboço gráfico estão na Tabela 2.2.

Outras denominações técnicas surgirão no decorrer do texto, que serão explicadas no respectivo contexto.

2.3 Polímeros fluorados de VDF e TrFE

O poli(fluoreto de vinilideno - trifluoroetileno), P(VDF-TrFE), é um copolímero de cadeia linear, produzido a partir dos monômeros de fluoreto de vinilideno (VDF, $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$) e de monômeros do trifluoroetileno (TrFE, $\text{CHF} = \text{CF}_2$) interligados aleatoriamente. Um vasto conjunto de propriedades interessantes é apresentado por este copolímero, algumas delas sendo dependentes de sua composição molar e do encadeamento entre as unidades de repetição. Em geral, as propriedades do material são sensíveis a tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos.

Tabela 2.1: Representação das classificações de copolímeros, frente à organização das suas unidades de repetição. Tabela redesenhada da referência [52].

Denominação do copolímero	Estrutura genérica
Copolímero estatístico	$\sim A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B \sim$
Copolímero alternado	$\sim A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B \sim$
Copolímero em bloco	$\sim A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A \sim$
Copolímero enxertado ou graftizado	$ \begin{array}{c} (B)_n-B \\ \\ \sim A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A \sim \\ \qquad \qquad \qquad \\ (B)_n-B \qquad \qquad (B)_n-B \end{array} $

Tabela 2.2: Classificação de polímeros quanto à forma fixada pelas ligações químicas. Extraída da Referência [52].

Arquitetura da molécula	Designação do polímero	Descrição
	Linear	Formado pelas ligações dos monômeros em um comprimento contínuo.
	Ramificado tipo A	Arquitetura tipo pente, com ramificações longas.
	Ramificado tipo B	Arquitetura tipo pente, com ramificações curtas.
	Ramificado tipo C	Estrutura dendrítica, na qual as ramificações também apresentam ramificações.
	Reticulado	Estruturas nas quais as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma rede ou retículo.

As propriedades elétricas de interesse prático e acadêmico dos polímeros fluorados, por exemplo o acoplamento eletromecânico e a ferroeletricidade, decorrem da atividade dipolar elétrica apresentada por suas unidades de repetição. Estes dipolos são decorrentes da distribuição espacial assimétrica de cargas na unidade de repetição (os átomos de fluor concentram as cargas negativas).

Dada a dependência composicional das propriedades do P(VDF-TrFE), seguem duas subseções em que trataremos primeiramente do polímero constituído unicamente por VDF (homopolímero PVDF) e posteriormente o produto composto por VDF e TrFE (copolímero P(VDF-TrFE)). Esta abordagem distinta é justificada pela fórmula química relativamente simples do PVDF, cujas propriedades são amplamente estudadas. O seu entendimento é transponível a vários copolímeros da mesma família.

2.3.1 O Poli(fluoreto de vinilideno)

O poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, é um material polimérico termoplástico, sólido a temperatura ambiente, altamente estável a agentes químicos e mecânicos, sendo utilizado em embalagens de produtos químicos corrosivos e em diafragmas de válvulas [53]. O trabalho de Kawai (1969) [6] projetou o PVDF ao elenco dos materiais eletricamente ativos, ao relatar uma extraordinária propriedade piezoelétrica. Também agregou o conceito de material piroelétrico com os trabalhos de Bergmam *et al* (1971) [7] e Nakamura e Wada (1971) [8].

A magnitude das propriedades piroelétrica e piezoelétrica do PVDF, aliada a sua moldabilidade, resistência a impactos, flexibilidade e baixa impedância mecânica viabilizaram o lançamento, em escala comercial, do primeiro transdutor eletromecânico

polimérico, que prevalece no mercado até os dias atuais, com uso recorrente desde fones de ouvidos a sensores de ultra-sonografia de submarinos, e outras aplicações civis e militares [54, 55].

O homopolímero PVDF é produzido pela polimerização do VDF, onde a unidade de repetição $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ é polar. Convencionou-se chamar a extremidade eletropositiva $-\text{CH}_2-$ de *cabeça* e a eletronegativa $-\text{CF}_2-$ de *cauda*. Durante a polimerização do PVDF, há uma tendência (de natureza elétrica) de se estabelecer ligações *cabeça-cauda* entre os meros que formarão uma cadeia linear. A ocorrência de ligações irregulares entre as unidades de repetição, a saber, *cabeça-cabeça* ou *cauda-cauda*, são consideradas *defeitos estruturais*. Os defeitos estruturais são de caráter químico e permanente durante toda a existência da cadeia polimérica. A formação destes defeitos reduz o momento dipolar local da cadeia, e conseqüentemente surgem interações dipolares frustradas, afetando a estabilidade estrutural da *fase cristalina* (fase cristalina: assunto descrito a seguir). [56]

O dipolo elétrico oriundo do CF_2 , localmente perpendicular à cadeia carbônica, é significativamente responsável pelo comportamento das interações elétricas entre cadeias do PVDF. O processo de minimização da energia eletrostática (energia de interação entre dipolos) leva a um processo de emparelhamento local entre as cadeias. Este emparelhamento pode estabelecer uma periodicidade na matéria polimérica de dimensões muito maiores que as dimensões da unidade de repetição. Tais regiões de periodicidade finita são, na verdade, pequenos cristais moleculares, chamados de *cristalitos*. Os cristalitos se apresentam distribuídos no material e interligados por material amorfo, definindo um material *semicristalino*. A fração da matéria ocupada pelos cristalitos é conhecida por *grau de cristalinidade* da amostra. O grau de cristalinidade do PVDF varia tipicamente

de 50% a 68% [57, 53], sendo suscetível a fatores externos, tais como temperatura ou pressão.

A figura 2.10 apresenta uma estrutura denominada *esferulita*, formação radial apresentada pelo PVDF, de maior ocorrência em amostras cristalizadas lentamente em temperaturas próximas à fusão. As ramificações que formam as esferulitas são denominadas ramificações fibrilares que contêm as *lamelas*, que por sua vez comportam os cristalitos. Já, a ocorrência dos cristalitos é independente da temperatura de recristalização, mesmo na ausência das esferulitas.

Ainda explorando a figura 2.10. A qualidade dos cristalitos é fortemente ligada à matriz amorfa. As interações dipolares intra e entre cadeias estabelecem a formação dos cristalitos. A formação de cristalitos minimiza a energia eletrostática do sistema mas aumenta a energia potencial elástica da fase amorfa em decorrência do aumento do embaraçamento e tensão sobre os segmentos de cadeias que interligam os cristalitos [58], definindo assim um delimitador intrínseco do grau de cristalinidade em polímeros lineares. Desenvolvimentos recentes da técnica de Langmuir-Blodgett viabilizam o crescimento de filmes poliméricos auto construídos, transpondo esta limitação [59, 60].

As propriedades piro-, piezo-, e ferroelétricas são decorrentes das estruturas cristalinas do PVDF, que por sua vez dependem da conformação das cadeias poliméricas. Estas são seqüências regulares de ângulos de 180° (ligações *trans*, abreviado *t*) e $\pm 60^\circ$ (ligações *gauche*⁺ e *gauche*⁻, abreviado por *g*⁺ e *g*⁻ ou *g* e \bar{g}). Estes ângulos *trans* e *gauche* são ângulos que minimizam a energia de interação dipolar e volumétrica [61, 62], e estão apresentados na figura 2.11.

As principais combinações angulares responsáveis pela formação de estruturas cristali-

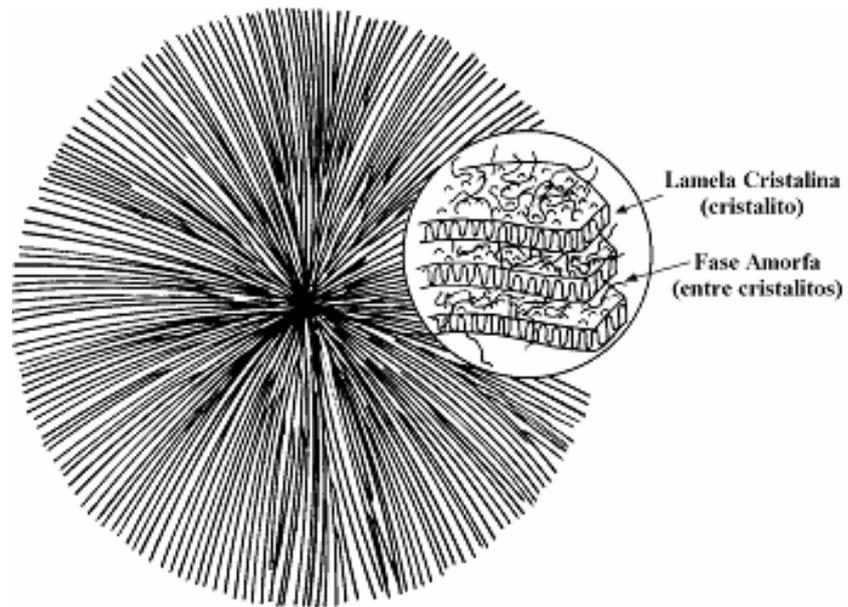


Figura 2.10: Representação de estruturas apresentadas pelo PVDF: esferulitas, lamelas, cristalitos, e matriz amorfa.

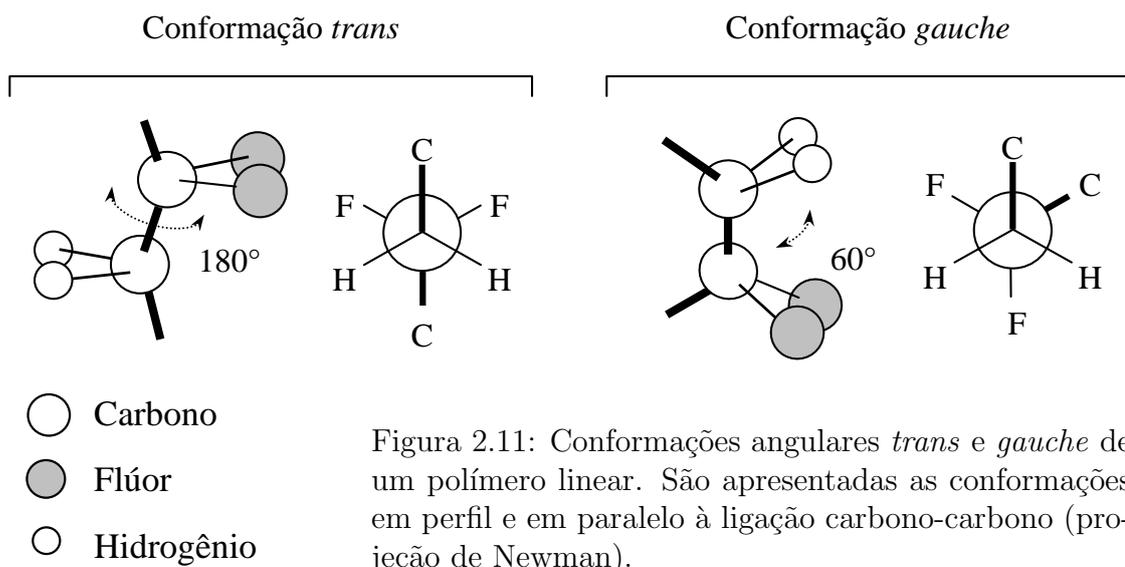


Figura 2.11: Conformações angulares *trans* e *gauche* de um polímero linear. São apresentadas as conformações em perfil e em paralelo à ligação carbono-carbono (projeção de Newman).

nas no PVDF são a *all-trans* (ou *ttt*), a tg^+tg^- , e a $t_3g^+t_3g^-$ (ou $tttg^+tttg^-$). A representação gráfica destas seqüências é dada na figura 2.12.

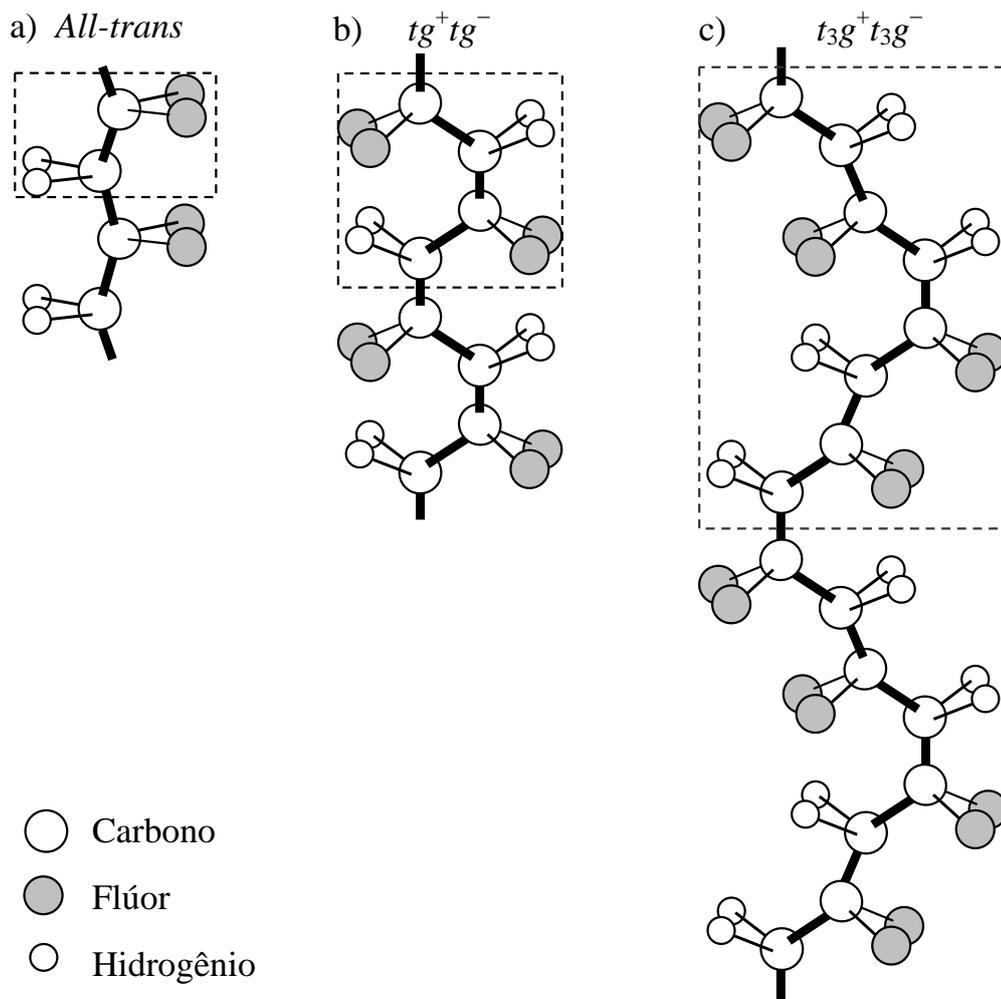


Figura 2.12: Cadeias de PVDF nas conformações angulares: a) *ttt* (*all-trans*), (b) tg^+tg^- e (c) $t_3g^+t_3g^-$. Estão destacadas as respectivas unidades de repetição.

São conhecidas cinco estruturas cristalinas distintas para o PVDF, denominadas fases α , β , γ , δ , e ϵ , cujas descrições são apresentadas imediatamente a seguir. Enfatiza-

se que as fases α (paraelétrica) e β (ferroelétrica) são as mais recorrentes e de maior importância: já as demais fases são menos frequentes e de menor interesse prático, por serem de difícil obtenção, sendo brevemente descritas.

- PVDF α : Esta é a fase mais comum do PVDF, normalmente obtida da cristalização do material a partir da fusão, sob taxa de resfriamento moderada a alta. A cadeia carbônica apresenta a seqüência angular tg^+tg^- , a qual é polar. Entretanto, a célula resultante é apolar, pois suas cadeias são dispostas antiparalelamente. Nesta fase, o arranjo conformacional tg^+tg^- é distorcido frente à definição apresentada para as ligações *trans* (180°) e *gauche* ($\pm 60^\circ$), apresentando ângulos de 179° para as ligações *trans*, e $\pm 45^\circ$ para as ligações *gauche*. A estrutura cristalina pertence ao sistema ortorrômbico (P2cm), com parâmetros de rede $a = 4,96\text{\AA}$, $b = 9,64\text{\AA}$ e $c = 4,62\text{\AA}$. A distorção angular minimiza a energia de interação eletrostática e volumétrica entre cadeias. [63]

- PVDF β : Fase mais importante do PVDF, ferroelétrica, que viabiliza a confecção de sensores e transdutores eletromecânicos e eletrotérmicos. A conformação molecular forma um *zigzag*, constituída apenas de ligações *trans*, também conhecida por *all-trans* ou *ttt*, dispostas em paralelo na estrutura. Geralmente é obtida por estiramento mecânico (250% a 500%) de filmes cristalizados a partir da fusão, ou por aplicação de campos elétricos intensos ($\sim 4\text{MV/cm}$). Tanto o estiramento quanto um campo elétrico intenso convertem as ligações *gauche* em ligações *trans*, resultando numa molécula cujo momento dipolar é essencialmente perpendicular à direção do estiramento, ou paralelo à direção do campo aplicado. Para obtenção do PVDF β macroscopicamente polarizado, combina-se o estiramento unidimensional da amostra com aplicação de campo elétrico ($\sim 1\text{MV/cm}$) perpendicular à direção do estiramento. A estrutura cristalina pertence ao grupo Cm2m

(ortorrômbico) e os parâmetros de rede são $a = 8,58\text{Å}$, $b = 4,91\text{Å}$ e $c = 2,56\text{Å}$. [63]

- PVDF γ : Compreende a conformação $t_3g^+t_3g^-$ ou $tttg^+tttg^-$, cujas cadeias apresentam seus dipolos dispostos em paralelo, formando uma célula unitária ortorrômbica polar (C2cm). A análise desta fase por difratograma de raios X apresenta os espaçamentos interplanares das fases α e β , mas com uma reflexão adicional indicando um espaçamento de $3,90\text{ Å}$, não apresentado pelas fases α ou β , caracterizando uma fase intermediária entre as fases α e β .

- PVDF δ : É muito similar à fase α , com os mesmos parâmetros de rede e mesma seqüência tg^+tg^- , entretanto as cadeias se empacotam com os dipolos em paralelo resultando numa estrutura ortorrômbica polar (P21cn). A caracterização desta fase por difratometria de raios X apenas indica algumas diferenças nas intensidades das reflexões. Por vezes, esta fase do PVDF é chamada de α -polar.

- PVDF ε : Talvez a fase menos freqüente do PVDF. Possui um arranjo $t_3g^+t_3g^-$, similarmente a fase γ , mas disposto antiparalelamente, resultando numa estrutura apolar. Esta fase só seria estável pouco abaixo da temperatura de fusão. Algumas vezes é descrita como PVDF γ -apolar.

2.3.2 O Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoroetileno)

O P(VDF-TrFE) pode ser entendido como sendo o PVDF com algumas de suas unidades de repetição $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ aleatoriamente substituídas por seqüências $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$, e mantendo a predominância das ligações cabeça-cauda (em ambas as seqüências, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ e $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$, a extremidade hidrogenada denota a cabeça). Esta estruturação permite que o copolímero final mantenha as principais características ferroelétricas originais, visto

que a sequência $-\text{CF}_2-\text{CHF}-$ também possui dipolo elétrico, embora inferior ao $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$. A fim de exemplificação visual, construímos um esboço dos segmentos de cadeia do PVDF e do P(VDF-TrFE), apresentados na figura 2.13.

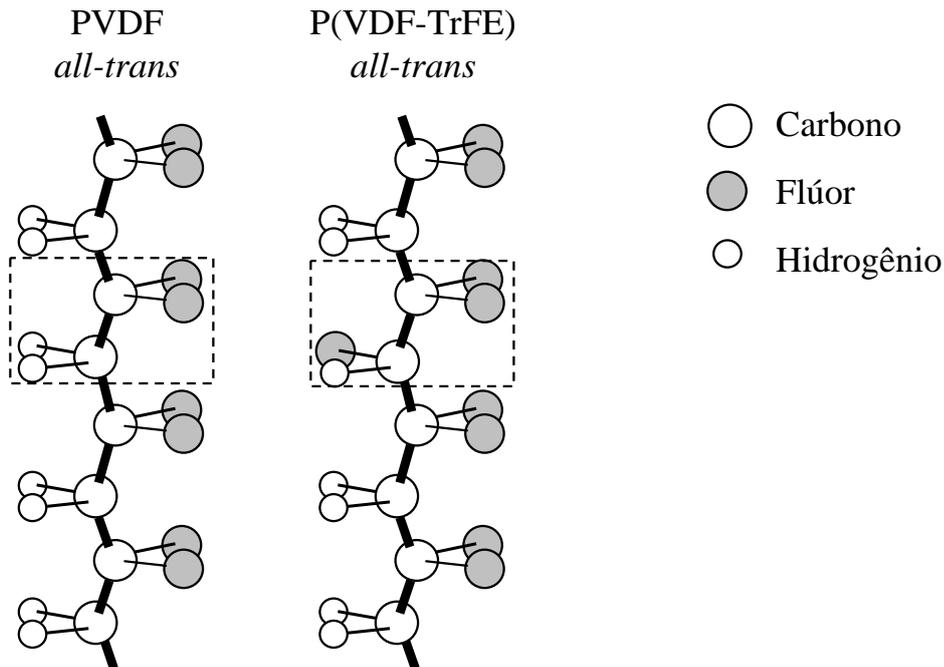


Figura 2.13: Representação parcial das cadeias do PVDF e do P(VDF-TrFE). No destaque tracejado apresentamos as unidades de repetição $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ do VDF e a $-\text{CHF}-\text{CF}_2-$ do TrFE.

A assimetria do $-\text{CHF}-$ induz distorções ao longo da cadeia carbônica, formando cristaltos com uma célula unitária maior que a do homopolímero PVDF. Também, o dipolo elétrico médio do P(VDF-TrFE) será menor que aquele do PVDF, refletindo em alterações nas propriedades macroscópicas da amostra, tal como ponto de fusão e estabilidade ferroelétrica (detalhes a seguir).

Várias propriedades do copolímero são dependentes da composição molar. Em

amostras com alta fração de VDF (82 mol% ou superior), a fase α é a mais estável, passível de transformação irreversível para a fase β (polar, ferroelétrica) por aplicação de campos elétricos e/ou estiramento. Em composições intermediárias, amostras entre 37 e 82 mol% de VDF cristalizam preferencialmente na fase β . Por sua vez, as propriedades de copolímeros pobres em VDF, com menos de 37 mol%, são muito suscetíveis aos métodos de preparação da amostra e com ferroeletricidade muito fraca.

O estado ferroelétrico de amostras ricas em VDF é termicamente estável, ocorrendo processo de fusão da amostra antes que seja verificada qualquer alteração descontínua na ferroeletricidade.

Há pouco citamos que o TrFE reduz o dipolo elétrico médio por unidade de repetição e introduz distorções na célula unitária. Uma consequência direta disto seria a desestabilização térmica da fase cristalina da amostra. Termogramas calorimétricos que demonstram o comportamento das temperaturas de transição ferro-paraelétrica e fusão frente à composição molar são apresentados nas figuras 2.14 e 2.15. Vemos que a introdução de 10 mol% de TrFE, ou mais, reduz a estabilidade térmica do estado ferroelétrico. A temperatura da transição ferro-paraelétrica se reduz com o aumento da fração de TrFE, até o extremo de 70 mol% de TrFE (30 mol% de VDF). Acima de 70 mol% de TrFE o copolímero deixa de apresentar a transição ferro-paraelétrica, consequência do acúmulo excessivo de irregularidades na respectiva estrutura cristalina.

A ferroeletricidade em polímeros foi identificada primeiramente no PVDF, em 1980 [9, 10, 11, 12]. Logo em seguida foi identificada a primeira transição de fase ferro-paraelétrica em meio polimérico, no copolímero P(VDF-TrFE)_{55/45} (55mol% de VDF e 45mol% de TrFE) [64, 65, 66]. Uma compilação de resultados que bem representa a ferroeletricidade

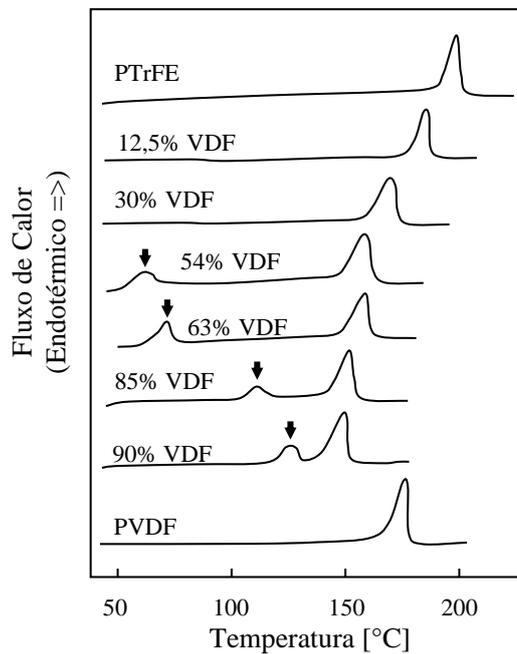


Figura 2.14: Termogramas de calorimetria para amostras de P(VDF-TrFE) em diversas composições molares de VDF e TrFE. As setas verticais indicam processos endotérmicos de transição de fase ferro-paraelétrica. Os demais picos são associados aos processo de fusão dos cristalitos.

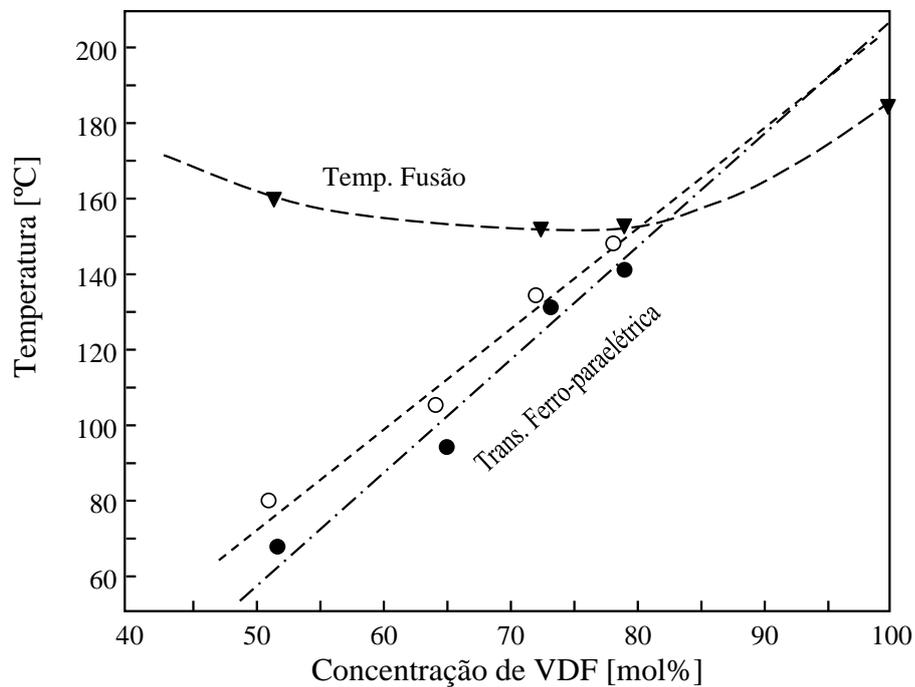


Figura 2.15: Extrapolação das temperaturas de fusão e temperatura de Curie para o copolímero P(VDF-TrFE) em função da composição molar (▼). São apresentadas duas extrapolações para a transição ferro-paraelétrica, obtidas para amostras polarizadas (○) e amostras não polarizadas (●).

do PVDF, e a transição de fase no P(VDF-TrFE), é apresentada nas figuras 2.16 e 2.17.

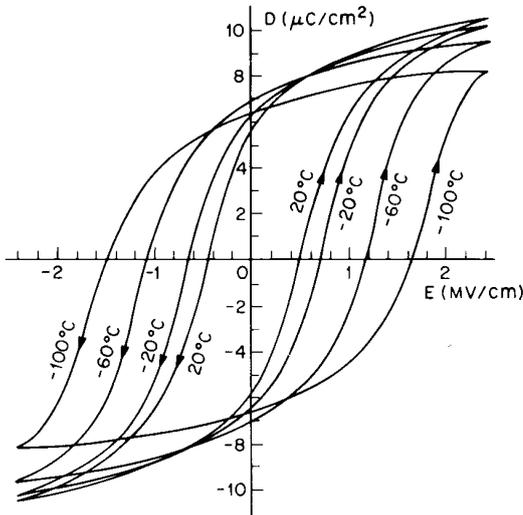


Figura 2.16: Ciclos de histerese apresentado pelo PVDF em diversas temperaturas atestam a ferroeletricidade do mesmo. As setas representam o caminho da resposta apresentada pelo material.

Figura processada a partir de *apud.* [56], de originalidade atribuída à [9], em termos do deslocamento elétrico D e o campo elétrico E .

A figura 2.17 mostra o comportamento de algumas grandezas do copolímero 55/45 em torno da sua transição de fase ferro-paraelétrica. São apresentadas anomalias em aproximadamente $70^{\circ}C$ para todas as medidas. Na seqüência vemos: a catástrofe da polarização remanescente (polarização a campo nulo); uma anomalia na permissividade dielétrica, a qual segue o modelo de Curie-Weiss (discutido a seguir); a alteração abrupta em um de seus parâmetros de rede, indicando a transformação da estrutura inicial; e uma singularidade no calor específico da amostra, cuja área compreendida pela curva e uma linha de base corresponde ao calor latente desta transição.

Ainda sobre o copolímero 55/45, sua permissividade dielétrica satisfaz razoavelmente ao modelo de Curie-Weiss, a saber:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_C};$$

ε_0 :permissividade dielétrica estática;
 C :constante de Curie, específica do material;
 T_C :temp. de transição, ou temp. de Curie;

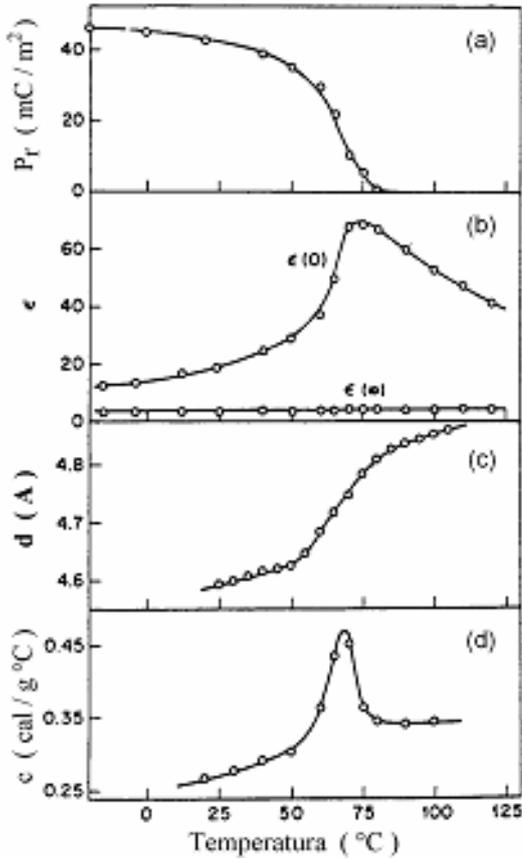


Figura 2.17: Conjunto de medidas com *descontinuidades* na transição de fase do P(VDF-TrFE)_{55/45}. É observada: (a) a Catástrofe na polarização; (b) A anomalia na constante dielétrica, segundo modelo de Curie-Weiss; (c) A alteração em um dos parâmetros de rede, indicando a mudança estrutural; e (d) uma descontinuidade no calor específico, cuja área do pico está relacionada ao calor latente da transição.

Figura reconstruída de [32], original de [17].

com os parâmetros:

- $T_C = 343K$ ($70^\circ C$)
- $C = \begin{cases} 500 K & \text{para } T < T_C; \\ 3600 K & \text{para } T > T_C; \end{cases}$
- $\epsilon_0 = 9$; (adimensional);

Conforme conjunto de dados reunidos por K. Tashiro [67], o copolímero 55/45 possui uma estrutura de baixa temperatura (ambiente) basicamente similar à fase β do PVDF (ligeiramente distorcida) com parâmetros $a = 9.12\text{\AA}$, $b = 5.25\text{\AA}$, $c = 2.55\text{\AA}$, e $\beta = 93^\circ$. Acima da transição ferroelétrica, aos $80^\circ C$, seus parâmetros de rede são $a = 9.75\text{\AA}$, $b = 5.63\text{\AA}$, e $c = 4.60\text{\AA}$ (hexagonal, $a/b = \sqrt{3}$). Antecipando um dos resultados obtidos em nossos estudos, os parâmetros de rede encontrados para o copolímero 50/50 em tem-

peratura ambiente são $a = 9.25\text{\AA}$, $b = 5.19\text{\AA}$, e $c = 2.58\text{\AA}$, muito próximos aos atribuídos ao copolímero 55/45 em temperatura ambiente.

A transformação de polímeros ferroelétricos normais em ferroelétricos relaxores foi primeiramente divulgada em 1998, ao submeter o $\text{P}(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ à radiação eletrônica de alta energia⁷ (3 MeV), com doses variando de 4×10^5 a 10^6 Gy. Juntamente com a transformação de ferroelétrico normal para relaxor, a radiação transformou o copolímero piezoelétrico em eletrostrictivo, com deformações mecânicas de até 4%, então denominado de efeito *electrostrictivo gigante*. [19]

De maneira geral, a incidência da radiação gera defeitos na fase cristalina do material, e também enrijece a matriz amorfa. Os defeitos na fase cristalina reduzem a energia volumétrica e também o volume médio dos domínios ferroelétricos. Em polímeros semicristalinos, um domínio ferroelétrico abriga diversos cristalitos interligados pela fase amorfa, e então o *travamento* da matriz amorfa pode bloquear o fenômeno cooperativo entre os cristalitos responsável pela ferroeletricidade normal. Em suma, recorrentemente, a relaxação ferroelétrica é atribuída à quebra dos domínios de polarização coerente, reduzindo-a a dimensões nanométricas.

Algumas conseqüências práticas da indução do efeito relaxor em polímeros são: (i) a temperatura de transição é reduzida para valores mais próximos da temperatura ambiente, deslocando o máximo da constante dielétrica para temperaturas menores e elevando a constante dielétrica em temperatura ambiente; (ii) a desestabilização ferroelétrica deixa

⁷Estudos de exposição de polímeros a radiações ionizantes são praticados desde as descobertas das radiações, em investigações diversas. O trabalho de B. Gross [68] remete a referências anteriores a 1900. Já, o trabalho de P. Selenyi [5] é um exemplo do emprego da radiação para o aprimoramento tecnológico. Os objetivos variam, desde aperfeiçoar eletretos em estudo pela injeção de cargas ao material, ou aprimorar a estabilidade química, ou ainda elevar a rigidez dielétrica do material para uso em cabos de alta tensão.

a fase polar mais suscetível à ação dos campos externos; (iii) a concorrência energética de mesma ordem entre as fases polar e apolar permite que a fase apolar se transforme em polar na presença de campos externos, propiciando o efeito eletrostrictivo, e como a(s) transformação(ões) ocorre(m) entre duas estruturas com parâmetros de rede significativamente distintos, tem-se o efeito eletrostrictivo gigante [19].

2.4 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Os processos de indução do efeito relaxor em polímeros fluorados consistem em submeter o polímero a radiações de partículas energéticas (radiação eletrônica, protônica, e partículas alfa) [20, 21, 22]. Alternativamente, este trabalho investiga o uso da radiação eletromagnética de baixa e alta energia (ultravioleta e gama), e, assim sendo, segue uma descrição dos principais processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria.

O conteúdo desta seção foi fortemente baseado nas obras [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78], mas a descrição que segue visa, ao máximo, contextualizar as teorias da física atômica e nuclear às particularidades do problema principal desta obra.

Ondas eletromagnéticas são oscilações acopladas dos campos elétrico e magnético que se propagam pelo espaço. A propagação destas ondas pelo meio material pode ser descrita pela teoria ondulatória, conforme equações de Maxwell [69]. Já a transferência da energia eletromagnética para a matéria possui um aspecto corpuscular, onde a energia é transmitida em *pacotes* denominados de *fótons* de energia [70].

A energia de cada fóton depende da frequência do campo eletromagnético incidente na matéria, relacionada pela expressão $E_v = h\nu$, onde E_v é a energia do fóton, h e ν são,

respectivamente, a constante de Plank e a frequência da onda eletromagnética.

Os primeiros estudos relacionando a interação da radiação eletromagnética com a matéria envolveram a análise do espectro de linhas do átomo de hidrogênio, onde a frequência da radiação emitida é proporcional à diferença energética ocorrida no átomo, durante uma transição entre estados eletrônicos estacionários (ou níveis atômicos). Uma transição entre estados em que a energia final é menor que a energia inicial apresenta a liberação da sobra energética por emissão de um fóton; por outro lado, a transição de um estado de menor energia para um de maior energia somente será possível com a absorção de um fóton capaz de suprir a diferença energética. Atualmente o conceito de absorção e emissão de fótons em transições atômicas foram estendidos tanto para mudanças entre níveis nucleares quanto para níveis moleculares. De maneira geral, dizemos que a radiação eletromagnética pode interagir com os níveis quântico-vibracionais da matéria. [70, 71]

Nas subseções que seguem descreveremos os principais padrões de interação eletromagnética com a matéria. Inicialmente abordaremos fenômenos relacionados ao caráter corpuscular⁸ da interação fóton-matéria (Absorção Fotoelétrica e Espalhamento Compton). Na seqüência abordaremos peculiaridades da interação exclusivas ao domínio da física nuclear (Produção de Pares). Finalizaremos com uma descrição sobre a influência da temperatura do meio na probabilidade de interação fóton-matéria.

⁸Os primeiros trabalhos que deram sustentação às propriedades corpusculares da interação eletromagnética com a matéria são denominados *Efeito Fotoelétrico* ou *Absorção Fotoelétrica* (Nobel para A. Einstein - 1921, e para R. A. Millikan - 1923) e *Espalhamento Compton* (Nobel para A. H. Compton - 1927).

2.4.1 Absorção fotoelétrica

Um fóton submetido ao processo de absorção fotoelétrica é totalmente absorvido, e em decorrência é liberado um elétron que estava ligado ao átomo do material alvo, denominado *fotoelétron*. Sendo $E_v (= hv)$ a energia do fóton incidente, Φ a energia potencial de ligação do elétron ao seu átomo, e K_e a energia cinética do elétron liberado por este processo, teremos a energia do elétron emitido dada pela diferença entre a energia incidente e a energia de ligação do fóton, $K_e = E_v - \Phi$, que está em acordo com a conservação de energia, $E_v = \Phi + K_e$. Quando o fóton incidente possui energia inferior à energia de ligação do elétron, a absorção fotoelétrica não ocorre. Se o fóton incidente possuir energia muito maior que a energia de ligação (por ex. radiação gama), surgirá um fotoelétron com quase 100% da energia do fóton original, permitindo a aproximação de elétron livre.

Algumas observações são:

- O fóton incidente interage com o átomo como um todo, e não com um elétron livre. O processo envolve, com maior probabilidade, elétrons dos orbitais mais ligados (que viabilizam a conservação do momento linear do sistema);

- A extração do elétron gera um átomo ionizado, com um orbital vazio. O preenchimento do orbital pode ser dado pela absorção de algum elétron do meio, ou, pela absorção de um elétron de algum orbital externo ao orbital vazio. Conseqüentemente, um ou mais fótons característicos do átomo envolvido podem ser gerados. O fóton gerado também pode ser absorvido pelo meio e promover outros processos de absorção fotoelétrica ou espalhamento Compton, ou mesmo a emissão de elétrons Auger;

- Como citado recentemente, a absorção fotoelétrica ocorre com o átomo como um

todo, e isto é necessário para garantir a conservação do momento linear do sistema. A geração de um fotoelétron é intensificada em materiais com elevado número atômico;

- Uma aproximação para a probabilidade de ocorrência da absorção fotoelétrica pode ser dada por $Prob \cong Const \cdot Z^n / E_v^3$, onde Z é o número atômico, n é um expoente que varia entre 4 e 5 (n depende da energia do fóton), e E_v é a energia do fóton incidente. [75]

2.4.2 Espalhamento Compton

O espalhamento Compton pode ser compreendido como a colisão entre duas partículas, onde a *partícula incidente* transmite parte de sua energia para a *partícula alvo*, aumentando a energia da partícula alvo, e reduzindo a energia da partícula incidente. No espalhamento Compton a partícula incidente será sempre um fóton, e a partícula alvo será um elemento com massa (geralmente um elétron). Perante estas considerações, a transmissão de energia para a partícula alvo poderá variar desde valores muito pequenos, similar a uma *colisão rasante*, a valores máximos, conforme uma *colisão frontal*.

A consideração tradicional do espalhamento Compton é que o alvo seja um elétron essencialmente livre, em repouso inicial. Aplicando a conservação da energia e momento linear dos entes envolvidos, é possível demonstrar que o comprimento de onda final λ_f ($\lambda = c/v$) do fóton (espalhado) será $\lambda_f = \lambda_0 + \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi)$, onde λ_0 é o comprimento de onda inicial do fóton (incidente), m denota a massa do alvo; h a constante de Plank, c a velocidade da luz, e φ é o ângulo de emissão do fóton (em relação à direção de incidência). Quando a última equação é apresentada na forma $\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \varphi)$ fica evidenciada que a alteração no comprimento de onda do fóton depende apenas do ângulo de emissão e da massa do alvo, e não da energia inicial do fóton. Este resultado é conhecido como

Desvio Compton.

Conhecendo o comprimento de onda do fóton espalhado, e sua relação com a respectiva energia ($E_v = h \cdot c/\lambda$), tem-se a expressão que denota a energia máxima possível para transferência E_T^* ao alvo de massa m_A expressa na forma $E_T^* = E_{v0} \left(1 + \frac{m_A c^2}{2E_{v0}}\right)^{-1}$, onde E_{v0} é a energia inicial do fóton. Observa-se que quanto menor for a massa do alvo, maior será a energia transmitida ao mesmo. É comum a divulgação de que o espalhamento Compton ocorre entre um fóton e um elétron, apresentando fórmulas que levam explicitamente a massa do elétron. Entretanto, ela é aplicável para outras partículas alvo, com a utilização da massa correspondente. A conservação do momento linear em um espalhamento Compton de um elétron ligado exige que seja considerado a massa efetiva, visto que todo o núcleo iônico recuará durante a colisão [72]. A colisão de um fóton com um núcleo atômico (átomo) resultará em uma transferência de energia reduzida, sendo geralmente desconsiderada; entretanto, fótons relativamente energéticos (raios gama, por ex.) podem transmitir energia suficiente ao alvo atômico, deslocando-o através da matriz cristalina que o contém [73, 74].

Uma exemplificação numérica do espalhamento Compton, utilizando grandezas compatíveis às aplicadas no trabalho que segue (fóton gama de 1MeV), mostra que a máxima energia transmitida a um elétron está limitada a 80% ($\sim 800\text{ keV}$) da energia incidente, enquanto que para um átomo de carbono será menor que 0,02% ($\sim 170\text{ eV}$).

A probabilidade de ocorrência de um espalhamento Compton depende da energia disponível do fóton incidente, e cresce linearmente com o número atômico do alvo (visto a relação direta entre o número atômico e o número de elétrons disponíveis) [75].

2.4.3 Produção de par

A física relativística associa energia a qualquer corpo em repouso, denominada *energia de repouso*, quantificada por $E_0 = m_0c^2$, onde m_0 é a massa do corpo em repouso num referencial inercial, e c é a velocidade da luz. Em acordo, no domínio nuclear, é possível a ocorrência da criação de massa através da disponibilidade de energia. O processo *criação de par* descreve a aniquilação de fótons gama (suficientemente energéticos) em prol da criação do par elétron-pósitron.

Para haver a produção de par elétron-pósitron, o fóton gama deve ter energia superior a soma das energias de repouso do elétron e do pósitron, a saber, energia gama deve superar os 1,02 MeV. A energia excedente será igualmente compartilhada entre o elétron e o pósitron criados, na forma de energia cinética, os quais se deslocarão em direções predominantemente opostas (conservando o momento linear não nulo inicial do sistema: o momento linear do fóton). A criação do par não viola a conservação da carga elétrica, visto que a carga total do par é nula. O fenômeno somente pode ocorrer na vizinhança de um núcleo atômico (onde se manifeste o campo coulombiano nuclear).

As partículas geradas se deslocarão em direções opostas e interagirão com o meio de maneira independente. A transferência da energia cinética das partículas ao meio é predominantemente dada por interação coulombiana. O elétron perderá energia sucessivamente até que seja fixado a algum átomo. O pósitron também transmitirá sua energia, cessando o processo quando encontrar um elétron livre (ou fracamente ligado), aniquilando-se mutuamente, gerando dois fótons de energia 0,51 MeV, que se propagarão em direções opostas.

A probabilidade de criação de pares se apresenta monotonicamente crescente na energia. Possui ocorrência nula em energias inferiores a 1,02 MeV, muito baixa entre 1,02 e 2 MeV, e significativa para energias superiores. Também, a probabilidade de produção de pares cresce (aproximadamente) com o quadrado do número atômico do átomo absorvente [75].

2.4.4 Interação das radiações com níveis quânticos da matéria

A formulação da teoria quântica explicou, inicialmente, o espectro de linhas do hidrogênio. Observou-se que qualquer transição eletrônica em um átomo é acompanhada da emissão ou absorção de um fóton. A absorção e a emissão ocorrem, respectivamente, quando o sistema migra para um estado quântico de maior ou menor energia.

O conceito de absorção ou emissão de fótons de energia definida não se aplica apenas a transições eletrônicas, mas sim em todas as transições governadas pela mecânica quântica, tais como transições entre níveis vibracionais e/ou rotacionais numa molécula, transições entre níveis nucleares em átomos, alterações do estado vibracional em um cristal, entre outros.

Em todas as transições, a energia E_v do fóton envolvido equivale à variação energética da transição ocorrida na matéria, $E_v (= hv) = |\Delta E_{i \rightarrow f}^m| = |E_f^m - E_i^m|$, onde os índices i e f explicitam o estado energético inicial e final da transição ocorrida no meio material m .

A tabela 2.3 apresenta a energia típica de algumas transições possíveis, bem como a região do espectro eletromagnético do fóton vinculado.

Tabela 2.3: Conjunto das principais transições entre níveis quânticos da matéria, e a região espectral a qual pertence o fóton absorvido ou emitido no processo. Pares energia-espectro baseados na referência [76].

Transição/Fenômeno	Energia Típica	Região Espectral
Vibracional e/ou rotacional molecular	10^{-3} a 10^0 eV	Infravermelho
Transição entre estados ligados	10^0 a 10^1 eV	Ultravioleta
Transição de elétrons “profundos” (atômico)	10^1 a 10^5 eV	Raio X
Transição Nuclear	$\geq 10^6$ eV	Raio gama (γ)

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo relata a preparação das amostras e as técnicas de caracterização consideradas. Sobre a produção das amostras, citamos algumas considerações acerca da escolha do copolímero, os procedimentos tomados na produção dos filmes poliméricos, e os tratamentos térmicos e radioativos utilizados. Quanto às técnicas experimentais são descritos os princípios físicos e técnicos das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, e por vezes, os principais resultados das mesmas quando aplicados a sistemas poliméricos. As técnicas abordadas são: calorimetria diferencial de varredura – DSC; análise termodielétrica – DETA; difratometria de raios X – DRX; espectroscopias ultravioleta-visível e infravermelho por transformada de Fourier – UV-VIS e FTIR; e o teste de solubilidade.

3.1 Produção das amostras

3.1.1 Escolha do copolímero

Poderíamos, neste trabalho, utilizar o copolímero P(VDF-TrFE) equimolar, 50/50, tal como o utilizado na divulgação científica que primeiramente relata o efeito relaxor em polímeros [19]. Entre algumas outras composições molares disponíveis no nosso laboratório, foi escolhida a composição 50/50 pois é a que possui maior constante dielétrica a tempera-

tura ambiente, maximizando sua aplicabilidade. Também, principalmente, é a composição disponível que estava mais próxima do limiar mínimo da estabilidade ferroelétrica, que se estende de 37% (mínimo) a 100% (máximo) de PVDF. Relembrando, a busca do estado relaxor é associada à promoção da redução da correlação ferroelétrica normal. Então, o uso de amostras próximas ao mínimo da estabilidade ferroelétrica haveria de propiciar a obtenção do estado relaxor com a menor ação externa. Em confirmação a nossa hipótese inicial, temos o estudo realizado por outro grupo que demonstrou que a indução do efeito relaxor em copolímeros com menores frações de TrFE (<50%) necessitavam de maiores doses de radiações para a observação da fase relaxora [84].

Além do uso da radiação eletromagnética de alta energia (gama) no estudo de indução do efeito relaxor, consolidada na primeira parte de nosso trabalho [85, 86], apresentamos como proposta pioneira o uso da radiação eletromagnética de baixa energia, ultravioleta [87]. Considerando a limitação energética da radiação ultravioleta, temos que a única diferença composicional entre o homopolímero e o copolímero é a substituição randômica de átomos de hidrogênio por átomos de flúor, que estabelece regiões de menor estabilidade química junto aos $-\text{CHF}-$, e facilita a ação da radiação UV no copolímero.

Dadas as considerações acima, concentramos nossos esforços em testes com o copolímero de concentração 50/50% molar. Citamos que, paralelamente, foram realizados testes com o homopolímero PVDF submetido às mesmas condições de irradiação do copolímero, sem a identificação de alterações significativas. O copolímero $\text{P}(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ utilizado na confecção das amostras foi fornecido pela ATOCHEM, e apresentava-se inicialmente na forma granular. A descrição da produção dos filmes e do tratamento aplicado é apresentada na seqüência.

3.1.2 Produção dos filmes finos poliméricos

Seguem alguns argumentos para o uso de amostras em forma de filmes finos, justificando o processamento do material inicialmente na forma de grãos, e detalhes de sua produção.

A forma final das amostras deveria permitir a realização de medidas com as técnicas citadas na apresentação deste capítulo (posteriormente detalhadas), e também permitir a ação uniforme da radiação eletromagnética em seu interior. As técnicas de calorimetria e difratometria não apresentam restrições à geometria da amostra; já as espectroscopias dielétrica e de transmissão óptica necessitam de amostras com espessura controlada, na forma de filmes. O tratamento das amostras por radiação eletromagnética também apresenta restrições de espessura – a radiação ultravioleta possui baixa capacidade de penetração. Assim, para compactuar com as considerações acima, faz-se necessário o uso de amostras na forma de filmes finos.

O copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} utilizado, fornecido pela ATOCHEM, apresentava-se na forma granular. Para transformá-lo em filmes finos, porções de três ou quatro grãos foram prensadas entre duas placas metálicas planas aquecidas, adaptadas a uma prensa hidráulica (capacidade máxima de 15 toneladas). As duas placas eram previamente aquecidas a 200°C por controladores de temperatura, modelo COEL M300 (220V), acoplados a termopares tipo J (Fe-Constantan). O copolímero granular era inicialmente envolvido entre folhas de papel alumínio, e então prensado entre as placas aquecidas por, aproximadamente, dez segundos. Após os dez segundos, as folhas de alumínio e seu conteúdo polimérico eram removidas das placas para resfriar diretamente a temperatura ambiente. Os filmes eram removidos das folhas de alumínio após o seu resfriamento.

As placas eram submetidas a forças da ordem de uma tonelada. O conceito de pressão aplicada ao polímero não é aplicável, pois as placas deformavam sutilmente, e o polímero no estado líquido fluía, se adequando ao espaçamento disponível. A deformação foi detectada durante a prensagem das amostras, ao identificar que a espessura final dependia da posição em que o conjunto papel alumínio+copolímero ocupava entre as placas, e por vezes também resultou em amostras com espessuras não homogêneas. As amostras obtidas apresentaram espessura variante entre quarenta e noventa micrometros, e diâmetro médio de três centímetros. Foram selecionadas para a exposição à radiação eletromagnética apenas amostras de espessura entre cinquenta e oitenta micrometros.

3.1.3 Tratamento dos filmes

Os filmes poliméricos produzidos e selecionados receberam dois tratamentos distintos, sendo que um lote foi submetido à radiação gama em temperatura ambiente, e outro à radiação ultravioleta a $100^{\circ}C$. Pormenores dos tratamentos são descritos abaixo.

Processo de irradiação gama

O processo de irradiação gama das amostras deu-se através da EMBRARAD (Empresa Brasileira de Radiação), localizado nas dependências do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) - CNEN (Comissão de Energia Nuclear), São Paulo (SP), sob responsabilidade do Eng^o Ademar Benévolo Lugão. As irradiações ocorreram em atmosfera livre, numa dose de 500 kG, utilizando uma fonte de Cobalto (Co^{60}), que produz raios gama de 1,25 MeV. O período de exposição para alcançar a dose citada foi de, aproximadamente, três semanas. Imediatamente após o retorno das amostras (irradiadas), percebemos a agregação da tonalidade amarelada e menor maleabilidade mecânica,

suscetível a trincas e quebras. ¹

Processo de irradiação ultravioleta

O processo de irradiação ultravioleta foi totalmente desenvolvido e executado pelo grupo. É conhecido na literatura que o homopolímero PVDF apresenta significativa estabilidade frente a agentes químicos e intempéries diversas, inclusive à ação da luz ultravioleta². O seu copolímero P(VDF-TrFE) também compartilha de tais estabilidades, entre elas a estabilidade à ação ultravioleta em condição ambiente. O diferencial da metodologia desenvolvida foi conciliar a ação ultravioleta a condições térmicas não ambientais: o processo de irradiação dos polímeros deu-se em temperaturas de 100 °C. ³

O controle de temperatura em 100°C foi definido ao considerar as que: (i) os nossos testes preliminares indicaram a otimização da ação da radiação ultravioleta sobre o copolímero quando tratado em temperaturas superiores à ambiente; e (ii) estudos de degradação do PMMA e homólogos submetidos à radiação ultravioleta em 100°C se demonstra um procedimento de degradação significativamente mais eficiente que aquele realizado em temperatura ambiente [83].

Para o processo de radiação ultravioleta das amostras, foi instalada uma pequena fonte ultravioleta (lâmpada eletrônica comercialmente conhecida como *lâmpada germicida*, potência nominal de 8W, similar a uma lâmpada fluorescente, exceto pela ausência da

¹Não foram informados maiores detalhes sobre o processo de irradiação das amostras, tais como distância das amostras à fonte, atividade nuclear da fonte, ou tempo exato de irradiação.

²Por exemplo, a combinação da resistência a intempéries (luz solar, UV, contaminantes atmosféricos) e a estabilidade mecânica faz do PVDF o material base dos guarda-lamas e outras peças poliméricas externas que compõem as motocicletas produzidas pela Honda.

³Na fase inicial do trabalho houve tentativas de alteração da estabilidade ferroelétrica: uma por agentes químicos e outra utilizando a radiação ultravioleta. A iniciativa no uso da radiação ultravioleta é atribuída à L. O. Faria. Os primeiros resultados positivos foram com o uso da radiação ultravioleta desde que em temperaturas acima da ambiente, e então não mais aprofundamos os estudos com agentes químicos.

camada fluorescente), no interior de uma estufa. A temperatura no interior da estufa foi mantida em 100 ± 1 °C durante todo o processo de irradiação. Para uma melhor uniformidade da radiação no interior dos filmes poliméricos, suas faces expostas à radiação foram alternadas diariamente.

Surgiram alguns questionamentos secundários, sobre o exclusivo acoplamento da radiação ultravioleta e temperatura sobre as amostras. Os questionamentos e as contraprovas seguem: (i) As alterações no copolímero seriam conseqüências exclusivas do tratamento térmico prolongado? Não, um lote de amostras foi submetido a iguais períodos em temperaturas de 100°C, na ausência da lâmpada ultravioleta. As alterações decorrentes do tratamento térmico equivaleram aos resultados encontrados para amostras submetidas a *banhos térmicos*, independentemente do tempo de tratamento (efeitos não acumulativos), e desapareciam após ciclagem térmica. (ii) As alterações no copolímero seriam conseqüências químicas do provável ozônio produzido no interior da estufa irradiada com ultravioleta? Não, algumas amostras foram recobertas com papel alumínio, evitando a incidência direta dos fótons ultravioleta, mas compartilhando da mesma atmosfera interior da estufa. Os testes nestas indicaram resultados idênticos aos obtidos nas amostras submetidas exclusivamente ao tratamento térmico citado na hipótese anterior. (iii) Seria uma capacidade especial da lâmpada utilizada, capaz de alterar o copolímero mesmo em temperatura ambiente? Não, prolongados testes de irradiação em temperatura ambiente foram realizados, e nenhuma alteração foi detectada. (iv) A combinação da radiação ultravioleta com a temperatura controlada é capaz de alterar os demais copolímeros fluorados? Não necessariamente. Amostras do homopolímero PVDF foram testadas, e, mais uma vez, nenhuma mudança significativa foi observada. O homopolímero se demons-

trou estável à radiação ultravioleta mesmo nas temperaturas de 100 °C. As contraprovas foram tomadas através das mesmas técnicas consideradas neste trabalho, em especial, calorimetria e espectroscopia dielétrica.

Nos diversos lotes de amostras tratadas com radiação sob temperatura controlada, foram produzidas amostras com (aproximadamente), 100, 200, 300, e 500 horas de tratamento. O tempo exato de tratamento depende do lote produzido e será explicitado junto aos seus resultados.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

A calorimetria exploratória diferencial – DSC (*differential scanning calorimetry*) é uma técnica capaz de avaliar o comportamento da capacidade calorífica de uma amostra, ou o calor específico de um material, e outros eventos térmicos, tais como o calor latente associado às transições de fases ou processos químicos endo ou exotérmicos que porventura ocorram na amostra.

Na técnica de DSC a amostra é submetida a um programa de aquecimento (ou resfriamento) sob taxa de variação térmica T' ($= dT/dt$) constante, e durante todo o processo é registrado o fluxo de calor ϕ ($= dQ/dt$) para a amostra, necessário para promover a evolução térmica (aquecimento ou resfriamento constante). Possíveis alterações físico-químicas decorridas durante a evolução térmica alterarão o fluxo de calor necessário para manter o aquecimento em taxa constante. Deste processo operacional é registrado o fluxo de calor em função da temperatura.

Para exemplificação, consideremos a transição vítrea apresentada por materiais

poliméricos. A temperatura de transição vítrea, T_g , é aquela em que a amostra passa de um estado rígido (geralmente quebradiço) tal como um vidro (fase de baixa temperatura), para uma fase também sólida, mas flexível (de maior maleabilidade). Este comportamento é consequência da mobilidade que as cadeias da fase amorfa apresentam em temperaturas acima da T_g . Abaixo da T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais [1]. Acima da T_g as cadeias possuem um maior grau de liberdade e um calor específico maior, que necessariamente demanda um maior fluxo de calor para a amostra durante o processo de aquecimento constante. Assim sendo, a transição vítrea será identificada por um deslocamento vertical no fluxo de calor. Para finalizar e justificar este exemplo, a determinação da transição vítrea também é de interesse tecnológico, pois ela afeta propriedades físicas de interesse prático, tal como o coeficiente de expansão (dilatação) e o módulo de elasticidade.

As alterações do fluxo de calor em função da temperatura $\phi(T)$ poderão surgir como um desvio vertical das curvas de DSC em transições de segunda ordem bem como na transição vítrea, ou como singularidades (picos) em transições estruturais, de primeira ordem. Transições de primeira ordem envolvem calor latente não nulo (responsável pelo salto na entropia). O calor latente associado é identificado como a área compreendida entre a curva $\phi(T)$ e a *linha de base* extrapolada pela curva que une as regiões regulares dos dois lados da singularidade. Ocasionalmente reações químicas durante a evolução térmica também se manifestam por singularidades.

Singularidades de origem física (estrutural) e de origem química (reação) podem ser distinguidas pelo processo chamado de reciclagem térmica. A ciclagem térmica consiste

em submeter a amostra a uma nova varredura térmica, com parâmetros idênticos. As singularidades associadas a alterações estruturais estão presentes nas novas varreduras térmicas, já as singularidades de origem química não mais estarão presentes, pois os elementos passíveis de reação química já foram processados.

A figura 3.1 apresenta uma medida de DSC *padrão*, que acompanha os manuais técnicos ou leituras introdutórias da técnica, ilustrando o perfil dos principais fenômenos possíveis de serem observados.

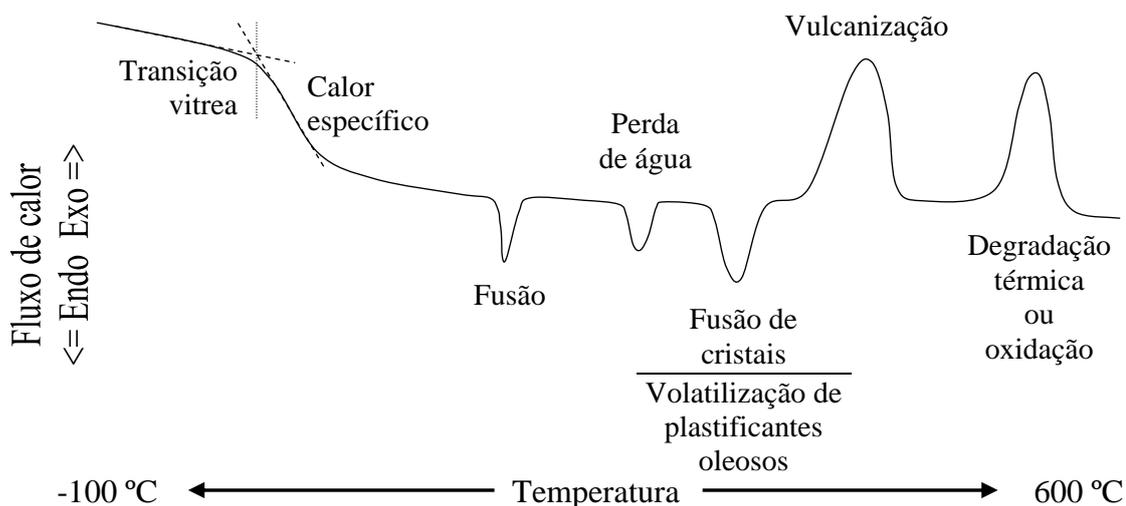


Figura 3.1: Diagrama esquemático das informações típicas fornecidas pela DSC para amostras de um polímero semicristalino típico durante o aquecimento da amostra. Reconstrução gráfica totalmente baseada na referência [52].

Existem dois tipos de aparatos experimentais denominados de DSC. Suas diferenças estão no princípio de funcionamento: um se baseia na *compensação de potência*; e o outro na *fluxo de calor*. O equipamento utilizado neste trabalho foi um *Mettler TA3000*, que funciona por fluxo de calor.

Um esboço de uma DSC por fluxo de calor é apresentado na figura 3.2. Consiste em uma única fonte térmica (forno) submetido a um programa de temperatura linear, e dois porta-amostras idênticos designados para o uso da amostra (A) e da referência (R), que a partir de agora chamaremos de *panelas*, ou individualmente de panela-amostra e panela-referência. O meio material que transmite o calor do forno às panelas possui, a priori, igual capacidade de condução térmica⁴.

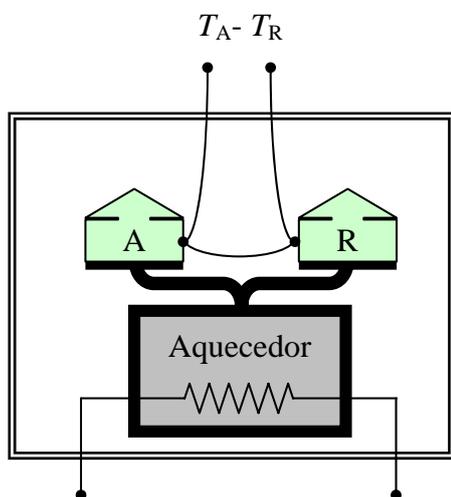


Figura 3.2: Esboço do núcleo do equipamento de DSC por fluxo de calor. A amostra (A) e a referência (R) são dispostas simetricamente em relação ao elemento de aquecimento controlado. A diferença de temperatura entre amostra e referência é tomada por um sistema de termopares. Itens técnicos adicionais necessários para o controle do resfriamento e outros são omitidos.

O fluxo de calor para a amostra é estimado frente às considerações que seguem:

- o fluxo de calor líquido à amostra ϕ_{A*} é dado pela diferença entre o fluxo para a panela-amostra ϕ_{PA} e a panela-referência ϕ_{PR} por:

$$\phi_{A*} = \phi_{PA} - \phi_{PR};$$

- o fluxo entre o forno e qualquer uma das panelas é proporcional à diferença de

⁴Possíveis desigualdades na condutividade térmica entre forno-amostra e forno-referência são corrigidas pela rotina de calibração inicial, denominada curva de *blank*, efetuada com as duas panelas completamente vazias.

temperatura entre a panela e o forno, isto é:

$$\phi_{PA} = -\kappa \cdot (T_A - T_F),$$

$$\phi_{PR} = -\kappa \cdot (T_R - T_F),$$

onde a constante κ engloba a condutividade do material por onde ocorre a condução térmica e os fatores geométricos devidos, $[\kappa] = [\text{potência}]/[\text{temperatura}]$, caracterizando a condutividade térmica do corpo que liga o forno às painéis.

Dadas as considerações acima, teremos o fluxo de calor líquido à amostra ϕ_{A*} dado por:

$$\phi_{A*} = \kappa \cdot (T_R - T_A),$$

$$\phi_{A*} = \kappa \cdot \Delta T_{AR},$$

onde a constante de condutividade térmica κ é determinada em processos de calibração do fluxo de calor e a diferença térmica entre amostra e referência ΔT_{AR} é tomada pelos termopares apresentados na figura 3.2.

A evolução das grandezas térmicas em uma DSC por fluxo de calor é exemplificada na figura 3.3, onde a amostra é portadora de um fenômeno hipoteticamente endotérmico.

Em todas as medidas realizadas com a DSC Mettler TA3000 foram mantidas as razões de aquecimento e resfriamento em $20^\circ\text{C}/\text{min}$, varrendo um intervalo de temperatura de -40°C a 200°C , com amostras de aproximadamente 10mg. Em todas as amostras estudadas, realizamos três ciclos completos (reciclagem térmica), apagando possíveis efeitos de memória gerados durante a preparação das amostras.

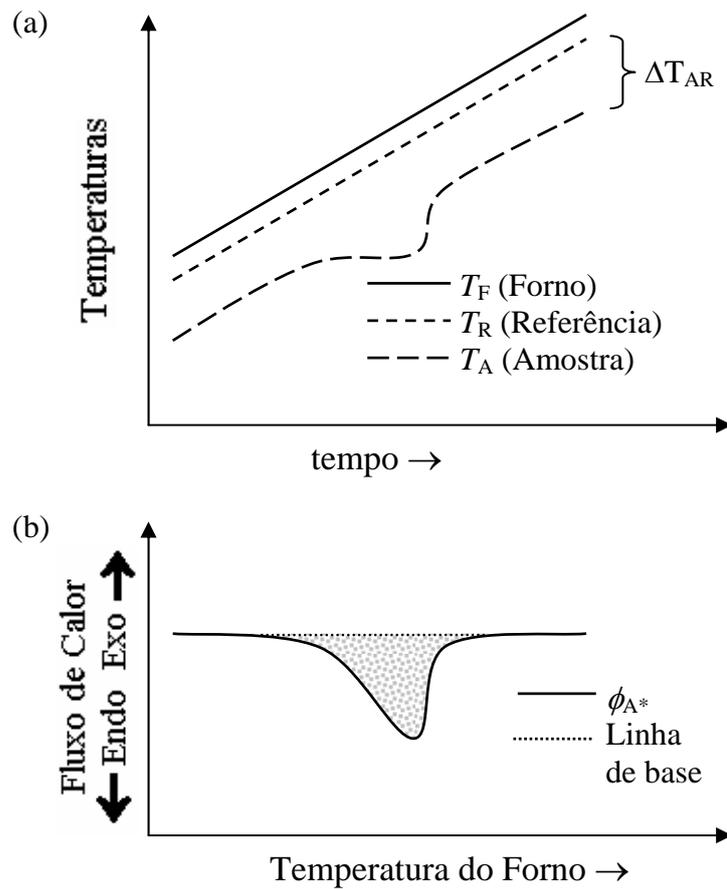


Figura 3.3: Em um processo de aquecimento via DSC de fluxo de calor teremos: a) A referência apresenta um aquecimento constante; a amostra portadora de um fenômeno endotérmico se desviará da linearidade durante o fenômeno. b) O fluxo de calor requerido pela amostra portadora do processo endotérmico não será constante durante o fenômeno. A área hachurada entre a curva fluxo de calor e a linha de base corresponde ao calor latente necessário para a ocorrência do fenômeno endotérmico.

3.2.2 Análise termodielétrica

Amostras de copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão (referência) e irradiadas foram submetidas a *análise termodielétrica* (DETA). Na seqüência desta seção descrevemos sobre: os princípios físicos considerados nesta técnica; as considerações envolvidas no aparato experimental; e, por fim, as particularidades das medidas dielétricas tomadas para este trabalho.

Física da Impedancimetria

Descreveremos aqui algumas considerações básicas à impedancimetria, tal como capacitor, meio dielétrico, polarização, corrente capacitiva, entre outros relacionados.

Inicialmente levantemos alguns aspectos associados a circuitos abertos e capacitores. Consideremos o circuito da figura 3.4, um circuito com uma fonte de tensão alternada e dois terminais que caracterizem um circuito aberto, sem qualquer influência de campos ou outros agentes externos. A priori, erroneamente, principiantes diriam que a corrente no circuito é necessariamente nula, pois o circuito está aberto. O erro decorre que, para estabelecer a diferença de potencial entre os terminais será necessário que os mesmos sejam carregados eletricamente com carga elétrica Q , proporcional ao potencial. Para estabelecer um potencial variável sobre os terminais do circuito aberto será exigida uma carga elétrica Q variável no tempo, $dQ/dt \neq 0$, que corresponde a uma corrente elétrica I não nula ($I \equiv dQ/dt$).

De maneira geral, a carga elétrica deslocada entre os terminais depende da geometria em questão, do meio material em que o circuito está inserido, e da diferença de potencial aplicada aos terminais. A energia U necessária para estabelecer a distribuição de cargas

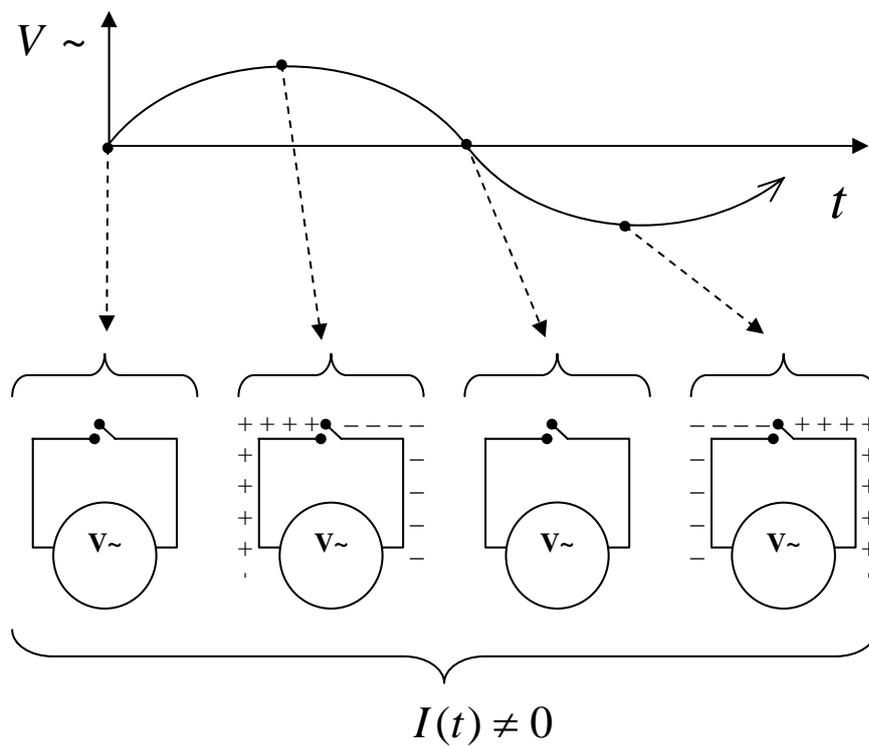


Figura 3.4: Um circuito elétrico aberto, conectado a uma fonte de tensão alternada (ou outra não constante no tempo) terá um deslocamento de cargas entre seus terminais, caracterizando uma corrente elétrica não nula mesmo que o circuito esteja aberto. A intensidade desta corrente será diretamente associada à capacitância entre os cabos que compõe o sistema.

pode ser determinada por $U = \int I(t) \cdot V(t) dt$, onde o produto da corrente elétrica I e a diferença de potencial V representa a potência instantânea fornecida pela fonte de tensão. A energia será armazenada na forma de energia do campo elétrico (e eventualmente parte dela será perdida na forma de energia térmica).

A figura 3.5 é similar ao circuito aberto anterior da figura 3.4, acrescida por placas paralelas nas extremidades dos terminais elétricos, que elevam a capacidade de armazenamento de energia, e constituem um capacitor de placas paralelas.⁵ O aumento na capacidade de armazenamento refletirá em correntes elétricas de intensidades maiores. A formalização matemática da corrente elétrica em sistemas abertos é associada à J . Maxwell, conhecida por *corrente de deslocamento*, e inserida no eletromagnetismo pela *lei de Ampère generalizada* ou *lei de Ampère-Maxwell*. Uma abordagem completa deste tema é encontrada em livros clássicos de eletromagnetismo [69, 88]. Por ora, enfatizamos: um circuito aberto no estado não-estacionário apresenta corrente elétrica não nula.

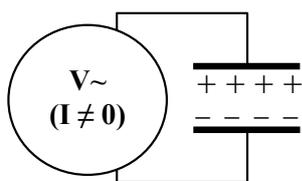


Figura 3.5: Representação explícita de um sistema capacitivo, e sua corrente de deslocamento em situações não estáticas.

Faremos agora considerações sobre a influência da matéria em regiões de campos elétricos, em especial, no interior do capacitor. Manter-nos-emos presos à geometria do

⁵Os conceitos físicos envolvidos nas figuras 3.4 e 3.5 são os mesmos, apenas as intensidades de seus efeitos diferem. Tipicamente são ignoradas as discussões em sistemas cujo caráter capacitivo não é explicitado. Por outro lado, é necessário considerar a física envolvida nestes para eliminar o sinal capacitivo da célula de medida, garantindo que a medida final represente ao máximo a amostra em estudo.

capacitor de placas paralelas. O material inserido no espaço entre as placas paralelas é chamado de dielétrico, que idealmente não apresenta condutividade (isolante). A inserção do material isolante dá continuidade à idéia do circuito aberto, mas interfere na corrente elétrica resultante pois os processos de polarização pertinentes ao dielétrico afetam a quantidade de carga elétrica acumulável no sistema.

A introdução de um dielétrico em um campo elétrico deslocará sutilmente o centro de cargas positivas do centro de cargas negativas formando, microscopicamente, os *dipolos induzidos*. O alinhamento dos dipolos induzidos será preferencialmente na direção do campo elétrico externo e, macroscopicamente, equivale a estabelecer uma densidade de carga nas superfícies do dielétrico, caracterizando uma polarização macroscópica induzida. A polarização de um dielétrico pode ser descrita tanto microscopicamente pelos seus dipolos induzidos, quanto macroscopicamente pela densidade superficial de cargas. Um esboço da relação entre estas duas descrições é apresentado na figura 3.6.

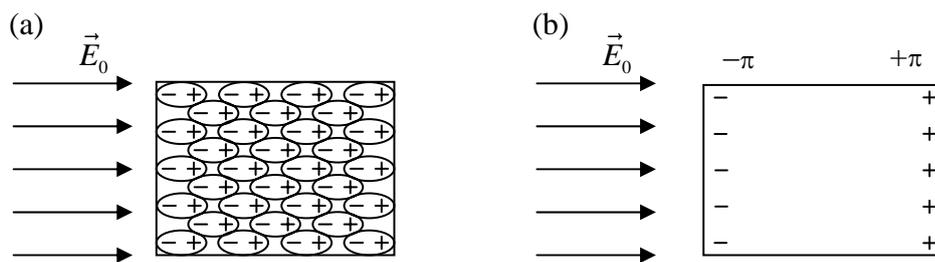


Figura 3.6: Polarização induzida em um dielétrico submetido a um campo elétrico. (a) O campo elétrico atua nos átomos e moléculas estabelecendo os dipolos induzidos. Os dipolos induzidos mantêm o interior do dielétrico em equilíbrio elétrico, exceto nas superfícies perpendiculares ao campo. (b) Macroscopicamente o desequilíbrio superficial de carga equivale ao surgimento de uma densidade superficial de carga π nas faces perpendiculares ao campo elétrico.

Quando um dielétrico é inserido em um capacitor carregado, suas cargas superficiais induzidas cancelarão parte da carga elétrica das placas condutoras, atenuando a diferença de potencial elétrico entre as placas. Para reestabelecer a diferença de potencial ao seu valor inicial, será necessária uma carga elétrica extra sobre as placas, de igual módulo àquela absorvida pelas superfícies do dielétrico. A carga elétrica extra será obtida através de uma corrente elétrica adicional. A essência da caracterização dielétrica se baseia em estudar as propriedades do dielétrico (a permissividade dielétrica, os processos de relaxação, e outros)⁶ pela evolução da corrente elétrica ao longo do domínio das frequências.

A análise termodielétrica mensura a permissividade dielétrica (formalizada a seguir) ao longo dos domínios da temperatura e da frequência do potencial aplicado. A varredura térmica permite identificar fenômenos relaxações moleculares termicamente ativados, tais como os observados em transições de fases, por exemplo. A investigação no domínio da frequência explicita o tempo de resposta elétrica dos graus de liberdade presentes na amostra em estudo, para cada estado térmico.

Tipicamente em um dielétrico real apresenta processos de polarização eletrônica, atômica e molecular. Processos de polarizações eletrônicos e atômicos possuem tempos de respostas extremamente pequenos, da ordem de $10^{-16}s$ a $10^{-13}s$ e portanto considera-se que suas respostas são *instantâneas* para as frequências acessíveis experimentalmente. Já processos de relaxação molecular têm tempos de resposta característicos que podem variar de $10^{-12}s$ a 10^0s . Dielétricos reais também podem apresentar alguma condutividade elétrica através do material, visto inexistência de isolantes perfeitos. Uma modelagem matemática possível para um dielétrico real com os processos indicados acima pode ser

⁶A grandeza que melhor caracteriza um dielétrico é a *constante dielétrica* ou *permissividade dielétrica*.

realizada com a construção de um circuito equivalente composto de resitores e capacitores, tal como apresentado na figura 3.7. O circuito equivalente apresentado é composto de três ramos paralelos, onde cada ramo representa um dos fenômenos descritos acima, cujos detalhes seguem:

- O capacitor C_∞ representa as polarizações de respostas imediatas, tal como a de origem eletrônica e atômica, observável em qualquer frequência, inclusive em frequências muito altas ($\omega \rightarrow \infty$);
- Os elementos em série, resistor R e o capacitor C_R , representam um processo de relaxação conformacional com tempo de resposta característico τ dado pelo produto RC_R . A capacitância C_R representa a intensidade deste processo, e a resistência R representa o conjunto de fatores contrários à relaxação tal como viscosidade e a inércia;
- O elemento condutivo G representa a condutividade elétrica através do material, supostamente independente da frequência. Um processo de condução por iões pesados pode apresentar alguma dependência com a frequência visto a inércia que os caracterizam, e portanto exige uma representação mais completa.

Denominaremos as correntes elétricas resultantes destes três processos ilustrativos, por (i) corrente de deslocamento I_D , (ii) corrente de deslocamento de relaxação I_R e (iii) corrente ohmica I_G , respectivamente.

Algumas considerações prévias à caracterização matemática (numérica) de um capacitor dielétrico são:

- Um capacitor dielétrico ideal é caracterizado pela proporcionalidade entre carga armazenada Q e diferença de potencial ΔV entre suas placas (capacitor de placas paralelas), na forma $Q = C \cdot \Delta V$. A constante de proporcionalidade C é chamada de

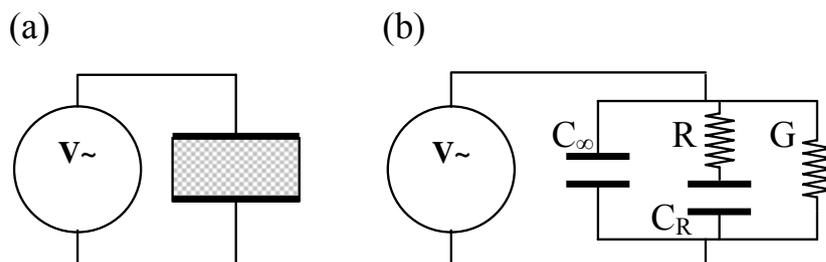


Figura 3.7: (a) Circuito capacitivo preenchido por um dielétrico real e (b) sua representação básica em termos de capacitores e resistores.

capacitância, e estabelece a capacidade de armazenamento de carga elétrica no capacitor frente ao potencial aplicado. A capacitância C incorpora a permissividade dielétrica ε do material que o preenche, e fatores geométricos do capacitor (área A das placas e distância d entre elas), na forma $C = \varepsilon \cdot (A/d)$ (expressão particular para o capacitor de placas paralelas);

- Em um condutor ôhmico a corrente elétrica I é proporcional à diferença de potencial ΔV em suas extremidades, na forma $I = G \cdot \Delta V$. A constante G quantifica a capacidade de condução elétrica do condutor, e é chamada de *condutância*. A condutância G é descrita em termos da condutividade do material σ e fatores geométricos, tais como área da secção transversal A e espessura d , na forma $G = \sigma \cdot (A/d)$; ⁷

- Para a modelagem matemática final do dielétrico, buscaremos a identificação de alguma grandeza que satisfaça uma proporcionalidade entre sinal aplicado e resposta dielétrica, analogamente aos dois itens apresentados acima.

Façamos duas considerações iniciais, uma para o estímulo aplicado, e outra para o sinal de resposta: (1º, do estímulo) - o potencial $V(t)$ aplicado ao capacitor dielétrico é

⁷A expressão $I = G \cdot \Delta V$ pode ser convertida para a forma *mais popular* da Lei de Ohm $\Delta V = R \cdot I$, ao lembrar que a condutância elétrica G e resistência elétrica R são grandezas recíprocas, $G = 1/R$.

oscilatório, descrito por:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t),$$

e (2º, do sinal de resposta) - a corrente total $I_T(t)$ sobre o capacitor dielétrico será dada pela soma das correntes individuais:

$$I_T(t) = I_D(t) + I_R(t) + I_G(t).$$

Em decorrências às considerações acima, as equações das correntes serão:

$$I_D(t) = -\omega C_\infty \cdot V_0 \text{sen}(\omega t); \quad (3.1)$$

$$I_R(t) = \frac{\omega^2 R^2 C_R^2}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \cdot \frac{V_0}{R} \left(\cos(\omega t) - \frac{1}{\omega R C_R} \text{sen}(\omega t) \right); \quad (3.2)$$

$$I_G(t) = G \cdot V_0 \cos(\omega t). \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} I_T(t) = & \left(G + \frac{1}{R} \cdot \frac{\omega^2 R^2 C_R^2}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \right) V_0 \cos(\omega t) \\ & - \left(\omega C_\infty + \frac{\omega R C_R}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \right) V_0 \text{sen}(\omega t) \end{aligned} \quad (3.4)$$

A corrente total, equação 3.4, pode ser representada na forma

$$I_T(t) = A \cdot V_0 \cos(\omega t + \delta), \quad (3.5)$$

desde que a amplitude $A(\omega)$ e avanço de fase $\delta(\omega)$ sejam dados por:

$$A = \sqrt{\left(G + \frac{1}{R} \cdot \frac{\omega^2 R^2 C_R^2}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \right)^2 + \left(\omega C_\infty + \frac{\omega R C_R}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \right)^2}$$

e

$$\delta = \arctan \frac{G + \frac{1}{R} \cdot \frac{\omega^2 R^2 C_R^2}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2}}{\omega C_\infty + \frac{\omega R C_R}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2}}.$$

A equação (3.5) é uma representação compacta da equação (3.4), entretanto ela não explicita a separação entre o sinal aplicado $V_0 \cos(\omega t)$, a propriedade representativa do dielétrico $A(\omega, C_\infty, R, C_R, G)$, e a resposta elétrica $I_T(t)$, na forma $I_T(t) = A' \cdot V_0 \cos(\omega t)$. A identificação da uma grandeza característica do dielétrico que permite tal separação entre estímulo e resposta é alcançada quando estendemos a descrição das grandezas envolvidas ao plano complexo. Seja $V^*(t)$ o potencial descrito no plano complexo, dado pela forma $V^*(t) = V_0 e^{j\omega t}$, com $j = \sqrt{-1}$. O potencial $V^*(t)$ assim escolhido terá sua parte real $Re\{V^*\} = V_0 \cos(\omega t)$ coincidindo exatamente com a proposta experimental $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$ acima.

A adoção da notação complexa para o potencial leva a descrição das correntes para as formas:

$$I_D^*(t) = j\omega C_\infty \cdot V^*(t); \quad (3.6)$$

$$I_G^*(t) = G \cdot V^*(t); \quad (3.7)$$

$$I_R^*(t) = \frac{1}{R} \cdot \frac{\omega^2 R^2 C_R^2 + j\omega R C_R}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \cdot V^*(t); \quad (3.8)$$

ou

$$I_R^*(t) = j\omega \cdot \frac{C_R}{1 + j\omega R C_R} \cdot V^*(t);$$

resultando na corrente complexa total :

$$I_T^*(t) = \left[G + \frac{R\omega^2 C_R^2}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} + j\omega \left(C_\infty + \frac{C_R}{1 + \omega^2 R^2 C_R^2} \right) \right] \cdot V^*(t). \quad (3.9)$$

ou, equivalentemente:

$$I_T^*(t) = \left[G + j\omega C_\infty + j\omega \cdot \frac{C_R}{1 + j\omega R C_R} \right] \cdot V^*(t). \quad (3.10)$$

As partes reais das correntes complexas (equações 3.6 a 3.9) estão em acordo com os resultados premeditados pelo modelo puramente real (equações 3.1 a 3.4), tal que $I_D(t) = \text{Re}\{I_D^*(t)\}$, $I_R(t) = \text{Re}\{I_R^*(t)\}$, $I_G(t) = \text{Re}\{I_G^*(t)\}$, e conseqüentemente $I_T(t) = \text{Re}\{I_T^*(t)\}$:

A equação 3.10 apresentada acima possui a forma procurada: a resposta $I^*(t)$ é proporcional ao sinal aplicado $V^*(t)$. Na literatura [89] é encontrada a grandeza chamada *admitância* $Y^*(\omega)$, definida por $Y^* \equiv I^*(t)/V^*(t)$. Em decorrência desta definição a teremos:

$$I^*(t) = Y^*(\omega) \cdot V^*(t), \quad (3.11)$$

com

$$Y^*(\omega) = G + j\omega C_\infty + j\omega \cdot \frac{C_R}{1 + j\omega RC_R} \quad (3.12)$$

Lembremos que estamos interessados em caracterizar dielétricos. A admitância não é a melhor grandeza para tal, pois sua parte real esta associada à condutividade ôhmica. Baseados na equação 3.11 é possível obter a descrição da constante dielétrica, também complexa, que melhor caracteriza os materiais dielétricos reais. Uma formulação mais intuitiva é obtida quando relembramos que $Q = C \cdot \Delta V$ e $i = dQ/dt$. Por generalização, a carga complexa é obtida via integração da corrente elétrica complexa:

$$\begin{aligned} Q^*(t) &= \int I^* \cdot dt; \\ Q^*(t) &= \int Y^*(\omega) \cdot V^*(t) \cdot dt; \\ Q^*(t) &= \frac{1}{j\omega} Y^*(\omega) \cdot V^*(t). \end{aligned} \quad (3.13)$$

A equação 3.13 sugere a definição da capacitância complexa:

$$C^*(\omega) \equiv \frac{1}{j\omega} Y^*(\omega),$$

tal que a carga Q^* possa ser escrita na forma:

$$Q^* = C^*(\omega) \cdot V^*(t). \quad (3.14)$$

NOTA: A carga complexa $Q^* = C^* \cdot V^*(t)$ não representa a carga armazenada no capacitor, mas sim a carga total fornecida pela fonte de tensão, mensurável. Ela inclui a carga sobre as placas capacitivas e a carga perdida pelo elemento de condutividade G .

Uma vez obtida a capacitância complexa C^* , podemos obter a constante dielétrica complexa ε^* . Uma vez que a capacitância de um dielétrico é proporcional à área A das placas e inversamente proporcional à distância d entre as placas, $C = \varepsilon \cdot (A/d)$, teremos:

$$C^*(\omega) \equiv \frac{1}{j\omega} Y^*(\omega) = \varepsilon^* \cdot \frac{A}{d};$$

ou seja:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega} Y^*(\omega) \cdot \frac{d}{A}; \quad (3.15)$$

que resulta em:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\sigma}{j\omega} + \frac{\varepsilon_R}{1 + j\omega\tau}; \quad (3.16)$$

onde ε_∞ é a constante dielétrica dos processos de resposta instantâneos, capazes de responder no limite de altas frequências ($\lim \omega \rightarrow \infty$); ε_R é a constante dielétrica dos processos de relação dipolar com tempos finitos⁸; $\tau (= RC_R)$ é o tempo de resposta característico

⁸Também pode-se encontrar a grandeza ε_R expressa na forma $\Delta\varepsilon$, que é obtida experimentalmente pela diferença entre as componentes reais da constante dielétrica nos limites de baixa frequência ε_s (limite quase estático), e de alta frequência ε_∞ , ou seja $\varepsilon_R = \Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$.

dos processos de relação dipolar (de tempos finitos); e $\sigma (= G \cdot d/A)$ é a condutividade através do dielétrico.

Paralelamente, em vez da constante dielétrica complexa ε^* , é recorrente o uso da constante dielétrica relativa (complexa) κ^* , obtida via normalização da constante dielétrica complexa ε^* pela constante dielétrica do vácuo ε_0 :

$$\kappa^* \equiv \varepsilon^*/\varepsilon_0.$$

Para simplificação das análises quantitativas que envolvem κ^* , é conveniente definir:

$$\kappa^* \equiv \kappa' - j\kappa''.$$

A componente real κ' é denominada componente *em fase* e a componente imaginária κ'' é denominada de componente *fora de fase*. Também, a componente κ' é chamada de constante, e a componente κ'' é chamada de fator de perda. Em termos físicos, o valor κ' relata a quantidade de energia elétrica armazenada no material através do alinhamento dos dipolos ao longo do campo elétrico aplicado. O valor κ'' é proporcional à quantidade de energia elétrica dissipada pelo material para alinhar os dipolos e mover os elementos iônicos livres do material. [79]

A razão entre κ'' e κ' relata o deslocamento de fase entre a corrente elétrica mensurada $I(t)$ e a voltagem aplicada $V(t)$. O deslocamento de fase quantifica o atraso dos dipolos na resposta ao campo elétrico aplicado. Esta razão entre κ'' e κ' é convencionalmente chamada de *tangente de perdas*, ou *fator de dissipação*, $\tan \delta \equiv \kappa''/\kappa'$. [80]

Embora a constante dielétrica κ^* seja uma grandeza dependente da frequência ω , ela é invariante temporalmente, $\left. \frac{d\kappa^*}{dt} \right|_{\omega=\text{cte}} = 0$, em acordo com o adjetivo *constante* que compõe o nome da grandeza.

Impedancímetro

Agora apresentamos rapidamente, em forma de blocos, os principais elementos que compõem um impedancímetro comercial. Vemos na figura 3.8 um esboço do equipamento utilizado (HP 4192A) com seus terminais elétricos e painel.

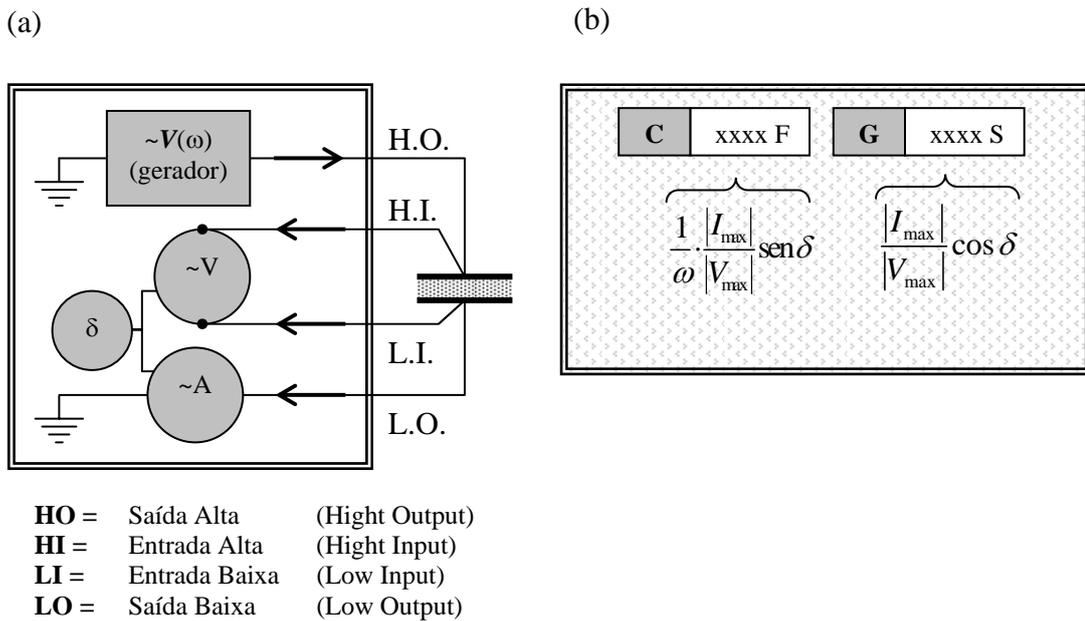


Figura 3.8: (a) Esboço de um impedancímetro comercial e os blocos básicos que o compõem: Gerador de frequência $V(\omega)$, voltímetro $\sim V$, amperímetro $\sim A$, analisador de fase δ entre $\sim V$ e $\sim A$, e a simbologia de cada um dos quatro terminais. Em (b) esboçamos fração do painel, com as grandezas consideradas nas medidas dielétricas (capacitância C e condutividade G), e as relações matemáticas inclusas.

Um gerador de frequências aplica um potencial harmônico sobre o capacitor dielétrico através do terminal HO. A corrente elétrica conseqüentemente estabelecida no circuito é mensurada internamente através do terminal LO. A priori a amplitude do potencial fornecido pelo gerador de frequências é conhecida, entretanto, para eliminar fontes de erros indesejáveis, é computada a diferença de potencial sobre as placas do capacitor através

dos terminais HI e LI. Um analisador de fase identifica a diferença de fase entre o potencial sobre as placas e a corrente elétrica no capacitor.

Controle Térmico

Também em forma de blocos, apresentamos o conjunto que compôs o sistema de análise termodielétrica. Para registrar o comportamento da constante dielétrica das amostras acoplamos o analisador de frequências e um *crio-forno* a um computador controlador, conforme figura 3.9.

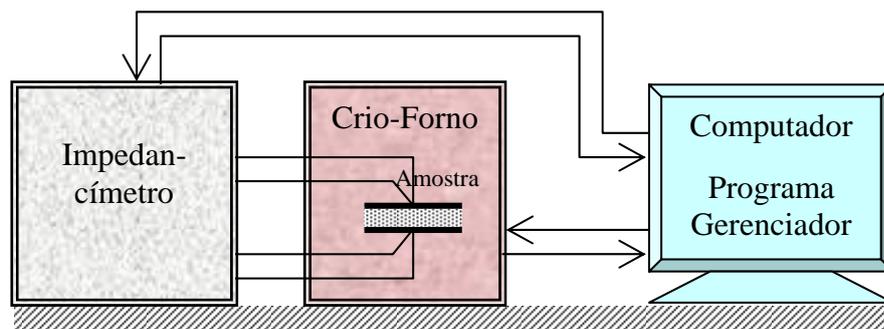


Figura 3.9: Representação do sistema de análise termodielétrica confeccionado e utilizado neste trabalho.

Chamamos de *crio-forno* o sistema totalmente desenvolvido neste trabalho, nas dependências do Departamento de Física. É um conjunto que integra um porta-amostra de temperatura monitorada, um programa de computador, e uma placa eletrônica que interliga o computador ao porta-amostra. O sistema é capaz de aquecer ou resfriar as amostras em taxas de até $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no intervalo de -50°C a $+150^{\circ}\text{C}$.

Foi projetado um programa em BASIC para gerenciar o impedancímetro (analisador de frequências, via porta GPIB) e o módulo de temperatura (via porta paralela). O

sistema como um todo apresentou autonomia de até 24 horas, tempo em que o gelo da referência fria do termopar necessita de reposição. A adição de referência fria por métodos eletrônicos elevará a autonomia para 75h de operação, tempo este limitado pela capacidade do reservatório frio (*dewar* de nitrogênio líquido).

Sobre as Medidas Dielétricas deste Trabalho

Objetivando averiguar as propriedades dielétricas do material submetido aos processos de irradiação, *metalizamos* ambas as superfícies das nossas amostras com uso de tinta prata, produzindo assim pequenos capacitores (tipicamente $45\mu\text{m}$ de espessura e 50mm^2 de área), cujas capacitâncias e condutâncias foram registradas.

Cada amostra foi submetida a três seqüências seguidas de aquecimento e resfriamento, no intervalo de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a $115\text{ }^\circ\text{C}$ em taxa de aquecimento e resfriamento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Registramos a permissividade dielétrica em passos de um grau Celsius, nas freqüências de 100Hz, 330Hz, 500Hz, 1kHz, 3kHz, 10kHz, 30kHz, 100kHz, 300kHz, 1MHz, e 3MHz.

O intervalo de freqüência e temperatura considerado permitiu identificar a evolução da constante dielétrica em processos termicamente ativados como a transição vítrea, transição ferro-paraelétrica, e pré-relaxação de fusão. A apresentação dos resultados e suas interpretações, correspondentes aos polímeros estudados, serão apresentadas ao longo dos capítulos que seguem.

3.2.3 Difratometria de raios X

Um feixe de luz coerente pode gerar um padrão de interferência quando refletido por uma rede de difração. A ocorrência do padrão de interferência é intensificada quando o comprimento de onda da luz coerente é da ordem do espaçamento da rede de difração.

As características do padrão de interferência são dependentes da radiação incidente e da rede de difração utilizada. A técnica de difratometria de raios X incorpora totalmente os conceitos citados acima: a reflexão de um feixe de raios X coerente que incide em uma amostra cristalina pode gerar um padrão de difração que caracteriza a estrutura cristalina contida na amostra em estudo.

A difratometria de raios X permite identificar a estrutura cristalina (e os parâmetros de rede) que constitui a amostra. Em casos de amostra semicristalina é possível também estimar as frações amorfa e cristalina do mesmo, e as dimensões médias dos cristalitos que a compõem.

Na seqüência imediata são apresentadas algumas particularidades desta técnica, e do domínio físico associado.

O espectro eletromagnético é tipicamente dividido em regiões, conhecidas por ondas de rádio, microondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, raios X , e raios γ (raios gama), ver figura 3.10. Em geral o domínio de cada região espectral pode ser delimitado em termos da energia da radiação, mas nem sempre existe um valor exato de energia que delimite duas faixas vizinhas. Por exemplo, os domínios energéticos das radiações X e γ se superpõem parcialmente, e então não podem ser caracterizadas apenas por suas energias. Ocorre que na nomenclatura raios X ou raios γ está incorporada a origem da radiação: a radiação X é oriunda de transições eletrônicas entre níveis profundos de átomos pesados; e os raios γ são originados em transições nucleares de átomos pesados.⁹

⁹O espectro eletromagnético, ou partes dele, também pode ser descrito em termos de outras grandezas conhecidas da física ondulatória, além da energia E associada, a saber: frequência f [Hz], frequência angular ω [radianos/s], comprimento de onda λ , ou número de onda ν . Estas alternativas são possíveis graças às relações injetoras entre elas: $\lambda = \nu^{-1}$; $\omega = 2\pi f$; $f = c/\lambda$; e $E = hf$; onde as constantes c e h representam, respectivamente, a velocidade da luz, e a constante de Planck. Na escolha entre uma ou outra notação geralmente é considerada aquela que resulta em uma descrição mais compacta na região

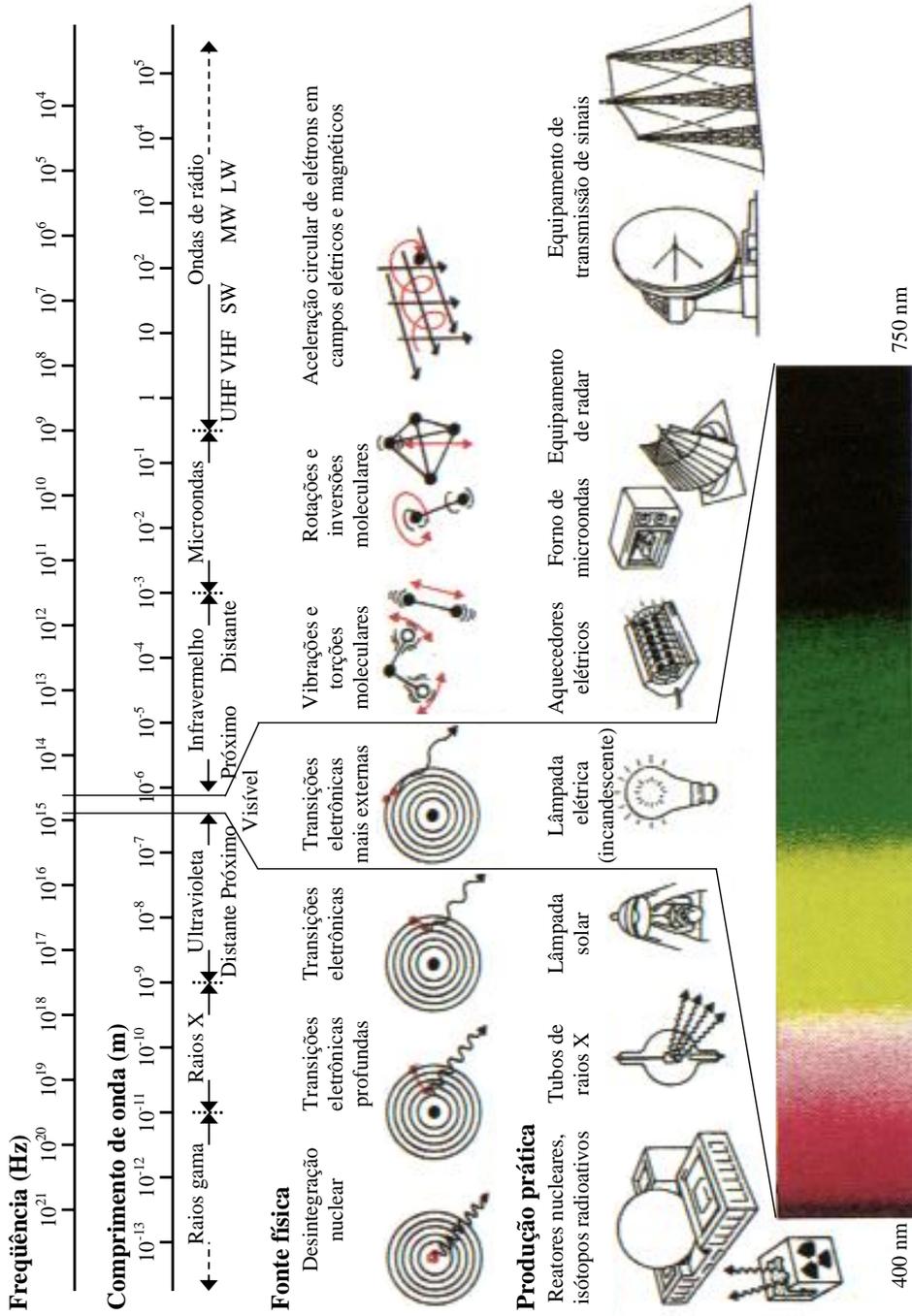
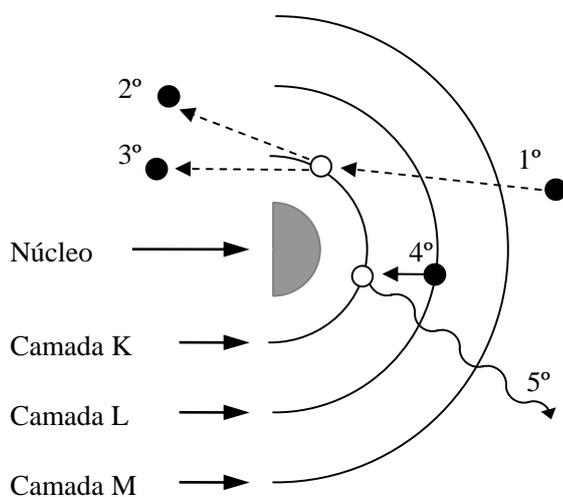


Figura 3.10: Apresentação das subdivisões do espectro eletromagnético, bem como os fenômenos físicos fundamentais que as originam. Por último, um conjunto de aparatos tecnológicos capazes de produzirem radiações nas respectivas subdivisões.

Imagem reconstruída de http://www.scb.org.br/fc/FC58_19.htm, em 20/05/2007.

A radiação X coerente pode ser obtida pelo bombardeio de elétrons rápidos sobre um alvo de elevado peso atômico. A colisão dos elétrons com os átomos do alvo arrancará elétrons das diversas camadas eletrônicas, inclusive as mais profundas. Em decorrência disto haverá dois padrões de emissão eletromagnética: um contínuo devido à desaceleração dos elétrons ao incidir no alvo; e outro discreto conseqüente do reordenamento eletrônico entre níveis (representação na figura 3.11), que visa o preenchimento dos orbitais profundos cujos elétrons foram ejetados. Para a utilização em difratometria a radiação ainda é submetida a processos de filtragem, que fornecem uma radiação X final monocromática e coerente.



(1°) Incidência de um elétron de alta energia;
 (2°) Espalhamento do elétron incidente e (3°) ejeção do elétron do orbital K, gerando um orbital vago (buraco);
 (4°) Um elétron da camada L preenche o nível vago da camada K, (5°) emitindo um fóton característico.

Figura 3.11: Ilustração da produção de raios X por um átomo quando incidido por elétron de alta energia. Figura baseada em R. Baumhardt Neto, em [90], capítulo 02, com detalhamento adicional de C. Welter.

de interesse.

Particularidades do aparato experimental necessárias para a obtenção do feixe coerente de raio X não serão citadas, pois são manipuladas por técnicos em recintos restritos aos mesmos.

Uma vez obtida a radiação X coerente, ela é incidida sobre a amostra e a intensidade dos raios refletidos é registrada para todo um domínio angular de interesse. Durante a varredura angular serão identificados picos de intensidades atribuídos aos processos de interferência construtiva, possíveis quando a diferença de caminho ótico entre dois raios corresponde a múltiplos inteiros do comprimento de onda utilizado.

A condição necessária para a ocorrência de interferência construtiva é conhecida como lei de Bragg, expressa na forma (ver figura 3.12):

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

onde λ representa o comprimento de onda; d quantifica a distância interplanar; θ indica o ângulo de incidência e reflexão do feixe de raios X em relação à superfície da amostra; e n denota a ordem da franja de difração (a quantos comprimentos de onda equivale a diferença de caminho ótico).

Uma rede de difração simples é bem descrita por um único parâmetro, a saber, o espaçamento entre ranhuras. Já um cristal possui uma estrutura tridimensional, e não pode ser descrito por um único parâmetro, ou tratado como uma única rede de difração. Na verdade, um cristal incorpora diversos conjuntos de planos de reflexão (ou redes de difração), conforme esboço bidimensional apresentado na figura 3.13. O padrão de difração de raios X será a superposição de todas as reflexões possíveis. Quanto maior a densidade de pontos contidos em uma família de planos de reflexão, mais intenso será o padrão de

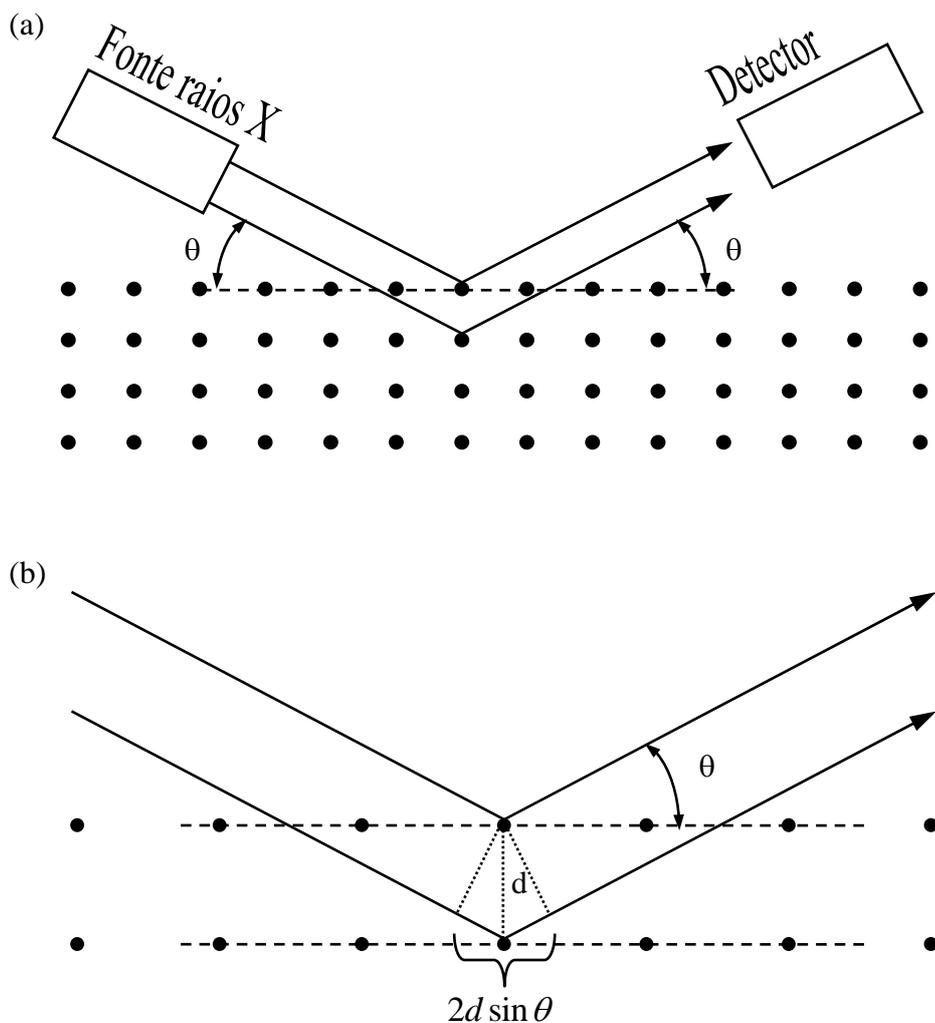


Figura 3.12: Principais conceitos físicos envolvidos na caracterização estrutural por difratometria de raios X . Em (a) temos um feixe paralelo de raios X incidindo sobre uma rede cristalina e sendo registrado por um detector. Somente haverá detecção dos raios X se ocorrer interferência construtiva entre os raios refletidos, conforme apresentados em (b), permitindo a determinação do espaçamento entre os planos de reflexão.

difração atribuído à mesma.

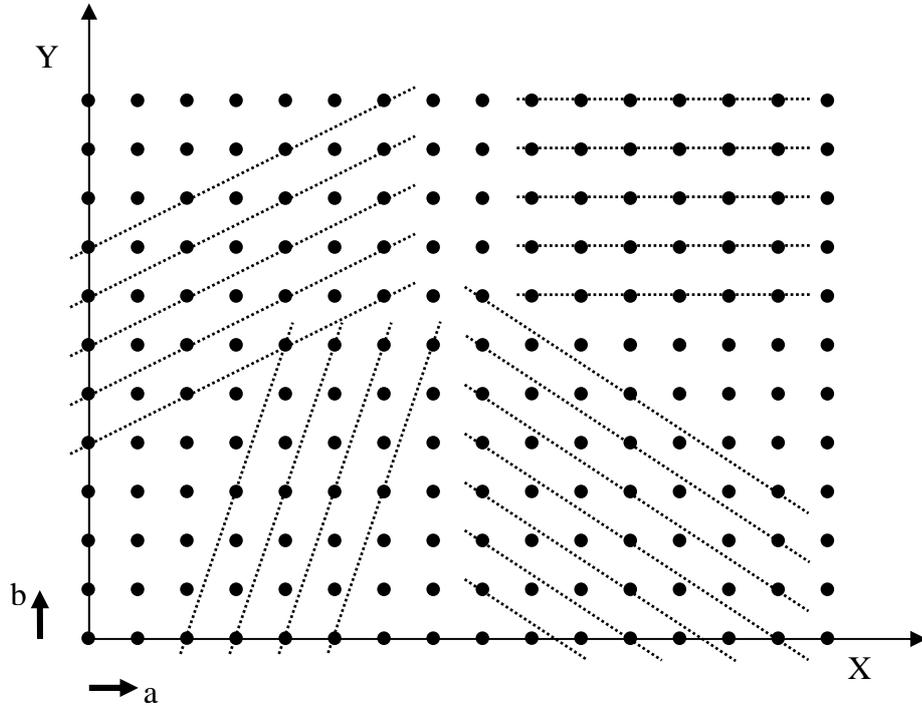
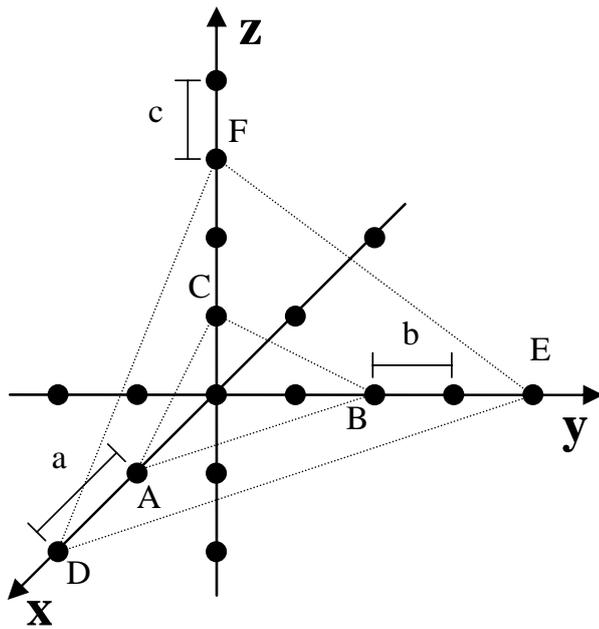


Figura 3.13: Visão bidimensional de uma rede cristalina XYZ e algumas famílias de planos paralelos ao eixo Z (perpendicular à página).

A orientação de uma família de planos de um cristal pode ser descrita a partir de três pontos não colineares contidos em um único plano. Se os três pontos do plano escolhido estiverem situados sobre os eixos cristalinos, a família de planos poderá ser especificada dando-se as posições dos pontos de intersecção ao longo dos eixos em termos das constantes da rede, ver exemplos na figura 3.14. Porém, em análise estrutural, é recorrente a especificação da orientação dos planos por meio dos índices de Miller. Os índices de Miller são conjuntos de valores inteiros, apresentados entre parênteses, tal

como (hkl) , obtidos a partir do inverso das interseções dos planos com um referencial XYZ, e submetidos à padronização por um mínimo múltiplo comum. [27, 28] O processo de obtenção dos índices de Miller para duas famílias distintas está incluído na figura 3.14.



Plano	Interseções x, y, z	Recíprocos	M.M.C.	Frações	Índices de Miller
ABC	1 ; 2 ; 1	1/1 ; 1/2 ; 1/1	2	2 ; 1 ; 2	(212)
DEF	2 ; 4 ; 3	1/2 ; 1/4 ; 1/3	12	6 ; 3 ; 4	(634)

Figura 3.14: Exemplo de dois planos possíveis (ABC e DEF) inseridos em uma rede tridimensional xyz . Em tabela são apresentados os passos considerados na obtenção dos índices de Miller dos planos apresentados. Figura e tabela baseadas em R. Baumhardt Neto, em [90] capítulo 02.

A tabela apresentada contém alterações significativas na segunda coluna em relação à original.

A relação entre os picos de difração (obtidos experimentalmente), os parâmetros de rede (a , b , e c , parâmetros físicos), e os índices de Miller (h , k , e l , de cunho teórico),

pode ser descrita por duas equações: (1^a). Da equação de Bragg, devidamente adaptada (abaixo), vem uma relação entre o comprimento de onda λ do raio X, a distância interplanar d_{hkl} entre planos (hkl) , e os máximos do perfil da difração:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{hkl}}.$$

(2^o) A determinação dos parâmetros de rede (a , b e c) passa pela resolução de um sistema de equação que relaciona os índices de Miller (h , k , e l) com as distâncias interplanares d_{hkl} . Para um sistema ortorrômbico o sistema é composto pela equação abaixo, aplicada para cada uma das reflexões identificadas:

$$\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2.$$

Uma estrutura tridimensional gerada a partir de moléculas pequenas ou íons e cátions pode apresentar um ordenamento de elevada periodicidade. Já um cristal de origem polimérica se desviará da idealização, com quantidade significativa de defeitos oriundos, por exemplo, da irregularidade estequiométrica (distribuição aleatória de suas unidades de repetição) e da ataticidade (irregularidades entre as ligações cabeça-cabeça e cabeça-cauda). Os sistemas poliméricos, quando capazes de estabelecer estruturas cristalinas, apresentam pequenas regiões ordenadas (os cristalitos) dispersas em uma matriz amorfa. A difratometria permite também a avaliação das frações amorfa e cristalina, e a estimava das dimensões dos cristalitos (dos comprimentos de correlação ao longo dos diferentes planos cristalográficos).

Para proceder com a estimativa das dimensões dos cristalitos, podemos considerar o modelo de Scherrer. Vários parâmetros são envolvidos neste modelo, o principal dele,

facilmente observável sem maiores análises matemáticas é a largura dos picos de reflexão. Esse modelo associa inversamente a largura dos picos de difração às dimensões do cristalito: picos de reflexão largos denotam cristalitos de dimensões reduzidas, e picos estreitos são vinculados a cristais de dimensões maiores. A equação de Scherrer é normalmente apresentada na forma:

$$L = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta}.$$

A descrição dos elementos envolvidos na expressão é: (i) λ denota o comprimento de onda do raio X utilizado; (ii) θ é o ângulo do pico de reflexão (hkl); (iii) $B_{2\theta}$ indica a largura do pico de difração, em radianos, tomado a meia altura, extraído da curva contagem versus 2θ ; e (iv) L será a largura do cristalito, perpendicularmente ao plano de reflexão considerado. A equação de Scherrer será aplicada para as principais reflexões identificadas nos nossos difratogramas, a fim de identificar os efeitos da radiação gama ao longo dos diferentes eixos cristalográficos, conseqüentemente permitindo estimar a evolução do seu volume. Assim, em termos das reflexões, utilizaremos a expressão reescrita na forma abaixo para as reflexões (hkl):

$$L_{\perp(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{(hkl)}}; (hkl) = (200), (110), \text{ e } (201).$$

A equação tal como apresentada desconsidera que o perfil de difração de um monocristal ideal possui uma largura intrínseca associada ao equipamento de medida. Uma correção na equação de Scherrer para corrigir esta largura intrínseca de monocristal, associada às particularidades do equipamento, é possível ao considerar que $B_{2\theta}$ seja quantificado pela forma:

$$B_{2\theta} = \sqrt{b_{2\theta, \text{Policristalino}}^2 - b_{2\theta, \text{Monocristalino}}^2};$$

onde $b_{2\theta, \text{Policristalino}}$ e $b_{2\theta, \text{Monocristalino}}$ representam as larguras dos picos de difração tomadas, respectivamente, sobre uma amostra policristalina (a amostra em estudo) e uma amostra monocristalina (padrão).

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram produzidos no Laboratório de Cristalografia/Departamento de Física/UFMG. Para fins de reprodução das medidas, registramos o que segue. Parâmetros angulares: ângulo de varredura $2\theta = 50^\circ$ a 4° ; passo angular $\Delta(2\theta) = 0,04^\circ$, com tempo de amostragem de um segundo. Sobre a fonte de radiação: tubo de cobre (RIGAKU); comprimento de onda $\langle\lambda\rangle = 1,5415\text{\AA}$ ($k\alpha_1$); corrente de 30mA; tensão de 40kV; foco normal/linha. Quanto ao conjunto de fendas: DS 1° (fenda de divergência); SS 1° (fenda de espalhamento); RS 0,3 (fenda de recebimento); RS_m 0,45 (fenda de recebimento do monocromador). Sobre o monocromador: grafite [0002], $2d = 6,708\text{\AA}$.

3.2.4 Espectroscopia óptica

A caracterização da matéria por espectroscopia óptica se baseia em princípios de interação da radiação eletromagnética com a matéria, que resulta em padrões de interação (absorção, transmissão ou reflexão) específicos para cada material em cada sub-região do espectro eletromagnético. Efetuamos medidas de espectroscopia óptica nos domínios do ultravioleta ao visível (UV-Vis) e no infravermelho (FTIR)¹⁰, as quais identificam respectivamente modos eletrônicos e vibracionais-rotacionais moleculares. Todavia, tratando-se de amostras sólidas em estudo, os processos rotacionais são mínimos ou inexistentes.

O princípio operacional dos espectrômetros UV-Vis e FTIR utilizados diferem, mas seus espectros compartilham dos mesmos princípios de análise. A descrição dos princípios

¹⁰Utilizamos um espectrometro de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR.

de análises segue em imediato, posteriormente citaremos a principal diferença operacional dos espectrômetros utilizados.

Ao incidir um feixe de luz sobre uma amostra poderão ocorrer fenômenos de reflexão, absorção e transmissão da radiação. Cada um dos três fenômenos pode ser o princípio de análises distintas, onde as particularidades do sistema indicarão qual a técnica mais adequada: análise de reflexão para estudos superficiais ou em amostras relativamente espessas; e transmissão ou absorção em amostras suficientemente finas (transparentes) à região espectral em estudo.

Em todos os processos de análise é necessário obter duas curvas distintas da intensidade da luz que chega ao sensor óptico em função do comprimento de onda (ou equivalente): (i) uma primeira curva é obtida sem a amostra, chamada curva de calibração (ou espectro natural de referência) $I_{0(\lambda)}$, que registra os aspectos do aparato experimental, tais como o espectro de irradiação da fonte, a absorção da atmosfera ambiente, as influências do caminho óptico, a sensibilidade do sensor ao longo da região óptica estudo, entre outros fatores; (ii) e a segunda curva agregará informações sobre a absorção (ou transmissão) óptica da amostra, pela sua inserção no caminho óptico, mantendo inalterado qualquer outro parâmetro experimental¹¹, designada espectro natural da amostra $I_{Tr(\lambda)}$. Confrontando os dois registros de intensidades será possível identificar as bandas de absorção exclusivas da amostra.

Para qualquer comprimento de onda teremos os fatores de transmissão e de absorção adimensionais, respectivamente $T_{(\lambda)} \equiv I_{Tr(\lambda)}/I_{0(\lambda)}$ e $A_{(\lambda)} \equiv (I_{0(\lambda)} - I_{Tr(\lambda)})/I_{0(\lambda)}$, satis-

¹¹Em geral os equipamentos de espectrometria são capazes de detectar até pequenas alterações na atmosfera do caminho óptico, por exemplo, detectar alterações nos níveis de gás carbônico e vapor de água oriundos do ar expelido pelo operador ou outro que rodeie o equipamento.

fazendo as relações: $0 \leq A_{(\lambda)} \leq 1$; $0 \leq T \leq 1$; em acordo com a equação da continuidade, $A + T = 1$. Geralmente os espectros de sistemas automatizados fornecem fatores de absorção e/ou transmissão percentuais, respectivamente definidos por $T\%_{(\lambda)} \equiv T_{(\lambda)} \times 100\%$ e $A\%_{(\lambda)} \equiv A_{(\lambda)} \times 100\%$.

Um exemplo fictício de curvas de intensidades e espectros de absorção e transmissão percentuais é apresentado na figura 3.15. Lembramos que os sistemas de medidas automatizados geralmente omitem as curvas de intensidade.

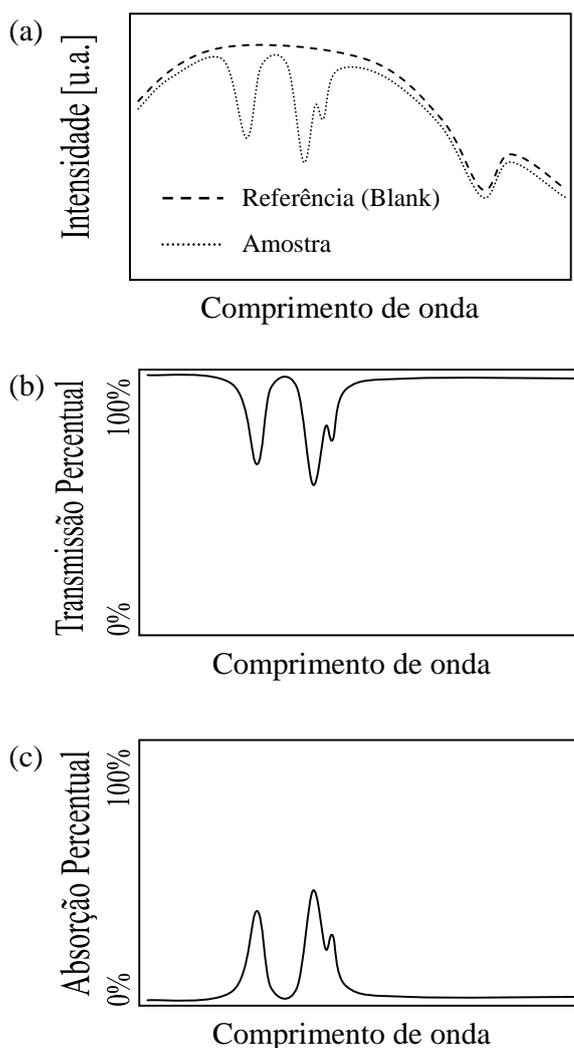


Figura 3.15: Conjunto de curvas envolvidas em uma análise espectral. (a) Quantificação inicial das intensidades ópticas tomadas sem a amostra (Referência) e com a amostra. (b) A transmissão percentual é obtida pela razão entre o sinal com a amostra pelo sinal da referência. (c) A absorção percentual equivale ao complemento da transmissão, $T\% + A\% = 100\%$ ou $A\% = 100\% - T\%$.

Análises qualitativas são capazes de indicar o surgimento ou evolução de bandas vibracionais, quando comparadas com amostras de referência. Em estudos mais detalhados, de cunho quantitativo, é sugerido o uso da lei de Beer-Lambert-Bouguer [91]:

$$I_T = I_0 \cdot 10^{-\mathbf{A}} = I_0 \cdot 10^{-ecl}.$$

A lei de Beer-Lambert-Bouguer expressa a atenuação exponencial da intensidade de um feixe de radiação em relação ao poder de absorção da amostra,¹² chamado de absorbância \mathbf{A} .¹³ A absorbância (grandeza macroscópica, adimensional) é proporcional à habilidade de absorção do material que constitui a amostra, à concentração do material absorvente óptico na amostra, e ao (comprimento do) caminho óptico percorrido pela radiação. A relação de proporcionalidade entre a absorbância \mathbf{A} e as três grandezas citadas é expressa na forma:

$$\mathbf{A} = ecl,$$

onde: (1) e denota a habilidade de absorção do material, grandeza microscópica, chamado de *coeficiente de absorção* ou *absortividade*; (2) c representa a concentração ou densidade (densidade molar ou de massa, ou equivalente) do material absorvente; e (3) l indica a espessura da amostra ao longo do caminho óptico, macroscópica.¹⁴

Em termos do fator de transmissão T a lei de Beer-Lambert-Bouguer assume uma forma mais compacta, $T = 10^{-\mathbf{A}} = 10^{-ecl}$, e permite o estabelecimento de duas novas

¹²A lei de Beer-Lambert-Bouguer faz uso da base decimal. Expressões similares com base dois, ou base de Neperian são encontradas, mas então a nomenclatura das grandezas associadas é devidamente alterada.

¹³Chamamos a atenção do leitor para a distinção entre as grandezas *absorção* e *absorbância*, respectivamente representadas por A e \mathbf{A} .

¹⁴Demais manipulações da Lei de Bouguer-Lambert-Beer e unidades serão apresentadas posteriormente, junto à análise dos dados.

expressões numericamente iguais, mas com contribuições conceituais levemente distintas: A primeira expressão fornece a absorção microscópica e do material em termos das demais grandezas mensuráveis macroscopicamente. É uma expressão especialmente aplicável a sistemas fluídos de concentrações variáveis:¹⁵

$$e = \frac{1}{c \cdot l} \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right).$$

A segunda expressão define a absorbância por unidade de espessura, \mathbf{a} , ou seja $\mathbf{a} \equiv \mathbf{A}/l$, também conhecida como *absorbância linear* ou fator de *atenuação linear*, bem aplicável à descrição de sistemas de concentração e densidade constantes típicas de sólidos¹⁶:

$$\mathbf{a} = \mathbf{A}/l = \frac{1}{l} \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Seguimos agora com uma apresentação dos mecanismos físicos envolvidos em espectros ópticos de UV-Vis e FTIR.

Primeiramente, para obter um espectro óptico é necessário que haja a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Tipicamente as componentes elétricas da radiação infravermelha interagem com as componentes elétricas de dipolos contidos nas amostras. Sistemas homonucleares, por exemplo H_2 ou Cl_2 , não possuem momento dipolar e serão transparentes à radiação infravermelha e visível. Sistemas portadores de momento dipolar, por exemplo HCl e CO , apresentam absorção no infravermelho e/ou visível. Já a interação da radiação ultravioleta depende da estrutura eletrônica da matéria.

Classicamente interpreta-se que o campo elétrico atua sobre as cargas que compõem o dipolo elétrico, podendo interferir na amplitude de vibração do dipolo elétrico. A transferência de energia do campo elétrico ao dipolo ocorre nas situações em que a frequência

¹⁵A grandeza e pode ser expressa em diversas unidades, dependendo da unidade utilizada na representação da concentração c , por exemplo, $[c] = mol\%^{-1}m^{-1}$ ou $[c] = peso\%^{-1}m^{-1}$, entre outras formas.

¹⁶ $[\mathbf{a}] = m^{-1}$.

de vibração do campo coincidissem com a frequência de oscilação do dipolo, similarmente à transferência de energia a sistemas ressonantes. Para esta interação ocorrer é necessário que o vetor momento dipolar seja variante no tempo, seja em módulo, ou em sentido, ou ambos, caracterizando, respectivamente, um nível vibracional, um nível rotacional, ou um acoplamento destes.

As ligações atômicas e moleculares constituem sistemas vibracionais, geralmente descritos em termos de sistemas massa-mola, nos quais as frequências típicas de vibração dependem da força de restituição e da massa reduzida do sistema. A análise massa-mola permite estimar, aproximadamente, as frequências de vibração de moléculas. Já a estimativa dos níveis rotacionais não possui análogo clássico. Estudos detalhados dos níveis vibracionais, rotacionais, e seus acoplamentos, requerem a aplicação da mecânica quântica ao sistema em estudo. O mesmo ocorre em relação aos níveis eletrônicos explorados por UV-Vis, que também são descritos apenas quanticamente.

Re-enfatizamos que os conceitos sobre espectroscopia já citados são comuns a análises de absorção nos domínios do ultravioleta-visível e infravermelho, para qualquer equipamento de espectroscopia. São comercialmente disponíveis dois tipos de espectrômetros: (a) os dispersivos e (b) os (não dispersivos) baseados em interferômetros de Michelson e na transformada de Fourier. Ambos possuem fontes de *luz branca* e detectores de intensidade de radiação adequados ao domínio de interesse, mas seus princípios para obtenção dos espectros diferem:

(a) Em um espectrômetro dispersivo, a luz branca da sua fonte é primeiramente decomposta por um prisma ou rede de difração, e então cada uma das suas componentes incide individualmente na amostra, permitindo um registro da absorção da amostra para

cada uma das componentes espectrais da região estudada.

(b) Em um espectrômetro por transformada de Fourier, o feixe de luz inicial é direcionado a um interferômetro de Michelson, onde o feixe é dividido em dois feixes que percorrem caminhos ópticos diferentes e então são recombinados em um único feixe final, direcionado ao sensor de intensidade. Um dos braços do interferômetro é móvel, de modo que para cada configuração dos caminhos ópticos (posições do espelho móvel) haverá diferentes interferências construtivas e destrutivas para os diferentes comprimentos de onda dos feixes recombinados. Em consequência das interferências teremos um feixe final cuja intensidade é função dos caminhos ópticos. Nesta técnica é registrado o perfil da intensidade do feixe em função da diferença de caminho óptico, $I_{(\Delta x)}$. Uma análise matemática detalhada ao interferômetro de Michelson mostra que a intensidade final da radiação em função do comprimento de onda $I_{(\lambda)}$ está relacionada à intensidade do feixe em função da diferença de caminho óptico $I_{(\Delta x)}$ por uma transformada de Fourier, $I_{(\lambda)} = F \{ I_{(\Delta x)} \}$. Então, o espectro final $I_{(\lambda)}$ será obtido por processamento matemático-computacional do perfil de intensidade em função da diferença de caminho óptico $I_{(\Delta x)}$. O apêndice C aborda a aplicação da transformada de Fourier ao interferômetro de Michelson, onde são apresentados detalhes dos cálculos citados acima.

Uma medida óptica tomada no domínio do infravermelho reflete a habilidade dos níveis vibracionais de momentos dipolares oscilantes interagirem com as componentes da luz (infravermelha) incidente. Em qualquer material as principais vibrações observadas serão aquelas que refletem o movimento relativo entre átomos vizinhos (próximos). Em particular, para materiais poliméricos lineares (objetos deste estudo) os principais modos de vibração estão representados na figura 3.16. Além dos modos vibracionais apresentados

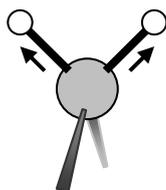
na figura, há circunstâncias em que os modos vibracionais decorrentes do movimento entre carbonos vizinhos da cadeia principal são ativos no infravermelho, embora, geralmente, tais modos vibracionais sejam responsáveis por bandas de baixas intensidades.

Por sua vez, o estudo óptico de um polímero com *luz* ultravioleta-visível – UV-Vis, dará informações sobre a estrutura eletrônica do material, visto que os processos de transições eletrônicas requerem energias na faixa energética do UV-Vis. Neste domínio são possíveis absorções eletrônicas de diversas origens, que compõem os subgrupos das chamadas *espécies absorvedoras*, a saber: (i) absorções vinculadas a elétrons que participam de ligações simples, ditas ligações *sigmas* – σ ; (ii) absorções que afetam o nível eletrônico de elétrons *não ligantes* – n ; e (iii) absorções associadas a elétrons $pi - \pi$ (responsáveis pelas ligações duplas e triplas). As absorções de cada um destes grupos possuem características próprias. As absorções do segundo e do terceiro grupo ocorrem em comprimentos de onda acessíveis experimentalmente (comprimento de onda $\lambda \geq 180nm$). Para fins práticos focamos as absorções do terceiro grupo pois sua absorbividade óptica está entre 10 e 1000 vezes maior que a apresentada pelo segundo grupo (fato que obscurece a identificação de manifestações oriundas do segundo grupo). [92, 93]

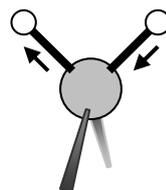
Para as medidas ópticas apresentadas neste trabalho foram utilizados os espectrômetros: (i) *UV2401 PC*, (da Shimadzu, dispersivo) em medidas no ultravioleta e visível; (ii) *BOMEM DA8* (da Hartmann & Braun, não dispersivo) em medidas no visível e infravermelho; e (iii) *Nexus 470* (da Thermo-Nicolet, não dispersivo) equipado com microscópio Centaurus. Todas as medidas foram tomadas em temperatura ambiente, após um período de estabilização química pós-tratamento, de trinta dias. As amostras tratadas e medidas apresentavam espessura entre 50 e 80 μm .

Vibrações de estiramento

a) ν_s - deformação axial simétrica

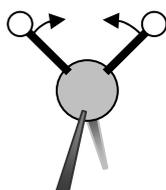


b) ν_{as} - deformação axial assimétrica

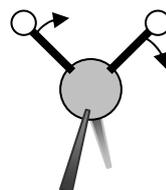


Vibrações de deformação angular

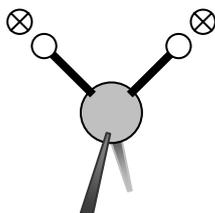
c) δ - deformação angular simétrica no plano (*tesoura* ou *scissoring*)



d) ρ - deformação angular assimétrica no plano (*balanço* ou *rocking*)



e) ω - deformação angular simétrica fora do plano (*sacudida*, *abano* ou *wagging*)



f) τ - deformação angular assimétrica fora do plano (*torção* ou *twisting*)

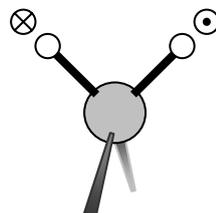


Figura 3.16: Tipos de modos normais de vibrações moleculares de um segmento de cadeia carbônica linear. Os pares de setas indicam a natureza do movimento. Os símbolos \otimes e \odot indicam, respectivamente, movimento para fora da página (na direção do leitor) e para dentro da página.

3.2.5 Teste de solubilidade

Polímeros lineares são geralmente solúveis em solventes orgânicos apropriados. Uma característica importante dos polímeros fluorados é sua elevada resistência química a solventes orgânicos. Assim, poucos são os solventes capazes de dissolvê-los completamente. No caso dos copolímeros P(VDF-TrFE), os melhores solventes são dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) e metil-etil-cetona (MEK), geralmente a 60°C . A solubilidade é semelhante nos dois primeiros e inferior no último. Dada a elevada toxicidade do DMF, utiliza-se geralmente DMAc como solvente destes copolímeros. [95]

É bem sabido, no entanto, que polímeros tridimensionais ou géis não são solúveis, apresentando inchamento quando colocado na presença de solventes (o solvente penetra entre as cadeias reticuladas). Assim, uma técnica utilizada para avaliar a formação de redes inter cruzadas (*cross-linked networks*) em polímeros submetidos a processos de alteração química é através da medida da fração do material que deixa de ser solúvel, quando em bom solvente de suas cadeias lineares. Este processo tem sido aplicado com sucesso em copolímeros P(VDF-TrFE) submetido a irradiação eletrônica e a reticulação química [26]. Em nosso trabalho, utilizamos DMAc para investigar a solubilidade do copolímero irradiado com radiação eletromagnética, tanto de alta quanto de baixa energia. Os resultados são diferentes: no primeiro caso houve reticulação parcial, com parte significativa do material deixando de ser solúvel; no segundo caso, o material continuou totalmente solúvel, mostrando que os efeitos das irradiações são completamente diferentes, como será mostrado nos capítulos a seguir.

3.3 *Crio-Forno*: Sistema automatizado de controle térmico e aquisição dielétrica

O desenvolvimento de um sistema automatizado de controle térmico e aquisição de dados dielétricos teve o objetivo de suprir o acompanhamento humano durante a realização das medidas de longa duração¹⁷. Ao final do desenvolvimento foi atestada a sua autonomia, e a maior das conquistas: o ganho de qualidade dos sinais mensurados, graças ao controle térmico computacional sobre os parâmetros térmicos.

Este sistema capaz de efetuar aquecimentos e resfriamentos controlados foi batizado de *Crio-forno*. Na seqüência apresentamos algumas considerações gerais e o esboço da estrutura mecânica do sistema. O algoritmo de controle é apresentado no Apêndice B.

3.3.1 Considerações gerais

Em linhas gerais o *Crio-forno* é um sistema compacto e multiuso. Foi produzido a baixos custos (custo inferior a 10% dos encontrados no mercado), e de maneira que o seu módulo de medida dielétrica possa ser facilmente substituído por outro módulo de interesse.

O programa de gerenciamento foi produzido na linguagem QBasic. Apesar da sua interface típica MS-DOS, esta permite uma boa interação entre usuário e o aplicativo. Além disto, a gravação dos dados é feita imediatamente após a sua medida, evitando maiores perdas em ocasiões de queda de luz ou demais falhas de origem computacional (*operações ilegais*, etc).

O sistema pode ser subdividido em três módulos: (1) o módulo mecânico, com o

¹⁷A necessidade de ciclagem térmica dos copolímeros estudados nos levou a efetuarmos três rampas de aquecimento (e resfriamento) em cada amostra. Cada ciclo demandava entre sete a oito horas ininterruptas de acompanhamento, tomando três dias de trabalho. O novo sistema realiza os três ciclos de maneira ininterrupta em, aproximadamente, vinte horas.

porta-amostra, o reservatório de nitrogênio e a resistência de aquecimento; (2) o módulo de gerenciamento constituído pelo programa de controle e computador; (3) e um módulo digital, representado por uma placa eletrônica, que executa as operações aquecimento e resfriamento do porta-amostra mediante sinal enviado pelo computador.

As condições atuais do sistema (calibração do algoritmo e isolamento térmico utilizado) permitem o seu uso em temperaturas entre -50 a $+150^{\circ}\text{C}$, gerenciando o controle térmico em temperaturas fixas ou em rampas de aquecimento e resfriamento de até $\pm 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Uma futura ampliação do intervalo térmico de operação exigirá uma substituição do atual padrão de isolamento térmico por algum mais eficiente, bem como uma alteração nas linhas de código que convertem o sinal de milivoltagem oriundo do termopar para a temperatura equivalente. A melhoria da isolação térmica contribuirá também na minimização do consumo de nitrogênio líquido (utilizado no resfriamento do sistema), resultando na elevação do tempo de autonomia do sistema.

A qualidade do controle obtido pelo sistema pode ser atestada pela figura 3.17, onde são apresentadas as temperaturas de duas rampas, uma de aquecimento e outra de resfriamento, ambas programadas com taxas de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. É observável que as temperaturas ideais (programadas) e reais (sobre a amostra) não coincidem em todo o domínio de operação, podendo apresentar uma diferença máxima de até $\pm 2^{\circ}\text{C}$, entretanto a linearidade dos aquecimentos e resfriamentos é garantida, cuja concordância entre velocidade de aquecimento desejada e velocidade de aquecimento observado é melhor que 97%.

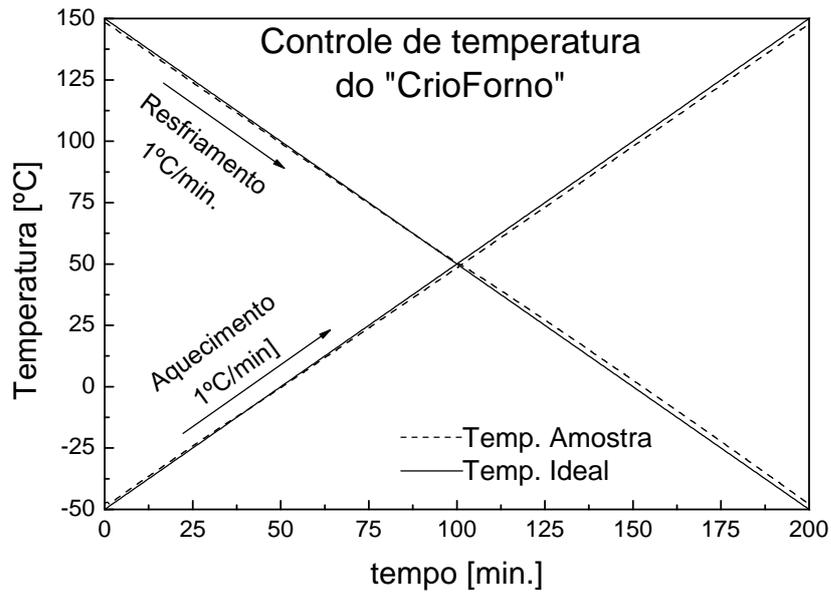


Figura 3.17: Controle de temperatura apresentado pelo *Crio-forno* em programas de aquecimento e resfriamento de 1°C/min.

3.3.2 Estrutura mecânica e lógica

Os principais elementos que constituem o sistema *Crio-forno* dedicado à medidas dielétricas estão apresentados na figura 3.18.

A comunicação entre PC, impedancímetro (HP 4192A), e sensor de temperatura (multímetro Keithley 236), é dada pelo protocolo GPIB (IEEE 488). O computador compara a temperatura da porta amostras com a temperatura teoricamente ideal para a rampa térmica em ação, e então poderá enviar um sinal à placa eletrônica para acionar o elemento de aquecimento, ou o elemento de resfriamento. Para a tomada desta decisão é considerada a diferença entre temperaturas, e taxa de aquecimento/resfriamento apresenta pela porta amostras durante os últimos instantes:

$$\Delta Q = \alpha \cdot (T_{\text{Ideal}} - T_{\text{Amostra}}) + \beta \cdot \left(\frac{dT_{\text{Ideal}}}{dt} - \frac{dT_{\text{Amostra}}}{dt} \right);$$

$$\text{Se: } \begin{cases} \Delta Q \geq 0 & : \text{ Aquece;} \\ \Delta Q < 0 & : \text{ Resfria;} \end{cases}$$

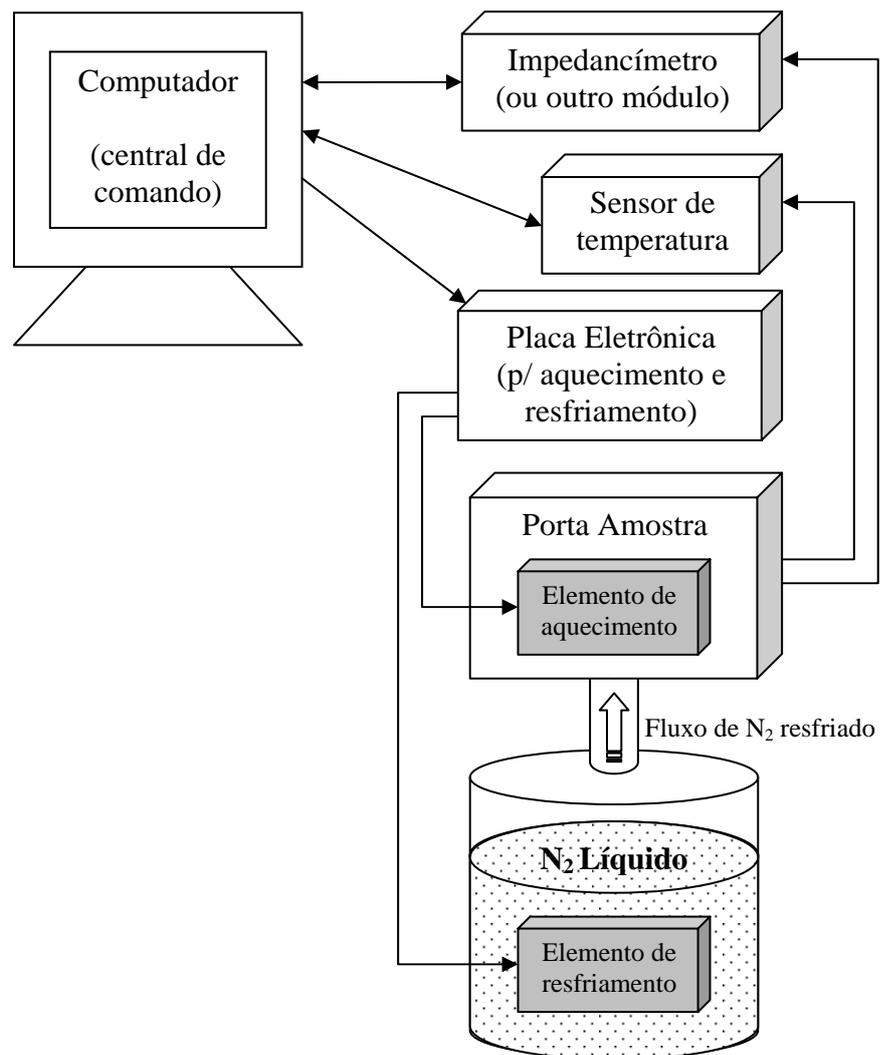


Figura 3.18: Sistema *Crio-forno* e seus componentes apresentados em estruturas de blocos. As setas indicam o sentido do tráfego dos sinais.

caracterizando assim um controle *proporcional-diferencial* de temperatura. O envio de sinais do computador para a placa eletrônica é dado por meio da porta paralela.

Uma representação do princípio computacional que governa o sistema *Crio-forno* é apresentada em forma de fluxograma, na figura 3.19.

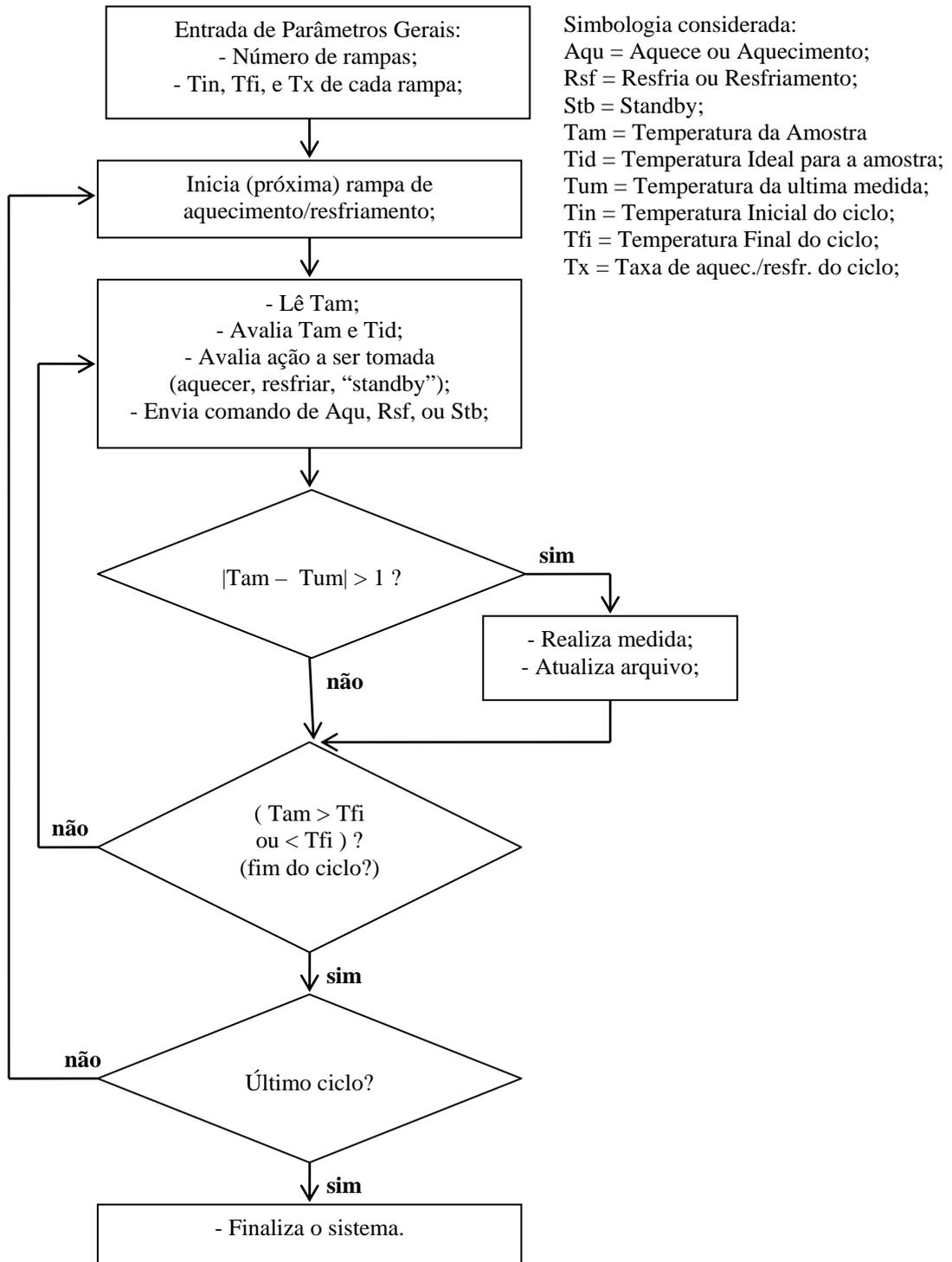


Figura 3.19: Fluxograma de operação do *Crio-formo*.

Capítulo 4

ESTUDO DO EFEITO RELAXOR INDUZIDO POR RADIAÇÃO GAMA

Passemos agora à apresentação dos resultados obtidos neste trabalho. Objetivávamos a indução do efeito relaxor no copolímero P(VDF-TrFE), que foi conquistada por dois processos distintos, via exposição do copolímero às radiações gama e ultravioleta. O primeiro relato da indução deste efeito por uso de radiação eletromagnética foi decorrente deste trabalho, mais precisamente, utilizando radiação gama [85, 86]. Posteriormente obtivemos sucesso na indução do efeito relaxor via radiação ultravioleta, sendo este o primeiro relato da indução do efeito relaxor com uso de radiação de baixa energia [87].

Conforme ordem cronológica dos estudos, apresentamos neste capítulo os resultados e discussões da ação da radiação gama sobre o copolímero. O próximo capítulo é reservado para a descrição da ação da radiação ultravioleta. A metodologia de estudo utilizada nestes dois capítulos de resultados e discussões que se seguem é parcialmente similar, entretanto a fenomenologia identificada é ligeiramente distinta.

Veremos neste capítulo a comprovação da indução do efeito relaxor no copolímero por radiação gama, um comparativo entre o copolímero P(VDF-TrFE) e o homopolímero

PVDF irradiados, e um estudo sistemático do copolímero equimolar, avaliando suas propriedades dielétricas, térmicas, estruturais e químicas.

4.1 Identificação do efeito relaxor induzido por radiação gama

Previamente associamos a ferroeletricidade tipo relaxora àquela cuja temperatura de máximos da constante dielétrica se apresenta dispersa em relação à frequência de medida (ver capítulo 2, figura 2.7.b). Nesta seção apresentamos a figura 4.1, que apresenta curvas da constante dielétrica para várias frequências de medidas de duas amostras de copolímero, sendo que uma amostra não foi exposta à radiação, e outra submetida à radiação gama (dose de 500kGy), respectivamente figuras 4.1.a e 4.1.b. Uma comparação entre o comportamento dos máximos das duas amostras evidencia que a radiação gama acentuou o aspecto difuso dos máximos, bem como promoveu a dispersão dos máximos junto à frequência de medida. Também, a figura 4.1.c indica que a dispersão dos máximos da amostra irradiada é bem ajustável pela lei de Vogel-Fulcher. O aspecto difuso, a dispersão dos máximos, e o ajuste à lei de Vogel-Fulcher citados permitem afirmar que a radiação gama estabeleceu a ferroeletricidade relaxora no copolímero.

Observa-se que a literatura considera que a ferroeletricidade intrínseca da família do copolímero P(VDF-TrFE) é do tipo normal, não havendo nenhum trabalho que aponte indícios de ferroeletricidade relaxora intrínseca nos mesmos. Entretanto, uma observação detalhada na figura 4.1.a permite observar a existência de uma pequena dispersão em seu máximos, onde os picos têm características intermediárias entre o aspecto agudo (de um ferroelétrico normal) e o aspecto difuso (de um relaxor). Estas observações não

são suficientes para sugerir que o P(VDF-TrFE)_{50/50} seja um relaxor. Por outro lado a figura 4.1.a sugere uma notável singularidade, $\partial\kappa'/\partial T \rightarrow \infty$, que ocorre entre 66 e 67 °C para todas as rampas de aquecimento, atribuída à transição ferroelétrica normal do P(VDF-TrFE)_{50/50}. Baseados nestas observações propomos a coexistência dos dois tipos de ferroeletricidade no P(VDF-TrFE)_{50/50}, onde a ferroeletricidade normal predomina amplamente sobre a ferroeletricidade relaxora.

Uma vez demonstrada a indução do efeito relaxor no copolímero pela radiação gama, passamos às seções posteriores, onde o copolímero é analisado detalhadamente, com o intuito de identificar quais são as alterações microscópicas responsáveis pelo efeito relaxor neste material.

4.2 Comparativo entre PVDF e P(VDF-TrFE) irradiados por gama

O objeto principal apresentado neste trabalho é a indução do efeito relaxor no copolímero P(VDF-TrFE). No princípio das atividades experimentais, submetemos amostras de diferentes polímeros fluorados baseados no homopolímero PVDF ao mesmo processo de irradiação gama. Os primeiros resultados indicaram uma mínima ou insignificante ação da radiação sobre o homopolímero PVDF. A mais forte ação da radiação gama foi sobre o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}. Não efetuamos testes em amostras de copolímero com composição molar de TrFE maior que 50% tanto pela indisponibilidade destas, quanto pela sua inadequação à este estudo, visto que este copolímero assume uma fase paraelétrica quando a fração de TrFE supera os ~60%.

A figura 4.2 apresenta o comparativo da ação da radiação gama sobre o homopolímero

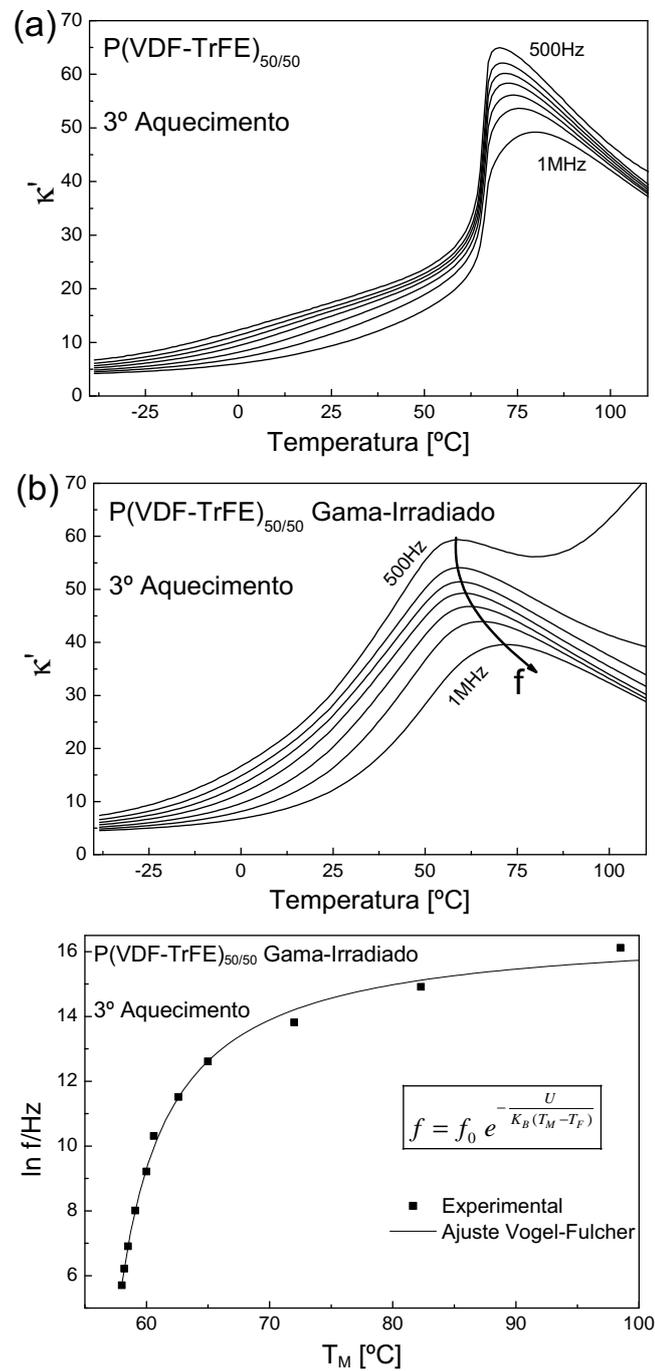


Figura 4.1: Verificação da indução do efeito relaxor no copolímero pela radiação gama (energia de 1.25MeV, dose de 500kGy). São apresentadas as partes reais das constantes dielétricas do copolímero padrão (a) e irradiado (b). Os máximos da constante dielétrica apresentam uma forte dispersão frente às frequências de medida, e satisfazem a relação de Vogel-Fulcher (c).

e o copolímero antes e após a radiação frente à técnica de difratometria de raios X. Este comparativo permite afirmar que o homopolímero é estruturalmente estável à radiação gama, ao passo que o copolímero foi alterado pela irradiação. Já um comparativo similar baseado na técnica de espectroscopia óptica de infravermelho (apresentado em seção posterior) indica que o homopolímero é suscetível aos efeitos da radiação, embora em menor intensidade daquelas observadas no copolímero, permitindo ampliar a estabilidade (relativa) do homopolímero ao ponto de vista químico.

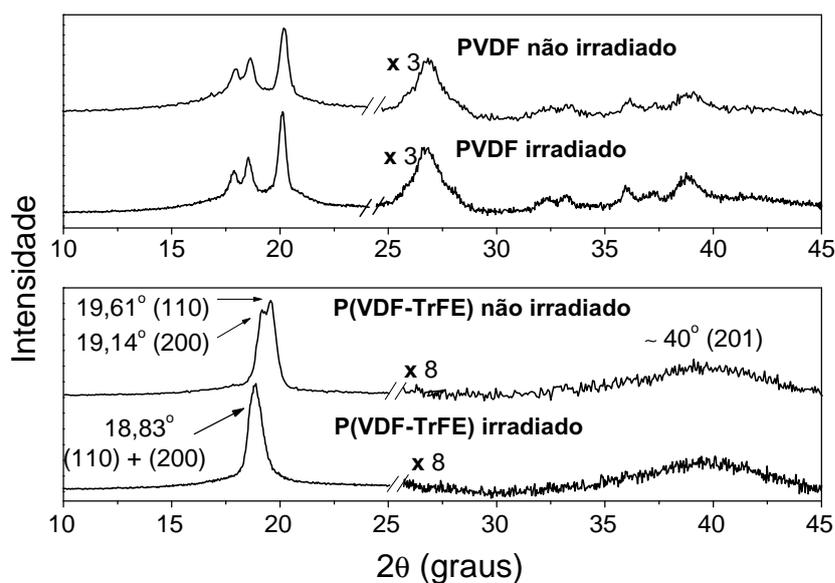


Figura 4.2: Difrátogramas comparativos da ação da radiação gama sobre o homopolímero PVDF e o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}, antes e após o processo de irradiação, sob as mesmas doses (500kGy). O homopolímero PVDF é significativamente estável à radiação, quando comparado com o copolímero P(VDF-TrFE).

Uma vez observado que a radiação gama atua quase exclusivamente sobre o copolímero comparado ao homopolímero igualmente preparado, podemos propor que a ação da

radiação gama prevalece sobre os segmentos $-CHF-$ contidos no copolímero. Em acordo, uma rápida extrapolação da distribuição eletrônica ao longo dos segmentos $-CH_2-$, $-CF_2-$, e $-CHF-$ do copolímero indicará que o átomo de hidrogênio do $-CHF-$ é o elemento mais fracamente ligado à cadeia carbônica, devido à assimetria da distribuição eletrônica propiciada pela forte eletronegatividade do respectivo flúor.

Lembremos que as diferenças entre o homopolímero e o copolímero vão além da presença do segmento $-CHF-$. Suas estruturas cristalinas diferem. Veremos posteriormente que a morfologia do material irradiado é um fator significativo (próximo capítulo).

As próximas seções exploram os resultados experimentais exclusivos do copolímero antes e após a irradiação, inclusive os previamente apresentados nas figuras 4.1 e 4.2

4.3 Espectroscopia termodielétrica

A caracterização termodielétrica foi tomada ao longo de rampas de aquecimento e resfriamento controlados, sempre em taxas de $\pm 1^\circ C/\text{min}$. Materiais poliméricos eventualmente mantêm um registro da sua história térmica prévia. Para eliminar tais registros as amostras foram submetidas a mais de uma rampa térmica, cujos limites incluem totalmente o principal fenômeno de interesse (a transição de fase ferroelétrica), procedimento conhecido por ciclagem térmica. Em geral a estabilização é obtida a partir do segundo ciclo; por garantia consideraremos o terceiro ciclo. Durante cada rampa térmica foram registradas as grandezas dielétricas para diversas frequências, variando desde 100 Hz a 10 MHz, a saber, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000 e 10000 kHz. As figuras apresentarão apenas um conjunto reduzido de frequências, para não sobrecarregá-las, e as setas indicarão o sentido crescente da frequência aplicada.

Na figura 4.3, os quadros (a) e (c) apresentam o comportamento da componente real da constante dielétrica relativa $k' \equiv \varepsilon'/\varepsilon_0$ do copolímero, respectivamente antes e após a ciclagem térmica. O fenômeno mais significativo é denotado pela singularidade na constante dielétrica, $\partial k'/\partial T \rightarrow \infty$, que ocorre entre 66 e 67 °C para todas as rampas de aquecimento, e dá origem ao pico principal de máximo em torno dos 70 °C, associado à transição de fase ferro-paraelétrica do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}. Nesta transição a constante dielétrica é a propriedade física associada ao parâmetro de ordem da transição (a polarização) e, portanto, diverge na região crítica. Após a ciclagem térmica os máximos da constante k' apresentam um aumento superior a 5% para cada uma das frequências mensuradas.

Outro fenômeno perceptível nos quadros (a) e (c) da figura 4.3 é o *distanciamento* horizontal entre as curvas de diferentes frequências, que ocorre acima da temperatura vítrea (aproximadamente -40 °C), atribuído à movimentação micro-browniana da fase amorfa [96], relatada por relaxação β . Esta manifestação é pouco pronunciada no copolímero equimolar através da sua constante k' , sendo mais perceptível através das curvas de tangente de perdas (discutidas em seguida), ou diretamente pela constante dielétrica em amostras com menor teor de TrFE, por exemplo no homopolímero (não apresentado neste trabalho).

O comportamento da tangente de perda dielétrica $\tan \delta$ do copolímero é apresentado nos quadros (b) e (d) da figura 4.3. Todas as curvas destes quadros foram registradas simultaneamente aos registros das respectivas curvas de constante dielétrica. A representação gráfica considerada segue o mesmo padrão utilizado na constante dielétrica, apresentando o comportamento antes e após a ciclagem térmica, e denotando as

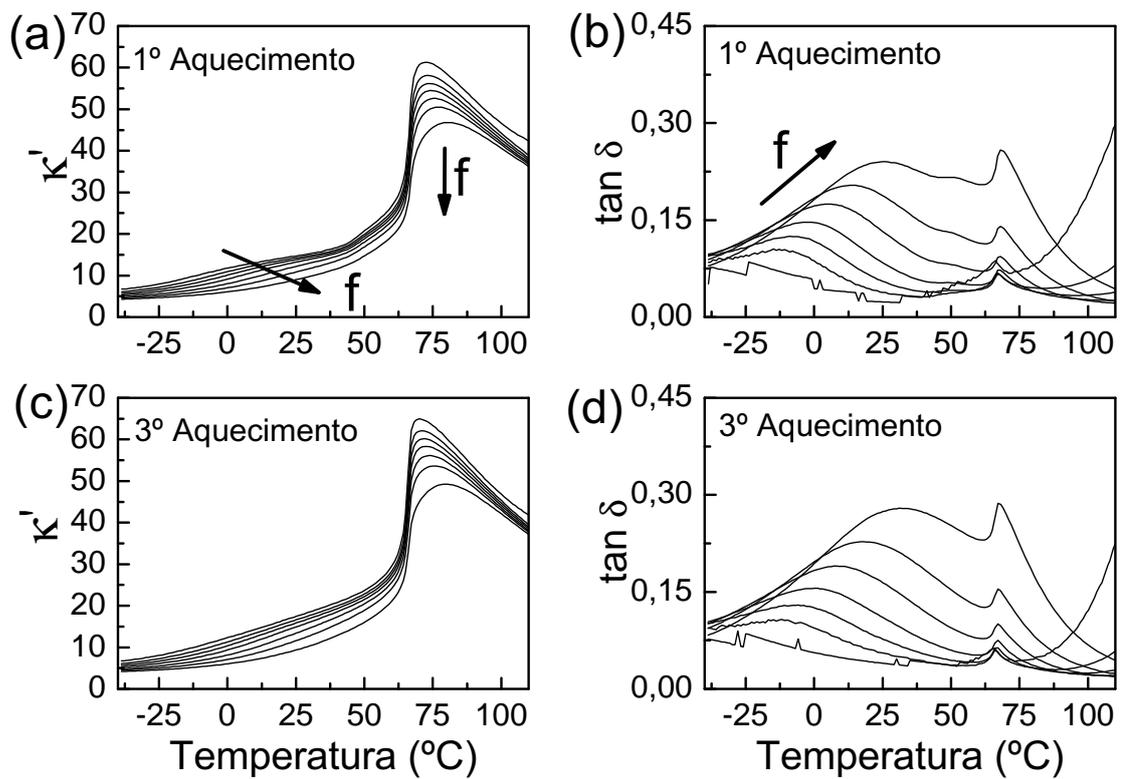


Figura 4.3: Comportamento dielétrico do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}. São apresentadas a parte real da constante dielétrica relativa κ' e a tangente de perda dielétrica $\tan \delta$ para o primeiro e terceiro ciclo térmico. As setas denotam a tendência das curvas para frequências crescentes. As múltiplas curvas apresentadas foram tomadas nas frequências de 0,5, 3, 10, 30, 100, 300 e 1000 kHz.

curvas mensuradas em frequências crescentes pelo sentido das setas inclusas nos quadros.

A tangente de perdas do copolímero apresenta uma pequena alteração entre o primeiro e o terceiro aquecimento: o primeiro aquecimento apresenta um pequeno halo entre 45 e 60 °C que desaparece após a ciclagem térmica, sem fenomenologia significativa atribuída, podendo ser uma evidência de existência de uma fração ferroelétrica com estrutura diferente, devida a defeitos móveis criados por têmpera, como sugerido por Tashiro, chamada *cooled phase* [67]. A tangente de perdas explicita muito bem as suas duas principais contribuições: (i) a relaxação β da fase amorfa cujo máximo aumenta de intensidade e se desloca para maiores temperaturas com o aumento da frequência de medida, e (ii) picos bem definidos de máximos entre 67 e 68 °C, para todas as frequências em todos os ciclos, que refletem a transição ferro-paraelétrica da fração cristalina, tal como explicitada pela constante dielétrica. O aumento súbito da tangente de perdas em temperaturas acima de 100 °C é associado a perdas por condutividade iônica, cujo transporte de íons é incrementado com o aumento da temperatura e redução da frequência do campo elétrico aplicado.

Entre o primeiro e o terceiro ciclos percebe-se que tanto o máximo da constante dielétrica (ver $\kappa' \times T$, $\sim 70^\circ\text{C}$) quanto o máximo da relaxação vítrea (ver $\tan \delta \times T$) aumenta sua intensidade. O aumento da constante dielétrica durante a ciclagem térmica pode ser explicado pela melhoria na qualidade dos cristalitos, e pelo aumento de cristalinidade. Por sua vez, o aumento na intensidade da relaxação vítrea seria uma consequência de um enrijecimento da fase amorfa, que elevou em 3 °C a temperatura da transição vítrea (curvas deslocadas de 3 °C).

Estando apresentadas as principais manifestações presentes em uma medida dielé-

trica do copolímero, passemos então a avaliar o comportamento dielétrico do copolímero submetido à radiação gama, produzido e mensurado sob os mesmos padrões do copolímero não irradiado.

A figura 4.4 apresenta a constante dielétrica e a tangente de perdas dos primeiro e terceiro ciclo térmico do copolímero irradiado com 500 kGy de raios gama de 1.25 MeV. Observamos que a constante dielétrica e a tangente de perdas do 3º ciclo (fig. 4.4.(c) e (d)) diferem daquelas observadas no primeiro ciclo (fig. 4.4.(a) e (b)). Isto demonstra a necessidade da realização da ciclagem térmica para devida estabilização das amostras. Nota-se também que o comportamento dielétrico da amostra irradiada e estabilizada termicamente (fig. 4.4.(c) e (d)) difere da respectiva não irradiada (fig. 4.3.(c) e (d)). As alterações são exploradas nas linhas abaixo.

A priori, a incidência da radiação de alta energia deve ter anexado defeitos nas cadeias poliméricas, alterando suas estruturas originais, tanto na fase amorfa quanto na fase cristalina. Partiremos de considerações gerais: que as alterações promovidas pela radiação podem ser tanto de origem química (quebra de ligações, geração de radicais, ligações entre cadeias, ionização e agregação de moléculas gasosas atmosféricas, etc (predominantemente irreversíveis) e, ou, estruturais (introdução de irregularidades conformacionais, passíveis da reversibilidade). Cada uma destas alterações poderá influenciar a medida dielétrica de maneira única. A fase amorfa apresentaria uma competição entre dois efeitos: a inclusão de íons incrementaria a constante dielétrica, já o estabelecimento de ligações entre cadeias reduziria a mobilidade das cadeias atenuando a constante dielétrica.

À constante dielétrica relativa κ' do material irradiado fazem-se as observações que seguem. A radiação alarga a transição ferro-paraelétrica, indício de uma transição mais

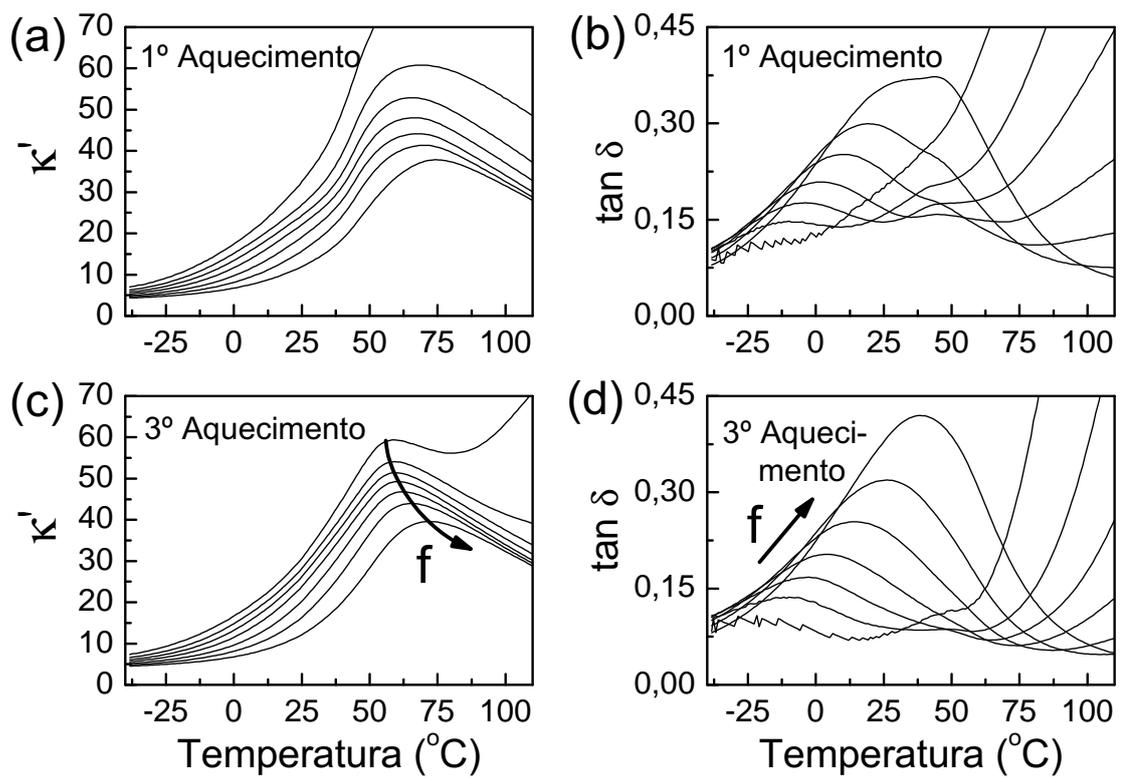


Figura 4.4: Comportamento dielétrico do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} submetido à radiação gama em temperatura ambiente. São apresentadas a parte real da constante dielétrica relativa κ' e a tangente de perdas $\tan \delta$ para o primeiro e terceiro ciclo térmico. As setas denotam a tendência das curvas para frequências crescentes. As múltiplas curvas apresentadas foram tomadas nas frequências de 0,5, 3, 10, 30, 100, 300 e 1000 kHz.

difusa. Após a ciclagem térmica é evidenciada a dispersão dos seus máximos com a frequência, denunciando o efeito relaxor. A elevada constante dielétrica apresentada pelas curvas de baixa frequência do primeiro ciclo pode ser atribuída à presença de defeitos móveis eletricamente carregados (íons, radicais livres) gerados pela radiação gama, que são estabilizados com a ciclagem térmica. Os máximos da constante dielétrica passam a ocorrer acima dos 58 °C, que equivale a uma menor estabilidade térmica dos domínios polares, que pode ser induzida pela introdução de defeitos na fase cristalina ou pelo enrijecimento da fase amorfa que interliga os cristalitos, reduzindo a correlação entre cristalitos de um mesmo domínio polar.

Da tangente de perdas têm-se as observações que seguem. Sua intensidade é praticamente duplicada pela ação da radiação, confirmando a inclusão de defeitos carregados no material, capazes de interagir com as cadeias polares. O primeiro ciclo apresenta um pequeno ombro em torno de 45°C, independente da frequência, sobreposto à relaxação principal. Este pico é extinto com a ciclagem térmica, e corresponde aos últimos registros da fase ferroelétrica normal previamente contida no material. A rápida elevação da tangente de perdas em altas temperaturas para baixas frequências pode ser atribuída ao surgimento de espécies iônicas criadas pela radiação, cuja condução e dissipação elétrica se manifesta com o apoio da agitação térmica. Como visto no capítulo 3, a contribuição de processos condutivos à parte imaginária da constante dielétrica, e portanto à tangente de perda, reduz com o aumento da frequência ($\kappa'' \sim \sigma/\epsilon_0\omega$).

Para atestar o surgimento do efeito relaxor observamos que as evidências da ferroelectricidade normal $\partial\kappa'/\partial T \rightarrow \infty$ foram eliminadas. Também, os pares frequência e temperatura de máximo se adequam à lei de Vogel-Fulcher, $f_m = f_0 \exp(U/K_B(T_M - T_F))$, cujos

resultados gerais já foram apresentados antecipadamente na seção inicial deste capítulo. A figura 4.5 indica uma boa adequação dos pontos experimentais ao modelo de Vogel-Fulcher, com a respectiva parametrização. Relembramos que as medidas dielétricas foram mensuradas em um conjunto de várias frequências, sendo que apenas um subconjunto destas frequências foram apresentadas nas figuras 4.3 e 4.4, para não sobrecarregá-las.

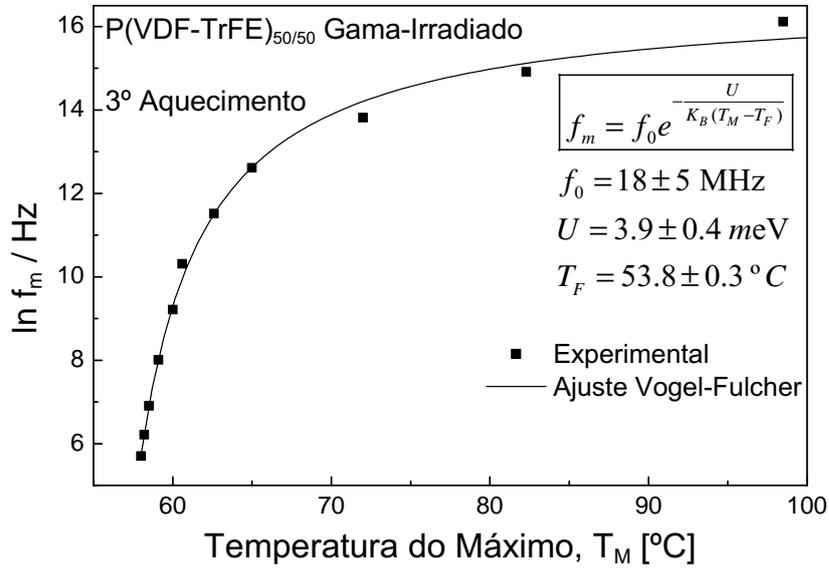


Figura 4.5: Relação entre a frequência de medida e a temperatura de máximo da parte real da constante dielétrica relativa κ' para o copolímero irradiado com 500 kGy de raios gama de 1.25MeV. Os dados experimentais são parametrizados perfeitamente pelo modelo de Vogel-Fulcher. Dados experimentais tomados nas frequências 0.3, 0.5, 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000 e 10000 kHz.

Os parâmetros de ajuste apresentados na figura 4.5 permitem as considerações que seguem: (i) A temperatura de congelamento obtida pelo ajuste (53.8 °C) é bastante próxima da temperatura de transição ferro-paraelétrica ($\sim 52^\circ\text{C}$) obtida pela calorime-

tria diferencial de varredura (ver próxima seção). Podemos interpretar que, durante um aquecimento, os processos de relaxação só se iniciam após a extinção da ferroeletricidade normal, ou melhor, após a quebra da correlação de longo alcance; (ii) A pseudo-energia de ativação ($U = 3.9 \text{ meV}$) indica que a distribuição de processos de relaxação ferroelétrica dos nanodomínios polares necessita de (pelo menos) $\sim 45^\circ\text{C}$ ($\Delta T = U/K_B$) de temperatura para ser ativada em sua totalidade; (iii) O fator pré-exponencial obtido indica que os nanodomínios polares podem responder à frequência máxima da ordem de 10^7 Hz (20MHz).

Para um primeiro momento seriam estas as considerações de espectroscopia termodielétrica, mas uma observação dos resultados calorimétricos levantou um questionamento (ver seção seguinte), e nos levou a estender a investigação termodielétrica. O questionamento: qual seria o comportamento dielétrico do copolímero irradiado por gama e submetido à fusão e recristalização? Para a realização desta medida tomamos uma amostra irradiada, que já estava preparada para medidas dielétricas com suas faces recobertas com tinta prata, e a inserimos em uma estufa previamente aquecida em 200°C . Após 30 min a amostra foi retirada da estufa e exposta às condições ambientais. A figura 4.6 apresenta os resultados obtidos após este processo de recristalização, onde são apresentadas a constante dielétrica κ' e a tangente de perdas $\tan \delta$.

As características da figura 4.6 que representa uma medida termodielétrica do copolímero irradiado por gama e recristalizado são: (i) a redução da intensidade dos máximos da constante dielétrica, em relação às amostras padrão e a irradiada (figuras 4.3 e 4.4), indicando que houve uma redução na fase cristalina do material; (ii) a redução da contribuição de baixas frequências e altas temperaturas à constante dielétrica κ' , presente

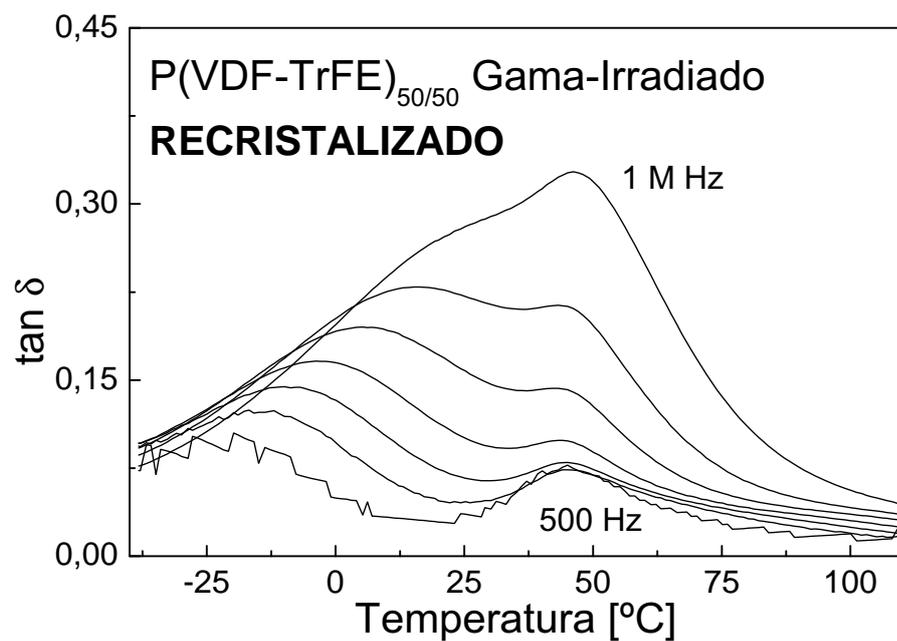
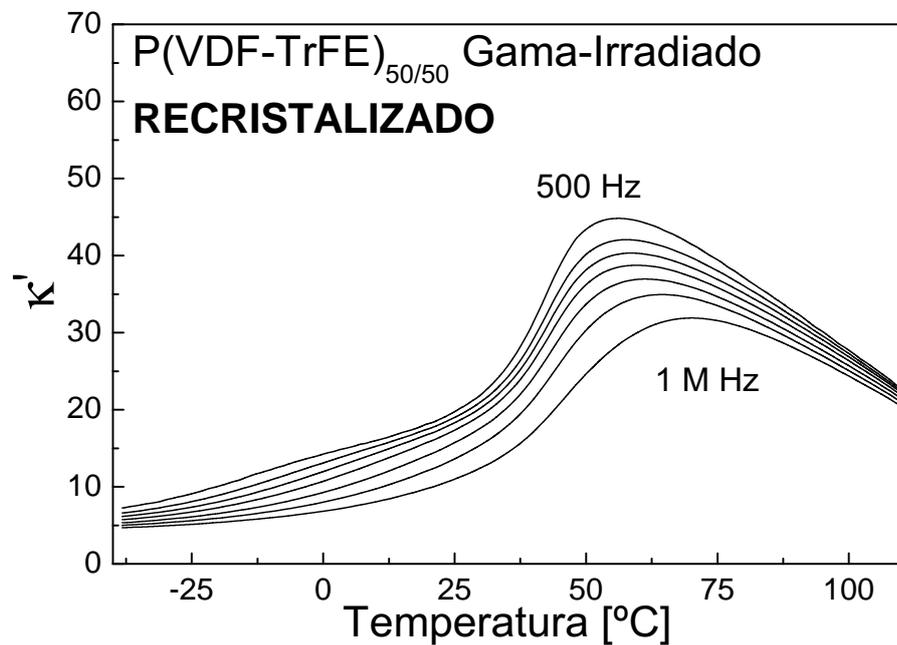


Figura 4.6: Comportamento dielétrico do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} fundido e recristalizado após o tratamento com radiação gama, 500 kGy. São apresentadas a parte real da constante dielétrica relativa κ' e a tangente de perdas $\tan \delta$. A seta denota o sentido da dispersão dos *ombros ferroelétricos* com a frequência de medida. São apresentadas as curvas tomadas nas frequências de 0,5, 3, 10, 30, 100, 300 e 1000 kHz. Medidas obtidas no terceiro ciclo após a recristalização.

na amostra irradiada, compatível com a hipótese apresentada anteriormente, que sugeria que esta contribuição fosse consequência da presença de espécies químicas (eletricamente carregadas) geradas pela radiação gama e ainda não estabilizadas, as quais agora foram eliminadas com a fusão do material; (iii) no gráfico da tangente de perdas também ocorre uma minimização do sinal de baixa frequência em alta temperatura, que apóia as considerações do item ii; (iv) a tangente de perdas apresenta um ressurgimento do *ombro ferroelétrico* (compatível com a observação calorimétrica apresentada em seguida, que foi uma das motivações para a realização desta medida após fusão); (v) os *ombros ferroelétricos* que ressurgem apresentam uma aparente dispersão das suas temperaturas de máximos com a frequência de medida, devido à sua superposição com a forte e crescente perda devida à parte relaxora.

4.4 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

A técnica de calorimetria diferencial de varredura, *differential scanning calorimetry* [DSC], complementa o estudo das amostras padrão (não irradiada) e irradiada ao longo do domínio térmico, fornecendo as temperaturas da transição ferro-paraelétrica e fusão, e as energias envolvidas.

O programa térmico estabelecido para as medidas de calorimetria visa uma primeira estabilização térmica no domínio de -40 a $+100$ °C para avaliar a transição ferro-paraelétrica similarmente ao programa de temperatura considerado na análise dielétrica. Uma segunda ciclagem em domínio térmico mais amplo, até 200 °C, foi considerada para avaliação da fusão dos cristalitos. Todas as rampas de aquecimento e resfriamento foram realizadas a taxas de ± 20 °C/min.

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam os resultados calorimétricos obtidos para o P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e P(VDF-TrFE)_{50/50} irradiado com raios gama. Nas figuras constam suas curvas de aquecimento e resfriamento. As principais considerações serão baseadas nas curvas de aquecimento. Os principais eventos identificados são a transição ferro-paraelétrica e a fusão da fase cristalina, respectivamente associados às singularidades de baixa e alta temperatura. As curvas de resfriamento são apresentadas para demonstrar que a ciclagem térmica em dado intervalo de temperatura é estabelecida durante o primeiro resfriamento no respectivo intervalo, visto suas semelhanças com as curvas de resfriamento posteriores.

O estudo de calorimetria do P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão é apresentado na figura 4.7. Além das singularidades da transição ferro-paraelétrica e da fusão, o copolímero apresenta em seu primeiro aquecimento uma pequena anomalia entre, aproximadamente, 45 e 60 °C que desaparece com a ciclagem térmica, totalmente similar ao fenômeno identificado pela técnica dielétrica, correspondente à possível existência de uma fase estrutural com defeitos móveis. Após a estabilização térmica da amostra no intervalo de -40 a +100 °C, no 2º e 3º aquecimento, o máximo de fluxo endotérmico associado à transição ferro-paraelétrica ocorre em 68 °C.

O terceiro aquecimento foi prolongado a 200 °C, promovendo a primeira fusão da fase cristalina. A primeira fusão (durante o 3º aquecimento) é associada à fusão do material cristalizado durante a preparação da amostra, cujo resfriamento foi rápido e não controlado, e difere da segunda fusão (durante o 4º aquecimento) que é associada ao material cristalizado sob resfriamento controlado de 20 °C/min. Após a primeira cristalização controlada a fusão apresentou seu máximo em 160 °C, temperatura superior

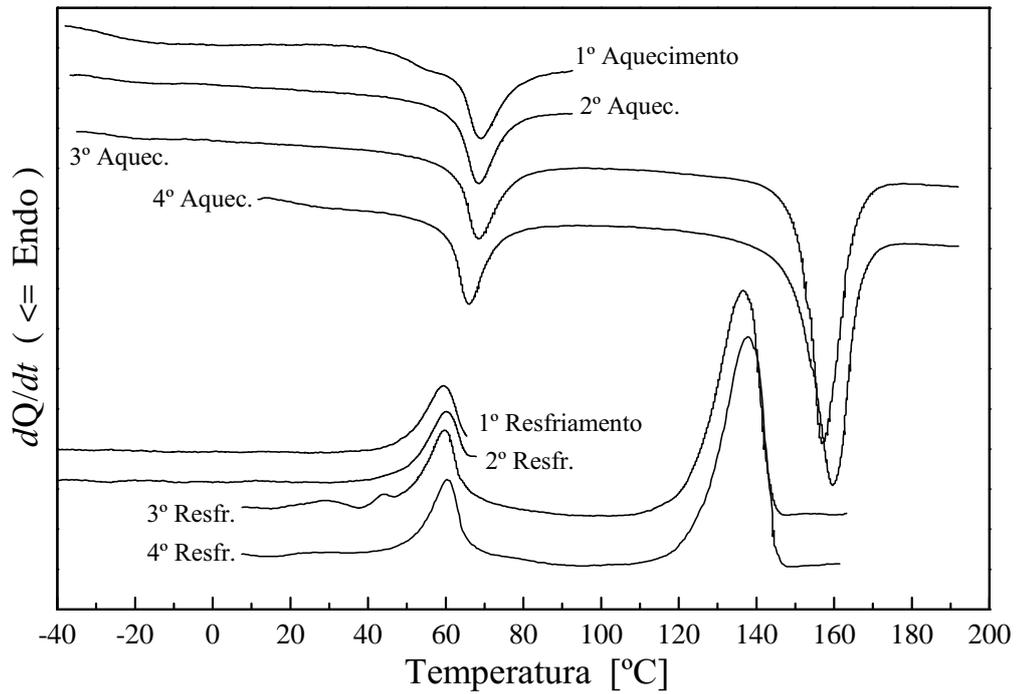


Figura 4.7: Curvas de calorimetria do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão.

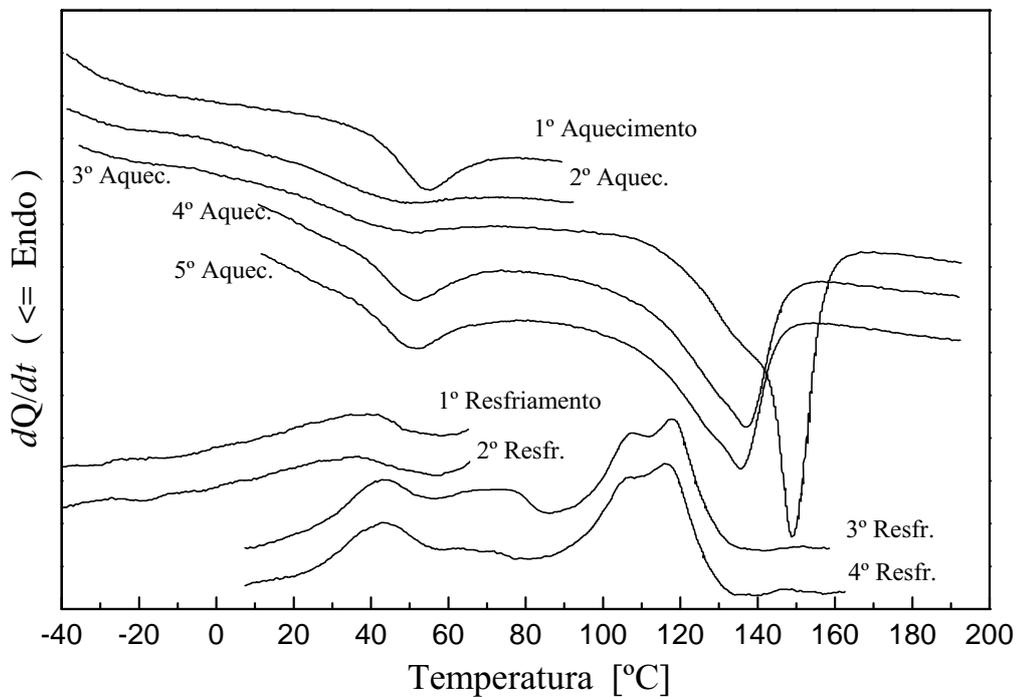


Figura 4.8: Curvas de calorimetria do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} irradiado com raios gama.

à fusão do material fundido no primeiro aquecimento, indicando uma maior estabilidade térmica da fase cristalizada sob resfriamento controlado, daquela resfriada sem controle térmico.

Apresentemos agora a figura 4.8, que contém os resultados calorimétricos do copolímero irradiado com raios gama.

No primeiro aquecimento da amostra irradiada vemos que sua transição de fase ferro-paraelétrica teve seu máximo reduzido para $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (redução de $13\text{ }^{\circ}\text{C}$) e agregou um caráter difuso frente à transição localizada da amostra não irradiada. Imediatamente após, nos segundo e terceiro aquecimentos, a transição ferro-paraelétrica apresenta uma drástica redução em sua intensidade e é acompanhada por um alargamento, a ponto de não ser definível uma temperatura de máximo. Podemos interpretar que o processo de radiação ocorrido em temperatura ambiente inseriu defeitos na amostra em quantidades insuficientes para eliminar a atividade ferroelétrica inicialmente contida na amostra, mas suficientes para reduzir sua estabilidade térmica (ver primeiro aquecimento). Por outro lado, uma vez que a amostra foi aquecida e transitou para a fase paraelétrica, a densidade de defeitos inseridos foi suficiente para coibir o re-estabelecimento da ferroeletricidade normal durante o resfriamento (ver primeiro resfriamento, segundo e terceiro aquecimentos).

Façamos um comparativo entre os resultados das técnicas termodielétrica e calorimétrica. No primeiro aquecimento de ambas as técnicas a transição ferro-paraelétrica da amostra irradiada ocorreu em temperatura menor que a temperatura da amostra não irradiada, mas o perfil geral das curvas se apresentou pouco alterado quando comparado com a respectiva medida padrão, reforçando a proposta de manutenção da atividade ferroelétrica

inicialmente contida na amostra até o momento da sua primeira transição termicamente ativada. Após a primeira transição seus perfis são fortemente alterados frente a seus respectivos padrões, a técnica termodielétrica manifesta a dispersão dos seus máximos com a frequência, a calorimetria apresenta a elevada dispersão térmica da transição e baixa energia de transição.

Na seqüência avaliamos os efeitos da radiação sobre os cristalitos por meio da sua fusão. O estudo da fusão deverá refletir alguma(s) informação(ões) dos cristalitos em si, sem a interferência da(s) atividade(s) ferroelétrica normal ou relaxora presente(s) na transição estrutural de baixa temperatura. Um aquecimento à temperatura de 200 °C supera suficientemente a temperatura de fusão. Tal como realizado na calorimetria da amostra padrão, utilizamos a temperatura de 200 °C como o limite superior do terceiro aquecimento e posteriores (garantindo a ciclagem térmica).

Percebe-se que o máximo da primeira fusão do copolímero irradiado ocorreu em 149 °C, reafirmando uma redução da estabilidade térmica da fase cristalina em mais de 10 °C pela introdução dos defeitos nos materiais. Já ao contrário do que ocorre na amostra padrão, que possui a temperatura de máximo da sua fusão elevada para temperaturas superiores com a ciclagem térmica, a amostra irradiada tem sua temperatura de fusão reduzida adicionalmente com a ciclagem térmica, sugerindo que a fenomenologia proposta para explicar a redução da estabilidade da transição ferro-paraelétrica antes e após ciclagem térmica se repete: foram incorporados defeitos irreversíveis (químicos) nas cadeias poliméricas e estes se opõem ao re-estabelecimento da cristalinidade e da ferroeletricidade.

Para finalizar a avaliação da calorimetria, vemos que após a fusão, o pico calorimétrico

de transição ferro-paraelétrico restabelece parcialmente sua intensidade, embora permaneça difuso. Este restabelecimento parcial da ferroeletricidade pode ser decorrência de uma minimização energética ocorrida na recristalização que expulsaria parte dos defeitos para a região amorfa, ou pelo menos, para a superfície dos cristalitos (tentativa de formar cristalitos apenas com cadeias ou parte de cadeias livres de defeitos). Em outras palavras, provavelmente os cristalitos gerados no resfriamento, após fusão, expulsaram parte dos defeitos para a fração amorfa, e deste processo resultaram cristalitos com dimensões inferiores àqueles gerados em sistemas sem a competição entre os defeitos e fase cristalina. Em confirmação às observações deste parágrafo, tomemos os resultados da medida termielétrica sobre a amostra irradiada por gama e fundida, apresentada no fim da seção anterior (eis aqui a motivação que nos levou à realização da medida termielétrica da amostra gama-irradiada e fundida): ela confirma o ressurgimento dos cristalitos, e sua baixa temperatura de estabilidade ferroelétrica é compatível com cristalitos de dimensões inferiores intercalados por uma matriz amorfa mais abundante que coíbe as interações ferroelétricas entre os cristalitos polares.

Os calores latentes de transição de fase ferro-paraelétrica e de fusão, para as amostras padrão e irradiada para os diversos aquecimentos são apresentados na tabela 4.1. A tabela quantifica as grandezas até então analisadas qualitativamente, tais como temperaturas de máximos e intensidades das transições de fase ferro-para ou fusão. A obtenção de tais valores envolve as áreas das respectivas singularidades (integral do fluxo de calor pelo tempo durante a transição), e a normalização pela massa da amostra mensurada. Uma análise dos valores do calor latente na fusão mostra a redução da cristalinidade com a irradiação, acentuando-se após ciclagem térmica. Por outro lado, a entalpia da transição

Tabela 4.1: Temperaturas de transição ferroelétrica e fusão, e respectivos calores latentes, do P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e irradiado com raios gama com dose de 500 kGy. Temperaturas de máximos dos picos.

Amostra/ #Aquecimento	Transição Ferroelétrica		Fusão	
	T_c [°C]	L [J/g]	T_c [°C]	L [J/g]
Padrão / 1°	69.0	8.5	--	--
Padrão / 2°	68.5	6.7	--	--
Padrão / 3°	68.5	6.3	157.0	25.2
Padrão / 4°	66.0	6.8	159.5	26.2
500 kGy / 1°	52.0	3.8	--	--
500 kGy / 2°	52.0	1.4	--	--
500 kGy / 3°	52.0	1.6	149.0	20.6
500 kGy / 4°	52.0	2.4	137.0	12.2
500 kGy / 5°	52.0	2.5	136.0	11.9

de fase estrutural mostra a redução da ordem ferroelétrica, mostrando também que com a recristalização do material esta ordem é parcialmente restabelecida (o calor latente se recupera parcialmente).

4.5 Difratomia de raios X

A técnica de DSC indicou alterações calorimétricas na fase cristalina do copolímero irradiado com raios gama. Para uma melhor compreensão dos reflexos da radiação sobre o copolímero, em especial à caracterização estrutural da fase cristalina, apresentamos os resultados obtidos pela técnica de difratometria de raios X.

A figura 4.9 apresenta os difratogramas obtidos para os copolímeros padrão e gama irradiado, ambos em temperatura ambiente, tais como preparados (sem ciclagem térmica ou outros condicionantes).

O perfil de difração do copolímero padrão apresenta uma forte reflexão em 2θ entre

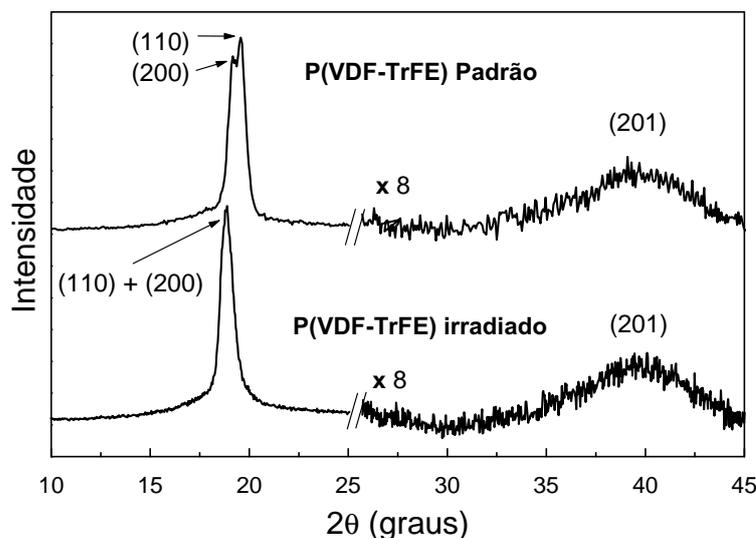


Figura 4.9: Difractometria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e irradiado por raios gama.

18° e 20°, e outra reflexão de intensidade menor centrada em $2\theta \cong 40^\circ$. A reflexão de baixo ângulo é a superposição de duas reflexões angularmente próximas (não coincidentes), a saber, das reflexões dos planos (200) e (110), plausíveis a um sistema ortorrômbico quase-hexagonal, onde $a \approx \sqrt{3}b$ ($a \neq \sqrt{3}b$). A reflexão centrada em $2\theta \cong 40^\circ$ é associada à reflexão (201); sua baixa intensidade e alta dispersão frente às outras reflexões indicam um baixo ordenamento ao longo do eixo c (direção da cadeia polimérica). As avaliações quantitativas serão apresentadas posteriormente.

Também na figura 4.9 temos o padrão de difração obtido do copolímero irradiado com raios gama. Em uma primeira observação qualitativa, somos levados a interpretar (erroneamente) que as reflexões (200) e (110) passariam a se superpor e ocorreriam em ângulo menor que àquele da amostra padrão: a superposição indicaria a transformação para uma fase hexagonal ($a = \sqrt{3}b$), e a redução para ângulo menor indicaria um inchamento da célula. O inchamento da célula unitária é compatível com a inclusão de

defeitos propiciados pela radiação gama; entretanto sua conversão para uma fase hexagonal (paraelétrica ¹) em temperatura ambiente não é compatível com a transição de fase que é observada pela impedancimetria e pela calorimetria. A elucidação deste impasse é possível através de análises quantitativas detalhadas dos difratogramas – ver parágrafos que seguem.

Realizamos a parametrização (ajuste numérico) das reflexões observadas nos difratogramas. Os ajustes numéricos dos planos de reflexão (200) e (110), das amostras padrão e irradiada, avaliados em ângulos 2θ inferiores à 21° , são apresentados na figura 4.10. Os ajustes das reflexões (201), $2\theta \cong 40^\circ$ indicam que esta reflexão não varia com a irradiação, a saber, $2\theta_{(201)} = 39,44^\circ \pm 0,06^\circ$ para a amostra padrão e $2\theta_{(201)} = 39,61^\circ \pm 0,04^\circ$ para a amostra gama irradiada, sugerindo a invariância da ordem estrutural ao longo do eixo c (ao longo da cadeia polimérica).

O ajuste numérico em $2\theta \leq 21^\circ$ indica que ambos difratogramas, antes e após irradiação, são bem representados pela superposição de duas curvas Voigt de centros distintos, conforme figura 4.10. As curvas Voigt que ajustam o difratograma da amostra padrão são centradas em $2\theta = 19.14^\circ \pm 0.01^\circ$ e $2\theta = 19.611^\circ \pm 0.008^\circ$, respectivamente atribuídas às reflexões (200) e (110). O difratograma após irradiação também é bem ajustado por duas Voigt distintas (centradas em $2\theta = 18.80^\circ \pm 0.02^\circ$ e $2\theta = 19.17^\circ \pm 0.08^\circ$), o que elimina a hipótese de conversão para uma fase hexagonal paraelétrica (nestes sistemas lineares sempre consideramos que o eixo c é paralelo à direção da cadeia polimérica, e portando

¹Ressaltamos que estruturas hexagonais ferroelétricas são possíveis se a estrutura possuir um dipolo elétrico paralelo ao seu eixo cristalográfico c . Por outro lado, lembremos que o dipolo elétrico deste copolímero é devido ao agrupamento CF_2 que é preferencialmente perpendicular à direção da cadeia principal (eixo c , por convenção). Portanto, uma estrutura hexagonal deste copolímero seria, necessariamente, paraelétrica.

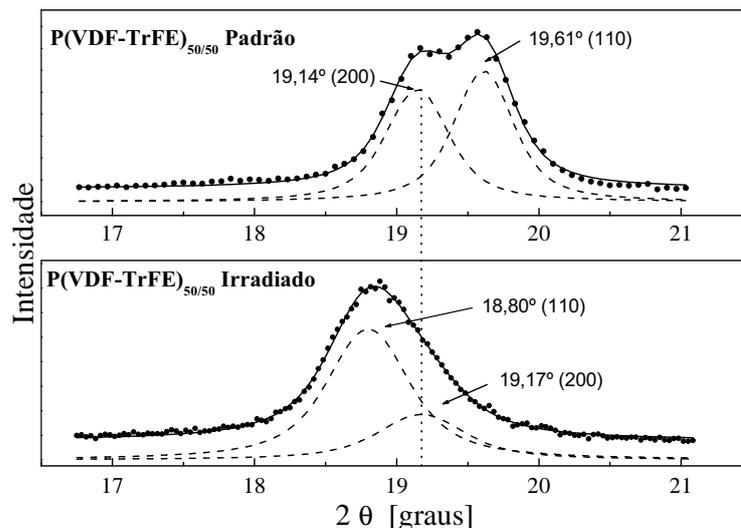


Figura 4.10: Ajuste da difratometria de raios X para o copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e irradiado por raios gama. São apresentados os dados experimentais (●), os ajustes individuais das reflexões (- - -), e superposição dos ajustes (—).

com projeção de dipolo elétrico nula ao longo do eixo c), faltando então os argumentos que validam apenas um dos questionamentos que seguem: (i) a radiação deslocou ambas as reflexões para menores ângulos, ou (ii) apenas a reflexão (110) foi deslocada e a reflexão (200) permaneceu inalterada?

Na atribuição das reflexões após irradiação, consideremos que: (i) a reflexão (201) em $2\theta \cong 40^\circ$ se manteve inalterada e relaciona os parâmetros a e c ; o parâmetro c está ao longo da cadeia e é *constante*; assim sendo a também se manteve constante; (ii) a invariância de a manterá a reflexão (200) inalterada; (iii) sendo os parâmetros a e c constantes, todas as alterações possíveis são então atribuídas à alteração do parâmetro b , influenciando apenas na reflexão (110) das três reflexões principais ((110), (200) e (201)); (iv) a variância exclusiva do parâmetro b e o deslocamento da reflexão (110) para menores ângulos representa um aumento em b , compatível com a introdução de defeitos e,

principalmente, infere no comportamento ferroelétrico da amostra pois os dipolos elétricos estão inseridos nesta direção. O aumento no eixo b e o surgimento do efeito relaxor permitem propor que os dipolos (paralelos à b) tenham suas orientações flutuantes entre $-b$ e $+b$.

Com a identificação das reflexões e seus centróides, estamos aptos a determinar os parâmetros de rede das amostras padrão e gama irradiada. A amostra padrão apresenta os parâmetros $a = 9,27\text{\AA}$, $b = 5,18\text{\AA}$ e $c = 2,62\text{\AA}$. Os parâmetros da amostra submetida à irradiação gama são $a = 9,26\text{\AA}$, $b = 5,48\text{\AA}$ e $c = 2,61\text{\AA}$. Observa-se que os efeitos da radiação gama se manifestam dilatando o eixo cristalográfico b , sem alterações ao longo dos eixos a e c . O novo conjunto de parâmetros resulta em uma célula unitária com volume dilatado em 5% do seu original.

Baseados na equação de Scherrer (e sua correção de largura intrínseca), construímos a tabela 4.2. Na tabela são apresentados os principais parâmetros considerados nos cálculos, e os resultados obtidos para as reflexões observadas. Os valores obtidos indicam uma redução de 29% nas dimensões dos cristalitos ao longo das direções a e b . A redução do cristalito ao longo da cadeia, no eixo c , foi de 15%. Uma avaliação volumétrica indica que o volume médio dos cristalitos após o processo de irradiação gama é apenas 42% do volume inicial (redução de 58%), compatível com a redução em 55% do calor latente de fusão observado pela técnica de calorimetria.

4.6 Espectroscopia óptica de infravermelho

As técnicas de calorimetria e de espectroscopia dielétrica indicaram que a radiação gama alterou algumas propriedades do copolímero. Há alterações que persistem mesmo após o

Tabela 4.2: Estimativa das dimensões dos cristalitos obtida pela equação de Scherrer. São estimadas as larguras dos cristalitos na direção perpendicular aos planos de reflexão indicados. A largura, a meia altura, do pico de difração de monocristal utilizada foi $0,1597^\circ$, obtido de uma amostra de silício.

Amostra	Reflexão	2θ [graus]	$b_{2\theta, Polic.}$ [graus]	$L_{\perp(hkl)}$ [Å]
Padrão	(200)	19,144	0,528	160,176
	(110)	19,610	0,500	170,253
	(201)	39,441	7,188	11,750
Gama irradiada	(200)	19,173	0,730	113,173
	(110)	18,799	0,686	120,768
	(201)	39,615	8,533	9,903

aquecimento em temperaturas acima da sua fusão, sendo, portanto, de caráter químico. Em uma tentativa de identificar as conseqüências da radiação sobre as moléculas do copolímero, submetemos o copolímero à análise de espectroscopia óptica de infravermelho, técnica que é capaz de revelar o padrão vibracional molecular da amostra sob investigação. Para complementar, os estudos ópticos foram estendidos ao homopolímero. Os resultados são apresentados e discutidos nesta seção.

As amostras de PVDF e de P(VDF-TrFE)_{50/50} foram avaliadas antes e após o processo de irradiação gama. Similarmente aos resultados de difratometria de raios X apresentados, as medidas foram tomadas em temperatura ambiente, em amostras tais como preparadas (sem ciclagem térmica ou outros condicionantes).

As investigações ópticas se deram no domínio do número de onda compreendido entre 4000 e 20 cm^{-1} , contemplando parte da região FIR e da região MIR.²

²Subdomínios do espectro infravermelho:
- MIR, infravermelho médio, 4000 a 400 cm^{-1} ;
- FIR, infravermelho distante, 400 a 10 cm^{-1} .

As figuras 4.11 e 4.12 apresentam um comparativo da transmissão do PVDF antes e após 500 kGy de radiação gama (os espectros foram divididos em duas figuras para permitir a observação dos seus detalhes). As medidas com número de onda menor que 200cm^{-1} apresentaram-se muito ruidosas e estão omitidas. As medidas entre 1500 e 500cm^{-1} (aproximadamente) apresentaram elevada absorção óptica, tal que a transmissão detectada neste intervalo foi nula, não permitindo qualquer consideração a respeito.

Avaliando os picos de absorção (transmissão mínima) apresentados pelo PVDF padrão, podemos afirmar que esta amostra está em sua fase α , em acordo com o previsto para processo de produção baseado em fusão e prensagem. Para cunhar esta afirmação realizamos uma comparação das bandas de absorção com um conjunto de tabelas de frequências vibracionais para o PVDF nas fases α , β e γ encontradas no trabalho de Moreira [14]. Em particular, os dados relativos à fase α foram trasladados para a tabela 4.3. Observamos que nas figuras 4.11 e 4.12 as setas indicam bandas descritas na tabela 4.3, e os asteriscos denotam bandas indicadas na tabela, mas não identificadas nas medidas devido ao excesso de absorção em tais regiões ³.

Quanto ao espectro de transmissão da amostra de PVDF irradiada com gama, citamos que o seu perfil de transmissão é parcialmente distinto daquele apresentado pela amostra de PVDF padrão. A maioria das novas bandas são de baixa intensidade, as maiores variações se manifestam entre ~ 1850 a 1610 cm^{-1} . Nenhuma das alterações ópticas coincide com bandas vibracionais do homopolímero em suas outras fases possíveis

³Incluimos a observação de que a maioria dos polímeros possui elevada concentração de bandas de absorção entre, aproximadamente, 1500 e 900 cm^{-1} , onde as ligações moleculares simples são identificadas pela técnica de infravermelho. A riqueza de bandas de absorção nesta região caracteriza a *impressão digital* (*finger print*) dos sistemas poliméricos. Um maior detalhamento do sistema em estudo seria possível se tivéssemos trabalhado com amostras menos espessas, que não atenuariam totalmente o sinal óptico nesta região. Não obtivemos sucesso na obtenção de amostras menos espessas.

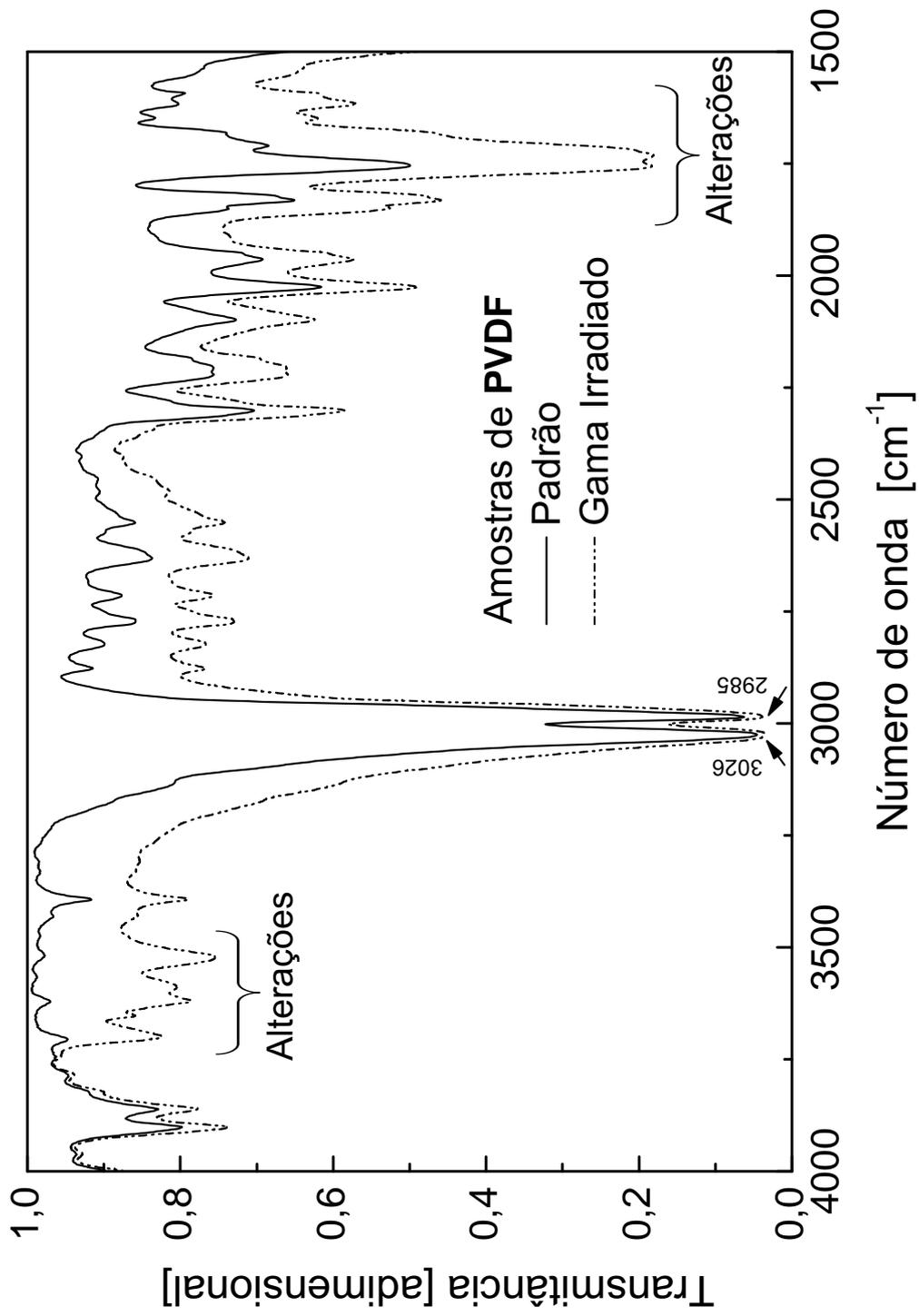


Figura 4.11: Espectro de transmissão óptica do homopolímero PVDF padrão (fase α) e tratado com raios gama, entre 4000 e 1500 cm^{-1} . As regiões de bandas alteradas pela radiação gama estão destacadas.

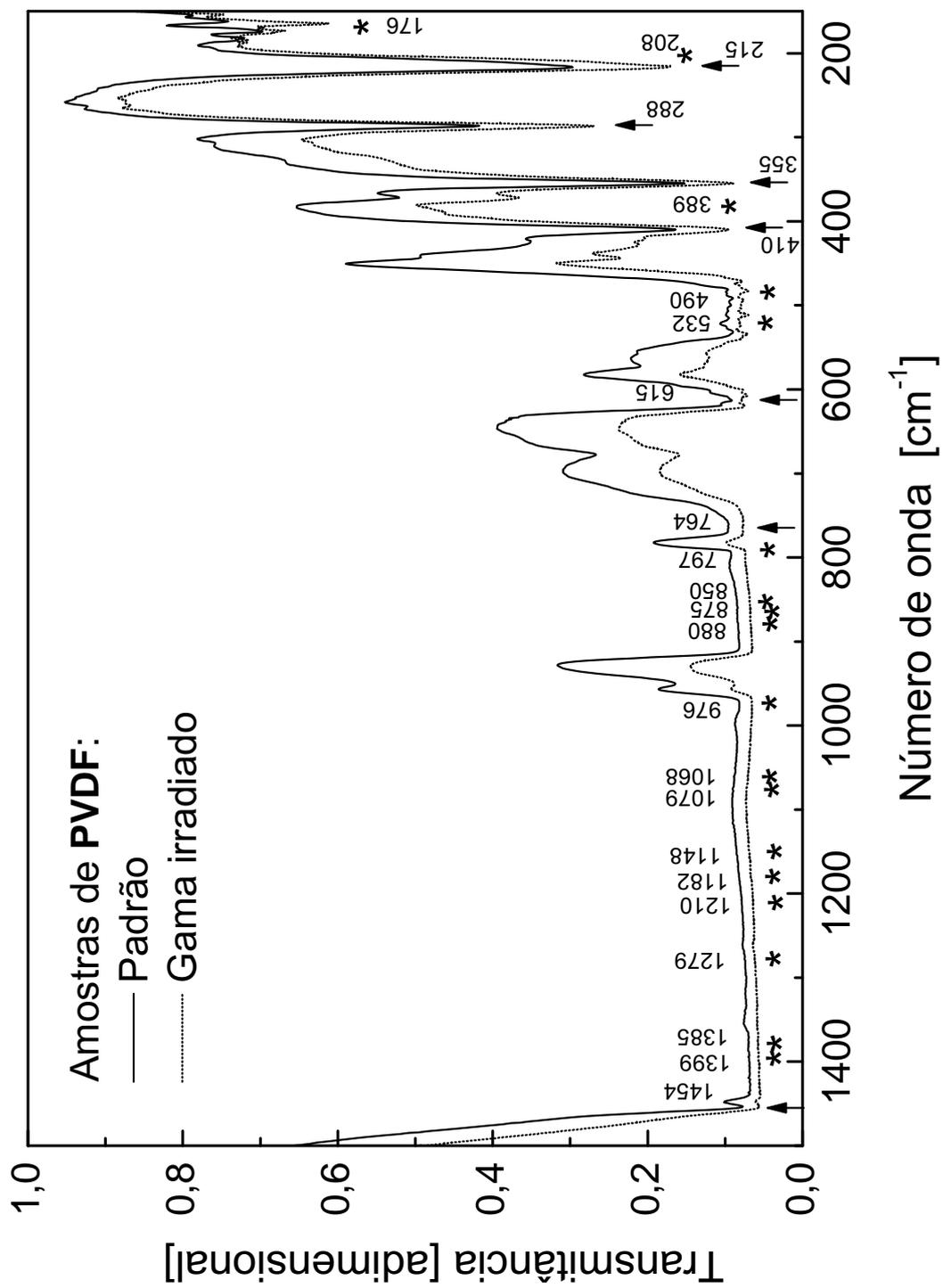


Figura 4.12: Perfil de transmissão óptica do homopolímero PVDF padrão (fase α) e tratado com raios gama, entre 1500 e 150 cm^{-1} . As bandas de absorção intrínsecas estão denotadas por setas e asteriscos. As regiões de bandas alteradas pela radiação gama estão delimitadas em destaque.

Tabela 4.3: Modos vibracionais do PVDF- α no infravermelho. As três colunas da direita foram extraídas da referência [14]. Representação dos modos vibracionais: ν_s/ν_a - deformação axial (*estiramento* ou *stretching*) simétrica/anti-simétrica; δ - deformação angular simétrica no plano (*tesoura* ou *scissoring*); ω - deformação angular simétrica fora do plano (*sacudida*, *abano* ou *wagging*); τ - deformação angular assimétrica fora do plano (*torção* ou *twisting*); ρ - deformação angular assimétrica no plano (*balanço* ou *rocking*); $\delta(\text{CCC})$ - deformação angular do C(F)–C(H)–C(F); $\delta'(\text{CCC})$ - deformação angular do C(H)–C(F)–C(H); τ_a/τ_s - combinação simétrica/anti-simétrica de torções C(H)–C(F)–C(H)–C(F).

Frequência [cm^{-1}]			Modo vibracional
Observada (1)	Observada (2)	Calculada	
3026	3026	3040	va (CH ₂)
2985	2985	2975	vs (CH ₂)
1454	1454	1456	δ (CH ₂) - ω (CH ₂)
*	1399	1390	δ (CH ₂) + ω (CH ₂) - va (CC)
*	1385	1359	δ (CH ₂) + ω (CH ₂)
*	1279	1280	va (CF ₂) - ρ (CF ₂)
*	1210	1241	va (CF ₂) + ω (CH ₂)
*	1182	1199	vs (CF ₂) + τ (CH ₂)
*	1148	1159	va (CC) - vs (CF ₂)
*	1079	1083	vs (CF ₂) + ω (CH ₂)
*	1068	1069	vs (CC)
*	976	975	τ (CH ₂)
*	880	918	va (CC) + vs (CF ₂)
*	875	877	vs (CC) + δ (CCC)
*	850	835	ρ (CH ₂)
*	797	818	ρ (CH ₂)
764	764	774	δ (CF ₂) + δ (CCC)
615	615	621	δ (CF ₂) - δ' (CCC)
*	532	530	δ (CF ₂)
*	490	509	δ (CF ₂) + ω (CF ₂)
410	410	423	ρ (CF ₂) + ρ (CH ₂)
*	389	407	ρ (CF ₂)
355	355	372	τ (CF ₂) + ρ (CF ₂)
288	288	309	τ (CF ₂) + ω (CF ₂)
215	215	283	δ (CCC) + δ' (CCC) + ρ (CF ₂)
*	208	247	τ (CF ₂) - δ (CCC) + δ' (CCC)
176	176	120	τ_a
**	101	94	$\tau_a + \tau_s + \delta$ (CCC) + ρ (CF ₂)

(1) Frequências observadas na amostra deste estudo;

(2) Frequências observadas em amostras de PVDF- α ;

* sinal excessivamente atenuado;

** sinal em região ruidosa.

que porventura seriam induzidas por mudanças de conformação angular da fase α , que caracterizariam defeitos conformacionais (ver tabelas em [14]). A discussão da origem vibracional das novas bandas de absorção do homopolímero será apresentada posteriormente, juntamente com a apresentação e discussão dos resultados ópticos do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}.

Passemos agora aos resultados ópticos obtidos dos copolímeros P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e tratado com radiação gama, e discussões associadas.

Nos estudos ópticos dos copolímeros padrão e irradiado com gama realizamos medidas em domínios idênticos ao considerado no estudo do PVDF (4000 e 20 cm^{-1}), entretanto omitimos os resultados com número de onda menor que 1500 cm^{-1} por, similarmente ao observado no PVDF, não serem observadas alterações no perfil de transmissão e também apresentar ampla faixa de transmissão nula. Os resultados estão apresentados na figura 4.13.

Lembremos que diferentemente do observado no homopolímero PVDF, o procedimento de prensagem e fusão leva as amostras de copolímero à sua fase β , o que é confirmado após uma comparação do perfil de absorção óptica da amostra padrão com uma tabela vibracional do copolímero em sua fase β (tabela compilada por Faria [95]). As alterações no espectro de absorção promovidas pela radiação gama, de fácil confirmação visual, estão indicadas e limita a duas regiões, 3700-3500 e 1850-1600 cm^{-1} , tal como ocorrido no homopolímero PVDF.

Partimos agora à descrição da origem vibracional das novas bandas observadas em ambos os materiais, e para tal, quando necessário, efetuamos alguns ajustes matemáticos. A descrição das novas bandas será subdividida em três etapas, em acordo com as subregiões

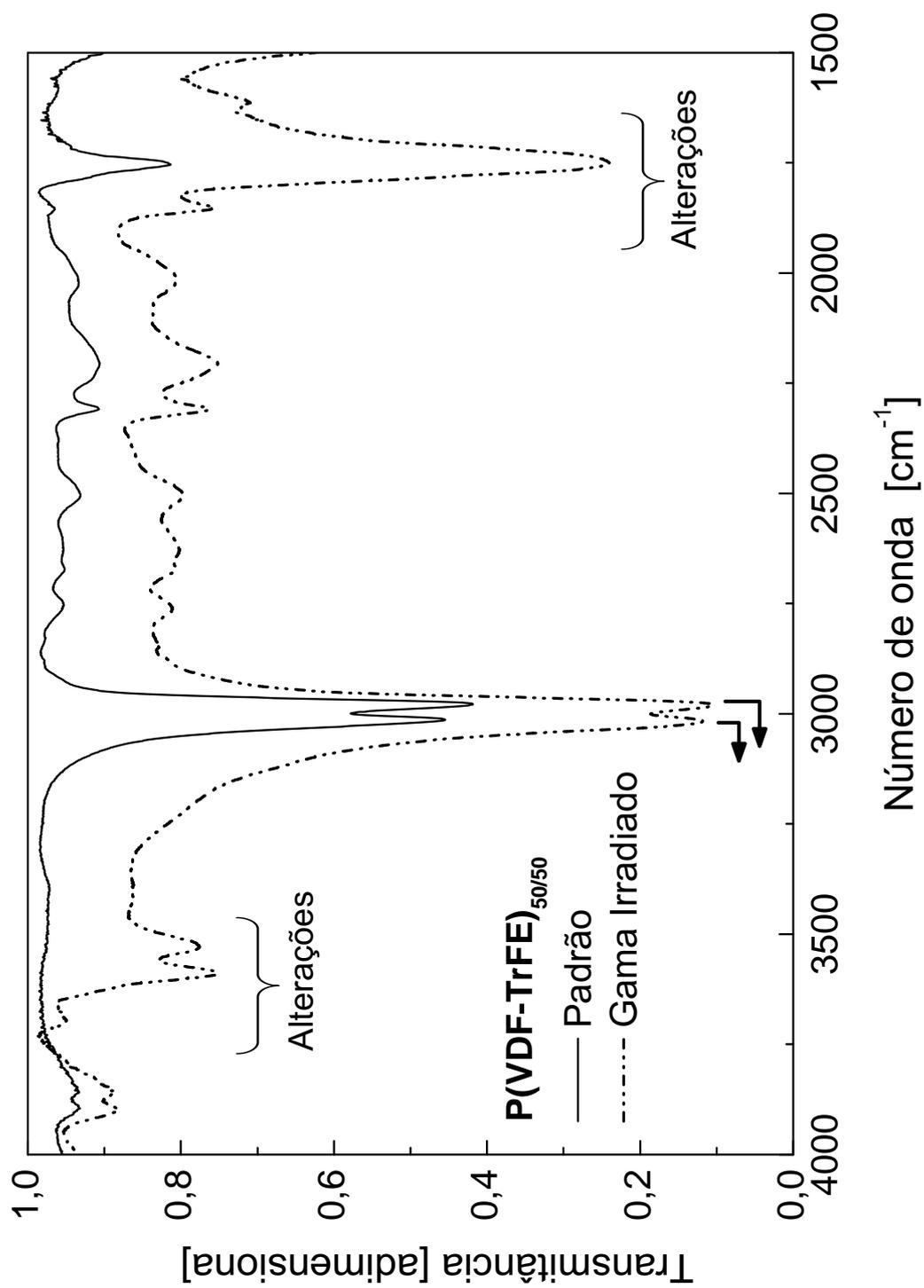


Figura 4.13: Curvas de transmissão óptica para o P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão (fase β) e tratado com radiação gama. As bandas de absorção intrínsecas estão denotadas por setas. As regiões de absorção óptica alteradas pela radiação estão destacadas.

espectrais em que as alterações se manifestam: 1850-1600 cm^{-1} , 3200-2900 cm^{-1} , e 3700-3500 cm^{-1} .

A avaliação da região entre 1850 e 1610 cm^{-1} estaria incompleta apenas com a indicação visual dos máximos dos picos observados. O cálculo da variação da absorbância e seu ajuste em termos de gaussianas deixa explícito a existência de oito agentes de absorção ópticos em cada material. Os centróides das gaussianas de ajustes se manifestam nos mesmos números de onda (aproximadamente 1850, 1788, 1757, 1735, \sim 1720, 1687, 1654, e 1616 cm^{-1}) em ambos os materiais, variando apenas as suas intensidades. A figura 4.14 apresenta as variações da absorbância promovida pela radiação gama para o homopolímero e o copolímero nesta faixa.

Segue a atribuição da origem vibracional das bandas de absorção indicadas na figura 4.14.

A absorção em 1850 cm^{-1} é devido a formação tipo *cetona fluorada*, $R-C(=O)-F$, formada pela absorção de oxigênio atmosférico em extremidades fluoradas insaturadas após processos de cisão da cadeia. [98, 99, 100]

As contribuições centradas em 1788 e 1757 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos de ligações $C=C$ terminais (tipo vinil) também formadas durante a quebra de cadeias, respectivamente, nas formas $-CF=CF_2$ e $-CH=CF_2$ [98, 99, 100, 101].

A banda em 1735 cm^{-1} é atribuída a estiramentos $C=C$ formados no interior das cadeias [102, 103]. Em especial, Lappan [99] observou claramente que o grupo $-CF=CF-$ absorve em 1730 cm^{-1} .

A literatura sugere que a absorção em \sim 1720 cm^{-1} seja uma superposição de duas absorções, a saber: (i) a formação tipo cetona, $R'-C(=O)-R''$, considerada por Odajima

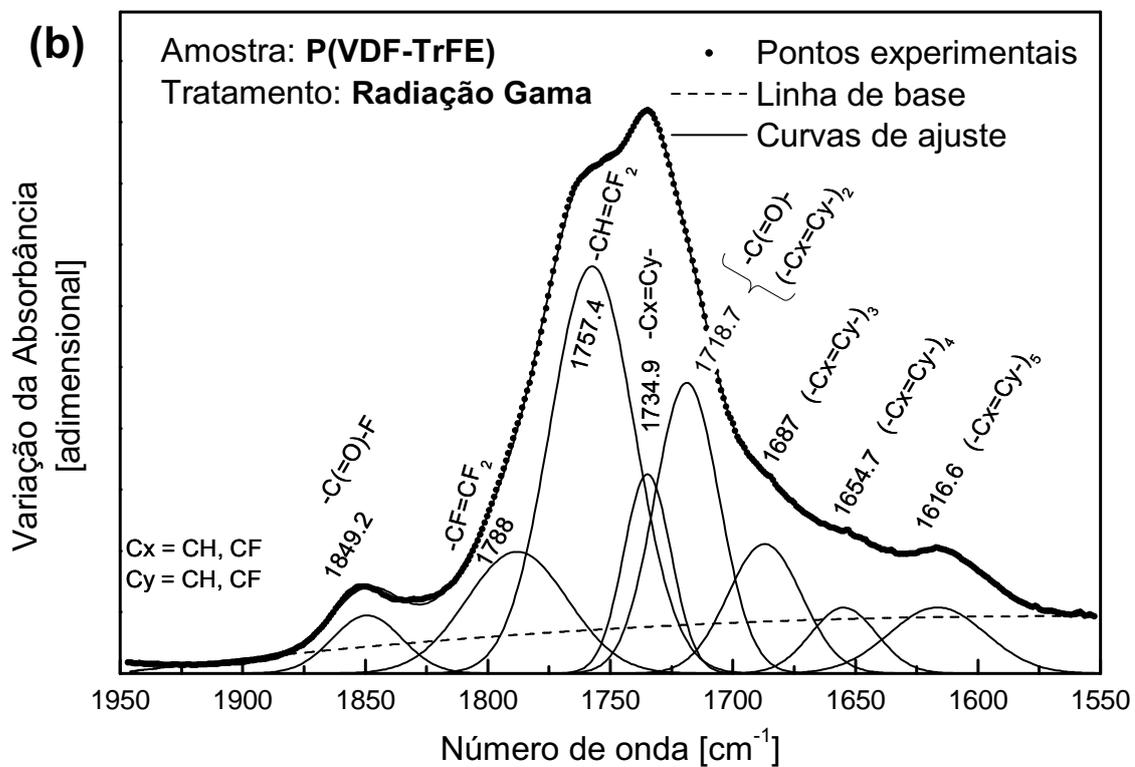
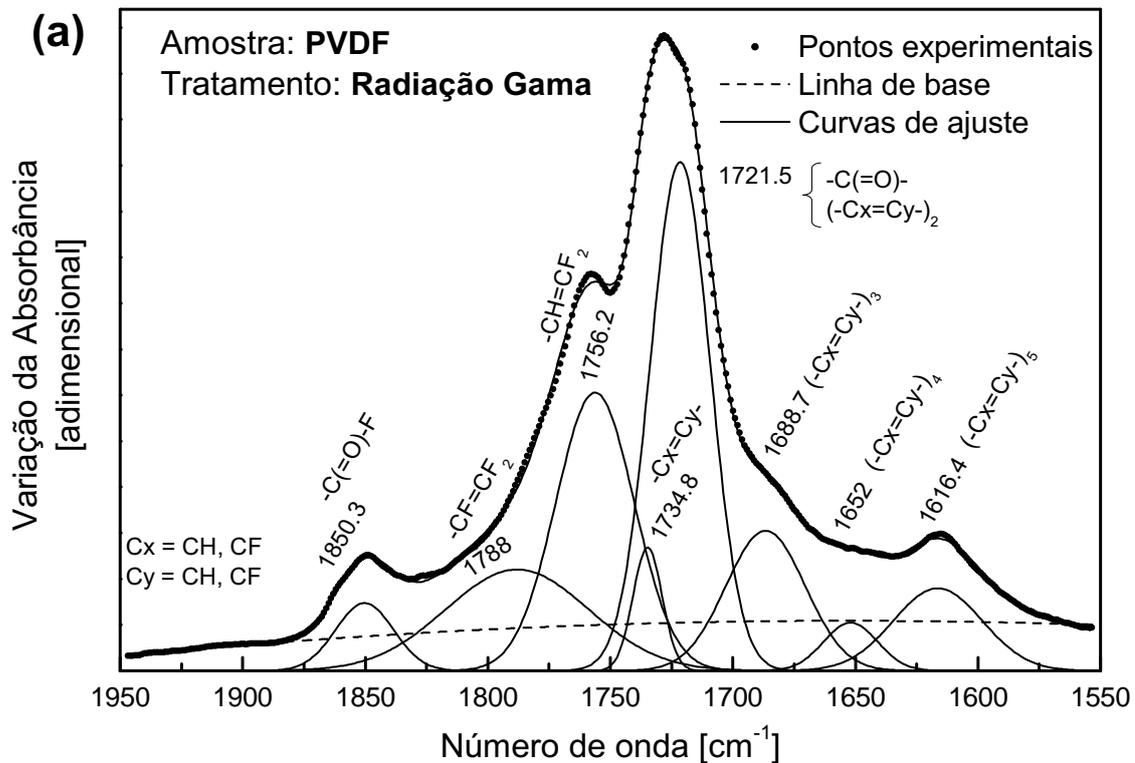


Figura 4.14: Variação na absorbância causada pela radiação gama (500kGy) nos materiais (a) PVDF e (b) P(VDF-TrFE)50/50 na região entre 1950 e 1550 cm^{-1} .

et. at. [102], Margamov *et. al.* [104] e Yamamoto *et. al.* [105] e (ii) a conjugação de ligações C=C, -C=C-C=C-, conforme Gil *et. al.* [98], Odaajima *et. al.* [102] e Hilczer *et. al.* [106].

O conjunto de bandas 1687, ~ 1653 , e 1616 cm^{-1} está em acordo com as bandas observadas por Hilczer *et. al.* [106], as quais foram atribuídas, respectivamente, às conjugações tripla, quádrupla e quádrupla da ligação C=C. O trabalho de Hilczer foi o único que fez menção à formação destas bandas (aprox. 1680, 1652, e 1616 cm^{-1})⁴. As intensidades observadas destas bandas decaem com a complexidade da conjugação (reduz com o número de onda). Estranhamente a intensidade da banda em 1616 cm^{-1} (quádrupla) observada em nosso trabalho é significativamente maior que aquela atribuída à quádrupla antecessora. Não descartamos a possibilidade da manifestação em 1616 cm^{-1} ser uma superposição de absorções promovidas pela formação da conjugação quádrupla (C=C) e de alguma outra formação adicional (desconhecida). A consulta em tabelas de correlações entre absorção no infravermelho e estrutura de compostos orgânicos permite indicar algumas formações que provavelmente contribuam na absorção em $\sim 1616\text{ cm}^{-1}$, seriam: (i) o estiramento C=O de cetonas que participam de ligações de hidrogênio; (ii) a formação vinil hidrogenada, -CH=CH₂; (iii) a formação de conjugação entre cetonas -C(=O)-C-C(=O)-, ou cetona e dupla carbônica -C(=O)-C-C=C-; ou (iv) a formação de grupos contendo nitrogênio e/ou oxigênio atmosférico.

Devido a alta absorção das amostras em torno de 3000 cm^{-1} (que levou o equipa-

⁴Ou as demais publicações estudadas não observaram a formação da banda em 1616 cm^{-1} , ou omitiram devido a sua baixa intensidade, ou mesmo não foram percebidas. Uma possibilidade que justificaria a não observação desta banda nos demais trabalhos diz respeito a diferenças entre as condições de tratamento e de medida tomadas entre este e outros trabalhos, por exemplo, o uso de atmosfera não controlada e a realização das medidas em período superior a 30 dias após o tratamento (permitindo a estabilização química do material irradiado).

mento às condições limites de detecção) não é possível efetuar o ajuste matemático nesta região, mas permite algumas considerações qualitativas. As duas bandas intensas desta região apresentadas tanto pelo copolímero quanto pelo homopolímero são associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C–H dos grupos $-\text{CH}_2-$. Os estiramentos C–H pertencentes às ligações C=C (estiramentos $\text{C}_{sp^2}\text{-H}$) possuem número de onda maior que os estiramentos C–H dos carbonos com ligações simples (estiramentos $\text{C}_{sp^3}\text{-H}$) [101]. Estiramentos $\text{C}_{sp^2}\text{-H}$ ocorrem em 3130 cm^{-1} nos grupos $-\text{CH}=\text{CF}-$ [105] e entre $3010\text{-}3095\text{ cm}^{-1}$ nas terminações vinil $=\text{CH}_2$ [92]. O surgimento de ligações C=C (ver parágrafos anteriores) e respectivas ligações $\text{C}_{sp^2}\text{-H}$ é compatível com o sutil aumento da absorção verificado entre ~ 3200 e 3000 cm^{-1} .

Por fim, temos as alterações observadas em elevado número de onda, $\sim 3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, que possuem baixa intensidade. Os ajustes da variação da absorbância nesta região, para os materiais PVDF e P(VDF-TrFE) são apresentados na figura 4.15. No processo de ajuste identificamos quatro bandas comuns aos dois materiais (~ 3692 , ~ 3625 , ~ 3588 e $\sim 3527\text{ cm}^{-1}$), e uma banda exclusiva do PVDF (3653 cm^{-1}). Estas bandas não são consideradas nas divulgações a respeito deste tema. A ocorrência destas em tão elevado número de onda restringe sua origem a possíveis estiramentos O–H e N–H de grupos formados durante a radiação, e que possam estar correlacionados à observação da absorção em 1616 cm^{-1} (ver penúltimo parágrafo). Registramos também a possibilidade de algumas das bandas observadas entre ~ 3500 e 3700 cm^{-1} serem 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 .

O comparativo entre os efeitos da radiação sobre o copolímero e homopolímero per-

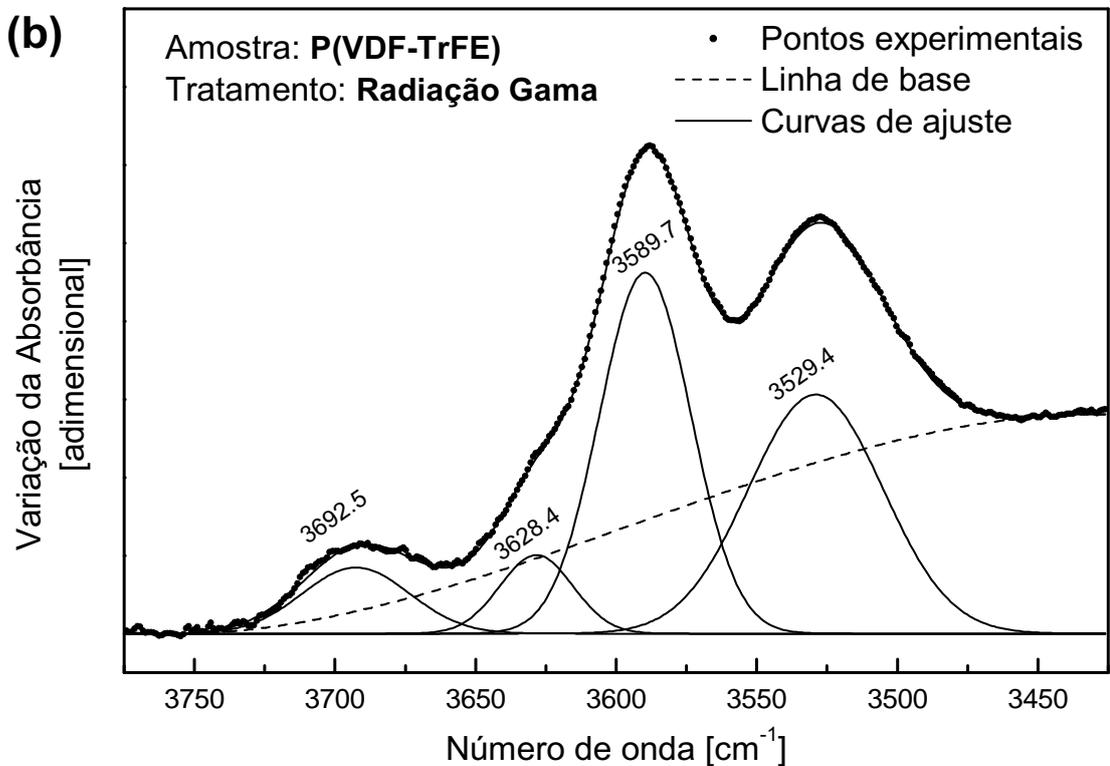
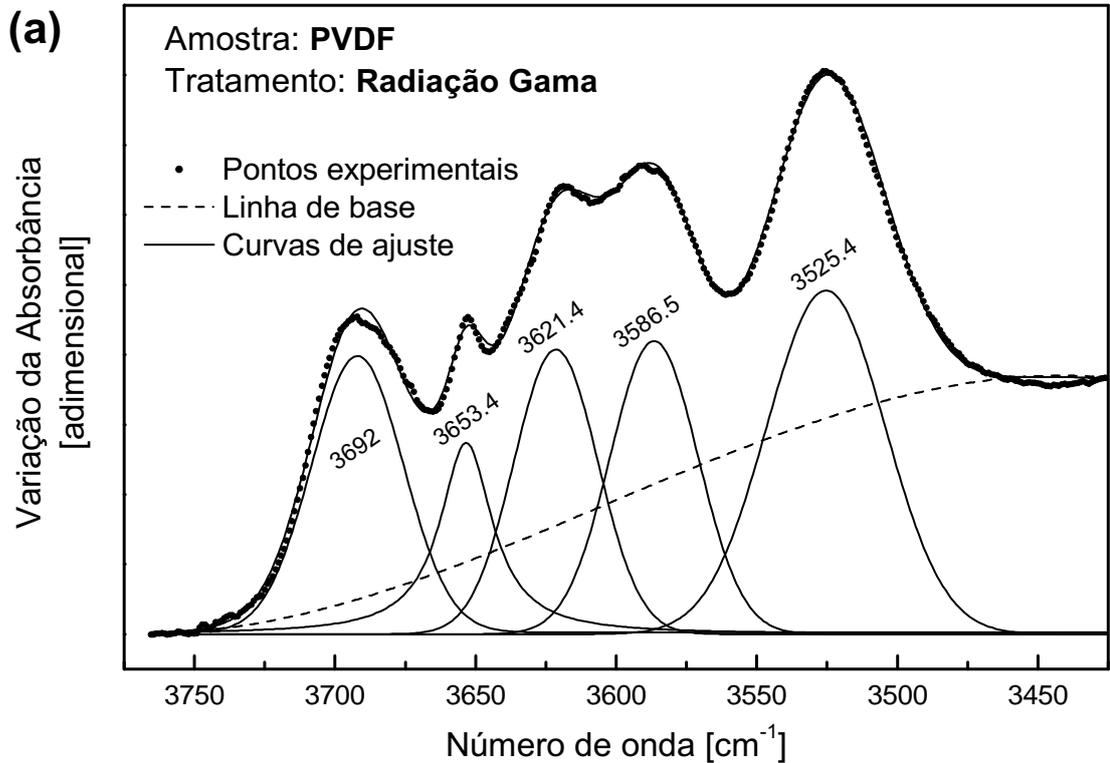


Figura 4.15: Variação na absorbância causada pela radiação gama (500kGy) nos materiais (a) PVDF e (b) P(VDF-TrFE)50/50 na região entre 3750 e 3500 cm^{-1} .

mite identificar padrões (similares) de ação da radiação sobre ambos os materiais. Muito embora as técnicas de difratometria de raios X e testes de dissolução (a seguir) apresentaram resultados distintos para os diferentes materiais, ocorreram diversas alterações nas propriedades do copolímero submetido à radiação gama. Por outro lado os estudos indicaram que o homopolímero se mantém invariante (ou com variação não significativa) sob o ponto de vista dielétrico, estrutural, e nível de reticulação (teste da dissolução, próxima seção).

Uma vez determinado que a radiação gama agiu sobre as cadeias de ambos os materiais, surge o questionamento do por que o homopolímero é significativamente mais estável ao processo de radiação gama do que o copolímero, tal como observado pelas demais técnicas. A invariância dos resultados de difratometria de raios X pode ser compreendida pela elevada fração cristalina inicial do PVDF, que força os defeitos inseridos na cadeia carbônica a estabelecerem ligações duplas entre carbonos, pois o estabelecimento de ligações cruzadas é desfavorecido pela baixa mobilidade destas cadeias na fase cristalina, e também pela baixa fração amorfa que comporta as cadeias mais maleáveis. Testes de dissolução (a seguir) apontam que o PVDF irradiado com 500 kGy não estabeleceu ligações entre as cadeias carbônicas em quantidades detectáveis, em acordo com os resultados descritos acima. Por outro lado, os copolímeros apresentaram variações significativas de solubilidade nos mesmos solventes.

4.7 Teste de solubilidade

As amostras de P(VDF-TrFE) em forma de filmes finos utilizadas neste trabalho foram obtidas por prensagem a altas temperaturas. No decorrer do trabalho tentamos, expe-

rimentalmente, refundir amostras do copolímero irradiado, para verificar se o efeito da irradiação era de natureza física (podendo eventualmente ser *apagado*), ou química (permanente).

Os fragmentos de copolímero foram aquecidos a uma temperatura superior a 210°C e permaneceram com a forma inicial, não ocorrendo uma fusão completa. O copolímero gama-irradiado apresentou um aspecto borrachoso em alta temperatura.

Em seguida, tomamos outros fragmentos do copolímero irradiado e tentamos realizar a dissolução deste em solução de dimetilacetamida + 1% de anidrido acético a 60°C , tal como citado no capítulo 3, seção 3.2.5. Mais uma vez observamos que os fragmentos do copolímero irradiado mantiveram a forma inicial, sem se dissolver.

Os comportamentos acima podem ser explicados considerando-se que a irradiação introduziu ligações cruzadas entre as cadeias lineares, formando assim uma malha tridimensional, insolúvel, compatível com o enrijecimento da fase amorfa observada nas medidas dielétricas, e com a dificuldade de recristalização do material irradiado, demonstrado nos ciclos de DSC. O fato de a técnica de infravermelho não detectar as ligações cruzadas se deve a que as cadeias laterais e ramificadas têm a mesma estrutura química das cadeias principais.

Finalmente, através do conjunto de resultados obtidos, podemos afirmar que o efeito relaxor nas amostras irradiadas por raios gama se deve à desestabilização da fase ferroelétrica, pela redução da cristalinidade e pela formação de uma fase amorfa com ligações cruzadas. Ambas são responsáveis pela redução do comprimento de correlação, dificultando a formação de domínios ferroelétricos dinamicamente estáveis levando à fase relaxora.

Capítulo 5

ESTUDO DO EFEITO RELAXOR INDUZIDO POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Neste capítulo apresentamos a indução do efeito relaxor no copolímero P(VDF-TrFE) pela ação da radiação ultravioleta em condição térmica controlada. São analisadas amostras do copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} submetidas a diferentes tempos de tratamentos, permitindo a obtenção de um conjunto amplo de resultados.

Re-enfatizamos que embora a metodologia de estudo aplicada às amostras termo-UV tratadas (exposição à radiação ultravioleta em temperatura de 100°C) seja parcialmente similar às tratadas com radiação gama (em temperatura ambiente), o leque de resultados e a fenomenologia identificada é ligeiramente distinta. Sempre que possível serão incluídos nos gráficos e tabelas os resultados finais e equivalentes obtidos das amostras tratadas com radiação gama.

Ao longo do capítulo anterior foi evidenciada a conveniência de submeter as amostras ao processo de ciclagem térmica. Em algumas das seções posteriores apresentaremos de imediato os resultados obtidos após ciclagem.

5.1 Averiguação do efeito relaxor induzido por radiação ultravioleta sob controle térmico e testes correlatos

Nos quadros (a) e (b) da figura 5.1 são apresentadas diversas curvas da constante dielétrica relativa (parte real) κ' obtidas de duas amostras de copolímero, (a) padrão e (b) submetido a 504 horas de tratamento termo-UV. É evidente na figura 5.1.(b) que o tratamento termo-UV acentuou a dispersão dos máximos e o caráter difuso das curvas de relaxação ferroelétrica, e também reduziu a manifestação da ferroeletricidade normal (singularidade $\partial\kappa'/\partial T \rightarrow \infty$). Na figura 5.1.c são apresentados os máximos obtidos do quadro (b) e a respectiva curva de ajuste de Vogel-Fulcher. A análise detalhada da figura 5.1 será apresentada em seção posterior. Por hora enfatiza-se: o tratamento termo-UV de 504 horas propicia a manifestação do efeito relaxor no copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50}.

A causa exata da indução do efeito relaxor apresentado na figura 5.1 pode ser questionada. Os questionamentos são: (i) qual a ação da radiação sobre a amostra, em temperatura ambiente? (ii) qual a influência do controle térmico prolongado? (iii) as alterações no copolímero seriam geradas diretamente pela interação da radiação UV sobre o copolímero aquecido, ou conseqüência da interação do copolímero aquecido com moléculas de ozônio¹? (iv) a provável ação do ozônio sobre o copolímero seria beneficiada pela temperatura?

A seqüência desta seção visa elucidar os questionamentos acima. Para tal produzimos e mensuramos diferentes conjuntos de amostras: um conjunto foi submetido exclusivamente ao controle térmico de 100°C; outro conjunto foi submetido exclusivamente à

¹Ozônio, O_3 , pode ser produzido pela ação da radiação ultravioleta em uma atmosfera de oxigênio, O_2 .

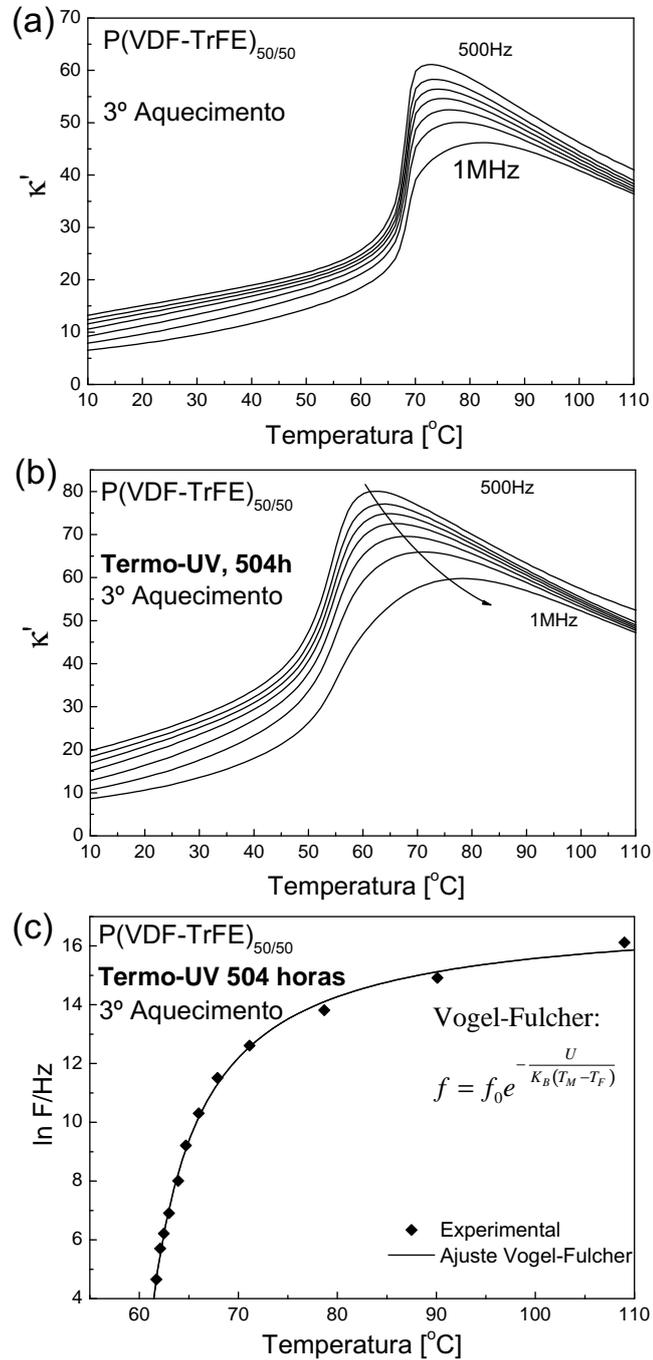


Figura 5.1: Verificação do efeito relaxor no copolímero termo-UV tratado durante 504 horas. São apresentados (a) a parte real da constante dielétrica e (b) os máximos da constante dielétrica que apresentam uma forte dispersão frente às frequências de medida, satisfazendo a relação de Vogel-Fulcher.

radiação ultravioleta e seu ozônio produzido, em temperatura ambiente; outros dois conjuntos foram tratados no interior de uma estufa a $100^{\circ}C$, na presença de uma lâmpada de UV, onde algumas amostras estavam expostas diretamente à radiação UV, e outras amostras estavam protegidas da radiação UV, mas passíveis ao ozônio produzido e seus efeitos a $100^{\circ}C$. Os diferentes conjuntos de amostras foram mensurados em diferentes tempos de tratamentos, pelas técnicas de calorimetria e impedancimetria termodielétrica.

A figura 5.2 contém um conjunto de resultados suficientes para elucidar os questionamentos sobre a indução do efeito relaxor no copolímero. As afirmações decorrentes dos testes termodielétricos e calorimétricos são equivalentes, e assim sendo apresentamos apenas os resultados termodielétricos das amostras submetidas aos tratamentos mais prolongados (504 horas), sempre em seu terceiro ciclo. A figura 5.2.(a) apresenta a medida de uma amostra padrão, sem qualquer tratamento. O quadro 5.2.(b) foi obtido de uma amostra submetida à ação conjunta da radiação UV e do ozônio em temperatura ambiente. O quadro 5.2.(c) representa uma amostra submetida exclusivamente a um tratamento térmico de $100^{\circ}C$. O quadro 5.2.(d) decorre da ação conjunta da temperatura ($100^{\circ}C$) e do ozônio sobre o copolímero. O quadro (e) resulta da ação conjunta da radiação UV e do ozônio em temperatura de $100^{\circ}C$. Os resultados dos quadros (b), (c) e (d) não apresentam alterações significativas quando comparadas com a amostra padrão. A invariância dos quadros (b), (c) e (d) frente o padrão de referência (a) reafirmam a estabilidade do copolímero à ação da radiação UV em temperatura ambiente, e eliminam a possível ação do ozônio sobre o copolímero (tanto em temperatura ambiente quanto aos $100^{\circ}C$). Alterações significativas são exclusivas aos resultados do quadro (e), permitindo então afirmar que a indução do efeito relaxor é sim devida à interação dos fótons ultravioleta sobre o

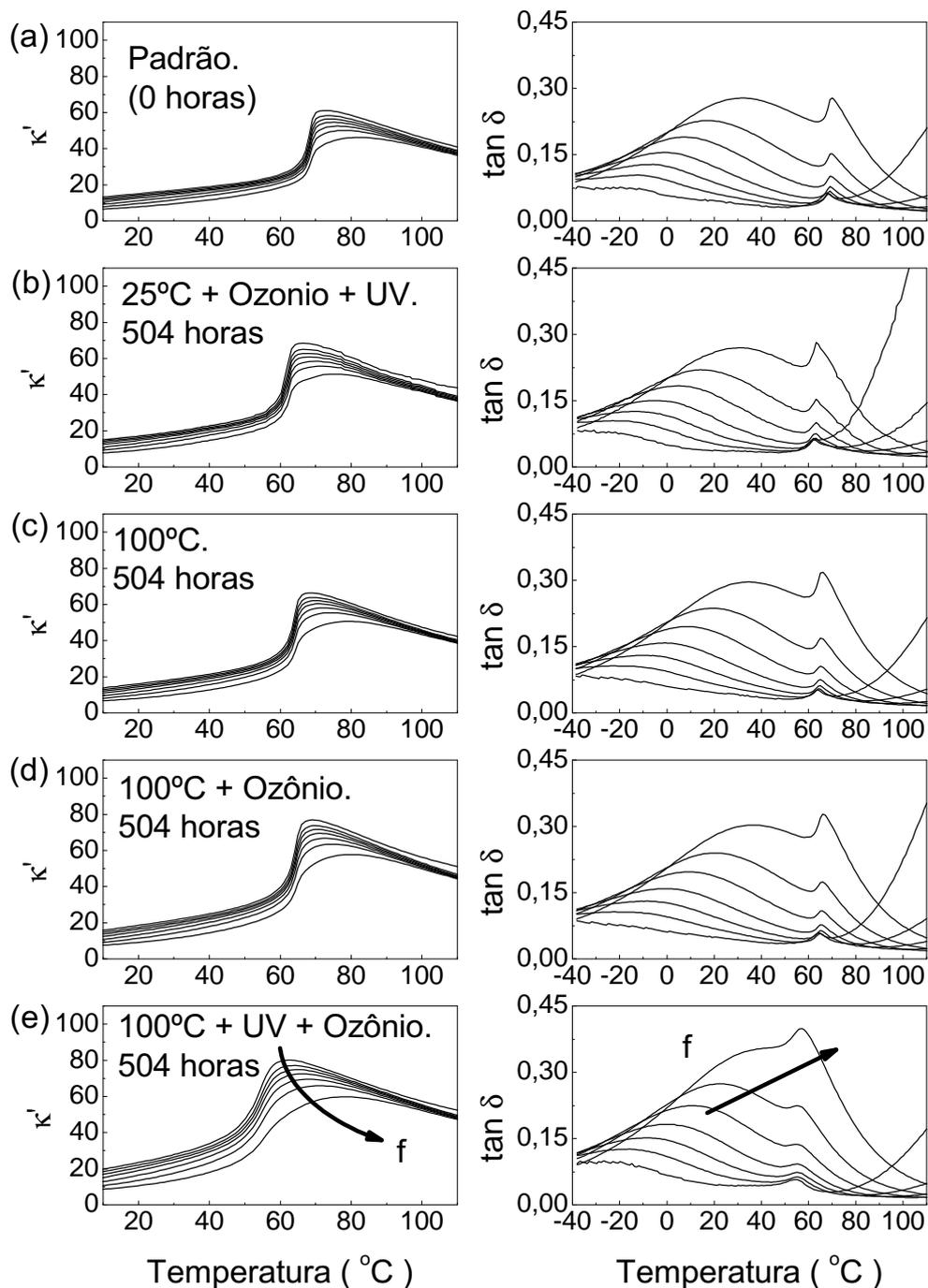


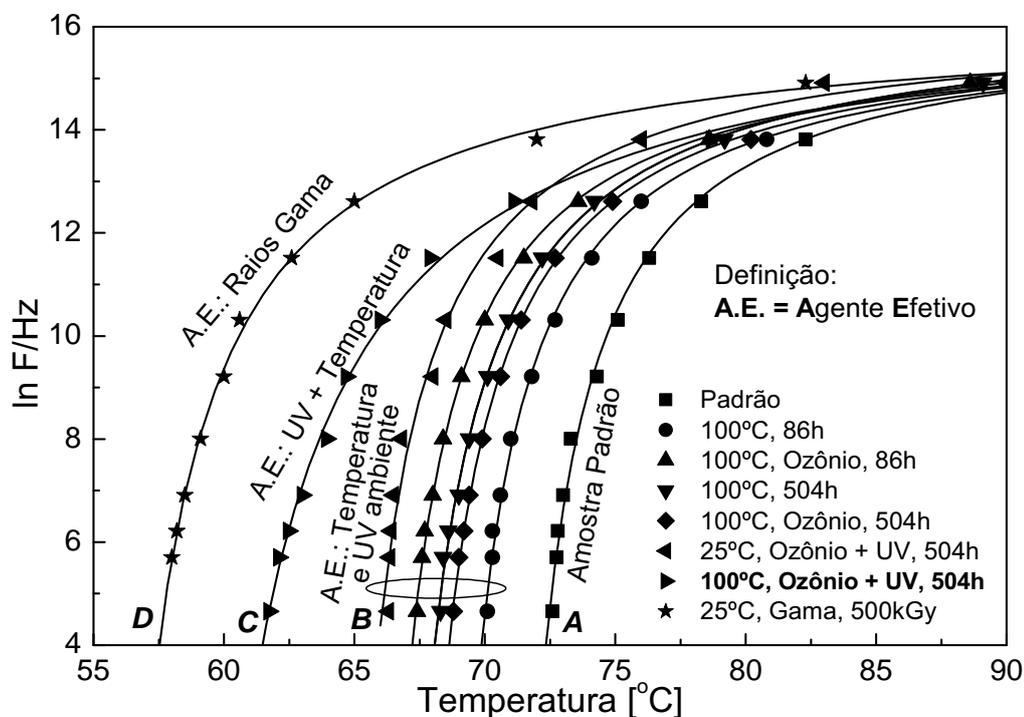
Figura 5.2: Constantes dielétricas e tangentes de perdas de amostras de copolímero $\text{P}(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ após diferentes tratamentos: (a) padrão; (b) radiação UV em temperatura ambiente; (c) tratamento térmico de 100°C; (d) ação de ozônio em temperatura de 100°C; (e) ação de radiação UV na temperatura de 100°C.

copolímero a $100^{\circ}C$.

A figura 5.3 é produzida a partir dos dados apresentados na figura 5.2, e reafirma as observações qualitativas afirmadas no parágrafo anterior. Constam na figura 5.3 os ajustes das dispersões dos máximos das curvas de κ' ao modelo de Vogel-Fulcher. Para comparação, incluímos os dados experimentais e ajuste Vogel-Fulcher da amostra tratada com raios gama, estudada no capítulo anterior. É perceptível que o tratamento com raios UV termicamente controlado foi menos intenso que o tratamento com raios gama, porém, significativo.

As curvas da figura 5.3 apresentam quatro padrões distintos, representados por *A*, *B*, *C* e *D*, a saber: *A* – a amostra padrão; *B* – amostra irradiada com UV em temperatura ambiente, amostras submetidas ao tratamento térmico e amostra submetida à combinação do tratamento térmico e do ozônio; *C* – a amostra tratada com radiação UV em $100^{\circ}C$ por 504 horas, e *D* – a amostra tratado com raios gama (do capítulo anterior).

Para os parâmetros de ajustes dos quatro padrões identificados e apresentados na figura 5.3 temos que o padrão *B* apresentou uma redução média de $4,5 \pm 1,5^{\circ}C$ em suas temperaturas de congelamento, e praticamente não apresentou alterações na pseudo-energia e no fator pré-exponencial. Os padrões *C* e *D* apresentaram mudanças significativas nas temperaturas de congelamento e nas pseudo-energias. O tratamento termo-UV 504h reduziu a temperatura de congelamento em $\sim 13^{\circ}C$, enquanto que o tratamento gama promoveu uma redução de $\sim 15,5^{\circ}C$. Estas reduções de $13^{\circ}C$ e $15,5^{\circ}C$ são notáveis quando comparadas a redução média de $4,5^{\circ}C$ do padrão *B*. Todos os tratamentos elevaram as suas pseudo-energias, entretanto somente os tratamentos termo-UV 504h e gama incrementaram as pseudo-energias significativamente. O maior incremento da



Padrão	Tratamento	Parâmetros de Vogel-Fulcher		
		T_F [°C]	U [meV]	f_0 [MHz]
A	Padrão	69.9 ± 0.3	2.5 ± 0.3	10 ± 4
	25°C+UV+Ozônio, 504h	63.5 ± 0.5	2.6 ± 0.7	11 ± 4
	100°C, 86h	67.4 ± 0.2	2.6 ± 0.3	10 ± 3
B	100°C+Ozônio, 86h	64.7 ± 0.1	2.6 ± 0.1	9 ± 1
	100°C, 504h	65.3 ± 0.2	2.9 ± 0.2	12 ± 3
	100°C+Ozônio, 504h	66.0 ± 0.1	2.7 ± 0.1	10 ± 1
C	100°C+Ozônio+UV, 504h	56.7 ± 0.3	5.3 ± 0.4	19 ± 5
D	Raios Gama, 500 kGy	54.3 ± 0.2	3.3 ± 0.2	11 ± 2

Figura 5.3: Apresentação da dispersão dielétrica (frequência versus temperatura de máximo) apresentada pelas amostras submetida aos diferentes tratamentos, e respectivos parâmetros de ajuste à lei de Vogel-Fulcher (linhas contínuas).

Para a obtenção dos ajuste foram consideradas as frequência entre 100Hz e 3MHz.

pseudo-energia foi produzido pelo tratamento termo-UV 504h. Podemos interpretar isto se considerarmos que a pseudo-energia é uma medida da dispersão do material relaxor, que por sua vez deve refletir a in-homogeneidade dos seus nanodomínios polares. Assim sendo, a amostra termo-UV 504h deve possuir uma distribuição de nanodomínios mais alargada que a distribuição de nanodomínios da amostra tratada por radiação gama. Isto é possível se aceitarmos que a radiação gama atuou homogeneamente sobre todo o material, e por sua vez a radiação UV (de menor energia) teve efeitos diferentes sobre as frações amorfa, cristalina e interface amorfo-cristalino da amostra.

Uma vez especificado que a ação conjunta da radiação ultravioleta sobre o copolímero aquecido ($100^{\circ}C$) promove o efeito relaxor, passamos às particularidades destes agentes: radiação UV e temperatura.

A figura 5.4 contém o espectro de emissão da lâmpada germicida utilizada. A faixa do espectro mensurado compreende parte da emissão infravermelha (acima de 780nm), a emissão visível ² e quase toda sua emissão ultravioleta ³. A emissão mais intensa detectada possui comprimento de onda de 254nm e coincide com a emissão mais energética (4,88 eV) da lâmpada. Conforme a tabela 2.3, esta energia promover transições entre estados ligados, e não necessariamente a remoção de algum elétron preso (ionização do material) ⁴.

A elevação da temperatura de tratamento, da ambiente aos $100^{\circ}C$, incrementa uma

²Região visível observada: 780nm a 380nm, respectivamente do vermelho ao violeta.

³Região ultravioleta observada: UVA – entre 380 a 320nm; UVB – entre 320 a 280nm; e parte do UVC – dos 280 a 100nm)

⁴Por vezes a radiação ultravioleta é tratada como radiação ionizante, tomando, por exemplo, o efeito fotoelétrico (radiação UV sobre um metal). Lembremos que nenhuma regra pode ser ditada pela observação de um exemplo. As ligações estabelecidas em materiais metálicos diferem daquelas estabelecidas em materiais isolantes.

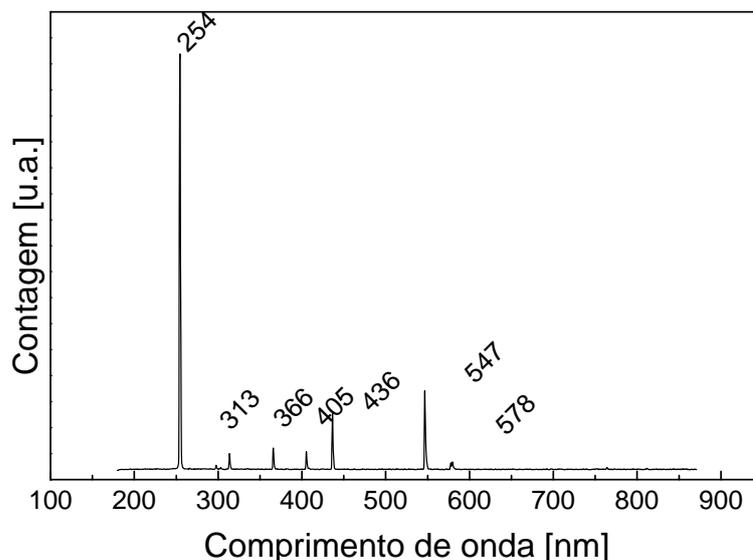


Figura 5.4: Espectro de emissão da lâmpada ultravioleta (germicida comercial). Foram mensuradas duas lâmpadas, de diferentes fornecedores e em diferentes estados de uso. Seus espectros foram similares.

energia vibracional média por molécula aproximada de 7 meV . Este aumento energético de origem térmica é inferior a dois milésimos da energia dos fótons UV. Numericamente este incremento é desprezível e assim a promoção do efeito relaxor também deveria ocorrer em temperatura ambiente. De fato, certamente os fótons UV interagem com o copolímero de maneira idêntica na temperatura ambiente e em $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Ocorre que o aquecimento do copolímero aumenta a sua fluidez (reduz a viscosidade), conseqüentemente ocorre o aumento da probabilidade de reação entre dois segmentos de cadeias previamente ionizados pela radiação UV. O aumento da probabilidade de formação de uma ligação química entre cadeias pode ser descrito em termos do modelo cinético de Arrhenius para as reações químicas ($\text{prob.} \sim e^{-E_a/K_B T}$). Também deve ser lembrado que acima da temperatura de transição de fase ($\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$) o copolímero assume uma outra conformação estrutural (estrutura hexagonal, paraelétrica), com dinâmica molecular própria, e possivelmente mais

susceptível à formação de novas ligações químicas entre os segmentos ionizados pela radiação UV.

Passemos à caracterização sistemática do copolímero tratado com radiação ultravioleta e controle térmico.

5.2 Espectroscopia termodielétrica

As medidas de impedancimetria termodielétrica do copolímero tratado com UV em 100°C seguiram o mesmo protocolo das amostras tratadas com radiação gama. Na figura 5.5 são apresentados os resultados das amostras tratadas com 0 hora (amostra padrão), 86, 182, 310 e 504 horas, em seus estados termicamente estabilizados (terceiros aquecimentos). O tratamento com radiação UV em 100°C atenua gradativamente a fase ferroelétrica normal. As manifestações da ferroeltricidade normal têm suas intensidades e temperaturas de ocorrência reduzidas em prol do estabelecimento da ferroeletricidade relaxora. A argumentação é baseada na figura 5.5, conforme o texto que segue.

A primeira observação sobre os resultados da figura 5.5 é sobre a evolução do caráter relaxor das amostras. Para tal ajustamos os máximos da constante dielétrica à lei de Vogel-Fulcher, que são apresentados através da figura 5.6. Os dados experimentais são representados pelos pontos discretos da figura, e as linhas contínuas apresentam os respectivos ajustes dos dados à lei de Vogel-Fulcher, cujos parâmetros são apresentados na tabela 5.1. Ao longo das 504h de tratamento termo-UV a temperatura de congelamento é reduzida identicamente à redução da temperatura do pico endotérmico de transição ferro-paraelétrica observado pela DSC (ver próxima seção) e a pseudo-energia é incrementada. Para fins de comparação estão incluídos na figura 5.6 os dados experimentais e ajuste de

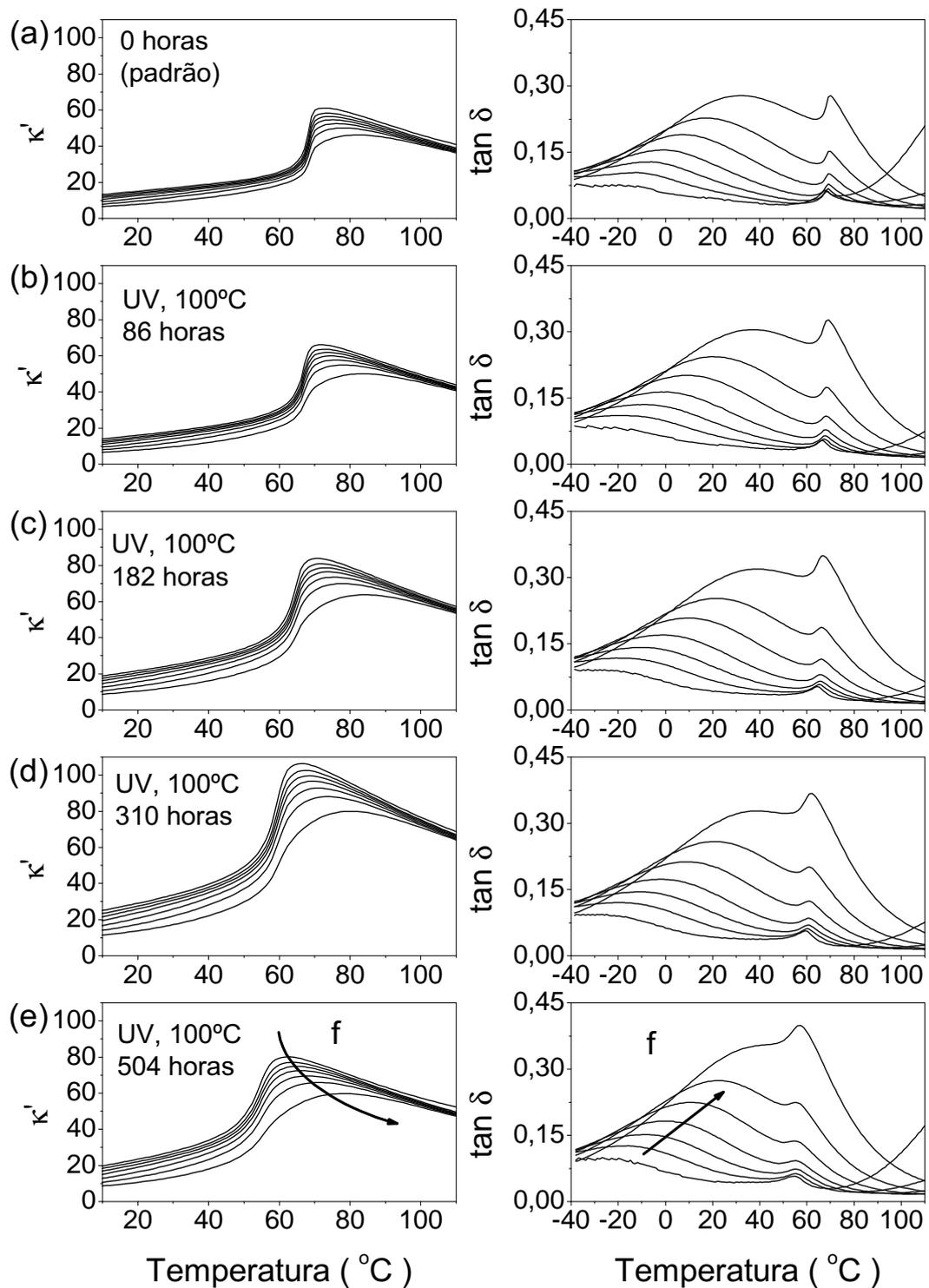


Figura 5.5: Comportamento da parte real da constante dielétrica κ' e da tangente de perdas $\tan \delta$, em seu terceiro ciclo, para o $\text{P}(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ exposto à radiação ultravioleta em 100°C , nos tempos de exposição de 0h (amostra padrão), 86h, 182h, 310h e 504h. São apresentadas as medidas tomadas em 0,5, 1, 3, 10, 30, 100, 300 e 1000 kHz. As setas indicam a evolução das curvas com o aumento da frequência.

Vogel-Fulcher da amostra tratada com radiação gama, discutida no capítulo anterior.

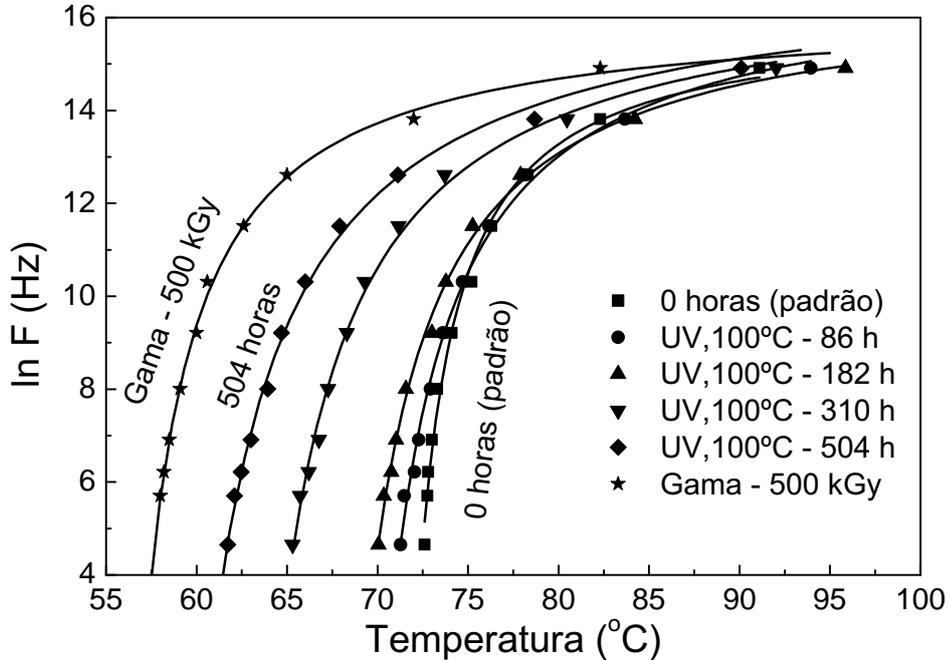


Figura 5.6: Temperatura de máximo da constante dielétrica κ' nas suas diferentes frequências de medida para as amostras tratadas com radiação ultravioleta e gama (comparativo). As linhas contínuas correspondem aos respectivos ajustes à lei de Vogel-Fulcher. As frequências consideradas são 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000 e 3000 kHz.

Vemos na figura 5.6 que o tratamento termo-UV amplia o domínio térmico das dispersões dos máximos, levando os máximos de frequências menores à temperaturas cada vez menores. A equação de Vogel-Fulcher:

$$f_m = f_0 \exp(-U/K_B(T_M - T_F)),$$

pode ser reescrita da maneira a explicitar a temperatura de máximo T_M da constante

Tabela 5.1: Parâmetros que ajustam as dispersões dos máximos da constante dielétrica dos copolímeros tratados com radiação ultravioleta e gama (comparativo) apresentados na figura 5.6

Tratamentos	Parâmetros de Vogel-Fulcher		
	T_F [°C]	U [meV]	f_0 [MHz]
Padrão – 000h	70.1 ± 0.3	2.3 ± 0.3	9 ± 3
UV, 100 °C – 086h	67.2 ± 0.3	4.2 ± 0.4	19 ± 7
UV, 100 °C – 182h	65.8 ± 0.8	4.4 ± 0.4	17 ± 5
UV, 100 °C – 310h	60.7 ± 0.4	4.9 ± 0.4	19 ± 7
UV, 100 °C – 504h	56.6 ± 0.3	5.3 ± 0.4	19 ± 5
Gama – 500 kGy	54.3 ± 0.2	3.3 ± 0.2	11 ± 2
Gama – 500 kGy*	53.8 ± 0.3	4.0 ± 0.4	18 ± 5

* Parâmetros obtidos considerando a frequência de 10MHz. Os parâmetros da equação de Vogel-Fulcher se demonstram muito sensíveis aos pontos experimentais.

dielétrica mensurada na frequência f_m pela forma:

$$T_M(f_m) = T_F + \frac{U}{K_B(\ln f_0 - \ln f_m)},$$

que permite a contração da expressão por:

$$T_M(f_m) = T_F + \Delta T(U, f_m, f_0),$$

com:

$$\Delta T(U, f_m, f_0) = \frac{U}{K_B(\ln f_0 - \ln f_m)}.$$

A expressão para ΔT unida ao aumento da energia de ativação U ao longo do tratamento (ver tabela 5.1) quantifica a dependência da dispersão dos máximos frente à frequência.

As temperaturas de máximo estão vinculadas diretamente à temperatura de congelamento T_F , a qual se reduz ao longo do tratamento. Esta redução em T_F quantificada na

tabela 5.1 indica uma menor estabilidade térmica da(s) estrutura(s) ferroelétrica(s) contida(s) no meio, seja menor estabilidade da estrutura polar dos cristalitos ou redução das interações elétricas entre os cristalitos que governam a atividade elétrica do material (um enrijecimento da fase amorfa contribuiria para tal, tanto quanto a introdução de defeitos nos cristalitos que reduziriam a polarização dos cristalitos).

Sobre a dependência do valor de máximo da constante κ' com o tempo de tratamento. A figura 5.5 indica a intensidade do máximo da constante κ' varia com o tempo de tratamento. Percebe-se que a singularidade aumenta com o tempo de tratamento, atingindo um máximo em 310 horas, e reduzindo a partir deste ponto. Sua evolução é sintetizada pela figura 5.7. A maior constante dielétrica registrada (amostra 310 horas) é 75% superior ao valor observado na amostra padrão. Desconheço os pormenores do mecanismo responsável por este comportamento, sendo assim um questionamento a ser mais bem estudado em trabalhos posteriores.

Quanto às tangentes de perdas ($\tan \delta$) dos copolímeros irradiados com UV, apresentadas na figura 5.5, vemos que as modificações induzidas são progressivas. Ao longo do tratamento o pequeno pico de alta temperatura (pequeno *ombro* localizado sobre a contribuição principal) associado à transição ferro-paraelétrica apresenta uma redução de aproximadamente $\sim 15^\circ C$ em sua temperatura de ocorrência, tal como a descontinuidade na constante dielétrica $\partial k'/\partial T \rightarrow \infty$. Para todos os tempos de tratamentos o início e fim da descontinuidade $\partial k'/\partial T \rightarrow \infty$ indicam o início e o máximo do *ombro*. A redução da temperatura do *ombro ferroelétrico* (de temperatura de ocorrência independente da frequência de medida) indica a desestabilização térmica da fase ferroelétrica normal, bem como a redução da área e da intensidade deste pico (sugerindo atenuação da fração de

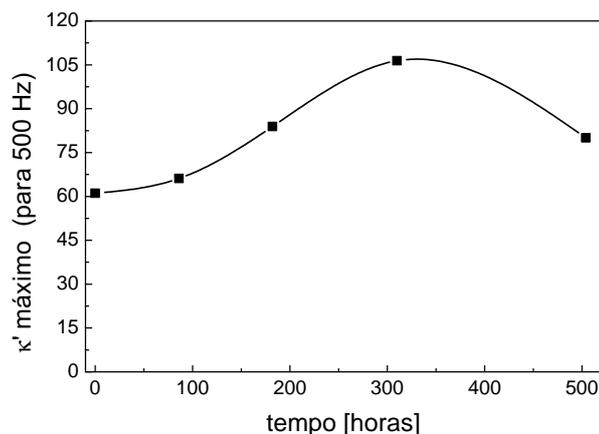


Figura 5.7: Evolução do máximo da constante dielétrica κ' tomada em 500Hz durante o terceiro aquecimento para as amostras padrão (0 horas) e submetidas à 86, 182, 310 e 504 horas de tratamento termo-UV. Os *pontos* quadrados correspondem aos dados experimentais, e a linha contínua é um simples *guia de olhos* que indica a provável resposta para tratamentos intermediários.

material suscetível à transição ferroelétrica normal com o tratamento).

Ainda considerando a figura 5.5 referente às tangente de perdas, temos que a contribuição predominante de baixa temperatura, vinculada à fase amorfa (transição vítrea), apresenta um aumento em sua intensidade e temperatura de seus máximos. O aumento da intensidade pode representar um incremento fracional da fase amorfa ou mesmo uma fase amorfa com maior condutividade elétrica devido os defeitos gerados pela radiação ionizante UV. O aumento da temperatura de máximos representa um enrijecimento das cadeias da fase amorfa. A tabela 5.2 quantifica a evolução da fase amorfa e sua rigidez em termos do máximo da tangente de perdas para as amostras tratadas com radiação ultravioleta.

Tabela 5.2: Elevação da temperatura de máximo da relaxação vítrea identificada pela tangente de perdas para o copolímero em relação ao tempo de tratamento e frequência de medida, e suas intensidades.

Amostra/ Tratamento	Temperaturas de Máximos da Relaxação Vítrea [$^{\circ}C$]			Perdas máximas na Relaxação Vítrea [adimensional]		
	100 kHz	300 kHz	1 MHz	100 kHz	300 kHz	1 MHz
Padrão – 000h	7.1	18.0	31.3	0.19	0.23	0.27
UV, 100 $^{\circ}C$ – 086h	9.5	20.1	36.2	0.20	0.24	0.30
UV, 100 $^{\circ}C$ – 182h	10.0	21.2	39.1	0.20	0.25	0.32
UV, 100 $^{\circ}C$ – 310h	10.1	22.2	39.1	0.21	0.25	0.33
UV, 100 $^{\circ}C$ – 504h	11.2	23.1	--*	0.22	0.27	--*
Gama – 500 kGy	14.1	26.2	39.2	0.25	0.32	0.42

* Campos não estimados, nesta amostra o máximo da relação vítrea foi parcialmente encoberto pelo *ombro* ferroelétrico, não viabilizando sua identificação.

5.3 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

As análises calorimétricas apresentadas nesta seção têm objetivos e protocolos similares aos contidos na seção calorimétrica do capítulo anterior. Os resultados obtidos estão de acordo com as medidas dielétricas, no que tange à desestabilização da fase cristalina. No capítulo anterior, a calorimetria indicou que a radiação gama produziu alterações irreversíveis no material, as quais foram confirmadas por outras técnicas. Neste capítulo, que concentra os estudos de amostras termo-UV tratadas, os resultados são similares, embora em menores intensidades: a radiação ultravioleta também provocou alterações (químicas) irreversíveis.

A figura 5.8 apresenta as curvas de calorimetria do copolímero, para a amostra padrão, e as termo-UV tratadas por 310 e 504 horas. Nas curvas são observadas as duas anomalias calorimétricas típicas do copolímero, associadas à transição de fase ferro-paraelétrica (em torno de 60 $^{\circ}C$), e à fusão dos cristalitos (nas proximidades de 150 $^{\circ}C$). Ambas são comentadas separadamente abaixo.

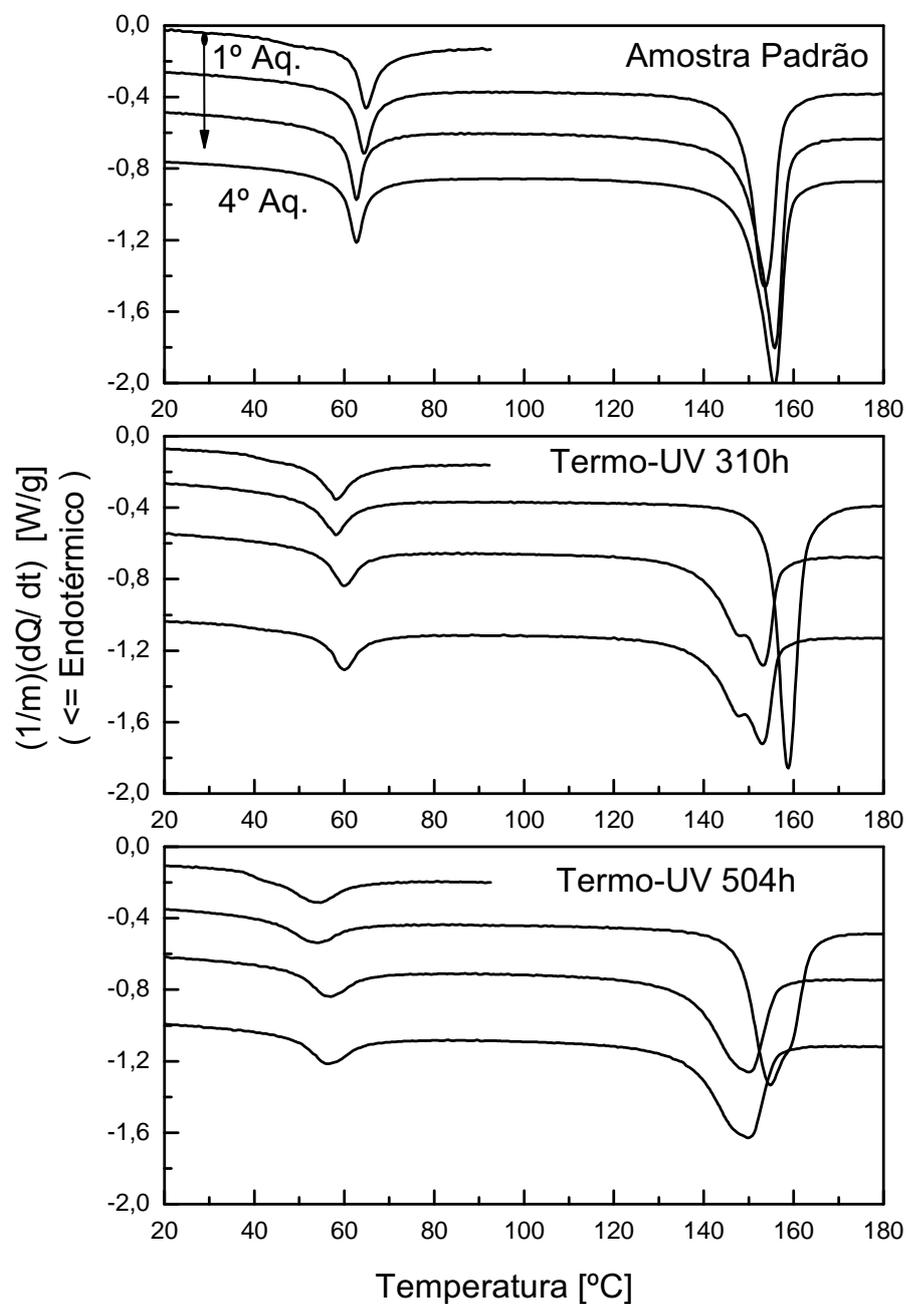


Figura 5.8: Medidas calorimétricas de aquecimento obtidas dos copolímeros padrão e termo-UV tratados por 310 e 504 horas. Do primeiro ao último aquecimento de cada amostra segue a ordem de apresentação, de cima para baixo. Todas as medidas estão apresentadas na mesma escala, sendo o deslocamento vertical entre as curvas um artifício para uma melhor ilustração das medidas.

Na observação da primeira transição ferro-paraelétrica de cada amostra, vemos que a radiação ultravioleta reduz o calor latente envolvido (quantificado pela área entre a curva e uma linha de base imaginária que une ambos os lados da anomalia) e sua temperatura crítica, atribuindo-lhe um caráter difuso. Este resultado mostra uma degradação da fase cristalina (e suas interações ferroelétricas) das amostras devido ao tratamento termo-UV, em compatibilidade com os resultados obtidos pela impedancimetria termodielétrica.

Após a primeira fusão, as transições ferro-paraelétricas são parcialmente re-estabelecidas, entretanto, parte das alterações promovidas pelo tratamento termo-UV se demonstram permanentes. Esta estabilidade térmica das alterações promovidas pelo tratamento termo-UV também é denunciada pelo novo perfil das fusões apresentadas pelas amostras tratadas, que persiste após sucessivas fusões. A 2^a e a 3^a fusão da amostra tratada por 310hs evidencia a coexistência de duas subfases cristalinas com temperaturas de fusão distintas, onde o pico de maior temperatura ($\sim 153^{\circ}C$) apresenta maior intensidade. Para a amostra tratada com maior tempo (504hs) a coexistência das duas subfases se mantém, entretanto com a predominância da subfase de menor temperatura ($\sim 148^{\circ}C$). De todo modo, é digno de nota a perda da estabilidade cristalina (redução da temperatura de fusão).

A quantificação de algumas curvas calorimétricas apresentadas na figura 5.8 é apresentada na tabela 5.3. São apresentados a temperatura crítica T_c das anomalias calorimétricas (temperatura de transição ferroelétrica e fusão) e os calores latentes L associados. Na construção da tabela foram avaliadas as 4^{as} rampas de aquecimentos de cada amostra, onde os traços das respectivas histórias térmicas foram eliminados. Nota-se a redução da cristalinidade e da ordem ferroelétrica (abaixamento das entalpias e temperaturas críti-

cas).

Tabela 5.3: Temperaturas de transição ferroelétrica e fusão, e respectivos calores latentes, do P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e termo-UV tratado por 310 e 504 horas. Valores obtidos de amostras estabilizadas termicamente (terceira fusão, quarta rampa). Temperaturas de máximos dos picos.

Amostra/ Tratamento	Transição Ferroelétrica		Fusão	
	T_c [$^{\circ}C$]	L [J/g]	T_c [$^{\circ}C$]	L [J/g]
Padrão	62.5	6.4	155.5	24.9
Termo-UV, 310h	60.0	4.7	153.0	20.7
Termo-UV, 504h	56.5	4.4	150.0	20.7
Gama, 500 kGy	52.0	2.5	136.0	11.9

5.4 Difratometria de raios X

Nesta seção e nas posteriores que compõem este capítulo são apresentados os resultados comparativos entre as amostras do copolímero padrão e dos copolímeros tratados com radiação de baixa energia em temperatura de $100^{\circ}C$, sempre mensurados em temperatura ambiente. Dedicamos esta seção aos resultados difratométricos, que estão apresentados na figura 5.9.

Resumidamente, na figura 5.9.a temos uma amostra padrão que apresenta dois picos de intensidade muito próximos, em torno de $2\theta \cong 19^{\circ}$ (reflexões dos planos de Bragg (200) e (110)), e um pico de reflexão de baixa (baixíssima) intensidade e largo centrado em $2\theta \cong 40^{\circ}$ (reflexão (201), melhor visualizada na ampliação apresentada no detalhe da figura). O perfil é característico do copolímero em sua fase β (uma estrutura quasi-

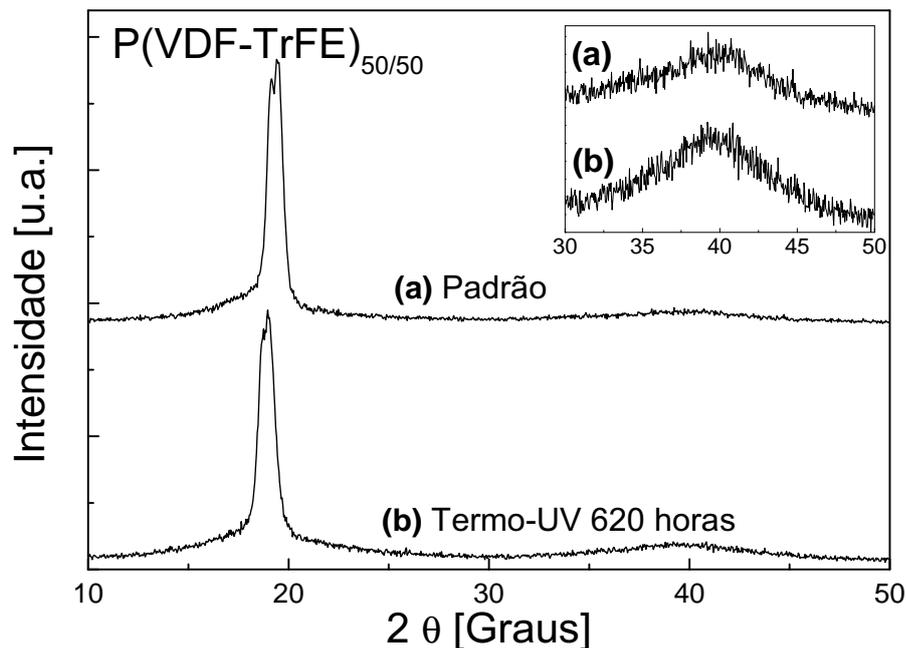


Figura 5.9: Difratoogramas de raios X do copolímero $P(\text{VDF-TrFE})_{50/50}$ padrão e amostra termo-UV tratada por 620 horas. Todos os difratogramas estão apresentados em uma mesma escala.

hexagonal). As considerações detalhadas sobre o perfil de difração da amostra padrão são exatamente aquelas já apresentadas na primeira metade da seção 4.5 (capítulo anterior, seção comparativa entre difratogramas da amostra padrão e a tratada com raios gama). Por ora nos limitaremos a descrever sobre a evolução da difração da amostra submetida ao tratamento termo-UV.

As principais reflexões das amostras foram submetidas ao processo de ajuste numérico para identificarmos os seus máximos. Os ajustes estão apresentados na figura 5.10, e seus respectivos parâmetros estão apresentados na tabela 5.4.

O ajuste da amostra termo-UV tratada por 620 horas indica duas reflexões, onde uma delas coincide com a posição angular da reflexão (200) da amostra padrão, o que nos remete a mesma fenomenologia observada no copolímero tratado pela radiação gama. Observa-se que a redução das intensidades das reflexões é fraca, enquanto que a redução

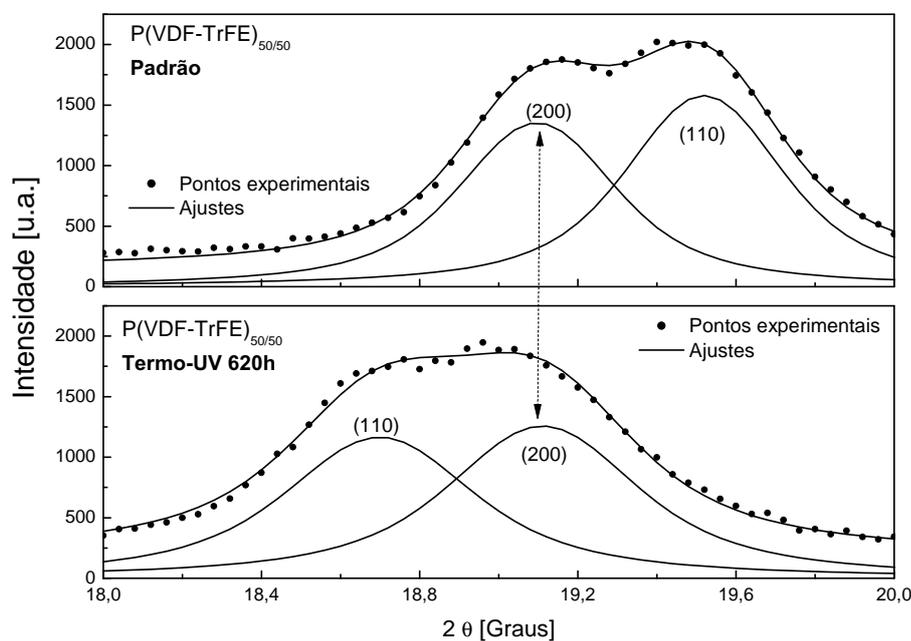


Figura 5.10: Ajuste das reflexões de Bragg (200) e (110) apresentadas pelo copolímero P(VDF-TrFE)_{50/50} padrão e termo-UV tratado. As linhas de base, constantes, foram omitidas para não sobrecarregar a figura.

Tabela 5.4: Parametrização das reflexões de Bragg (200) e (110) do copolímero padrão e termo-UV tratados. Para a parametrização, utilizamos curvas pseudo-Voigt. A parametrização da amostra tratada com raios gama foi incluída apenas para fins de comparação.

Amostra/ Tratamento	Reflexão	Centro [2θ, °]	Largura [2θ, °]	Ajuste [r ²]
Padrão	(200)	19.092±0.005	0.47	0.995
	(110)	19.517±0.005	0.48	
Termo-UV 620h	(200)	19.047±0.005	0.67	0.998
	(110)	18.799±0.005	0.44	
Gama 500kGy	(200)	19.17±0.08	0.73	0.997
	(110)	18.80±0.02	0.68	

das intensidades observadas na amostra tratada com radiação gama foi drástica. A saber, no estudo cristalográfico da amostra tratada com raios gama (500 kGy), foi indicado que a posição da reflexão (200) se manteve inalterada, e que a reflexão (110) foi a única contribuição que apresentou deslocamento angular.

Baseados na decomposição matemática das reflexões (200) e (110), apresentamos os parâmetros de rede do copolímero padrão e o termo-UV tratado por 620 horas. Os parâmetros de rede do copolímero eram $a = 9,31\text{\AA}$, $b = 5,21\text{\AA}$ e $c = 2,62\text{\AA}$, e após 620 horas de tratamento evoluíram para $a = 9,29\text{\AA}$, $b = 5,52\text{\AA}$ e $c = 2,62\text{\AA}$. Tal como observado nas investigações com raios gama, observamos novamente que os parâmetros a e c se mantiveram praticamente constantes frente ao tratamento, e a alteração mais significativa ocorreu ao longo do eixo cristalográfico b , paralelo à direção dos dipolos. O aumento no volume da célula unitária devido ao tratamento termo-UV 620 horas foi de $\sim 5.7\%$, similar ao promovido pela radiação gama.

A aplicação do modelo de Scherrer para estimativa do tamanho dos cristalitos é apresentada na tabela 5.5. São observadas reduções nas dimensões dos cristalitos perpendicularmente às famílias de planos (200) e (201), respectivamente de 32% e 18%, e um aumento de 12% perpendicular à família de planos (110). As estruturas cristalinas do P(VDF-TrFE) possuem formas de lamelas (ver figura 2.10) com o eixo cristalográfico c paralelo à menor dimensão (espessura) da lamela, logo as reduções perpendiculares aos planos (200) e (201) indica que o *comprimento* e a *largura* média dos cristalitos reduziu, e que a espessura (perpendicular aos planos (110)) foi incrementada. Naturalmente as reduções de dimensões são atribuídas à ação da radiação ultravioleta que gerou defeitos na estrutura inicial. Já o aumento da espessura pode ser compreendido como uma com-

petição entre os efeitos do tratamento térmico e a ação da radiação ultravioleta, na qual a ação térmica superou a ação degradativa da radiação ultravioleta. O tratamento térmico incrementaria a cristalinidade, e a radiação ultravioleta introduziria defeitos reduzindo a cristalinidade. Os parâmetros da tabela permitem extrapolar uma redução de 37% no volume médio dos cristalitos.

Tabela 5.5: Estimativa das dimensões dos cristalitos obtida pela equação de Scherrer. São estimadas as larguras dos cristalitos na direção perpendicular aos planos de reflexão indicados. A largura, a meia altura, do pico de difração de monocristal utilizada foi $0,1597^\circ$, obtido de uma amostra de silício.

Amostra	Reflexão	2θ [graus]	$b_{2\theta, \text{Polic.}}$ [graus]	$L_{\perp(hkl)}$ [Å]
Padrão	(200)	19,092	0,472	181,5
	(110)	19,517	0,484	176,5
	(201)	40,268	6,267	13,5
Termo-UV 620h	(200)	19,047	0,673	123,3
	(110)	18,799	0,438	197,5
	(201)	39,719	7,610	11,1

No capítulo anterior registramos uma redução média de 58% no volume dos cristalitos tratado com radiação gama, e um inchaço da célula cristalina de $\sim 5\%$. Embora os parâmetros cristalográficos finais das amostras tratadas com radiação gama e termo-UV sejam parcialmente similares, a redução volumétrica dos cristalitos foi mais acentuada sobre a amostra tratada com radiação gama. O efeito de *amorfização* da amostra, reduzindo o volume dos cristalitos e aumentando a fração de material desordenado entre os cristalitos polares, reduz continuamente a correlação elétrica entre os últimos, contribuindo para

o surgimento do efeito relaxor (perda da estabilidade polar).

5.5 Teste da solubilidade

Na seção *Teste de solubilidade* do capítulo anterior descrevemos que o copolímero gama-irradiado se apresentava insolúvel quando inserido em solução de dimetilacetamida e anidrido acético a 60°C , demonstrando a reticulação das cadeias do copolímero submetido ao tratamento com radiação gama.

Repetindo os procedimentos do teste de solubilidade, tal como citados no capítulo anterior, observamos que os copolímeros termo-UV tratados se apresentaram solúveis, indicando que o copolímero termo-UV tratado permanece com cadeias predominantemente lineares.

A não observação de de retículos tridimensionais em nosso copolímero nos indica que as alterações químicas nele estabelecidas pela ação do UV, conforme observado por calorimetria, são de caráter intramolecular, diferentemente daquelas intermoleculares identificadas no copolímero gama-irradiado.

Não podemos afirmar com certeza se a manutenção da dissolução do copolímero termo-UV tratado é conseqüência da natureza do tratamento, ou se o tempo de tratamento termo-UV estabeleceu ligações cruzadas em baixa densidade, insuficiente para estabelecer a percolação macroscópica das cadeias poliméricas.

5.6 Fotoespectroscopia óptica de UV-VIS e FTIR

Relembramos que a técnica de fotoespectroscopia de infravermelho (FTIR) é indicada na identificação de vibrações moleculares. E complementando, medidas ópticas na região do

UV-Vis podem fornecer informações sobre os níveis eletrônicos moleculares. Resultados de ambas as técnicas serão apresentados nesta seção.

Na figura 5.11 são apresentados os resultados de fotoespectroscopia óptica de infravermelho, com número de onda variando de 4000 a 1500 cm^{-1} . São apresentadas três curvas de transmissão: uma curva foi obtida da amostra termo-UV tratada por 620 horas, e as outras duas medidas podem ser consideradas como padrões de referência. Os padrões de referência têm em comum a não exposição à radiação ultravioleta, mas são ligeiramente distintas; uma delas é a recorrente amostra padrão (sem nenhum tratamento) e a outra amostra foi exposta a um tratamento térmico de 100°C durante 500 horas.

Primeiramente comparamos as curvas obtidas da amostra padrão e a termicamente tratada da figura 5.11. Não é observada qualquer alteração no perfil de absorção tais como criação, extinção, ou deslocamento de bandas. Seus perfis são similares, entretanto a amostra tratada termicamente apresenta uma transmissão maior (menor absorção) ao longo de todo o domínio de medida, o que poderia ser atribuído a duas causas: (1ª) uma menor espessura da amostra ou (2ª) um aumento da cristalinidade (aumento no volume dos cristalitos) que reduziriam os fenômenos de difusão óptica (translucidez, espalhamento difuso). Uma avaliação numérica supondo a igualdade entre suas *absorbâncias lineares* (ver capítulo 03) exigiria que a amostra termicamente tratada tivesse uma espessura 40% menor daquela apresentada pela amostra padrão, o que não ocorreu. Assim sendo, atribuímos a maior transmissão óptica (em todo o domínio) da amostra termicamente tratada ao aumento da cristalinidade. Da mesma maneira, a redução da transmissão óptica de todas as amostras irradiadas (com radiação gama no capítulo anterior, e com radiação ultravioleta neste capítulo) pode ser justificada pelo aumento da translucidez

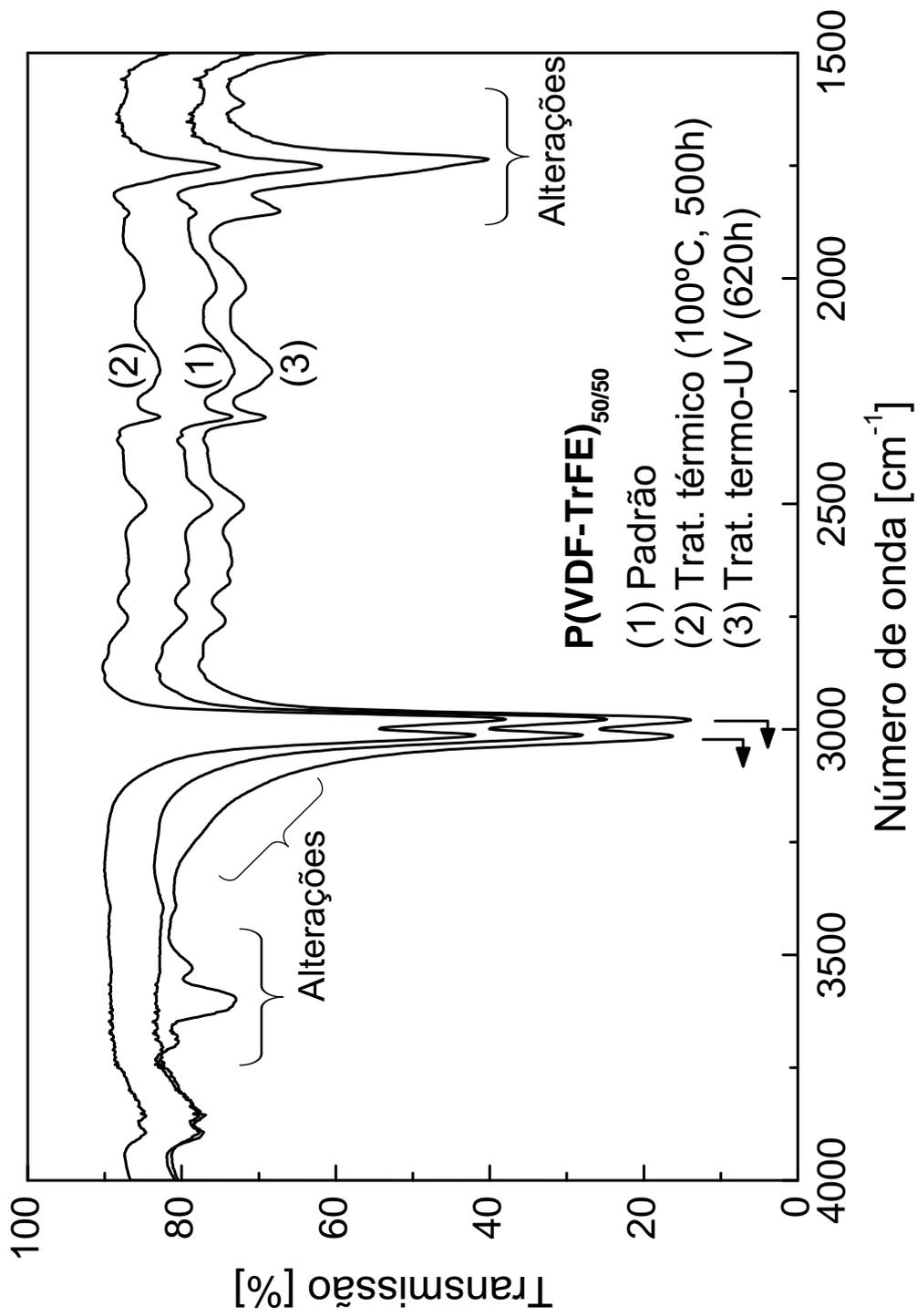


Figura 5.11: Curvas de transmissão óptica no infravermelho das amostras de copolímero P(VDF-TrFE) tomadas para as amostras (1) padrão, (2) termicamente tratada e (3) termo-UV tratada por 620 horas. As regiões de absorção óptica alteradas pela radiação estão destacadas.

conseqüente da redução da cristalinidade.

Conforme a figura 5.11, as alterações na absorção produzidas pelo tratamento termoultravioleta se localizam nas mesmas regiões daquelas observadas nas amostras tratadas com radiação gama (capítulo anterior). Por outro lado, os perfis destas alterações diferem daqueles observados no copolímero tratado com radiação gama. Para elucidar esta afirmação, apresentamos a variação da absorbância destas duas regiões, e respectivos ajustes, através da figura 5.12. O conjunto de centróides considerado nestes ajustes é similar aos utilizados nos ajustes do capítulo anterior⁵.

O quadro 5.12.a apresenta a variação da absorbância óptica na região de menor número de onda. Nesta região a contribuição mais significativa está centrada em 1733 cm^{-1} , que (conforme capítulo anterior) está associada à formação de ligações C=C ao longo da cadeia. A intensidade das bandas com número de onda abaixo de 1733 cm^{-1} indica que as 620 horas de tratamento não foram suficientes para saturar o sistema com ligações C=C, o que reduz a probabilidade de formação de conjugações duplas, triplas, quádruplas e quádruplas de C=C, respectivamente em 1719, 1688, 1647 e 1615 cm^{-1} . Também a baixa intensidade das bandas com número de onda em 1788 e 1845 cm^{-1} atribuídas à formação de grupos terminais (respectivamente em $-\text{CF}=\text{CF}_2$ e $-\text{C}(=\text{O})-\text{F}$) sugere uma baixa ocorrência de cisão das cadeias lineares do copolímero.

A variação na absorbância óptica em maiores números de onda é apresentada no quadro 5.12.b. Re-enfatizamos que o conjunto de curvas de ajustes apresenta centróides

⁵No capítulo anterior a posição central de cada banda de ajuste estava bem definida. Nos estudos deste capítulo tivemos de *controlar manualmente* a posição de algumas bandas para que o aplicativo de ajustes não fornecesse uma resposta puramente matemática, sem correlação com as fenomenologias possíveis deste estudo. A necessidade deste *controle manual* nos ajustes é atribuída às baixas intensidades de algumas bandas.

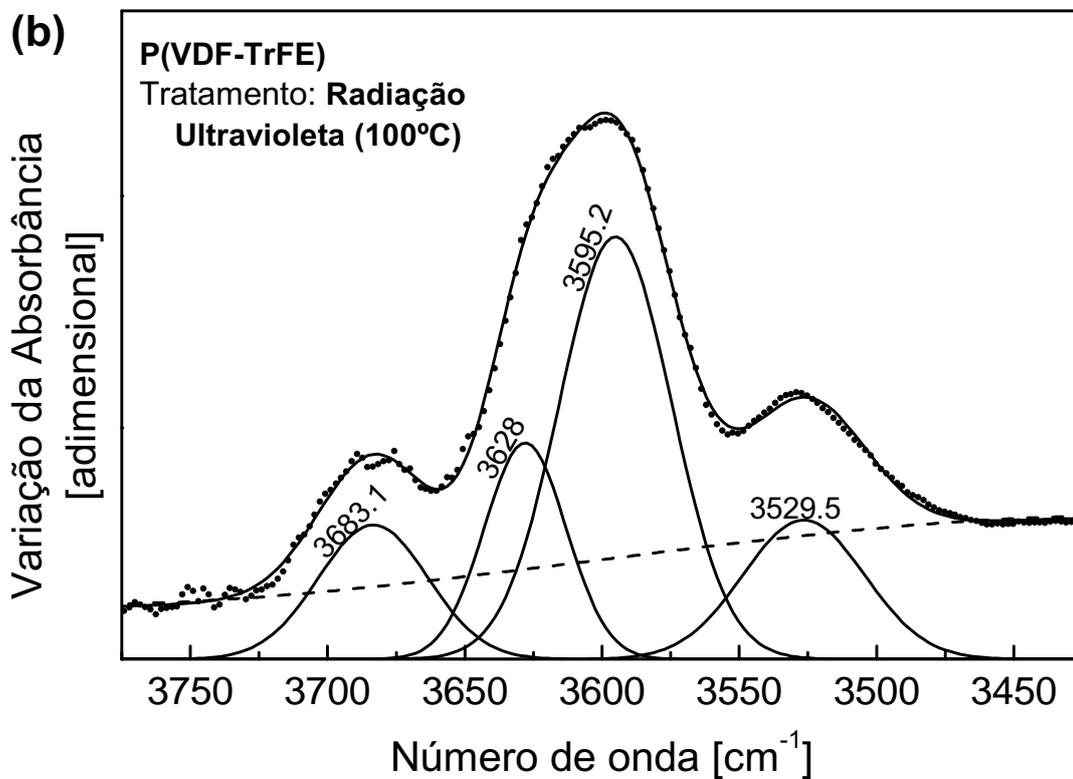
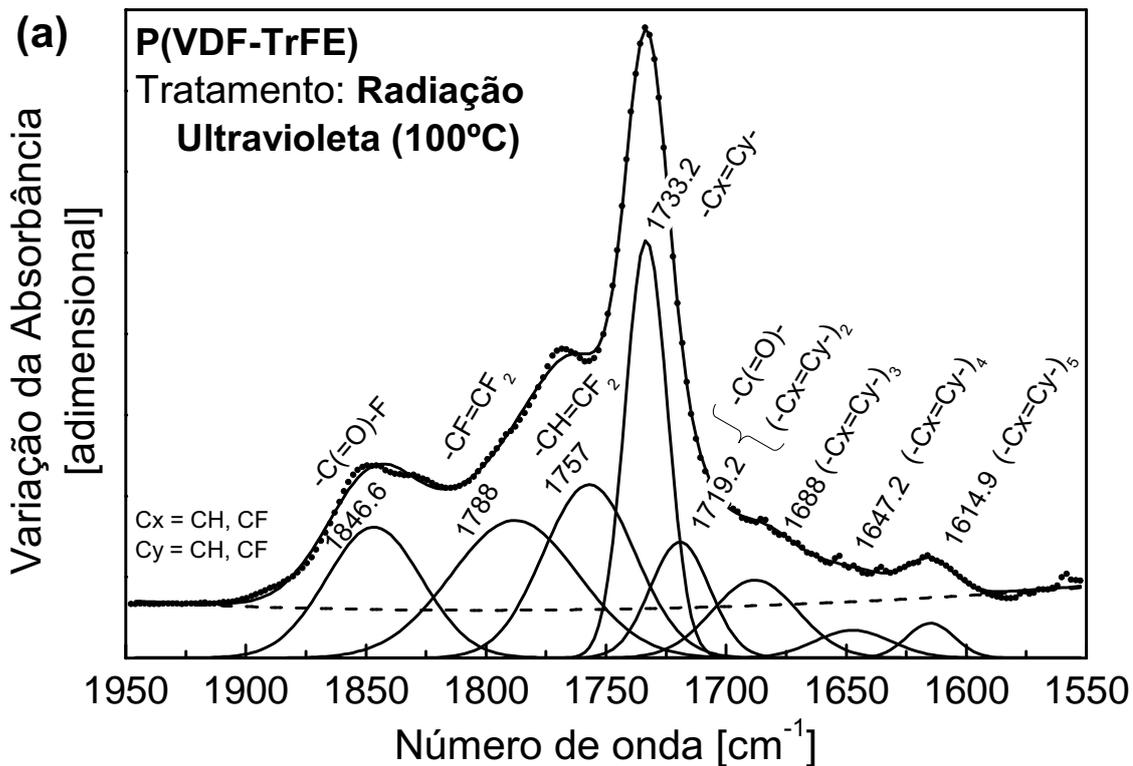


Figura 5.12: Variação na absorbância causada pela radiação gama (500kGy) no copolímero nas regiões entre 1950 e 1550 cm^{-1} e 3750 e 3450 cm^{-1} .

em números de onda similares aos observados no estudo do copolímero tratado com radiação gama. Similarmente às observações do capítulo anterior, não sabemos a origem exata destas bandas, sejam elas bandas atribuídas a grupos OH e NH e/ou harmônicas de bandas observadas entre 1600 e 1850 cm^{-1} . Observamos que em elevado número de onda, a banda em 3589 cm^{-1} é a mais destacada em ambos os estudos do copolímero (deste capítulo e do anterior).

Em todas as medidas ópticas de transmissão no infravermelho obtivemos sinais fortemente atenuados na região entre (aproximadamente) 1500 e 500 cm^{-1} , tal que não fosse permitido quaisquer considerações a respeito. Para contornar a limitação citada, efetivamos medidas de infravermelho pela técnica de *reflectância total atenuada* (RTA ou ATR) ⁶. Os resultados estão apresentados na figura 5.13. Em quase todo o domínio de medida a amostra termo-UV tratada apresenta uma absorção maior que a sua amostra padrão (fato que já foi observado nas demais medidas ópticas e atribuído à redução dos cristalitos, afetando a translucidez da amostra), entretanto a amostra tratada apresentou absorção reduzida (menor que a de referência) em algumas bandas, justamente em bandas vinculadas às ligações C-H e C-F (ver tabela em [95])⁷, indicando a redução no número de ligações CH, CF, e CC, que está em acordo com os processos de dehidrofluorinação (em prol da formação das ligações C=C) e quebra das cadeias carbônicas do polímero, tal como indicado pela técnica de transmitância óptica no infravermelho.

Em nenhuma das medidas de infravermelho observamos bandas que pudessem ser

⁶Técnica baseada na absorção da onda evanescente de um experimento óptico onde a luz é refletida por uma superfície composta pela amostra em estudo. A sigla ATR é frequentemente usada, correspondendo à descrição da técnica em inglês: *Attenuated Total Reflectance*.

⁷1399 cm^{-1} : $\omega(CH_2)$; 1284 cm^{-1} : $\nu_s(CC)$; 1177 cm^{-1} : $\nu_{as}(CC) - \omega(CF_2) + \omega(CH_2)$; 1116 cm^{-1} : não prevista; 882 cm^{-1} : $\rho(CH_2) + \nu_s(CF_2)$; 846 cm^{-1} : $\nu_s(CF_2) - \rho(CF_2)$.

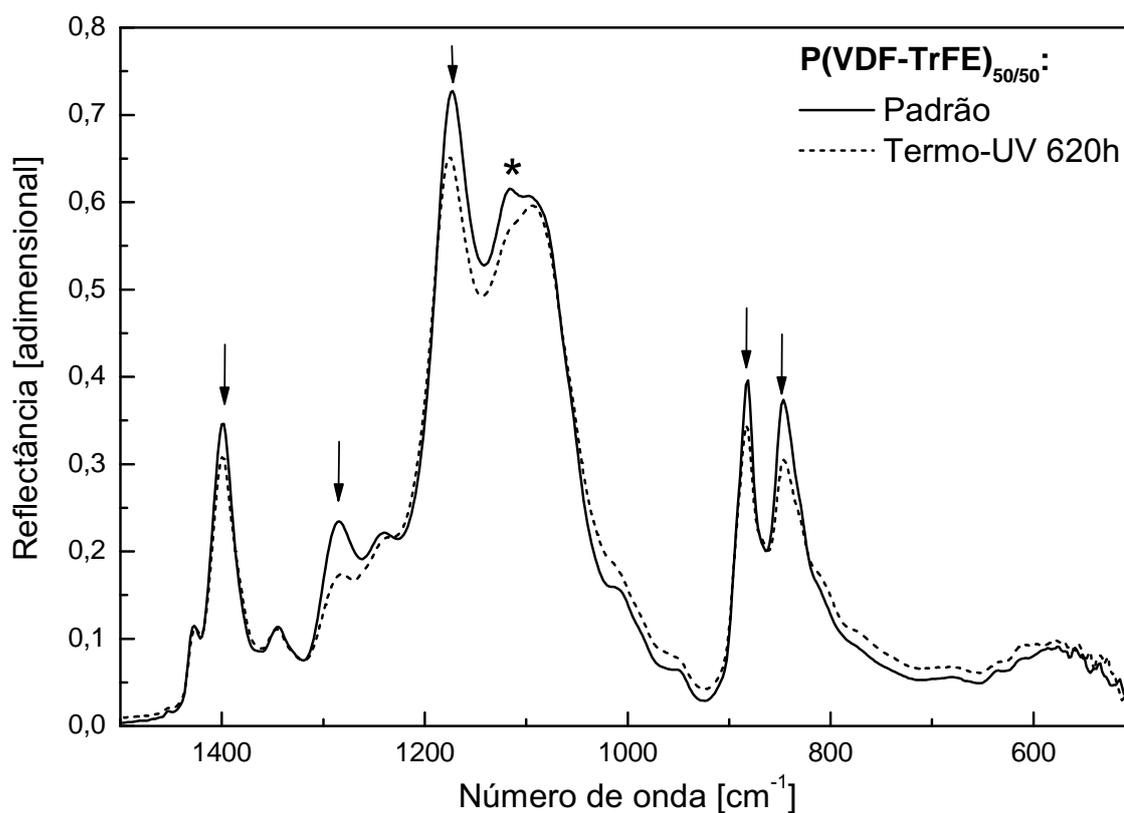


Figura 5.13: Medida de reflectância total atenuada para o copolímero padrão e termo-UV tratado por 620h. As bandas indicadas pelas setas (1399, 1284, 1173, 882 e 842 cm^{-1}), cujas intensidades reduziram, têm suas origens vibracionais associadas a ligações entre carbono e hidrogênio, e entre carbono e flúor. Não identificamos a origem vibracional da banda em 1116 cm^{-1} denotada pelo asterisco *.

associadas à ramificação ou reticulação das cadeias poliméricas. Caso as ramificações existam, elas podem ser inativas no infravermelho, ou de baixa atividade dipolar que resulta em uma fraca interação com o campo elétrico do feixe de luz.

Complementando as medidas ópticas de infravermelho, efetuamos também as medidas ópticas no UV-Vis, entre 190 e 900 nm. A figura 5.14 apresenta os resultados entre 190 e 450nm, o restante do intervalo mensurado (450 a 900nm) não apresenta qualquer absorção óptica e, portanto, foi omitido.

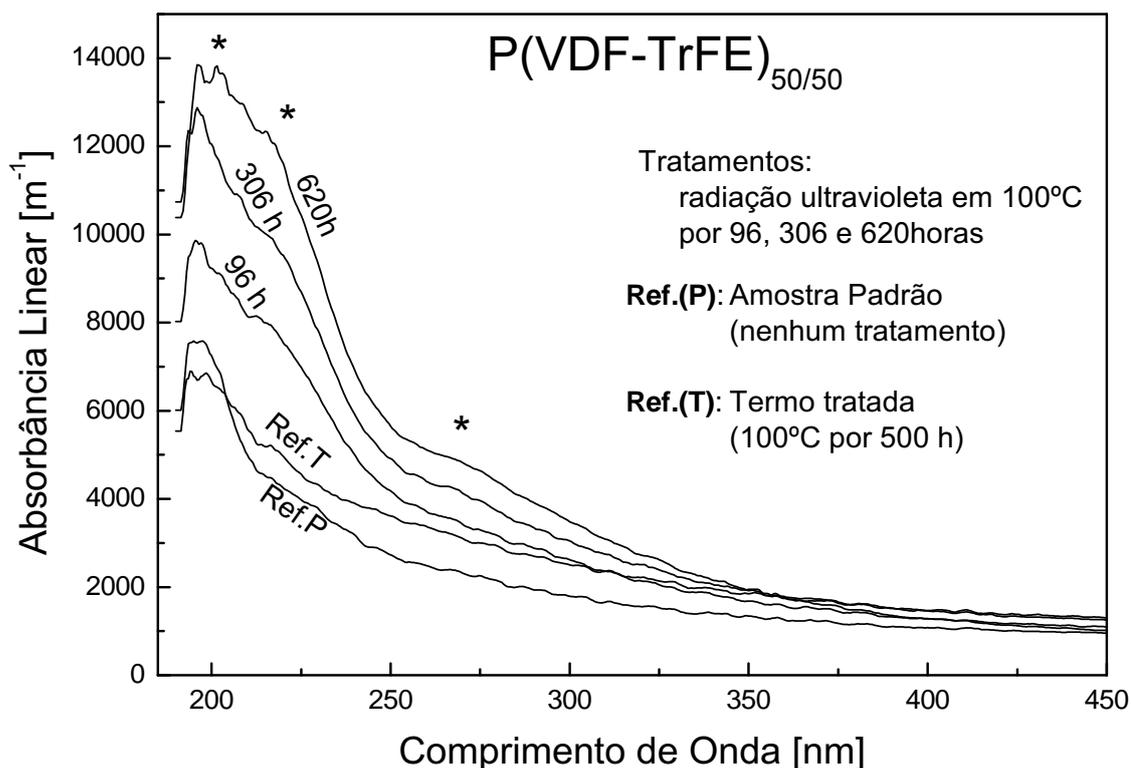


Figura 5.14: Curvas de absorbância linear no ultravioleta das amostras de copolímero P(VDF-TrFE) padrão (Ref.P), padrão termicamente tratada (Ref.T), e termo-UV tratadas (96, 306 e 620 horas). Os asteriscos “*” indicam a posição central das bandas de absorção estabelecidas pelo tratamento.

Vemos na figura 5.14 que o tratamento termo-UV eleva gradativamente a absorção óptica do copolímero. As alterações da absorção se manifestam em comprimentos de onda inferiores a 350 *nm* (valor aproximado). O aparato experimental utilizado não permite investigações em comprimentos de onda menores que 190 *nm*. Uma rápida avaliação no perfil das curvas sugere a formação de três novas bandas de absorção, as quais estão indicadas pelos asteriscos “*”.

Tentativas de ajustar as variações da absorção óptica resultaram na figura 5.15. O ajuste apresentado deve ser considerado como um indicativo da posição central das novas bandas. As intensidades e larguras das bandas de ajustes obtidos não devem ser considerados como *exatas*, pois, para um ajuste *exato* deveríamos considerar as contribuições das bandas próximas e ligeiramente abaixo de 190 *nm*. O desconhecimento destas bandas abaixo de 190 *nm* coíbe a possibilidade de ajustes com intensidades e larguras confiáveis, conseqüentemente não foi possível identificar um padrão de evolução temporal das novas bandas observadas.

Conforme B. Daudin *et. al.* [24], e Gil *et. al.* [98], este incremento é atribuído à absorção eletrônica de elétrons π que compõem as ligações duplas entre carbonos (e suas combinações) criadas pelo tratamento do material. A saber, uma transição eletrônica de um elétron π para seu estado excitado π^* de uma ligação C=C *isolada* (sem outras ligações duplas adjacentes) absorve em $\sim 190\text{nm}$ (entre 180 e 200 nm, 180 nm para o *etilene*). Por sua vez, a formações de C=C intercaladas por ligações simples C-C formam uma *conjugação* (sistema *conjugado*), cuja energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ decresce com a elevação do grau de conjugação. Portanto, sistemas C=C conjugados absorvem em comprimentos de ondas maiores, dependendo do número de pares C=C envolvidos. Por

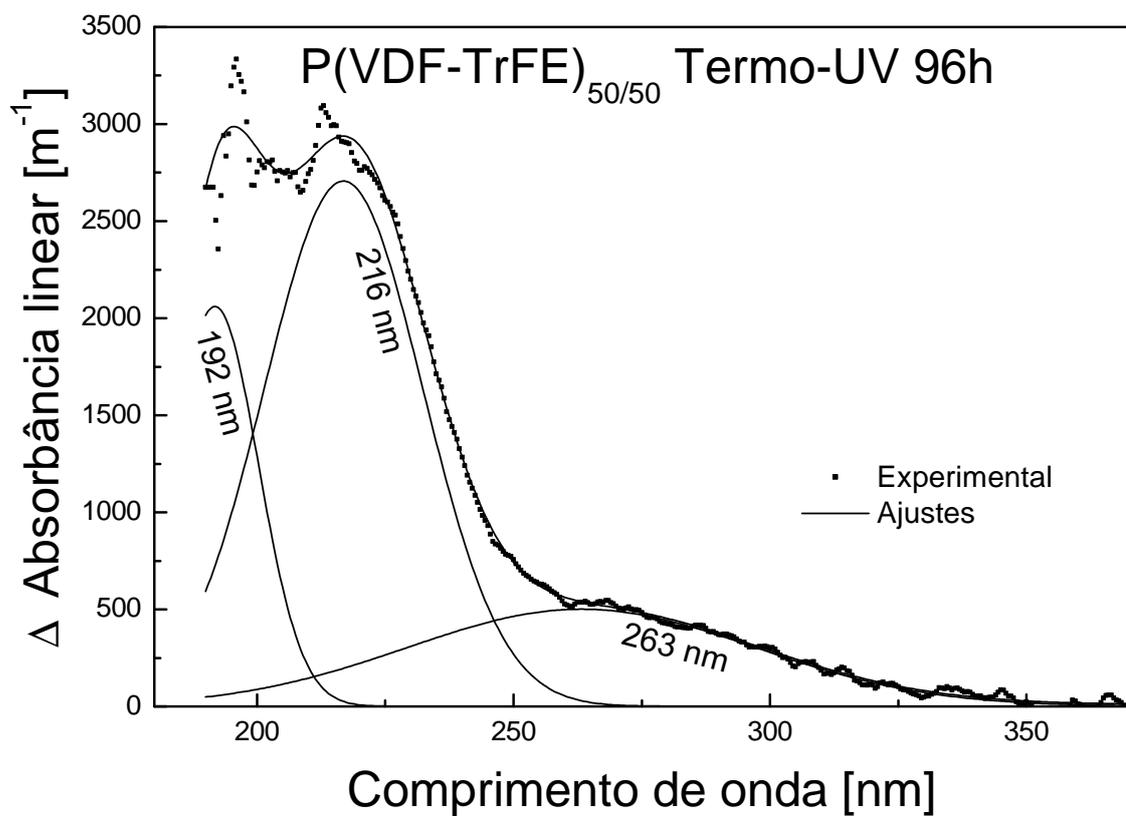


Figura 5.15: Variação da absorvância linear obtida entre a amostra termo-UV tratada por 96 horas e a referência termo tratada (pontos), bem como o ajuste numérico de suas contribuições (linhas contínuas). Os centróides das gaussianas são indicados pelos numerais que as acompanham.

exemplos, o 1:3-butadiene, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, absorve em 217nm (estruturas derivadas de *dienes* lineares, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, possuem absorção entre 217 e 230nm), e o hexatriene, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, absorve em 257nm. [93, 94]

O ajuste da variação da absorção óptica no UV-Vis observado na figura 5.15 apresenta os centróides das bandas em bom acordo com os estudos apresentados por Daudin *et al.* (185nm, 223nm e e 274nm)[Daudin-1991] e Gil *et. al.* (192nm, 222nm e 272nm) [Gil-1998]. Então, atribuímos as absorções em 192, 216 e 262nm para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações C=C isoladas (192nm), e das conjugações tipo dienes (em 216nm) e trienes (em 262=nm).

O estabelecimento de ligações C=C colabora para o aumento da viscosidade da fase amorfa, e nos cristalitos reduz a estabilidade ferroelétrica. O aumento da viscosidade contribui para a redução da atividade ferroelétrica entre nanodomínios, e a inserção de defeitos (ligações C=C) na rede cristalina torna os domínios ferroelétricos mais suscetíveis a campos externos. Ambas as ações contribuem para o surgimento da fase relaxora.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho nós apresentamos um estudo dos efeitos das radiações eletromagnéticas de alta e baixa energia sobre polímeros ferroelétricos. Foram utilizadas as radiações gama e ultravioleta atuando sobre os polímeros PVDF e P(VDF-TrFE)_{50/50}. Demonstramos que a radiação gama é eficaz na conversão da atividade ferroelétrica normal do copolímero P(VDF-TrFE) em ferroelétrica relaxora, tal como as radiações de altas energias não eletromagnéticas divulgadas por outros grupos e citadas ao longo do texto. Investigamos a estabilidade do P(VDF-TrFE) frente à radiação ultravioleta em condição ambiente e sua susceptibilidade à indução do efeito relaxor quando aquecido a 100°C.

A interação *radiação eletromagnética – matéria* produz alterações nas cadeias poliméricas que se refletem: (1) por uma dilatação célula unitária preferencialmente ao longo do eixo cristalográfico *b* e redução do volume médio dos cristalitos (vide difratometria); (2) pela redução das temperaturas de transições da sua fase cristalina (temperatura de transição ferro-paraelétrica e temperatura de fusão), e das entalpias associadas (vide calorimetria); (3) por um enrijecimento da matriz amorfa (técnica termodielétrica) responsável pela interação elétrica entre cristalitos e domínios ferroelétricos, reduzindo o comprimento de correlação a condições que permitem o surgimento do efeito relaxor ; (4)

pela inserção de ligações *gauche* na cadeia polimérica previamente caracterizada por ligações *trans*, reduzindo a ordem cristalina da fase ferroelétrica β , bem como estabelecendo novas ligações químicas sobre os polímeros tais como $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, e combinação/ões com nitrogênio atmosférico, bem como ligações entre cadeias que reticulam o material – acreditamos que a dose absorvida de radiação ultravioleta obtida em nossos ensaios foi insuficiente para a manifestação macroscópica do fenômeno de reticulação (vide testes de solubilidade e espectroscopia óptica). A comparação entre os resultados de espectroscopia óptica e solubilidade do copolímero relaxor permite afirmar que a inserção de ligações $>\text{C}=\text{C}<$ é eficaz no estabelecimento da fase relaxora, sem ter que, necessariamente, estabelecer a reticulação do sistema. Todas as observações são mutuamente complementares: a inserção de defeitos reduz a regularidade cristalina e sua estabilidade térmica; por conseqüência temos a mudança do perfil de difração e redução da estabilidade térmica e calores latentes. O conjunto das alterações químicas sofridas nas fases amorfa e cristalina do polímero permite a manifestação da ferroeletricidade relaxora.

A indução do efeito relaxor (tipicamente acompanhado de significativo acoplamento eletromecânico) sem a reticulação do sistema polimérico deverá permitir seu uso na produção de dispositivos eletroativos termo-moldáveis, com nichos tecnológicos específicos onde concorreria com dispositivos baseados em cerâmicas relaxoras.

Apêndice A

IRRADIADOR UV EM TEMPERATURA CONTROLADA

Ao longo do texto as amostras tratadas com radiação ultravioleta foram designadas pelo tempo de tratamento, e não pela dose de radiação absorvida ou dose equivalente. Para uma fonte de radioatividade constante ao longo do processo, seja qual for a *qualidade* de sua radiação, a dose será sempre proporcional ao tempo de exposição, permitindo relacionar o tempo de irradiação com os defeitos radioinduzidos. Assim, as grandezas dose absorvida e dose equivalente são proporcionais e lineares no tempo, se relacionando por uma constante de conversão.

A não determinação das doses de radiação foi devida a indisponibilidade de qualquer radiômetro. Tipicamente este dispositivo possui uma resolução de intensidade da ordem de $1\text{mW}/\text{cm}^2$, com faixa de trabalho se estendendo até $40\text{W}/\text{cm}^2$. Supondo a disponibilidade de algum radiômetro, procederíamos com a determinação da dose absorvida pelo método que segue. Primeiramente deve-se estimar o fluxo de radiação absorvido pela amostra (diferença entre a intensidade de radiação que incide sobre a amostra e a intensidade de radiação que atravessa a amostra, $[\text{W}/\text{cm}^2]$). A radiação absorvida pelo filme fino será quantificada pelo produto entre fluxo de radiação absorvido e tempo de

exposição ($[J/cm^2]$). A dose de radiação no material em tratamento será então obtida pela razão entre radiação absorvida ($[J/cm^2]$) e densidade superficial de massa do filme fino ($[kg/cm^2]$), cuja unidade final será $[J/kg]$, ou seja, em *gray* [Gy].¹

Como fonte de luz ultravioleta foi utilizada as populares lâmpadas germicidas (aquelas lâmpadas azuis geralmente utilizadas em frigoríficos² ou na esterilização de aquários). O espectro de emissão foi mensurado e é apresentado na figura A.1, para tal utilizamos um miniespectrômetro *UV-Vis 2000-USB*, fabricado pela Ocean Optics.

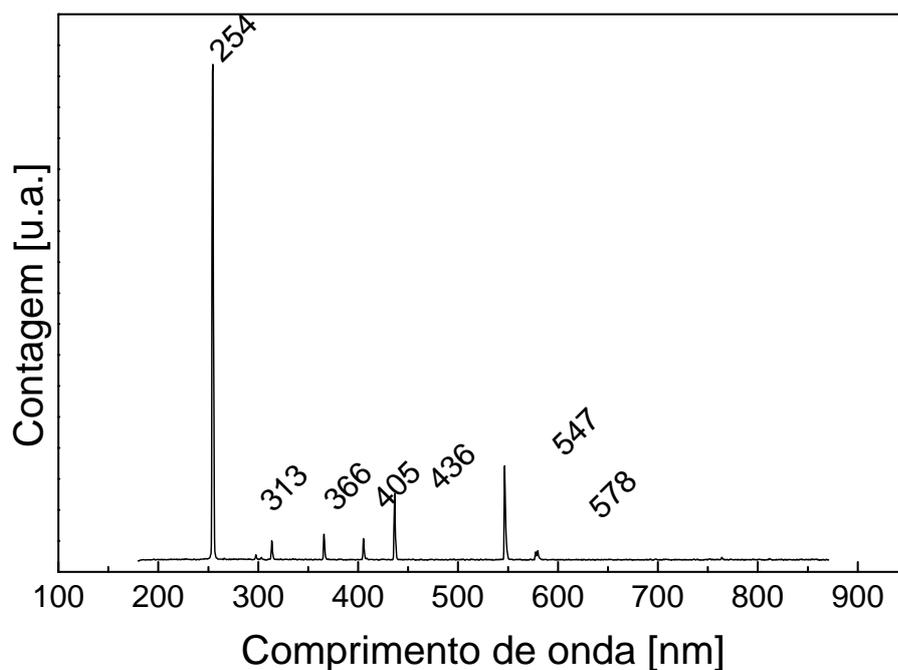


Figura A.1: Espectro de emissão da lâmpada ultravioleta (germicida comercial). Foram mensuradas duas lâmpadas, de diferentes fornecedores e em diferentes estado de uso, que resultaram em espectros similares.

¹Gray (representado por Gy) é uma unidade no Sistema Internacional de medidas, que representa a quantidade energia de radiação ionizante absorvida (ou dose) por unidade de massa, onde: $1 \text{ Gy} = J/kg$. O nome da unidade é em homenagem à Louis Harold Gray (1905–1965), um radiologista britânico.

²Cito o uso da lâmpada UV em casas de carnes por um motivo especial: alguns funcionários destes estabelecimentos têm em mente que o uso da *lâmpada azul* é para espantar moscas, permanecendo passivos a prolongadas exposições de ultravioleta. Desconhecem tanto a emissão do ultravioleta, quanto a necessidade de proteção.

As dimensões reduzidas da lâmpada permitiram sua instalação no interior de uma estufa padrão responsável pelo controle térmico, conforme apresentação da figura A.2. Detalhes da estufa, lâmpada ultravioleta, posicionamento das amostras, e geometria são discutidos no parágrafo posterior.

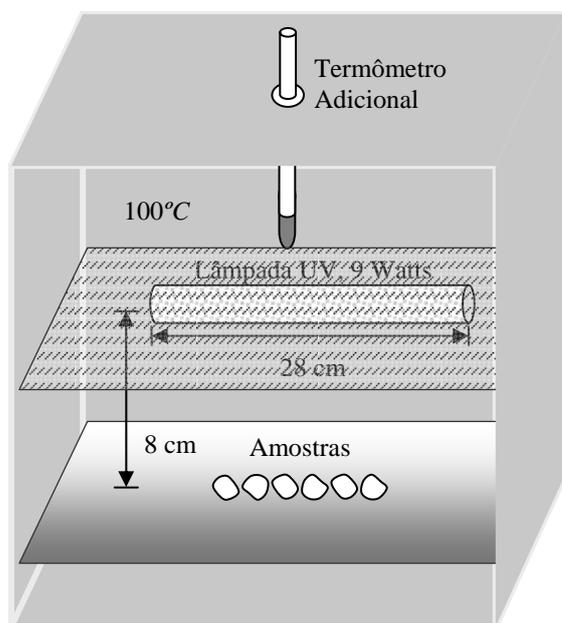


Figura A.2: Sistema de irradiação ultravioleta com temperatura controlada.

A figura A.2 apresenta a estrutura utilizada para irradiação ultravioleta dos filmes poliméricos sob temperatura controlada. A maior estrutura representa uma estufa com duas prateleiras perfuradas (que viabiliza a convecção) para estabilização térmica, sendo uma prateleira localizada à meia altura e outra a uns dez centímetros acima desta. A lâmpada ultravioleta (germicida, comercial) foi fixada abaixo da prateleira superior, cuja radiação incidia diretamente sobre as amostras posicionadas na prateleira abaixo.

O controle de temperatura foi atribuído ao sistema de aquecimento original da

estufa, entretanto, incluímos um termômetro extra para a aferição da temperatura nas proximidades da amostra. Alterações na temperatura daquela predefinida ($100^{\circ}C$) promovidas por oscilações climáticas ao longo dos dias foram manualmente corrigidas (foram observados desvios de até $4^{\circ}C$, coincidindo com fortes mudanças climáticas).

Visando igual exposição das amostras à radiação, as posicionamos abaixo da lâmpada, colinearmente, na mesma direção da lâmpada. O distanciamento máximo entre amostras das extremidades nunca ultrapassou $2/3$ do comprimento da lâmpada. Além do posicionamento simétrico das amostras em relação à lâmpada, tomamos o cuidado de alterar diariamente a face das amostras voltadas à radiação, para que a radiação agisse uniformemente sobre cada amostra, uma vez que a radiação ultravioleta tem pouco poder de penetração. Desta forma, as duas superfícies foram irradiadas durante tempos iguais, ou seja, com doses UV iguais.

Apêndice B

CÓDIGO DE CONTROLE DO *CRIO-FORNO*

Para aqueles que por ventura venham a se interessar na iniciação em automação, apresentamos o código de linha que constitui o programa *Crio-forno*, elaborado em QBasic v4.0.

```
,-----  
,-----  
  
DEFSTR A-Z  
  
CONST INTRVL = 18!      ' Sempre algum valor Par (Por Elegancia)  
                        ' 12 eh um bom parametro (experimental), (max=18)  
CONST NPPMReta = 5!    ' Numero de Pontos Para a "Melhor Reta"  
                        ' Acredito que INTRVL*NPPMReta = (+-)Constante  
CONST NRAerMax = 10    ' Numero de Rampas de Aquecimento e Resfriamento(Maximo)  
CONST PlacaHPIB = 7&   ' Tipo Longint Int  
CONST Voltmetro = 707& ' Tipo Longint Int  
CONST Impedancim = 717& ' Tipo Longint Int  
CONST PortaP = 888     ' Em Hexadecimal (&378,&379,&37A) [LPT1]  
                        ' Ou Hexadecimal (&278,&279,&27A) [LPT2]  
  
CONST Stand = 0  
CONST Aquec = 1  
CONST Resfr = -1  
  
CONST TMax = 150!  
CONST TMin = -50!  
CONST DTMax = 3!  
  
DECLARE SUB Apresentacao ()  
DECLARE SUB EsperaUmPouco ()  
DECLARE SUB TomarConta (Arquivo$, r1!, r2!, r3!)  
DECLARE SUB CalcAcaoDt (VI!, VR!)  
DECLARE SUB GerArquivoA (Arquivo$, L%, F() AS SINGLE, Inform$, T1!, T2!, dT!)
```

```

DECLARE SUB AnexarArquivoA (Arquivo$, L%, V() AS SINGLE)
DECLARE SUB GerarArquivoB (Arquivo$, L%, F() AS SINGLE, C() AS SINGLE, G() AS SINGLE, Inform$, T!)
DECLARE SUB INITIALIZE (Placa&)
DECLARE SUB SOURCESETUP (Equip&, Codigo$)
DECLARE SUB LerTemperatura ()
DECLARE SUB UmaMedida (kFrequ!, Capac!, Condu!)
DECLARE SUB MelhorReta ()
DECLARE FUNCTION Instante# ()
DECLARE FUNCTION TMA! ()
DECLARE FUNCTION TMR! ()
DECLARE FUNCTION Log10! (x!)
,
REM $INCLUDE: 'QBSETUP'

      ' Declaracao das VARIAVEIS PRINCIPAIS
DIM NRAeR          AS INTEGER  'NRAeR = Numero de Rampas de Aquec. e Resf.
DIM TI(1 TO NRAeRMax) AS SINGLE  'Ti(i) = Temp. Inicial do iesima Aquec/Resf.
DIM TF(1 TO NRAeRMax) AS SINGLE  'Tf(i) = Temp. Final do iesima Aquec/Resf.
DIM RD(1 TO NRAeRMax) AS SINGLE  'RD(i) = Razao Desejado p/ o iesimo Aquec/Resf.

DIM SHARED TTI          AS SINGLE  'TTI = Temper. Teoricamente Ideal
DIM SHARED TRA          AS SINGLE  'TRA = Temper. Real da Amostra
DIM SHARED TNpCD        AS SINGLE  'TNpCD= Tempo Necessario p/ Corrigir Desvio

DIM SHARED Acao          AS INTEGER
DIM SHARED cor(-1 TO 1) AS INTEGER
DIM SHARED Codigo(-1 TO 1) AS INTEGER

      ' Declaracao das VARIAVEIS SECUNDARIAS
DIM PrefixArq          AS STRING
DIM NArq                AS STRING

DIM SHARED Coment(1 TO 4) AS STRING  '(1):Amostra; (2):Comentario;
                                     '(3):Usuario; (4):Ciclo
,
DIM opcao AS STRING * 1
DIM i     AS INTEGER
,
DIM SHARED VX(1 TO NPPMReta) AS DOUBLE  'Vetor Tempo(digo,instante)
DIM SHARED VY(1 TO NPPMReta) AS DOUBLE  'Vetor Temperatura
DIM SHARED VM                AS DOUBLE  ' Velocidade Media

DIM SHARED EfCC AS STRING * 1
DIM SHARED stepCC AS SINGLE
'-----
'-----
cor(Stand) = 10
cor(Aquec) = 12
cor(Resfr) = 9
Codigo(Stand) = 0      ' Codigo binario=0000
Codigo(Aquec) = 1      ' Codigo binario=0001
Codigo(Resfr) = 2      ' Codigo binario=0010
'-----

```

```

CALL Apresentacao
PRINT " "
PRINT "   PLACA HPIB codigo..:"; PlacaHPIB; " INICIANDO"
CALL INITIALIZE(PlacaHPIB)
PRINT "   PLACA HPIB codigo..:"; PlacaHPIB; " CONCLUIDO"
PRINT " "
PRINT "   VOLTIMETRO codigo..: "; Voltmetro; " INICIANDO"
CALL SOURCESETUP(Voltmetro, "FOROS3POT1G1NOX")
PRINT "   VOLTIMETRO codigo..: "; Voltmetro; " CONCLUIDO"
PRINT " "
PRINT "   IMPEDANCIMETRO codigo..: "; Impedancim; " INICIANDO"
CALL SOURCESETUP(Impedancim, "A4B3V1C3R8T3FOFR10EN")
CALL SOURCESETUP(Impedancim, "EX")
PRINT "   IMPEDANCIMETRO codigo..: "; Impedancim; " CONCLUIDO"
PRINT " "
PRINT "   Verifique se a Placa Digital esta ligada. Press <ENTER>"
opcao = INPUT$(1)
'-----
Acao = Stand
OUT PortaP, Codigo(Acao)
'-----
CALL Apresentacao
PRINT " "
LINE INPUT "   Prefixo Arquivo <PREFIXnn.nnn> (06 digitos): ", PrefixArq
PRINT " "
LINE INPUT "   Amostra....: ", Coment(1)
PRINT " "
LINE INPUT "   Comentario.: ", Coment(2)
PRINT " "
LINE INPUT "   Usuario....: ", Coment(3)

'-----
10 CALL Apresentacao
PRINT " "
PRINT "   Qual o Numero de Ciclos (Maximo "; NRAeRMax; "):";
INPUT " ", NRAeR
IF ((NRAeR > NRAeRMax) OR (NRAeR < 0)) THEN NRAeR = 0
'-----
'---- Abaixo "LerCiclos" ----
FOR i = 1 TO NRAeR
IF i = 1 THEN
CALL LerTemperatura
TI(1) = TRA
PRINT USING "           TI(##) : ####.# (Temp. Ambiente)"; 1; TI(1)
ELSE
TI(i) = TF(i - 1)
PRINT USING "           TI(##) : ####.#"; i; TI(i)
END IF
PRINT USING "           TF(##) : "; i;
INPUT "", TF(i)
IF TF(i) > TMax THEN TF(i) = TMax
IF TF(i) < TMin THEN TF(i) = TMin

```

```

PRINT USING "          RD(##) : "; i;
INPUT "", RD(i)
IF RD(i) > DTMax THEN RD(i) = DTMax
IF RD(i) < -DTMax THEN RD(i) = -DTMax
IF TF(i) > TI(i) THEN RD(i) = ABS(RD(i))
IF TF(i) < TI(i) THEN RD(i) = -ABS(RD(i))
PRINT " "
NEXT i
'-----
'-Abaix "ApresentarCiclos" ---
DO
CALL Apresentacao
PRINT " "
PRINT "   Legenda: <TI>: Temperatura Inicial (øC)"
PRINT "           <TF>: Temperatura Final   (øC)"
PRINT "           <RD>: Razao de aquec/resf Deseja (øC/min)"
PRINT "   Temos Entao: "
FOR i = 1 TO NRAeR
PRINT USING "          TI(##)=####.#   TF(##)=####.#   RD(##)=####.# "; i; TI(i); i; TF(i); i; RD(i)
NEXT i
PRINT " "
'-----
PRINT "   Confirmar Estes Ciclos (S/N):";
opcao = INPUT$(1)
SELECT CASE opcao
CASE "s", "S"
EXIT DO
CASE "n", "N"
GOTO 10
CASE ELSE
BEEP
END SELECT
LOOP
'-----
'-----
'-----
'-Abaix "Pegar Passos" ---
20 CALL Apresentacao
PRINT " "
PRINT "   Efetuar 'Cole - Cole's (S/N).:";
opcao = INPUT$(1): PRINT opcao
SELECT CASE opcao
CASE "s", "S"
EfCC = "S"
INPUT "   Passo (Minimo 5øC).: ", stepCC
stepCC = ABS(stepCC)
IF stepCC < 5 THEN stepCC = 5!
CASE "n", "N"
EfCC = "N"
CASE ELSE
BEEP: GOTO 20
END SELECT

```

```

,-----
,-----

,-----
FOR i = 1 TO NRAeR
  TTI = TI(i)
  Coment(4) = STR$(i) + " de " + STR$(NRAeR)
  CALL EsperaUmPouco
  NArq = PrefixArq + LTRIM$(STR$(i))
  CALL TomarConta(NArq, TI(i), TF(i), RD(i))
NEXT i
,-----

END

DEFSNG A-Z
SUB AnexarArquivoA (Arquivo AS STRING, L AS INTEGER, V() AS SINGLE)
DEFSTR A-Z
DIM k AS INTEGER
  OPEN Arquivo FOR APPEND AS #2
  FOR k = 0 TO L
    PRINT #2, USING "##.#####^0000 "; V(k);
  NEXT k
  PRINT #2, " "
  CLOSE #2
END SUB

DEFSNG A-Z
SUB Apresentacao
DEFSTR A-Z
COLOR 15
CLS
PRINT " "
PRINT " ====="
PRINT " | PROGRAMA P/ CONTROLE |"
PRINT " | DO |"
PRINT " | 'CRIO-FORNO DIELETRICO' |"
PRINT " | LAB. DE TRANSICAO DE FASE |"
PRINT " | Versao 2.00 em 25/10/02 |"
PRINT " |-----|"
PRINT USING " | Range : ### a ### øC |"; TMin; TMax
PRINT USING " | Taxa : ## a ## øC/min |"; -DTMax; DTMax
PRINT " |-----|"
PRINT " | "; TIME$; " "; DATE$; " |"
PRINT " ====="
COLOR 7
END SUB

DEFSNG A-Z
SUB CalcAcaoDt (VI AS SINGLE, VR AS SINGLE)
'Veloc.Ideal, Veloc.Real : oC/seg
DEFSTR A-Z
  TNpCD = 0!
  Acao = Stand

```

```

IF (TTI - TRA) >= ABS(.15 * VI) THEN
    Acao = Aquec
    TNpCD = ((TTI - TRA) / 3 + (VI - VR) * INTRVL / 2) / TMA!
ELSEIF (TTI - TRA) <= -ABS(.15 * VI) THEN
    Acao = Resfr
    TNpCD = ((TTI - TRA) / 3 + (VI - VR) * INTRVL / 2) / TMR!
END IF

IF TNpCD < 0 THEN
    IF Acao = Aquec THEN
        Acao = Resfr
        TNpCD = TNpCD * TMA! / TMR!
    ELSEIF Acao = Resfr THEN
        Acao = Aquec
        TNpCD = TNpCD * TMR! / TMA!
    END IF
END IF

IF (TNpCD > .95 * INTRVL) THEN TNpCD = .95 * INTRVL

END SUB

DEFSNG A-Z
SUB EsperaUmPouco
DEFSTR A-Z
DIM Min AS DOUBLE
DIM Inst0 AS DOUBLE 'INSTante Zero
DIM InstN AS DOUBLE 'INSTante N
,
Min = CDBL((NPPMReta - .5) * INTRVL)
Inst0 = Instante#
,
DO
CALL LerTemperatura

CALL Apresentacao
PRINT " "
PRINT USING " Aguarde ###.# seg "; (Inst0 + Min - Instante#)
PRINT " Preparando Ciclo : "; Coment(4)
PRINT USING " T[amostra] (Ideal/Real): ###.## / ###.## °C "; TTI; TRA
PRINT USING " dT/dt (Ideal/Real): ###.## / ###.## °C/m"; 0!; (VM * 60#)
PRINT USING " Potencia : ###.## % "; (TNpCD / INTRVL) * 100!
COLOR cor(Stand): PRINT " <STAND> ";
COLOR cor(Resfr): PRINT "<RESFR> ";
COLOR cor(Aquec): PRINT "<AQUEC> ";
COLOR 7: PRINT ": [ ]"
,
CALL CalcAcaoDt(0!, 0!)
OUT PortaP, Codigo(Acao)
COLOR cor(Acao)
LOCATE 20, 33: PRINT "***"
,

```

```

InstN = Instante#
DO
  IF Acao <> Stand THEN
    IF (Instante# - InstN) >= TNpCD THEN
      Acao = Stand
      OUT PortaP,Codigo(Acao)
      COLOR cor(Acao)
      LOCATE 20, 33: PRINT "***"
    END IF
  END IF
  LOOP UNTIL (Instante# - InstN) >= INTRVL
  ,
LOOP UNTIL (Instante# - Min) > Inst0
END SUB

DEFSNG A-Z
SUB GerArquivoA (Arquivo AS STRING, L AS INTEGER, F() AS SINGLE, Inform AS STRING, T1 AS SINGLE, T2 AS SINGLE, dT AS SINGLE)
DEFSTR A-Z
DIM k AS INTEGER
OPEN Arquivo FOR OUTPUT AS #2
PRINT #2, "c1 "
PRINT #2, "c2 Amostra....: "; Coment(1)
PRINT #2, "c3 Comentario.: "; Coment(2)
PRINT #2, "c4 Usuario....: "; Coment(3)
PRINT #2, "c5 Ciclo.....: "; Coment(4)
PRINT #2, "c6 Medida.....: "; Inform
PRINT #2, "c7 Temperatura: "; USING "###.## a ###.## °C (###.##°C/min) "; T1; T2; dT
PRINT #2, "c8 Hora & Data: (Inicio) "; TIME$; " "; DATE$
PRINT #2, "c9 T(°C)",
  FOR k = 1 TO L
    PRINT #2, F(k); "kHz",
  NEXT k
PRINT #2, " "
PRINT #2, " "
CLOSE #2
END SUB

DEFSNG A-Z
SUB GerArquivoB (Arquivo AS STRING, L AS INTEGER, F() AS SINGLE, C() AS SINGLE, G() AS SINGLE, H() AS SINGLE, I() AS SINGLE)
DEFSTR A-Z
DIM k AS INTEGER
OPEN Arquivo FOR OUTPUT AS #2
PRINT #2, "c1 "
PRINT #2, "c2 Amostra....: "; Coment(1)
PRINT #2, "c3 Comentario.: "; Coment(2)
PRINT #2, "c4 Usuario....: "; Coment(3)
PRINT #2, "c5 Ciclo.....: "; Coment(4)
PRINT #2, "c6 Medida.....: "; Inform
PRINT #2, "c7 Temperatura: "; USING "###.## °C"; T
PRINT #2, "c8 Hora & Data: "; TIME$; " "; DATE$
PRINT #2, "c9 Freq(kHz) Capacit(Real) Condu(Imagin)"
PRINT #2, " "
FOR k = 0 TO L

```

```

        PRINT #2, USING "##.#####^0000  "; F(k); C(k); G(k)
    NEXT k
    CLOSE #2
END SUB

SUB INITIALIZE (Placa AS LONG)
DEFSTR A-Z
SHARED PCIB.ERR!, PCIB.BASERR!, NOERR!
DIM i AS INTEGER
'-----
i = 0
DO
    i = i + 1
    CALL IORESET(Placa)
LOOP UNTIL (PCIB.ERR! = NOERR!) OR (i > 5)
,
IF (PCIB.ERR! <> NOERR!) AND (i > 5) THEN
    PRINT "      Erro IORESET endereco "; Placa; " {diga Tchau}"
    ERROR PCIB.BASERR!
END IF
'-----
i = 0
DO
    i = i + 1
    CALL IOTIMEOUT(Placa, 5!)
LOOP UNTIL (PCIB.ERR! = NOERR!) OR (i > 5)
,
IF (PCIB.ERR! <> NOERR!) AND (i > 5) THEN
    PRINT "      Erro IOTIMEOUT endereco "; Placa; " {diga Tchau}"
    ERROR PCIB.BASERR!
END IF
'-----
i = 0
DO
    i = i + 1
    CALL IOCLEAR(Placa)
LOOP UNTIL (PCIB.ERR! = NOERR!) OR (i > 5)
,
IF (PCIB.ERR! <> NOERR!) AND (i > 5) THEN
    PRINT "      Erro IOCLEAR endereco "; Placa; " {diga Tchau}"
    ERROR PCIB.BASERR!
END IF
'-----
END SUB

DEFSNG A-Z
FUNCTION Instante#
DEFSTR A-Z
' Retorna o numero de segundos
' decorridos neste segundo milenio
' Formato xxxxx,xxx
DIM sData AS STRING
DIM nAno AS INTEGER

```

```

DIM nMes AS INTEGER
DIM VMes(1 TO 12) AS INTEGER
DIM nDia AS INTEGER
DIM Dias AS INTEGER
DIM cpab AS INTEGER ' Contribuicao Por Ano Bissexto
VMes(1) = 0
VMes(2) = 31
VMes(3) = 59
VMes(4) = 90
VMes(5) = 120
VMes(6) = 151
VMes(7) = 181
VMes(8) = 212
VMes(9) = 243
VMes(10) = 273
VMes(11) = 304
VMes(12) = 334
sData = DATE$ 'Formato mm-dd-yyyy
nDia = VAL(MID$(sData, 4, 2)) - 1
nMes = VAL(MID$(sData, 1, 2))
nAno = VAL(MID$(sData, 7, 4)) - 2000 ' "DOIS MIL", Nao mudar isto nunca!
Dias = nDia + VMes(nMes) + nAno * 365
cpab = FIX(nAno / 4) + 1
IF ((nAno MOD 4) = 0) THEN
  IF nMes <= 2 THEN cpab = cpab - 1
END IF
Dias = Dias + cpab
'{86400 eh o Numero de seg de um dia}
Instante# = CDBL(Dias) * 86400# + CDBL(TIMER)
END FUNCTION

```

```

DEFSNG A-Z
SUB LerTemperatura
DEFSTR A-Z
DIM B0 AS SINGLE
DIM B1 AS SINGLE
DIM B2 AS SINGLE
DIM B3 AS SINGLE
DIM B4 AS SINGLE
DIM B5 AS SINGLE
DIM B6 AS SINGLE
DIM B7 AS SINGLE
DIM B8 AS SINGLE
DIM B9 AS SINGLE
DIM T AS SINGLE
DIM i AS INTEGER
DIM Texto AS STRING
DIM NumMaxElem AS INTEGER 'Numero Maximo de Elementos
DIM NumElemRet AS INTEGER 'Numero de Elementos Retornados
' ABAIXO Dados extraidos de Fit , com 40 pontos,
' conforme tabela da OMEGA
' Dados especificos p/ regioao -50..+150
B0 = 3.88417E-04

```

```

B1 = 25.35665
B2 = -.41737
B3 = .06914
B4 = -.01289
B5 = .00143
B6 = 6.33261E-04
B7 = -2.29877E-04
B8 = 2.87743E-05
B9 = -1.32542E-06
NumMaxElem = 35
NumElemRet = 0
Texto = SPACE$(NumMaxElem)
i = 0
DO
  i = i + 1
  CALL IOENTERS(Voltmetro, Texto, NumMaxElem, NumElemRet)
LOOP UNTIL (PCIB.ERR! = NOERR!) OR (i > 5)
IF (i > 5) THEN
  PRINT "[Error] no VOLTIMETRO"
  ERROR PCIB.BASERR!
END IF
T = VAL(Texto)
T = T * 1000!      ' Converter em mVolts
TRA = B0 + B1 * T + B2 * T ^ 2 + B3 * T ^ 3 + B4 * T ^ 4 + B5 * T ^ 5 + B6 * T ^ 6 + B7 * T ^ 7 +
CALL MelhorReta
END SUB

DEFSNG A-Z
FUNCTION Log10! (x AS SINGLE)
DEFSTR A-Z
Log10! = LOG(x) / LOG(10)
END FUNCTION

DEFSNG A-Z
SUB MelhorReta
DEFSTR A-Z
DIM i AS INTEGER
,
FOR i = 2 TO NPPMReta
VX(i - 1) = VX(i)
VY(i - 1) = VY(i)
NEXT i
,
VX(NPPMReta) = Instante#
VY(NPPMReta) = CDBL(TRA)
,-----
' Algoritmo p/ obter a melhor reta.
' Seja Y= A*x +B,
' Facamos
' A = { N*somatorio[1..N](Xi*Yi) - somatorio[1..N](Xi)*somatorio[1..N](Yi) }
'      / { N*somatorio[1..N](Xi*Xi) - somatorio[1..N](Xi)*somatorio[1..N](Xi) }
' B = ... nao enteressa, sem utilidade
,-----

```

```

        e1# = 0#
        FOR i = 1 TO NPPMReta
            e1# = e1# + VX(i) * VY(i)
        NEXT i
e1# = CDBL(NPPMReta) * e1#
        esx# = 0#
        esy# = 0#
        FOR i = 1 TO NPPMReta
            esx# = esx# + VX(i)
            esy# = esy# + VY(i)
        NEXT i
e2# = esx# * esy#
        e3# = 0#
        FOR i = 1 TO NPPMReta
            e3# = e3# + VX(i) * VX(i)
        NEXT i
e3# = CDBL(NPPMReta) * e3#
e4# = esx# * esx#

VM = (e1# - e2#) / (e3# - e4#)
END SUB

DEFSNG A-Z
SUB SOURCESETUP (Equip AS LONG, Codigo AS STRING)
DEFSTR A-Z
SHARED PCIB.ERR!, PCIB.BASERR!, NOERR!
DIM i AS INTEGER
'-----
i = 0
DO
    i = i + 1
    CALL IOOUTPUTS(Equip, Codigo, LEN(Codigo))
LOOP UNTIL (PCIB.ERR! = NOERR!) OR (i > 5)
,
IF (PCIB.ERR! <> NOERR!) AND (i > 5) THEN
    PRINT "      Erro IOOUTPUTS endereco "; Equip; " {diga Tchau}"
    ERROR PCIB.BASERR!
END IF
'-----
END SUB

DEFSNG A-Z
FUNCTION TMA!
DEFSTR A-Z
    ' Taxa Maxima de Aquecimento por Segundo
    ' Alguma funcao que represente a derivada
    ' maxima da TRF em funcao da TRF
    ' Deve ser POSITIVA
TMA! = .1714 - 8.0915E-04 * TRA + 5.4524E-07 * TRA ^ 2
END FUNCTION

DEFSNG A-Z

```

```

FUNCTION TMR!
DEFSTR A-Z
    ' Taxa Maxima de Resfriamento por Segundo
    ' Alguma funcao que represente a derivada
    ' maxima da TRF em funcao da TRF
    ' Deve ser NEGATIVA
TMR! = -.1071 - .0012 * TRA + 9.1038E-07 * TRA ^ 2
END FUNCTION

DEFSNG A-Z
SUB TomarConta (Arquivo AS STRING, r1 AS SINGLE, r2 AS SINGLE, r3 AS SINGLE)
DEFSTR A-Z
    ' Arquivo: Nome do Arquivo
    ' r1 : Temperatura Inicial
    ' r2 : Temperatura Final
    ' r3 : Razao de Aquec./Resf.

DIM i AS INTEGER

DIM IIDC AS DOUBLE ' IIDC = Instante Inicial Deste Ciclo
DIM IIISC AS DOUBLE ' IIISC = Instante Inicial do Sub Ciclo
DIM CEC AS INTEGER ' CEC = Concluir Este Ciclo (0:Nao & 1:Sim)

DIM frq.a(1 TO 20) AS SINGLE 'Freq(i)= Frequencias
DIM cap.a(0 TO 20) AS SINGLE 'Cap(i) = Capacitancias
DIM con.a(0 TO 20) AS SINGLE 'Con(i) = Condutancias
DIM tag.a(0 TO 20) AS SINGLE 'Tag(i) = Tangentes
DIM NSMMax.a AS INTEGER ' NSMMax.A = Mумero de Sub-medidas Maximo
    ' por medida tipo A, NSMMax.A <= 20
DIM TIM.a AS SINGLE ' TIM = Temperaturao Inicial das Medidas
DIM DTECM.a AS SINGLE ' DTECM= Delta Temperatura Entre Cada Medida
DIM TUM.a AS SINGLE ' TUM = Temperatura da Ultima Medida
DIM TPM.a AS SINGLE ' TPM = Temperatura da Proxima Medida
DIM EfM.a AS INTEGER ' Efetuar Medidas (0:NAO & 1:SIM)
DIM NSM.a AS INTEGER ' NSM = Numero de Sub-Medidas (por medida)
'-----
DIM FrqI.b AS SINGLE
DIM FrqF.b AS SINGLE
DIM Pass.b AS SINGLE
DIM frq.b(0 TO 150) AS SINGLE 'Freq(i)= Frequencias
DIM cap.b(0 TO 150) AS SINGLE 'Cap(i) = Capacitancias
DIM con.b(0 TO 150) AS SINGLE 'Con(i) = Condutancias

DIM NSMMax.b AS INTEGER ' NSMMax.A = Mумero de Sub-medidas Maximo
    ' por medida tipo B, NSMMax.B <= 150
DIM TIM.b AS SINGLE ' TIM = Temperaturao Inicial das Medidas
DIM DTECM.b AS SINGLE ' DTECM= Delta Temperatura Entre Cada Medida
DIM TUM.b AS SINGLE ' TUM = Temperatura da Ultima Medida
DIM TPM.b AS SINGLE ' TPM = Temperatura da Proxima Medida
DIM EfM.b AS INTEGER ' Efetuar Medidas (0:NAO & 1:SIM)
DIM NSM.b AS INTEGER ' NSM = Numero de Sub-Medidas (por medida)
DIM NM.b AS INTEGER ' NM = Numero da Medida
'-----
NSMMax.a = 12 ' NSMMax.A = Mумero de Sub-medidas Maximo

```

```

                ' por medida tipo A, NSMMax.A <= 20(MAXIMO)
frq.a(12) = .105 '(kHz)
frq.a(11) = .3 '(kHz)
frq.a(10) = .5 '(kHz)
frq.a(9) = 1 '(kHz)
frq.a(8) = 3 '(kHz)
frq.a(7) = 10 '(kHz)
frq.a(6) = 30 '(kHz)
frq.a(5) = 100 '(kHz)
frq.a(4) = 300 '(kHz)
frq.a(3) = 1000 '(kHz)
frq.a(2) = 3000 '(kHz)
frq.a(1) = 10000 '(kHz)
,
NSM.a = 0
TIM.a = r1
TUM.a = r1
TPM.a = r1
DTECM.a = 1!
EfM.a = 0 '(0:NAO & 1:SIM)
'-----
NSMMax.b = 100 ' NSMMax.B = Múmero de Sub-medidas Maximo
                ' por medida tipo B, NSMMax.B <= 150(MAXIMO)
FrqI.b = .01 '(kHz) = 10 Hz
FrqF.b = 10000! '(kHz) = 10 MHz
Pass.b = 10 ^ ((Log10!(FrqF.b) - Log10!(FrqI.b)) / NSMMax.b)

frq.b(0) = FrqI.b
FOR i = 1 TO NSMMax.b
    frq.b(i) = frq.b(i - 1) * Pass.b
NEXT i

NSM.b = -1
TIM.b = r1
TUM.b = r1
TPM.b = r1
DTECM.b = stepCC
EfM.b = 0 '(0:NAO & 1:SIM)
NM.b = 0
'-----
CALL GerArquivoA(Arquivo + ".cap", NSMMax.a, frq.a(), "Capacitancia [Real]", r1, r2, r3)
CALL GerArquivoA(Arquivo + ".con", NSMMax.a, frq.a(), "Condutancia [Imaginaria]", r1, r2, r3)
CALL GerArquivoA(Arquivo + ".tan", NSMMax.a, frq.a(), "Tangente [de Perdas]", r1, r2, r3)
'-----
'-----
IIDC = Instante# ' valor em segundos
CEC = 1

DO
    TTI = r1 + (r3 / 60!) * (Instante# - IIDC)
    CALL LerTemperatura
    CALL CalcAcaoDt(r3 / 60!, CSNG(VM))
    OUT PortaP, Codigo(Acao)

```

```

,
CALL Apresentacao
PRINT " "
PRINT "   Efetuando Ciclo           : "; Coment(4)
PRINT USING "   T[ciclo] (Inicial/Final): ###.## / ###.## °C "; r1; r2
PRINT USING "   T[amostra] (Ideal/Real): ###.## / ###.## °C "; TTI; TRA
PRINT USING "   dT/dt (Ideal/Real): ###.## / ###.## °C/m"; r3; (VM * 60#)
PRINT USING "   Potencia           : ###.## % "; (TNpCD / INTRVL) * 100!
COLOR cor(Stand): PRINT "   <STAND> ";
COLOR cor(Resfr): PRINT "<RESFR> ";
COLOR cor(Aquec): PRINT "<AQUEC> ";
COLOR 7: PRINT " : [   ]"
,
IISC = Instante#
,
COLOR cor(Acao)
LOCATE 20, 33: PRINT "****"
,
DO
  IF Acao <> Stand THEN
  IF (Instante# - IISC) >= TNpCD THEN
    Acao = Stand
    OUT PortaP, Codigo(Acao)
    COLOR cor(Acao)
    LOCATE 20, 33: PRINT "****"
  END IF
END IF
,-----
' Sobre as Medidas Tipo "A"
IF (r3 > 0) AND (TRA >= TPM.a) THEN
TUM.a = TRA
TPM.a = TPM.a + DTECM.a
EfM.a = 1
ELSEIF (r3 < 0) AND (TRA <= TPM.a) THEN
TUM.a = TRA
TPM.a = TPM.a - DTECM.a
EfM.a = 1
END IF
,
IF EfM.a = 1 THEN
NSM.a = NSM.a + 1
CALL UmaMedida(frq.a(NSM.a), cap.a(NSM.a), con.a(NSM.a))
  IF cap.a(NSM.a) <> 0 THEN
    tag.a(NSM.a) = con.a(NSM.a) / (2 * 3.141592 * frq.a(NSM.a) * 1000 * cap.a(NSM.a))
  ELSE
    tag.a(NSM.a) = 0!
  END IF
END IF
,
IF NSM.a = NSMMax.a THEN
cap.a(0) = TUM.a: con.a(0) = TUM.a: tag.a(0) = TUM.a
CALL AnexarArquivoA(Arquivo + ".cap", NSMMax.a, cap.a())
CALL AnexarArquivoA(Arquivo + ".con", NSMMax.a, con.a())

```

```

        CALL AnexarArquivoA(Arquivo + ".tan", NSMMax.a, tag.a())
        EfM.a = 0
        NSM.a = 0
        END IF
        '-----
        ' Sobre as Medidas Tipo "B"
IF (EfCC = "S") THEN
        IF (r3 > 0) AND (TRA >= TPM.b) THEN
            TUM.b = TRA
            TPM.b = TPM.b + DTECM.b
            EfM.b = 1
        ELSEIF (r3 < 0) AND (TRA <= TPM.b) THEN
            TUM.b = TRA
            TPM.b = TPM.b - DTECM.b
            EfM.b = 1
        END IF
        '
        IF EfM.b = 1 THEN
            NSM.b = NSM.b + 1
            CALL UmaMedida(frq.b(NSM.b), cap.b(NSM.b), con.b(NSM.b))
        END IF
        '
        IF NSM.b = NSMMax.b THEN
            NM.b = NM.b + 1
            CALL GerarArquivoB(Arquivo + CHR$(64 + NM.b), NSMMax.b, frq.b(), cap.b(), con.b(), "Cole-")
            EfM.b = 0
            NSM.b = -1
        END IF
END IF
        '-----

        LOOP UNTIL (Instante# - IISC) >= INTRVL

        IF ((r3 > 0) AND (TTI > r2)) OR ((r3 < 0) AND (TTI < r2)) THEN CEC = 0

LOOP UNTIL (CEC = 0) AND (EfM.a = 0) AND (EfM.b = 0)
'-----
'-----
END SUB

DEFSNG A-Z
SUB UmaMedida (kFrequ AS SINGLE, Capac AS SINGLE, Condut AS SINGLE)
DEFSTR A-Z
SHARED PCIB.ERR!, PCIB.BASERR!, NOERR!
DIM Texto AS STRING
DIM NumMaxElem AS INTEGER      'Numero Maximo de Elementos
DIM NumElemRet AS INTEGER      'Numero de Elementos Retornados
DIM i AS INTEGER
NumMaxElem = 35
NumElemRet = 0
Texto = "FR" + LTRIM$(STR$(kFrequ)) + "EN"
CALL SOURCESETUP(Impedancim, Texto)
CALL SOURCESETUP(Impedancim, "EX")

```

```

Texto = SPACE$(NumMaxElem)
,
i = 0
DO
  i = i + 1
  CALL IOENTERS(Impedancim, Texto, NumMaxElem, NumElemRet)
LOOP UNTIL (PCIB.ERR! = NOERR!) OR (i > 1)
IF (i > 1) THEN
  PRINT "[Error] no IMPEDANCIMETRO"
  'ERROR PCIB.BASERR!
  Texto = " "
END IF
,
Capac = VAL(MID$(Texto, 5, 11))
Condut = VAL(MID$(Texto, 21, 11))
END SUB
,-----
,-----

```

Apêndice C

ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DISPERSIVA E POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Este apêndice traz rapidamente os princípios técnicos da espectroscopia óptica dispersiva e da espectroscopia óptica por transformada de Fourier. O objetivo principal é elucidar a uso da transformada de Fourier na última técnica espectroscópica citada.

A espectroscopia óptica por transformada de Fourier e a espectroscopia óptica por dispersão possuem princípios de operação muito distintos, muito embora resultem em resultados equivalentes, igualmente passíveis aos demais tratamentos matemáticos, tais como extrapolação da absorbância, absorbância linear e suas variantes. Seguem na discussão apenas as considerações teóricas ideais.

Espectroscopia Óptica Dispersiva

Em linhas gerais, na espectroscopia óptica dispersiva um feixe colimado de *luz branca* (policromática) é direcionado para um prisma ou uma rede de difração capaz de decompor o feixe inicial em suas componentes. Posteriormente, é identificada a transmissão (ou absorção) da amostra em estudo para cada uma das *componentes* da luz que emergem do prisma (ou da rede de difração). Considerando o uso de um prisma como elemento disper-

sivo óptico, temos na figura C.1 um esboço de aparato capaz de propiciar a espectroscopia óptica dispersiva.

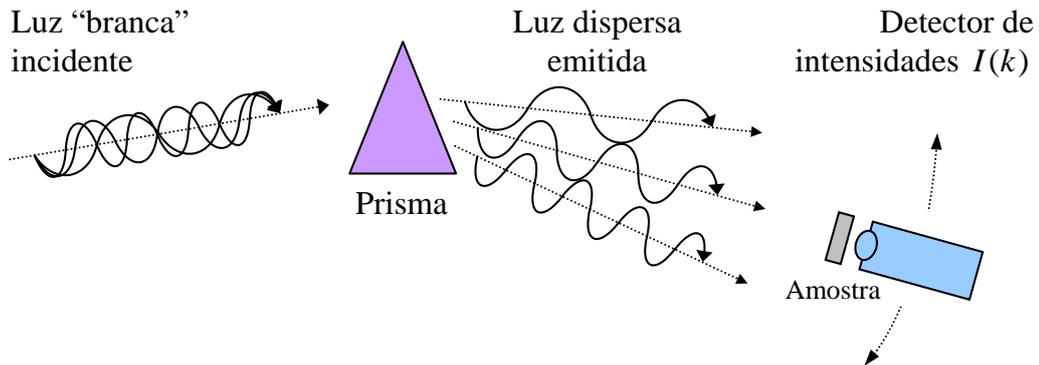


Figura C.1: Esboço básico de um sistema de espectroscopia óptica dispersiva. Após a dispersão da luz incidente, as intensidades das suas componentes são registradas. A transmitância (razão da intensidade da luz que transmitida através da amostra pela intensidade da luz que incide na amostra) é obtida ao realizar dois registros de intensidade de todas as componentes que chegam ao detector, uma medida realizada na presença da amostra, e outra na ausência da amostra (curva de referência ou calibração) em frente ao detector de intensidades.

Numericamente, a curva de transmitância da amostra, $T(k)$, será obtida pela razão entre duas leituras de intensidade $I(k)$ ao longo do domínio eletromagnético de interesse (k especifica o número de onda): razão entre a curva da intensidade da luz que transmitida através da amostra pela curva de intensidade de referência (ou calibração) obtida na ausência da amostra.

Espectroscopia Óptica por Transformada de Fourier

A espectroscopia óptica por transformada de Fourier exige o trabalho combinado de um feixe colimado de luz branca (policromática), de um interferômetro de Michelson, de

um detector de intensidade de luz, e de um módulo de processamento numérico. Segue a combinação operacional destes elementos. O feixe policromático inicial é direcionado para um interferômetro de Michelson. No interferômetro a radiação inicial é separada em dois raios independentes, com caminhos ópticos próprios, que posteriormente são recompostos formando o feixe final. A intensidade do feixe final, emergente do interferômetro, é registrada por meio de um detector. Enfatiza-se que devido efeitos de interferências construtivas e destrutivas, os registros de intensidades I serão função da diferença de caminho óptico δ , denominado $I(\delta)$, e não diretamente em função do número de onda k , denominado $I(k)$. A modelagem matemática estabelece uma relação entre $I(k)$ e $I(\delta)$, descrita pela transformada de Fourier. O módulo de processamento numérico é então encarregado de aplicar a transformada de Fourier nos dados previamente coletados, $I(\delta)$, permitindo a identificação de espectros $I(k)$ equivalentes aos das técnicas dispersivas.

Um interferômetro de Michelson é composto por um divisor de feixe (espelho semi-prateado ou material similar tal que a uma frente de onda seja dividida em onda refletida e onda transmitida de intensidades aproximadamente iguais) e dois espelhos responsáveis pela composição do feixe final (superposição das frentes de ondas refletida e transmitida). Dos dois espelhos, um deles é móvel, acarretando em variações no caminho óptico de um dos feixes, influenciando nos padrões de interferências construtivas e destrutivas possíveis, que se traduz na intensidade modulada do feixe emergente em acordo com o deslocamento do espelho móvel. Uma representação gráfica do interferômetro é dada na figura C.2.

Antes de evoluirmos as considerações matemáticas da espectroscopia óptica por transformada de Fourier, façamos algumas considerações gerais, de caráter puramente matemático e de notação:

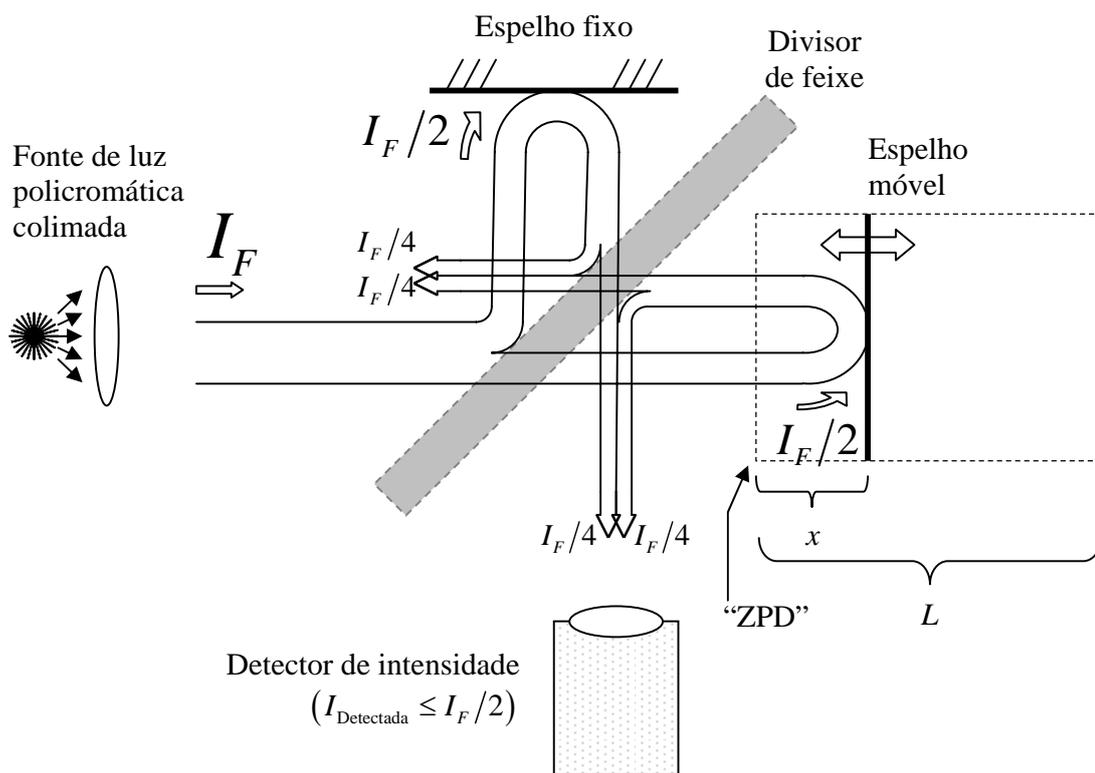


Figura C.2: Esboço de um interferômetro de Michelson. São apresentados o divisor de feixe, seus dois espelhos (fixo e móvel), o detector de intensidades, e os principais raios luminosos refletidos e transmitidos pelo divisor de feixe. O espaço de deslocamento do espelho móvel é L . A sigla *ZPD* indica a posição do espelho móvel em que a diferença de caminho óptico é nula (*zero path difference*), idealmente representada na origem. A diferença de caminho óptico, δ , é dada por $\delta = 2x$, com $0 \leq x \leq L$.

1) Os símbolos utilizados posteriormente e sua descrição são: (i) c - velocidade da luz; (ii) λ - comprimento de onda; (iii) k - numero de onda; (iv) ω - frequência angular, em rad/s; (v) ν - frequência, em 1/s, ou seja, Hz; (vi) δ - diferença de caminho óptico; (vii) ϕ - diferença de fase. As grandezas citadas satisfazem as relações: $k = 1/\lambda$, $\omega = 2\pi\nu$, $\nu\lambda = c$ (consequentemente $\nu = ck$ ou $\omega = 2\pi ck$). A geometria do interferômetro impõe que $\delta = 2x$ e $\phi = 2\pi\frac{2x}{\lambda}$, ou $\phi = 2\pi\delta k$;

2) Os campos eletromagnéticos oscilam no tempo, teoricamente a intensidade I é uma função temporal $I(t)$ com oscilações tão rápidas quanto às oscilações das componentes eletromagnéticas contidas no feixe de luz considerado. Por outro lado, os detectores de intensidade possuem tempos de resposta muito superiores aos períodos típicos dos fenômenos eletromagnéticos. A relação entre intensidade experimentalmente obtida e a teoricamente prevista é estabelecida por meio da média temporal: a intensidade experimental equivale à media temporal da intensidade teórica (analítica), tomada em um intervalo de tempo T muito maior que o período de oscilação τ da radiação mensurada:

$$I_{\text{Experimental}} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} I_{\text{Analítica}}(t) dt; \quad (T \gg \tau),$$

equacionada formalmente na forma:

$$I_{\text{Experimental}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} I_{\text{Analítica}}(t) dt;$$

e sintetizada por:

$$I_{\text{Experimental}} = \langle I_{\text{Analítica}}(t) \rangle;$$

Para um posicionamento qualquer do espelho móvel, o feixe de luz será a superposição dos campos elétricos refletidos pelos espelhos fixo E_F e móvel E_M . O campo elétrico

total \vec{E}_T que emerge será descrito por:

$$\vec{E}_T(t) = \vec{E}_F(t) + \vec{E}_M(t);$$

onde os campos $\vec{E}_F(t)$ e $\vec{E}_M(t)$ são a dados pela superposição de todas as suas componentes espectrais. A superposição será indicada pela integração ao longo de todos os números de onda k , e suas componentes serão designadas por $\vec{E}_F(k, t)$ e $\vec{E}_M(k, t)$, tal que:

$$\vec{E}_F(t) = \int_0^{\infty} \vec{E}_F(k, t) dk$$

e

$$\vec{E}_M(t) = \int_0^{\infty} \vec{E}_M(k, t) dk.$$

As componentes espectrais são especificadas pelo número de onda k , na forma geral da onda plana:

$$\vec{E}_F(k, t) = \vec{\xi}_F(k) e^{i\omega_k t}$$

e

$$\vec{E}_M(k, t) = \vec{\xi}_M(k) e^{i(\omega_{(k)} t + \phi_{(k)})}.$$

As amplitudes das componentes espectrais de numero de onda k são $\vec{\xi}_F(k)$ e $\vec{\xi}_M(k)$. Os argumentos angulares $\omega_{(k)}$ e $\phi_{(k)}$ representam, respectivamente, a velocidade angular e o deslocamento de fase da componente espectral designada por k . As relações de $\omega_{(k)}$ e $\phi_{(k)}$ com k são:

$$\omega_{(k)} = 2\pi ck$$

e

$$\phi_{(k)} = 2\pi\delta k.$$

O campo elétrico das componentes espectrais terá sua dependência com o número de onda explicitada nas formas:

$$\vec{E}_F(k, t) = \frac{1}{2} \vec{\xi}_{ZPD}(k) e^{i2\pi ckt}$$

e

$$\vec{E}_M(k, t, \delta) = \frac{1}{2} \vec{\xi}_{ZPD}(k) e^{i(2\pi ckt + 2\pi\delta k)};$$

resultando em:

$$\vec{E}_T(k, t, \delta) = \frac{1}{2} \vec{\xi}_{ZPD}(k) e^{i2\pi ckt} (1 + e^{i2\pi\delta k}).$$

Unindo as considerações acima, podemos escrever o campo elétrico total $\vec{E}_T(t, \delta)$ que emerge do interferômetro por:

$$\vec{E}_T(t, \delta) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \vec{\xi}_{ZPD}(k) e^{i2\pi ckt} (1 + e^{i2\pi\delta k}) dk.$$

Quando a superposição dos dois feixes que emergem do interferômetro é bastante precisa, os campos elétricos dos feixes podem interagir mutuamente e a intensidade de saída, detectada experimentalmente, será função da diferença de caminho óptico δ , dada por:

$$I_{Exp}(\delta) = \langle I(t, \delta) \rangle = \left\langle \left| \vec{E}_T(t, \delta) \right|^2 \right\rangle;$$

$$I_{Exp}(\delta) = \left\langle \vec{E}_T(t, \delta)^* \cdot \vec{E}_T(t, \delta) \right\rangle;$$

$$I_{Exp}(\delta) = \left\langle \left(\int_0^{\infty} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} e^{+i2\pi ck't} (1 + e^{+i2\pi\delta k'}) dk' \right)^* \cdot \left(\int_0^{\infty} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ck''t} (1 + e^{+i2\pi\delta k''}) dk'' \right) \right\rangle;$$

$$\begin{aligned}
I_{Exp}(\delta) = & \left\langle \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk' dk'' \right\rangle \\
& + \left\langle \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} e^{+i2\pi\delta k''} dk' dk'' \right\rangle \\
& + \left\langle \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} e^{-i2\pi\delta k'} dk' dk'' \right\rangle \\
& + \left\langle \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi\delta(k''-k')} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk' dk'' \right\rangle;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{Exp}(\delta) = & \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk' dk'' dt \\
& + \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} e^{+i2\pi\delta k''} dk' dk'' dt \\
& + \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} e^{-i2\pi\delta k'} dk' dk'' dt \\
& + \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi\delta(k''-k')} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk' dk'' dt;
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{Exp}(\delta) = & \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk'' dt \right] dk' \\
& + \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} e^{+i2\pi\delta k''} dk'' dt \right] dk' \\
& + \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} e^{-i2\pi\delta k'} \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk'' dt \right] dk' \\
& + \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k'')}{2} e^{+i2\pi\delta(k''-k')} e^{+i2\pi ct(k''-k')} dk' dk'' \right] dk'.
\end{aligned}$$

O número de onda é uma grandeza fisicamente definida no domínio positivo, $k \geq 0$.

Os termos entre colchetes na expressão acima em $I_{Exp}(\delta)$ podem ser resolvidos com uso da *integral de Fourier* [97]:

$$f(x) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^\infty \int_{-T/2}^{+T/2} f(x') e^{+i2\pi\alpha(x'-x)} d\alpha dx'.$$

A aplicação da integral de Fourier resulta em:

$$\begin{aligned} I_{Exp}(\delta) &= \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \left[\frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \right] dk' \\ &+ \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \left[\frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} e^{+i2\pi\delta k'} \right] dk' \\ &+ \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} e^{-i2\pi\delta k'} \left[\frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \right] dk' \\ &+ \int_0^\infty \frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} \left[\frac{\vec{\xi}_{ZPD}(k')}{2} e^{+i2\pi\delta(k'-k')} \right] dk'; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{Exp}(\delta) &= \frac{1}{4} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 dk' \\ &+ \frac{1}{4} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 e^{+i2\pi\delta k'} dk' \\ &+ \frac{1}{4} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 e^{-i2\pi\delta k'} dk' \\ &+ \frac{1}{4} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 dk'; \end{aligned}$$

$$I_{Exp}(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 dk' + \frac{1}{4} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 (e^{+i2\pi\delta k'} + e^{-i2\pi\delta k'}) dk';$$

$$I_{Exp}(\delta) = \frac{1}{2} I_{T,ZPD} + \frac{1}{4} \int_0^\infty \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 2 \cos 2\pi\delta k' dk';$$

$$I_{Exp}(\delta) = \frac{1}{2}I_{T,ZPD} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \vec{\xi}_{ZPD}(k')^2 \cos 2\pi\delta k' dk';$$

$$[2I_{Exp}(\delta) - I_{T,ZPD}] = \int_0^{\infty} [\vec{\xi}_{ZPD}(k')^2] \cos 2\pi\delta k' dk'.$$

As quantidades internas aos colchetes apresentam uma relação similar àquela estabelecida pela transformada de Fourier de uma função $f(x)$ e sua inversa $F(s)$:

$$F(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} f(x) \cos(sx) dx;$$

$$f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{+\infty} F(s) \cos(sx) ds.$$

Valendo-se da transformada de Fourier, escrevemos:

$$[\vec{\xi}_{ZPD}(k')^2] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [2I_{Exp}(\delta) - I_{T,ZPD}] \cos 2\pi\delta k' d\delta.$$

Efetuada uma mudança de variável, $k' \rightarrow k$, e a consideração que $I(k) = \vec{\xi}_{ZPD}(k)^2$, teremos a forma final abaixo, onde a intensidade da componente espectral $I(k)$ é obtida por processamento matemático (transformada de Fourier) de duas grandezas mensuradas ($I(\delta)$ e $I_{T,ZPD}$):

$$I(k) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [2I_{Exp}(\delta) - I_{T,ZPD}] \cos 2\pi\delta k d\delta.$$

Naturalmente as medidas físicas são tomadas em um domínio finito e discreto. Não discutiremos o formalismo matemático de conversão da expressão analítica acima em sua forma discreta e finita.

Referências Bibliográficas

- [1] S. V. Canevarolo Jr, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo (Brasil): Artliber Editora, 2002
- [2] O. Heaviside, *Electrical Paper*, Macmillan, London, 488 (1892)
- [3] M. Eguchi, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.* **1**, 326 (1919)
- [4] M. Eguchi, *Philos. Mag.* **49**, 178 (1925)
- [5] P. Selenyi, *Z. Tech. Phys.* **9**, 451 (1928)
- [6] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** (7), 975 (1969)
- [7] J. G. Bergman, J. K. McFee e G. R. Crane, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 203 (1971)
- [8] K. Nakamura e Y. Wada, *J. Polym. Sci. A-2* **9**, 161 (1971)
- [9] T. Furukawa, M Date e E. Fukada, *J. Appl. Phys.* **51**, 1135 (1980)
- [10] J. E. McKinney, G. T. Davis e M. G. Broadhurst, *J. Appl. Phys.* **51**, 1676 (1980)
- [11] M. Date, T. Furukawa e E. Fukada, *J. Appl. Phys.* **51**, 3830 (1980)
- [12] T. Takahashi, M. Date e E. Fukada, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 791 (1980)
- [13] J. I. Scheinbeim, C. H. Yoon, K. D. Pae e B. A. Newman, *J. Appl. Phys.* **51**, 5156 (1980)
- [14] R. L. MOREIRA, Etude des transitions de phase dans les copolymeres ferroelectriques du poly(fluorure de vinylidene). Thèse de Doctorat d'Etat 1988; Université de Montpellier, Montpellier (França) e referências citadas
- [15] T. Yagi, M. Tatamoto e J. Sako, *Polym. J.* **12**, 209 (1980)
- [16] T. Furukawa e G. E. Johnson, *J. Appl. Phys.* **52**, 940 (1980)
- [17] T. Furukawa, G. E. Johnson, H. E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chiba e E. Fukada, *Ferroelectrics* **32**, 61 (1981)
- [18] Y. Tajitsu, A. Chiba, T. Furukawa, M. Date e E. Fukada, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 286 (1980)

- [19] Q. M. Zhang, V. Bharti e X. Zhao, *Science* **280**, 2101 (1998)
- [20] Z.-Y. Cheng, T.-B. Xu, V. Bharti, S. Wang, e Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **74**:13, 1901 (1999)
- [21] S. T. Lau, H. L. W. Chan e C. L. Choy, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **11**:2, 210 (2004)
- [22] V. Bobnar, B. Vodopivec, A. Levstik, M. Kosec, B. Hilczer e Q. M. Zhang, *Macromolecules* **36**, 4436 (2003)
- [23] C. Welter, Indução do efeito relaxor em polímeros ferroelétricos por irradiação gama. Dissertação de Mestrado 2001; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil)
- [24] B. Daudin, J. F. Legrand e F. Macchi, *J. Appl. Phys.* **70** (8), 4037 (1991)
- [25] J. S. Forsythe e D. J. T. Hill, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 101 (2000)
- [26] G. S. Buckley e C. M. Roland, *Appl. Phys. Lett.* **78**:5 622 (2001)
- [27] C. Kittel, Introdução à física do estado sólido. 5.ed. Rio de Janeiro (Brasil): Ed. Guanabara Dois, 1978
- [28] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, Solid State Physics. New York: 1976
- [29] W. G. Cady, Piezoelectricity: An Introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. New York: Dover, 1964.
- [30] J. Grindlay, An introduction to the phenomenological theory of ferroelectricity. Oxford: Pergamon Press, 1970
- [31] M. E. Lines e A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, 2001
- [32] R. G. Kepler, Ferroelectric, Pyroelectric, and Piezoelectric Properties of Poly (vinylidene Fluoride), em H. S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: chemistry, physics, and applications. New York (USA): Marcel Decker, 1995. cap. 03
- [33] B. A. Strukov e A. P. Levanëiuk, Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations. Berlin; New York: Springer, 1998
- [34] J. Valasek, *Phys. Review* **17**, 475 (1921)
- [35] S. Miyake e R. Ueda, *J. of the Phys. Soc. of Japan* **2**(2), 93 (1947)
- [36] W. J. Merz, *Phys. Review* **76**(8), 1221 (1949)
- [37] G. A. Smolenskii e V. A. Isupov, *Dokl. Akad. Nauk Ssr* **9**, 653 (1954)
- [38] G. A. Smolenskii, e A. Agranvskaya, *Soviet Physics-Technical Physics* **3**, 1380 (1958)

- [39] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya e S. N. Popov, *Soviet Physics-Solid State* **2**(11), 2584 (1961)
- [40] B. Jaffe, W. R. Cook, e H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London and New York (1971)
- [41] V. A. Bokov e I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys. Solid State* **3**(3), 613 (1961)
- [42] D. Viehland, M. Wuttig e L. E. Cross, *Ferroelectrics* **120**, 71 (1991)
- [43] W. Y. Gu, E. Furman, A. S. Bhalla e L. E. Cross, *Ferroelectrics* **89**, 221 (1989)
- [44] S. E. Park e T. R. Shrout, *J. of Applied Physics* **82**, 1804 (1997)
- [45] M. Davis, *J. Electroceram* **19**, 23 (2007)
- [46] M. A. Ratner, Polymer Electrolyte Reviews-1 (editado por J. MacCallun e C. A. Vincent), Elsevier, New York (1987)
- [47] V. B. Kokshenev, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 3380 (2006)
- [48] D. Viehland, S. J. Jang e L. E. L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **69**(1), 414 (1990)
- [49] H. Fu e R. E. Cohen, *Nature* **403**, 281 (2000)
- [50] E. B. Mano, Introdução a polímeros. São Paulo (Brasil): Editora Edgar Blücher Ltda, 1985, 3^a Reimpressão 1988
- [51] F. A. Bovey, Chain Structure and conformation of macromolecules. New York (USA): Academic Press, 1982
- [52] E. F. Lucas, B. G. Soares e E. Monteiro, Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro (Brasil): E-paper Serviços Editoriais Ltda, 2001
- [53] E. B. Mano, Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo (Brasil): Edgard Blucher Ltda, 1991
- [54] G. M. Sessler e J. E. West, Applications, em G. M. Sessler e M. G. Broadhurst. Electrets. Berlin: Springer, 2.ed. Berlin: Springer, 1987, cap. 07 ((Topics in applied physics;v.33))
- [55] H. S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: chemistry, physics, and applications. New York (USA): Marcel Decker, 1995
- [56] A. J. Lovinger, Poly(vinylidene Fluoride), In D. C. Bassett, Developments in Crystalline Polymers-1, (1982) cap. 05
- [57] M. G. Broadhurst e G. T. Davis, Piezo- and Pyroelectric Properties, em G. M. Sessler e M. G. Broadhurst. Electrets. Berlin: Springer, 2.ed. Berlin: Springer, 1987, cap. 07 ((Topics in applied physics;v.33))

- [58] S. R. Elliott, Physics of amorphous materials. 2.ed. New York: John Wiley & Sons; Longman Scientific & Technical, 1990
- [59] A. Ulman, An introduction to ultrathin organic film: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. San Diego (CA): Academic Press, 1991
- [60] P. C. Michael, Langmuir-Blodgett films: an introduction. New York (USA): Cambridge University Press, 1996
- [61] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani e H. Tadokoro, *Polymer J.* **3**, 600 (1972)
- [62] R. Hasegawa, M. Kobayashi e H. Tadokoro, *Polymer J.* **3**, 591 (1972)
- [63] A. J. Lovinger, *Science* **220**, 1115 (1983)
- [64] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu e A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, L19 (1980)
- [65] T. Yamada, T. Ueda e T. Kitayama, *J. Appl. Phys.* **52**, 948 (1981)
- [66] Y. Kigashihata, J. Sako e T. Yagi, *Ferroelectrics* **32**, 85 (1981)
- [67] K. Tashiro, Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and Related Copolymers, em H. S. Nalwa, Ferroelectric Polymers: chemistry, physics, and applications. New York (USA): Marcel Dekker, 1995, cap. 02
- [68] B. Gross, Radiation-Induced Charge Storage and Polarization Effects, em G. M. Sessler e M. G. Broadhurs. Electrets. Berlin: Springer, 2.ed. Berlin: Springer, 1987, cap. 04 ((Topics in applied physics;v.33))
- [69] J. D. Jackson, Classical electrodynamics. 3.ed. New York: J. Wiley, 1998.
- [70] R. M. Eisberg e R. Resnick, Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles. New York (USA): John Wiley & Sons, Inc, 1974
- [71] P. A. Tipler e H. Macedo, Física para cientistas e engenheiros: Óptica e Física Moderna. 3.ed. Rio de Janeiro (Brasil): Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1995
- [72] D. Halliday, R. Resnick, e Instituto Nacional do Livro (Brasília/Brasil). Física II. 2.ed. Rio de Janeiro(Brasil): Ao Livro Técnico, 1973. 2v.
- [73] L. T. Chadderton, Radiation damage in crystals. London: Methuen, 1965.
- [74] Chr. Lehmann, Interaction of radiation with solids and elementary defect production. New York (USA): North-Holland Publishing Company, 1977 ((Defects in Crystalline Solids;10))
- [75] G. F. Knoll, Radiation detection and measurement. 2.ed. New York (USA): John Wiley & Sons, Inc., 1979.

- [76] E. Okuno e M. A. C. Vilela, Radiação ultravioleta: Características e efeitos. São Paulo (Brasil): Editora Livraria da Física, 2005. 78p. (Temas atuais da física)
- [77] J. S. Strettan, Radiaciones ionizantes. Madrid/Buenos Aires: Alhambra, 1967.
- [78] A. Beiser, Conceptos de fisica moderna. 2.ed. D. F. (México): McGRAW-Hill, 1973, reimpresso em 1977
- [79] A. K. Silcar, Elastomers, In: E. A. Turi, Thermal characterization of polymeric materials 2a ed: Academic PRESS (1997), cap. 05
- [80] R. P. Silcar, Thermoplastic Polymers, In: E. A. Turi, Thermal characterization of polymeric materials 2a ed: Academic PRESS (1997), cap. 03
- [81] S. W. Shalaby, *J. Polym. Sci: Macromol. Rev.* **14**, 419 (1979)
- [82] A. Keller, Radiation effects and crystallinity in polyethylene and parafins, In: D. C. Basset, Developments in Crystalline Polymers-1, (1982) cap. 05
- [83] M. Shirai, T. Yamamoto e M. Tsunooka, *Polymer Degradation and Stability* **63**, 481 (1999)
- [84] D. Zhang, B. Shen, X. Yao, X. Chen e L. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 2530 (2001)
- [85] C. Welter, L. O. Faria e R. L. Moreira, *Phys. Rev. B* **67**, 144103 (2003)
- [86] C. Welter, L. O. Faria e R. L. Moreira, *Ferroelectrics* **296**, 141 (2003)
- [87] L. O. Faria, C. Welter e R. L. Moreira, *Appl. Phys. Letters* **88**, 192903 (2006)
- [88] J.R.Reitz, F.J.Milford, e R.W.Christy, Fundamentos da Teoria Eletromagnética, 3. Ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1982.
- [89] J. R. Macdonald e W. B. Johnson, Fundamentals of impedance spectroscopy, In: J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, (1987) cap. 01
- [90] R. Baumhardt Neto, Raio X, In: S. V. Canevarolo Jr, Técnicas de caracterização de polímeros, São Paulo (Brasil): Artliber Editora (2004) cap. 02
- [91] B. Schrader, General survey of vibrational spectroscopy, In: B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications. Weinheim (Alemanha): 1995, cap. 02
- [92] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. Principios de análise instrumental, 5a ed. (2003) Bookman Ed. Tradução de: Principles of Instrumental Analysis, 5a ed.(1998) Artmed Ed S.A.

- [93] C. N. R. Rao. Ultra-violet and visible spectroscopy: Chemical applications, 3a ed. (1975) Butterworths Ed.
- [94] A. I. Scott. Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, (1964) Pergamon Press LTD
- [95] L. O. Faria, Propriedades estruturais e cinéticas das transições de fase de blendas poli(fluoreto de vinilideno trifluór-etileno)/poli(metacrilato de metila). Tese de Doutorado 1999; Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil)
- [96] L. O. Faria, R. L. Moreira. *J. Polym. Sci.* **37**, 2996 (1999)
- [97] E. Butkov, Física Matemática, traduzido por J. B. P. F. de Carvalho (prof. Associado do Departamento de Matemática da PUC-RJ), Guanabara Koogan S.A, 1988
- [98] H. A. C. Gil, R. M. Faria, e Y. Kawano. *Polymer Degradation and Stability* **61**, 265 (1998)
- [99] U. Lappan, U. GeiBler, L. HauBler, D. Jehnichen, G. Pompe, e K. Lunkwits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **185**, 178-183 (2001)
- [100] R. M. Silverstein, F. X. Webster, e D. J. Kiemle. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7a ed, Editora LTC, Rio de Janeiro
- [101] L. C. A. Barbosa. Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Editora UFV, Viçosa, 2007
- [102] A. Odajima, Y. Takase, T. Ishibashi, e K. Yusa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** 881 (1985)
- [103] W. Li, Y. Zhu, L. Jiang, P. Wang, e J. Wang. *J. Mater Sci.* **42** 7186 (2007)
- [104] I. G. Margamov, S. E. Evsyukow, L. A. Pesin, E. M. Baitinger, P. S. Semochkin, I. V. Gribov, N. A. Moskvina, e V. L. Kuznetsov. *Russian Journal of Applied Chemistry* **76** 124 (2003)
- [105] K. Yamamoto, J. Asakura, T. Miwa, e M. Saito. *Journal of Fluorine Chemistri* **125** 735 (2004)
- [106] B. Hilczer, H. Smogór, J. Kulek, e J. Goslar. *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation* **13**(5), 1155 (2006)