

**Propriedades Estruturais e Cinética das Transições
de Fase de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno
triflúor-etileno) / Poli(metacrilato de metila)**

Luiz Oliveira de Faria

Universidade Federal de Minas Gerais

ICEx – Departamento de Física

TESE

apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do título
de Doutor em Física

por

Luiz Oliveira de FARIA

**Propriedades Estruturais e Cinética das Transições de Fase
de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno triflúor-etileno) /
Poli(metacrilato de metila)**

Orientador : Dr. Roberto Luiz Moreira



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação de Física

A presente tese, intitulada "PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CINÉTICA DAS TRANSIÇÕES DE FASE DE BLENDA POLI(FLUORETO DE VINILIDENO TRIFLUOR-ETILENO)/POLI(METACRILATO DE METILA)" de autoria de LUIZ OLIVEIRA DE FARIA submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS em 18 de março de 1999.

Belo Horizonte, 18 de março de 1999.

Prof. Roberto Luiz Moreira
Presidente da Comissão
Departamento de Física/UFMG

Prof. Pedro Licinio de Miranda Barbosa
Departamento de Física/UFMG

Prof. Tulio Matencio
Departamento de Química/UFMG

Prof. Celso Pinto de Melo
Departamento de Física/UFPE

Prof. José Alberto Giacometti
Instituto de Física/USP-São Carlos

À Eneida, Vítor e Luíza

Agradecimentos

- Ao Prof. Roberto Luiz Moreira pela impecável orientação e pelo constante incentivo, dedicação e empenho demonstrados no transcorrer deste trabalho;
- À minha esposa Eneida pela paciência, compreensão e fundamental apoio e também por ainda ter encontrado forças para me dar os dois mais belos presentes da vida, Vítor e Luíza, nestes anos de trabalho e estudo;
- À toda a equipe do Serviço de Radioproteção do CDTN, em especial aos ex-chefes, José Olímpio, Murillo Senne e Guilherme Röedel, e ao atual, Teógenes A. Silva, pela oportunidade, incentivo e compreensão para a elaboração deste trabalho e à Elizabeth Alves pelos trabalhos de Secretaria;
- Aos Superintendentes do CDTN, Dr. Fernando Soares Lameiras e Dr. Silvestre Paiano Sobrinho, pela confiança na liberação em tempo parcial para a realização do curso;
- Aos professores do Depto. de Física / UFMG pela formação profissional, em especial ao Luiz Orlando, Nivaldo e Karla pelas discussões e permissão de uso do laboratório de preparação de amostras;
- Ao pessoal das oficinas mecânicas, eletrônica e criogenia do Depto. de Física pelo apoio na infra-estrutura, e também ao Alexandre pela realização de parte das incontáveis medidas de DSC;
- Ao pessoal do CDTN pela ajuda e apoio na infra-estrutura, em especial ao Walter de Brito (raios X), Max Passos Ferreira (UV-VISA), Roberto Pellacani (prensa) e Antônio Santiago (fotos);
- Ao Bernardo Neves e Margarete Andrade do CETEC, pelo excelente trabalho e auxílio nas medidas de Microscopia de Força Atômica;
- Aos meus pais, Ari e Martha, pelo constante incentivo aos estudos durante toda a minha vida;
- Às agências CNPq, FAPEMIG e FINEP pelo apoio financeiro;
- À todos aqueles não lembrados aqui que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Blendas binárias do copolímero ferroelétrico (fluoreto de vinilideno trifluór-etileno) [P(VDF-TrFE)] e o polímero amorfo poli(metacrilato de metila) [PMMA] foram investigadas em toda a faixa de composições, para o copolímero com 50 mol% de trifluór-etileno. Utilizando as técnicas de análises térmicas (DSC), difratometria de raios X e espectrometria de absorção UV-VISA, nós estudamos a cinética das transições vítreas e de fase ferroelétrica e demonstramos a miscibilidade dos componentes na faixa de 5 a 15 % em peso de PMMA. De 20 a 35%, o sistema pode ainda cristalizar e apresentar ferroeletricidade, mas torna-se fortemente dependente de sua história térmica. Quando o conteúdo de PMMA excede 40% em peso, o sistema é completamente amorfo. Foi estabelecida uma relação entre o espalhamento de luz na faixa do visível e um processo de cristalização à temperatura ambiente. A amostra com 15% de PMMA é sugerida como um material hospedeiro bastante promissor para aplicações em óptica não linear e formação de imagem termoluminescente.

As investigações dielétricas em temperatura revelaram três diferentes fenômenos de absorção, sendo dois deles com caráter de relaxação. Nós demonstramos que as relaxações β -P(VDF-TrFE) e β -PMMA são processos termicamente ativados, com energias de ativação de 13,5 e 29,3 kcal/mol, respectivamente. Nós também demonstramos que a relaxação β -P(VDF-TrFE) não pode ser atribuída à transição vítrea do copolímero e que sua origem não está na região cristalina, baseado em evidências experimentais.

Investigações espectroscópicas (FTIR) e microscopias de força atômica (AFM) e polarizante confirmam a influência do PMMA sobre a formação de fase cristalina ferroelétrica do copolímero. Os espectros de FTIR revelam uma banda de absorção em 1643 cm^{-1} , presente nas blendas e ausente nos polímeros individuais, caracterizando a interação entre cadeias. O efeito da temperatura sobre os espectros só é relevante em blendas semi-cristalinas, que apresentam a transição de fase ferroelétrica.

ABSTRACT

Binary blends of ferroelectric (vinylidene fluoride-trifluorethylene) copolymer [P(VDF-TrFE)] and amorphous poly(methyl methacrylate) [PMMA] were investigated over the full range of composition, for the copolymer with 50 mol% of trifluorethylene. Using thermal analysis (DSC), X ray diffractometry and UV-VISA spectrometry, we studied the kinetics of glassy and ferroelectric phase transitions and we demonstrated the miscibility of the components in the range of 5 to 15 wt.% of PMMA. From 20 to 35 wt.%, the system can still crystallize and present ferroelectricity, but it becomes strongly thermal history dependent. When the PMMA exceeds 40 wt.%, the system is completely amorphous. The relationship between light scattering in visible range and a room temperature crystallization process has been established. Also, the 15 wt.% PMMA sample has been suggested as a very promising host material for non-linear optical and thermoluminescent imaging applications.

Thermal dielectric investigations revealed three different absorption phenomena, two of each with relaxational character. We demonstrate the thermally activated nature of the β -P(VDF-TrFE) and β -PMMA relaxation's, with activation energies of 13.5 and 29.3 kcal/mol, respectively. We have also demonstrated that the β -P(VDF-TrFE) relaxation can not be attributed to the copolymer glass transition and that its origin is not in the crystalline region, based on experimental evidences.

Spectroscopic investigations (FTIR) and atomic force and polarizing microscopies confirmed the influence of PMMA in the formation of the ferroelectric crystalline phase of the copolymer. The FTIR spectra revealed a new absorption band at 1643 cm^{-1} , active in the blends and not active in the individual polymers, demonstrating the interaction between the polymeric chains. The main effect of temperature on the spectra is relevant only for the semicrystalline blends that present ferroelectric phase transition.

Índice

Introdução	1
Capítulo 1 – POLÍMEROS FERROELÉTRICOS – O PVDF, SEUS COPOLÍMEROS FLUORADOS E BLENDA.....	4
1-a) O Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF.....	5
1-b) Copolímeros Fluorados do PVDF.....	17
1-c) O PVDF e suas blendas.....	23
1-d) Blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA.....	31
Capítulo 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	41
2-a) Preparação de Amostras.....	41
2-b) Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC).....	43
2-c) Espectrometria de Absorção UV-VISA.....	45
2-d) Relaxações Dielétricas.....	46
2-e) Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	49
2-f) Microscopia de Força Atômica e Polarizante.....	54
2-g) Difratometria de Raios X.....	59
Capítulo 3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....	62
3-a) Estudos por Calorimetria Diferencial, Difração de Raios X e Espectrometria UV-VISA.....	65
3-b) Investigações Dielétricas.....	85
3-c) Estudos por Microscopia Óptica Polarizante e de Força Atômica.....	103
3-d) Investigação das Transições de Fase por Espectrometria de FTIR.....	110
Capítulo 4 – CONCLUSÕES.....	129

INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos eletroativos têm despertado grande interesse nos últimos anos e um trabalho considerável tem sido realizado para investigar suas propriedades dielétricas, ferroelétricas, sua condutividade elétrica e suas propriedades ópticas não lineares. A piezoelectricidade em polímeros foi relatada pela primeira vez em 1963, para o poli(metacrilato de metila) [PMMA] e o poli(cloreto de vinila) [PVC]. Entretanto, apenas em 1969 foi demonstrada uma resposta piezoeétrica significativa no poli(fluoreto de vinilideno) [PVDF], alcançada de modo similar à formação de eletretos. Em 1971, foi também demonstrada elevada resposta piroelétrica e geração de segundo harmônico por este polímero, consolidando assim o início de um novo campo de pesquisa, i.e., a ciência dos polímeros ferroelétricos. A partir daí, inúmeros trabalhos têm sido relatados nas áreas de ciência dos materiais, física e tecnologia, relativas ao PVDF e outros polímeros de fluorcarbono.

A importância dos polímeros ferroelétricos pode ser comprovada atualmente pelo enorme e recente crescimento das pesquisas em outros polímeros tais como as poliamidas, cianopolímeros, poliuréias, biopolímeros, polímeros ferroelétricos de cristal líquido, compósitos polímero-cerâmica, e outros materiais poliméricos. Uma larga gama de aplicações, tais como transdutores eletromecânicos, piroelétricos, moduladores eletro-óticos, memória óptica ferroelétrica, robótica, etc, tem garantido aos polímeros ferroelétricos uma posição de destaque na área de desenvolvimento de novos materiais.

Voltando a atenção para o PVDF, dentre todos os polímeros conhecidos é o que exibe as melhores atividades piezo e piroelétricas e o único, além de seus copolímeros, que exibe um caráter ferroelétrico. Os copolímeros com o trifluór-etileno (TrFE) e tetraflúor-etileno (TFE), e ainda as blendas com outros polímeros não cristalinos, têm sido intensamente investigados, tanto científica quanto tecnologicamente, tornando-se um campo de pesquisas altamente promissor.

Neste trabalho, apresentaremos os resultados das pesquisas realizadas com as blendas do copolímero do PVDF com o trifluór-etileno [P(VDF-TrFE)] e o PMMA, em toda a faixa de composições. Dentre as várias aplicações possíveis para este novo material, uma atenção especial é dada à sua utilização como meio hospedeiro em Ótica Não Linear (telecomunicações) e em filmes termoluminescentes (formação de imagens radiográficas).

No Capítulo 1 faremos uma breve descrição dos polímeros ferroelétricos, especialmente do PVDF, seus copolímeros fluorados, do PMMA e das blendas de PVDF/PMMA, descrevendo as suas propriedades piezo e piroelétricas, morfologia e transições de fase ferro-paraelétrica, bem como uma revisão bibliográfica.

No Capítulo 2 descreveremos as técnicas de preparação e investigação das amostras. Foram utilizadas as técnicas de Difractometria de Raios X, Espectrometria UV-VISA e Infra Vermelho (FTIR), Relaxação Dielétrica (DETA), Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Óptica Polarizante.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados experimentais, discutindo-se as transições cinéticas e estruturais das blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA bem como os seus

mecanismos de relaxação molecular e compatibilidade entre os componentes. É demonstrado que a miscibilidade dos componentes ocorre na faixa de composições de 5 a 15% em peso de PMMA, ainda que em temperaturas acima da fusão o parâmetro de interação entre as cadeias indique miscibilidade em toda a faixa. É estabelecida uma relação entre o espalhamento múltiplo na região do visível e um processo de cristalização em temperatura ambiente e, baseado no comportamento ferroelétrico e transparência óptica, é sugerido o percentual de 15% de PMMA nas blendas para aplicações como meio hospedeiro em ótica não linear e formação de imagem termoluminescente. Através de investigações dielétricas é demonstrado que as relaxações β -P(VDF-TrFE) e β -PMMA são processos termicamente ativados, relacionados à movimentos intramoleculares de pequenos segmentos de cadeias nas fases amorfas dos polímeros. Medidas espectroscópicas na região infravermelho, associadas às microscopias de força atômica e polarizante, auxiliaram nas investigações sobre a influência do conteúdo de PMMA sobre a formação de fase ferroelétrica.

Por fim, no último capítulo, apresentaremos um resumo das conclusões obtidas destas discussões.

Capítulo 1

POLÍMEROS FERROELÉTRICOS

O PVDF, SEUS COPOLÍMEROS FLUORADOS E BLENDA

Do ponto de vista da física do estado sólido, os materiais cristalinos podem ser categorizados em 32 classes. Algumas dessas classes, as não centrosimétricas (com exceção do grupo O), proporcionam a esses materiais uma polarização que dá origem à *piezoelectricidade*, ou seja, uma mudança na polarização em resposta a um estímulo mecânico (ou vice-versa). Dentre os cristais piezoelétricos, alguns só apresentam polarização quando pressionados. Outros apresentam polarização permanente, variando também com mudanças na temperatura, e são chamados de cristais *piroelétricos*. Dentre os piroelétricos, existem alguns que apresentam polarização reversível e são chamados então de *ferroelétricos*.

A ferroeletricidade foi observada pela primeira vez em 1920, nos cristais de sal de Rochelle¹, e desde então em um número crescente de cristais tais como, monocristais, cristais mistos e soluções sólidas, e também em cerâmicas². Em materiais poliméricos, a ferroeletricidade foi observada apenas em 1977-78 no poli(fluoreto de vinilideno) [PVDF]^{3,4}, apesar de Kawai⁵ (1969) e Bergman et al.⁶ (1971) já terem anteriormente relatado as fortes propriedades piezo e piroelétricas deste material. Os materiais que apresentam ferroeletricidade despertam grande interesse devido à sua larga aplicação tecnológica, já realizada e potencial, como transdutores eletromecânicos, piroelétricos, moduladores eletro-óticos, memória ótica ferroelétrica, robótica, etc⁷.

Dentre os polímeros cristalinos existentes, vários apresentam piezoelectricidade e são candidatos a apresentarem o fenômeno da ferroelectricidade. Entretanto, apenas o PVDF, alguns de seus copolímeros e blendas com polímeros compatíveis, apresentam verdadeiramente piezoelectricidade e ferroelectricidade, originadas de uma fase cristalina polar⁸.

Polímeros cristalinos são sistemas parcialmente cristalizados (grau de cristalinidade em torno de 50 a 60%), cuja estrutura consiste de cadeias macromoleculares, resultantes da repetição de várias unidades elementares chamadas de monômeros. Normalmente, as cadeias se agrupam formando *lamelas cristalinas*, intercaladas por uma conformação amorfa. Por sua vez, as lamelas podem fazer parte de um arranjo maior, constituído de várias ramificações, formando assim as *fibrilas*. Em alguns polímeros pode-se encontrar ainda uma outra macroestrutura formada pelo crescimento radial das fibrilas: são as chamadas *esferulitas*. Um diagrama mostrando as dimensões típicas destas estruturas é apresentado na figura 1.1.

1-a O Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF apresenta uma fórmula química bastante simples $-(CH_2 - CF_2)_n-$, intermediária entre o polietileno [PE] $-(CH_2 - CH_2)_n-$ e o politetraflúor-etileno [PTFE], $-(CF_2 - CF_2)_n-$, o que lhe permite ter tanto a alta flexibilidade do PE como também uma certa compressão estereoquímica, característica do PTFE. Em vista destas características estruturais, o PVDF pode assumir vários tipos de estruturas moleculares e cristalinas, dependendo das condições de preparação das amostras. Os monômeros de fluorcarbono são bastante apropriados para a formação de um polímero piezoelétrico pelo fato de formarem

macromoléculas quimicamente estáveis, não entrelaçadas e ainda possíveis conformações não helicoidais, o que evita uma compensação interna da polarização.

POLÍMEROS CRISTALINOS

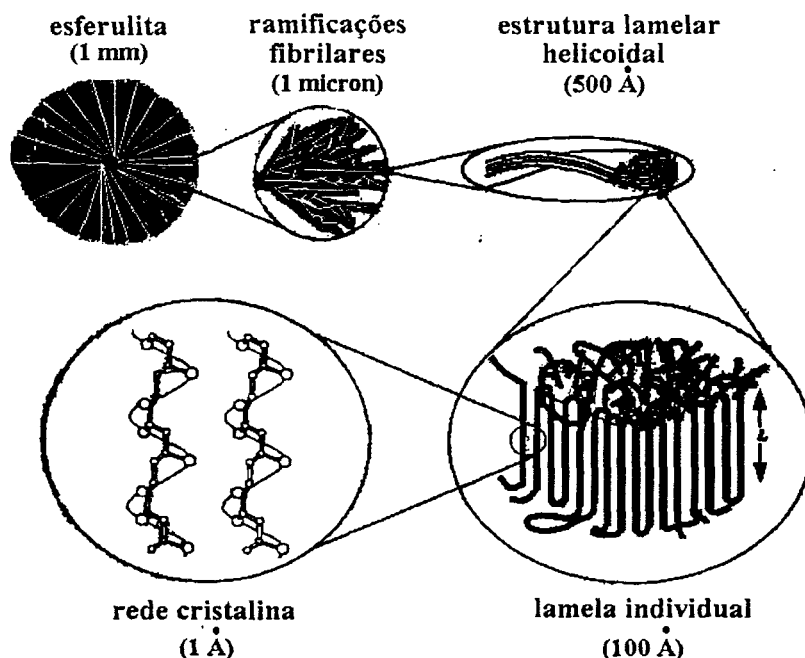


Figura 1.1 – Estrutura e dimensões típicas de polímeros cristalinos.

A conformação dos segmentos da cadeia do PVDF resulta da combinação dos dois arranjos de ligação torsional que mais minimizam a energia potencial das cadeias, originada das interações estéricas e eletrostáticas internas. Em tais arranjos, os monômeros formam entre si ângulos de 180° (ligação “trans” ou “t”) ou de $\pm 60^{\circ}$ (ligação “gauche[±]” ou “g[±]”), conforme ilustrado na figura 1.2. Partindo destas conformações, pode-se obter segmentos ttt, tg⁺, t₂g⁺, t₃g⁺, g⁻tg⁺, etc, cuja combinação irá determinar a característica macroscópica do polímero cristalino. São conhecidas até hoje 4 estruturas cristalinas diferentes à temperatura ambiente, denominadas fases α , β , γ e δ (ou

respectivamente formas II, I, III e IV), e ainda uma quinta (ϵ) em temperaturas elevadas, próximo à fusão⁹.

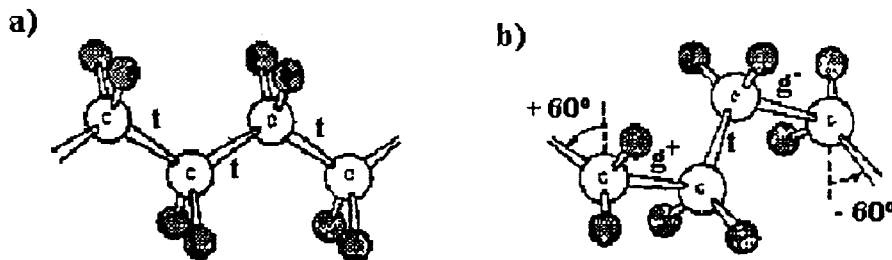


Figura 1.2 – Representação esquemática dos segmentos de cadeia do PVDF na conformação **a)** trans (t) e **b)** gauche (g).

Dentre os defeitos possíveis na configuração das cadeias, isto é, na maneira pela qual os monômeros se ligam, existem dois particularmente freqüentes no PVDF. No primeiro, se denotarmos o CH_2 como o início da unidade monomérica (“head”) e o CF_2 como o fim (“tail”), observa-se regularmente no homopolímero seqüências “head-to-tail”. Entretanto, durante o processo de polimerização, monômeros reversos podem ser adicionados à cadeia, produzindo defeitos “head-to-head” e “tail-to-tail”. Esse tipo de defeito causa uma redução no momento de dipolo médio da cadeia da ordem de 6 a 10%. No segundo tipo de defeito configuracional, os átomos de Flúor podem ocupar posições diferentes em relação ao eixo da cadeia de Carbono (taticidade), o que pode acarretar na impossibilidade da cadeia entrar em uma rede cristalográfica. Tal tipo de defeito é pouco observado no PVDF, pois só pode advir de impurezas monoméricas tipo CHF-CHF no gás utilizado para fazer a polimerização.

Fase α

A fase α é a fase mais comum do PVDF e é normalmente obtida por cristalização a partir da fusão, seguida por alto ou moderado resfriamento. O conhecimento atual sobre a estrutura cristalina do α -PVDF baseia-se nas pesquisas realizadas anteriormente por Doll e Lando¹⁰, Hasegawa *et al.*¹¹ e Bachmann e Lando¹² (difratometria de Raios X), Kobayashi *et al.*¹³ (espectroscopia Infravermelho e Raman) e Hasegawa *et al.*¹⁴ e Farmer *et al.*¹⁵ (cálculos de energia potencial).

No seu estado natural, i.e., logo após a cristalização, as cadeias do PVDF se arranjam dentro das lamelas de forma que a maioria das ligações torsionais sejam do tipo tg^+tg^- . Nesta conformação, os dipolos elétricos CF_2 têm componentes paralela e perpendicular

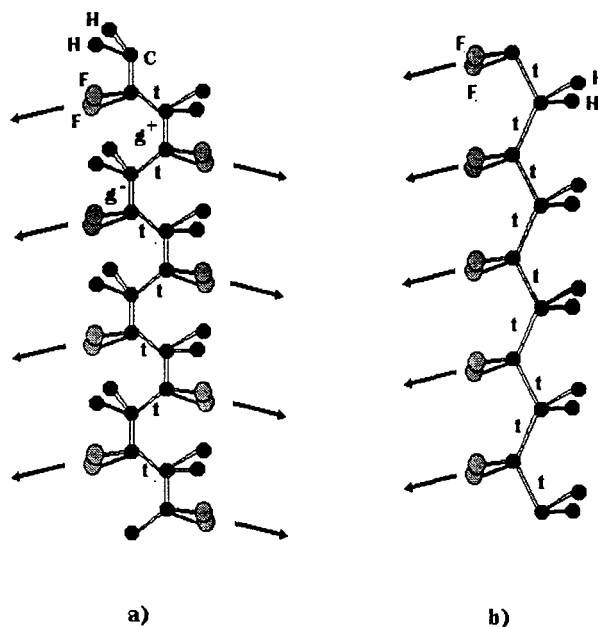


Figura 1.3 – Representação esquemática das duas conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α e b) fase β . As setas indicam a projeção dos dipolos CF_2 no plano definido pelas ligações dos átomos de carbono.

ao eixo da cadeia, conforme a figura 1.3.a. Ao formar a malha cristalina elementar estas componentes se anulam, caracterizando assim uma fase paraelétrica em todo o polímero, chamada de fase α (ou fase II) do PVDF⁹. Na realidade, a conformação desta fase é um pouco distorcida ($t = 179^\circ$ e $g = 45^\circ$)¹¹, resultando em um momento dipolar não nulo com

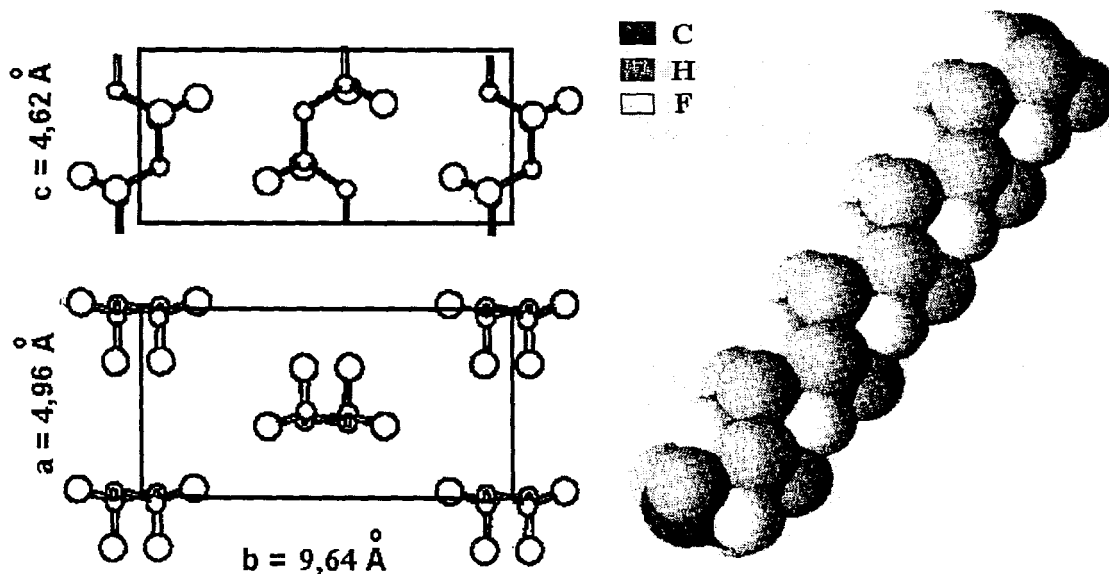


Figura 1.4 – Estrutura cristalina e esboço do modelo espacial de um segmento de cadeia do PVDF na fase apolar α .

$\mu_{\perp} = 4,0 \times 10^{-30}$ Cm e $\mu_{//} = 3,4 \times 10^{-30}$ Cm, por monômero. Entretanto, a disposição dos monômeros na malha elementar (dipolos em sentidos opostos), dá origem a uma estrutura anti-polar. Nesta fase o sistema é ortorrômbico (grupo espacial $P2cm$)¹² e apresenta os parâmetros de rede¹¹ $a = 4,96$ Å, $b = 9,64$ Å e $c = 4,62$ Å, com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, sendo que c é o parâmetro ao longo do eixo da cadeia molecular (fig. 1.4).

Fase β

A fase β é a mais importante de todas as fases do PVDF, devido às extensivas aplicações piezo e piroelétricas. É normalmente obtida por deformação mecânica de filmes cristalizados a partir da fusão. Quando estirado mecanicamente em torno de 300%, as cadeias são esticadas e passam a apresentar uma conformação ttt zigzag (figuras 1.3.b e 1.5), estatisticamente defletida de 7° do plano molecular^{11,13,14,16}, onde as componentes dos dipolos CF_2 ficam todas essencialmente normais ao eixo molecular. Esta mesma transição, a qual é irreversível, pode ser induzida através de campos elétricos intensos, de cerca de 4 MV/cm. O momento de dipolo resultante é então não nulo ($\mu_{\perp} = 7,0 \times 10^{-30}$ Cm e $\mu_{\parallel} = 0$) e a célula unitária passa a apresentar um alto valor de momento de dipolo elétrico. A estrutura é de simetria polar, pertencente ao grupo espacial $\text{Cm}2\text{m}$ (ortorrômbico). Apresenta os parâmetros de rede^{11,16} $a = 8,58 \text{ \AA}$, $b = 4,91 \text{ \AA}$ e $c = 5,56 \text{ \AA}$, conforme pode ser observado na figura 1.5. Desses dados obtêm-se uma densidade igual a $1,97 \text{ g/cm}^3$.

A compressibilidade da rede cristalina da fase β é significativamente menor do que da fase α ¹⁷ e também é altamente anisotrópica ao longo dos eixos da célula unitária. Entretanto, esta anisotropia é bastante diminuída sob altas pressões^{17,18}.

Fases γ e δ

Em adição às fases α e β , duas outras são bem estabelecidas para o PVDF : as fases γ e δ . Ambas as estruturas (figura 1.6) possuem célula unitária polar, entretanto, os momentos de dipolo são menores que aqueles da fase β . Na fase γ as moléculas apresentam uma

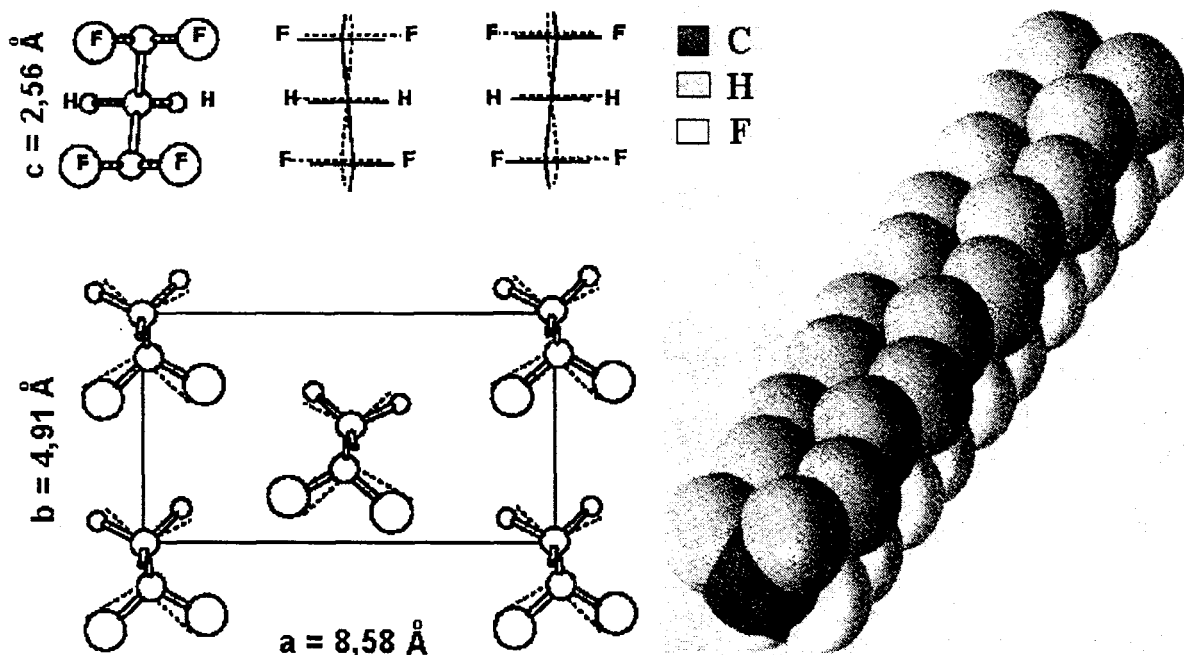


Figura 1.5 – Estrutura cristalina e esboço do modelo espacial de um segmento de cadeia do PVDF na fase polar β .

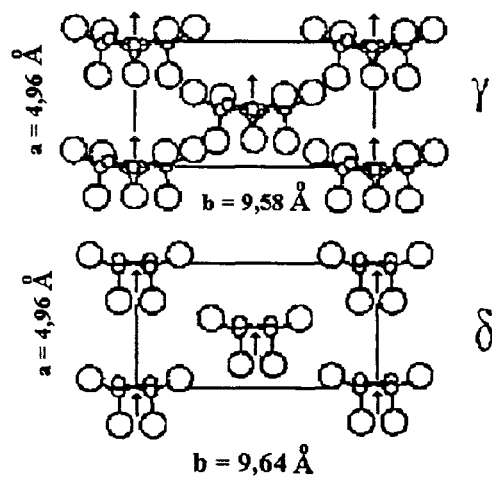


Figura 1.6 –Diagrama esquemático das orientações moleculares nas fases γ e δ . As setas indicam as orientações dos momentos de dipolo das moléculas. Para a fase γ , o parâmetro c é igual a $9,23 \text{ \AA}$.

conformação $t_3g^- t_3g^+$, empacotando numa estrutura monoclinica¹⁹⁻²¹. Todavia, na fase δ elas apresentam a mesma conformação da fase α sendo que a maior diferença reside na orientação dos momentos de dipolo dentro da célula unitária (paralela na fase δ e antiparalela na fase α). A fase δ é obtida pela rotação de cadeias alternadas da rede α , sob a ação de campos elétricos muito elevados (1 MV/cm)^{22,23}. Esta fase pertence ao sistema ortorrômbico^{22,23} $P2_1cn$. Adicionalmente, com campos intensos da ordem de 4 a 5 MV/cm , esta fase pode ser convertida²³ em fase β . Na figura 1.7 é apresentado um diagrama desenvolvido por Lovinger⁹, que indica as várias formas pelas quais as diversas fases podem ser obtidas.

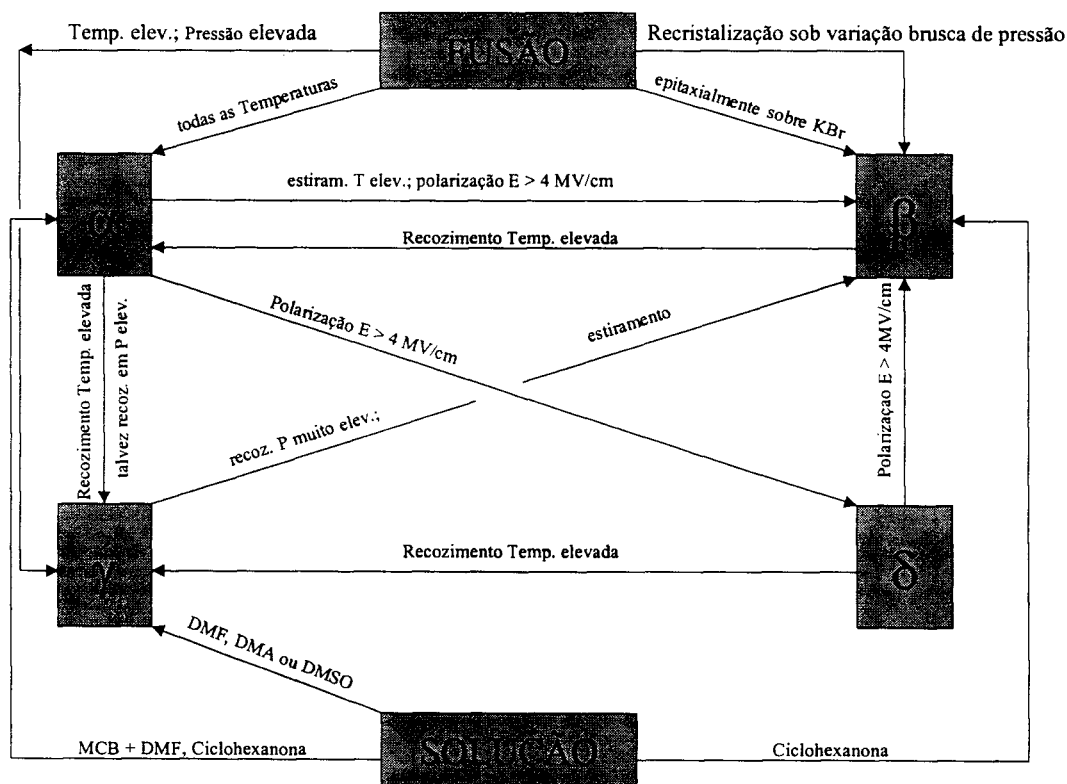


Figura 1.7 – Interconexões entre as quatro fases estáveis do PVDF. Dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetil sulfóxido (DMSO), monoclorobenzeno (MCB) e ciclohexanona são solventes usados para preparar amostras a partir da solução.

Uma quinta fase (ϵ) tem sido sugerida²⁴ para o PVDF, com uma célula unitária similar à da fase γ , contendo cadeias $t_3g^-t_3g^+$ em um arranjo antipolar (antiparalelo). Esta fase, que só seria estável em temperaturas pouco abaixo à temperatura de fusão, seria obtida através dos mesmos procedimentos pelos quais se obtém a fase γ (fig. 1.7).

Propriedades Físicas e Aplicações

Apesar de suas atrativas aplicações como material ferroelétrico, o PVDF possui inúmeras outras aplicações não relacionadas a esta propriedade. É um material com excelente durabilidade e alta resistência mecânica e a impactos (na forma de filme orientado ou fibra, apresenta uma excepcional resistência mecânica). Exibe excelente resistência à abrasão, deformação sob carga e flexões repetidas. Pode ser processado pela maioria dos métodos convencionais utilizados para os termoplásticos, além de ser apto à moldagem mecânica. É bastante resistente a ataques químicos e não é afetado pela luz do sol. Esta última propriedade, juntamente com sua dureza, permitem sua utilização como material de acabamento de longa duração para metais (exteriores). Sua resistência à fricção combinada com propriedades elétricas adequadas permitem sua aplicação como isolante elétrico, principalmente em cabos condutores. Um resumo das propriedades físicas, técnicas de processamento e aplicações pode ser encontrado na ref. 25.

Piezo, piro e ferroeletricidade

Antes de comentar as propriedades piezo, piro e ferroelétricas do PVDF, é interessante apresentar a técnica mais comum utilizada para se obter filmes polarizados

macroscopicamente, a partir dos filmes que inicialmente apresentam a fase α não polar. Como já citado anteriormente, o filme é estirado mecanicamente em cerca de 300% a uma temperatura abaixo de 90 °C. Tal procedimento provoca uma quebra da estrutura original das esferulitas em um arranjo de cristalitos, cujas moléculas são orientadas na direção da força aplicada. Abaixo de 90 °C o PVDF é mais duro do que acima, o que faz com que as cadeias moleculares sejam forçadas a ficar na sua estrutura mais estendida, ou seja, na conformação “all-trans” (ou tt). Obtêm-se então um filme com a morfologia de moléculas orientadas (na direção da força aplicada) e que apresenta a fase polar β . Entretanto, embora as cadeias moleculares estejam orientadas ao longo do filme esticado, o momento de dipolo resultante é desprezível visto que cada cadeia tem o seu dipolo resultante apontando aleatoriamente em planos normais às cadeias. É necessário então a aplicação de um campo elétrico externo para alinhar todos os dipolos na direção normal ao filme. Isto é realizado evaporando-se eletrodos na amostra e aplicando-se aos mesmos um campo elétrico²⁶ de 0,5 MV/cm ou polarizando por efeito corona²⁷. A facilidade de reorientação dos dipolos nos filmes de β -PVDF (aparentemente em incrementos de 60°) está relacionada com o empacotamento pseudo-hexagonal^{28,29} (~1%) de suas cadeias.

Durante muitos anos, a origem das propriedades piezo e piro elétricas do PVDF esteve em discussão: se devida ao mecanismo de reorientação dipolar ou de aprisionamento de cargas reais. Entretanto, apenas no final dos anos 70 e início dos anos 80 é que tornou-se claro que tais propriedades são devidas à reorientação dipolar e também que o PVDF é um material ferroelétrico, i.e., que contém cristais polares cuja direção de polarização pode ser revertida pela ação de um campo elétrico externo, acompanhado de histerese e transições de Curie.

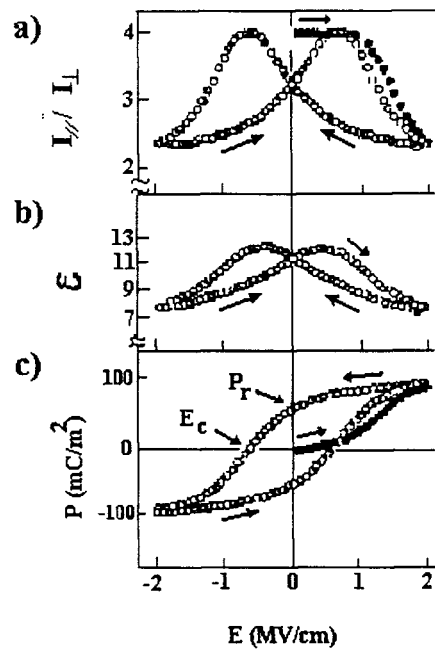


Figura 1.8 – Variação com o campo elétrico a) da absorção no infravermelho em 1273 cm^{-1} , correspondente ao momento de dipolo CF_2 do β -PVDF, b) da constante dielétrica, c) da polarização de um filme β -PVDF. (● polarização inicial, ○ polarização subsequente). Os dados são da ref. 31.

A reorientação dipolar foi comprovada através das técnicas de difratometria de Raios X³⁰ e espectrometria Raman e infravermelho⁴. Na figura 1.8 (a e b) são apresentados os resultados para medidas simultâneas da razão entre as intensidades de infravermelho paralelo (I_{\parallel}) e perpendicular (I_{\perp}) ao eixo molecular de uma amostra de β -PVDF e de sua constante dielétrica (ϵ), quando submetida a um campo elétrico variável. Tanto a constante dielétrica quanto a razão I_{\perp}/I_{\parallel} variam reversivelmente com o campo aplicado, apresentando uma histerese típica de materiais ferroelétricos. Ainda na figura 1.8 (c) é apresentada a mais contundente prova experimental³¹ do comportamento ferroelétrico deste material: a histerese da polarização em função do campo elétrico. Pode-se observar o aumento da polarização com o campo aplicado, a polarização

remanente (P_r) quando o campo volta a zero, o campo coercivo negativo (E_c) necessário para despolarizar a amostra e o caráter cíclico do processo para campos elétricos entre 2 e -2 MV/cm. A temperaturas elevadas o campo coercivo se torna cada vez mais baixo. Por esta razão, geralmente se polariza o material em temperaturas entre 60 e 80 °C. Na Tabela 1.1 são apresentados, para efeito de comparação, um resumo das propriedades físicas, piezoelétricas e piroelétricas de vários materiais. O PVDF apresenta ainda propriedades óticas não lineares, o que o torna candidato a aplicações em tecnologia de comunicações óticas (ver seção 1.d). A geração de segundo harmônico em 532 nm foi estudada por Bergman *et al.*⁶ e McFee *et al.*³² para filmes de 20 μm de espessura.

Tabela 1.1

Propriedades físicas, piezoelétricas e piroelétricas de alguns materiais (ref.8).

Material	Coefficiente Piezoelétrico (pC/N)	Coefficiente Piroelétrico ($\mu\text{C/K}\cdot\text{m}^2$)	Densidade (g/cm^3)	Módulo Elástico (GN/m^2)	Constante Dielétrica (ϵ/ϵ_0)	Coef. Acoplam. Eletro-mecânico (%)	Impedância Acústica ($\text{Gg/m}^2\cdot\text{s}$)
β -PVDF	$d_{31} = 20-30$ $d_{32} = 2-3$ $d_{33} = -30$	30-40	1,8	1-3	10-15	11	2-3
δ -PVDF	$d_{31} = 10-17$ $d_{32} = 2-3$ $d_{33} = 10-15$	10-15					
Outros Polímeros							
P(VDF-TrFE)	$d_{31} = 15-30$	30-40	~1,9		15-20	~20	
PVF	$d_{31} = 1$	10	1,4	~1			
PVC	$d_{31} = 1$	1-3	1,5	~4	3		
γ -Nylon 11	$d_{31} = 3$	3	1,1	1,5	4		
Cerâmicas monocristais e							
BaTiO ₃	$d_{31} = 80$	200	5,7	110	1700	21	25
Quartzo	$d_{11} = 2$		2,7	80	5	10	14
PZT	$d_{31} = 100-300$	50-300	7,5	80	1200	30	25

1-b Copolímeros Fluorados do PVDF

A introdução de diferentes monômeros na cadeia molecular de um polímero leva à produção de copolímeros: um novo material polimérico que possui parte das propriedades do homopolímero (polímero inicial) mas que também pode apresentar novas propriedades. O PVDF possui vários copolímeros interessantes que, dependendo dos comonômeros utilizados, podem se tornar elastômeros (polímero que exibe alta elasticidade à temperatura ambiente) ou termoplásticos (que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento), muito apropriados para aplicações industriais e científicas. Particularmente, a adição de comonômeros fluorados leva a produção de alguns copolímeros que apresentam também propriedades ferroelétricas, assim como o homopolímero.

Como exemplo de copolímeros do PVDF podemos citar o P(VDF-CTFE), P(VDF-HFP), P(VDF-TFE) e o P(VDF-TrFE). Quando em proporções de CTFE (clorotri-fluóretileno) abaixo de 15% ou acima de 85%, o copolímero P(VDF-CTFE) é um termoplástico, tornando-se um elastômero nas proporções intermediárias. Já o copolímero P(VDF-HFP) é um termoplástico quando a proporção de HFP (hexaflúor-etileno) é inferior a 17%, tornando-se um elastômero em proporções acima deste valor. Tanto o P(VDF-TFE) quanto o P(VDF-TrFE) são termoplásticos em toda a faixa de composição e, por apresentarem ferroeletricidade em temperatura ambiente (sem necessidade de estiramento ou aplicação de campos elétricos intensos), são os de maior interesse científico. A seguir, apresentaremos uma descrição mais detalhada do comportamento ferroelétrico do P(VDF-TrFE), por ser ele um dos componentes das blendas estudadas neste trabalho.

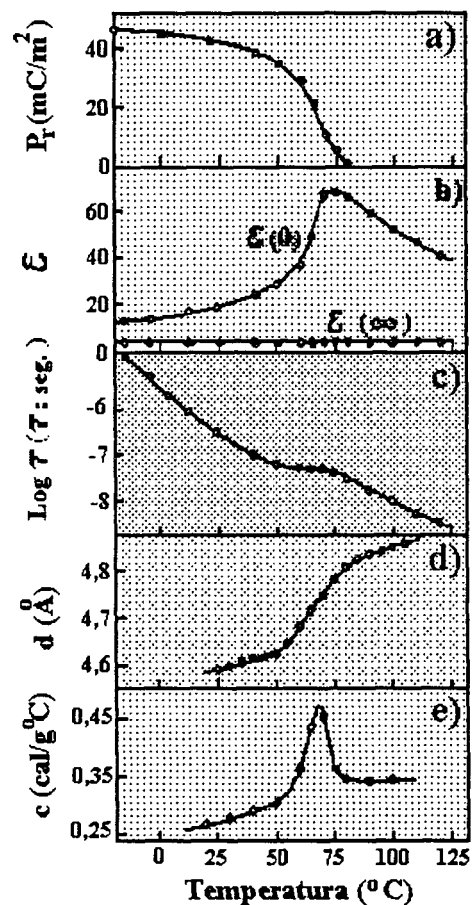


Figura 1.9 – Dependência com a temperatura da polarização remanente (P_r), das constantes dielétricas (ϵ_0 e ϵ_∞), tempo de relaxação dielétrica (τ), espaçamento de rede (d) e calor específico (c), medidos para o copolímero P(VDF-TrFE_{45%}). Redesenhado das refs. 34 e 36.

Transição de Fase do P(VDF-TrFE)

Os copolímeros poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno) são obtidos copolimerizando-se aleatoriamente monômeros CHF-CF₂ e CH₂-CF₂. A ocorrência da transição de fase ferroelétrica neste copolímero foi observada pela primeira vez em 1980 por um grupo de pesquisadores japoneses³³⁻³⁵. Primeiramente, um comportamento térmico curioso foi observado para a constante dielétrica de uma amostra com 45 mol%

de TrFE. Como pode ser observado na Figura 1.9^{34,36}, em torno de 65 °C, a constante dielétrica atinge um máximo e se comporta satisfazendo aproximadamente a Lei Clássica de Curie-Weiss

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{(T - T_0)}$$

para $C = 3600 \text{ K}$ ($T > T_0$) e $C = 500 \text{ K}$ ($T < T_0$), onde $T_0 = 343 \text{ K}$. Ao mesmo tempo, a polarização elétrica do filme polarizado e a constante piezoelétrica caem para zero, nesta

TABELA 1.2

Dados termodinâmicos selecionados para os copolímeros P(VDF-TrFE) com 25,30 e 40 mol% de TrFE. Fontes: refs. 50-53.

% TrFE	25	30	40
Peso Molecular (g/mol)	68,5	69,4	71,2
Entalpias de Transição (cal/mol)			
Aquecimento	410	350	170
Resfriamento	-330	-320	-130
Entalpia de Fusão (cal/mol)	540	480	430
Temperaturas de Transição (K)			
Aquecimento	402	382	347
Resfriamento	345	337	334
Ponto de Fusão (K)	423	424	427
Entropias de Transição ($10^3 \text{ J/m}^3 \text{ K}$)			
Aquecimento	1,15	1,03	0,556
Resfriamento	1,08	1,05	0,437
Entropia de Fusão ($10^3 \text{ J/m}^3 \text{ K}$)	1,44	1,27	1,14
Cristalinidade (%)	74	65	59
Constante de Curie C (K)	5400	4300	3200
Polarização Espontânea a 300K ($\mu\text{C/m}^2$)			
Teórica*	15,3	13,7	10,2
Medida : ref. [52]	9,0	8,8	7,0
Campo Coercivo (MV/m)	300	250	140
Parâmetros Dielétricos Não Lineares			
$(\varepsilon_0 C)^{-1}$ (10^7 Vm/CK)*	2,1	2,3	3,5
ξ ($10^{11} \text{ Vm}^5 \text{ C}^{-3}$)*	-2,5	-3,7	-3,5
ζ ($10^{13} \text{ Vm}^9 \text{ C}^{-5}$)*	1,1	2,2	5,4

Obs.: Todas as temperaturas são do pico máximo de DSC. (*) Valores Estimados.

mesma região de temperatura. É observado também uma anomalia na capacidade calorífica³⁷ ao lado de um aumento contínuo do espaçamento de rede (d) medido por

difração de raios X (19° em 2θ)³⁸. Após estes trabalhos iniciais, a ferroeletricidade em copolímeros do PVDF com trifluoretileno foi extensivamente investigada por vários autores³⁹⁻⁴⁹.

Atualmente, a ocorrência da transição de fase ferro-paraelétrica nestes copolímeros é atribuída ao aparecimento de seqüências *gauche* entre as seqüências *all-trans* da fase de baixa temperatura. A transição, que apresenta grande histerese térmica e também entalpia

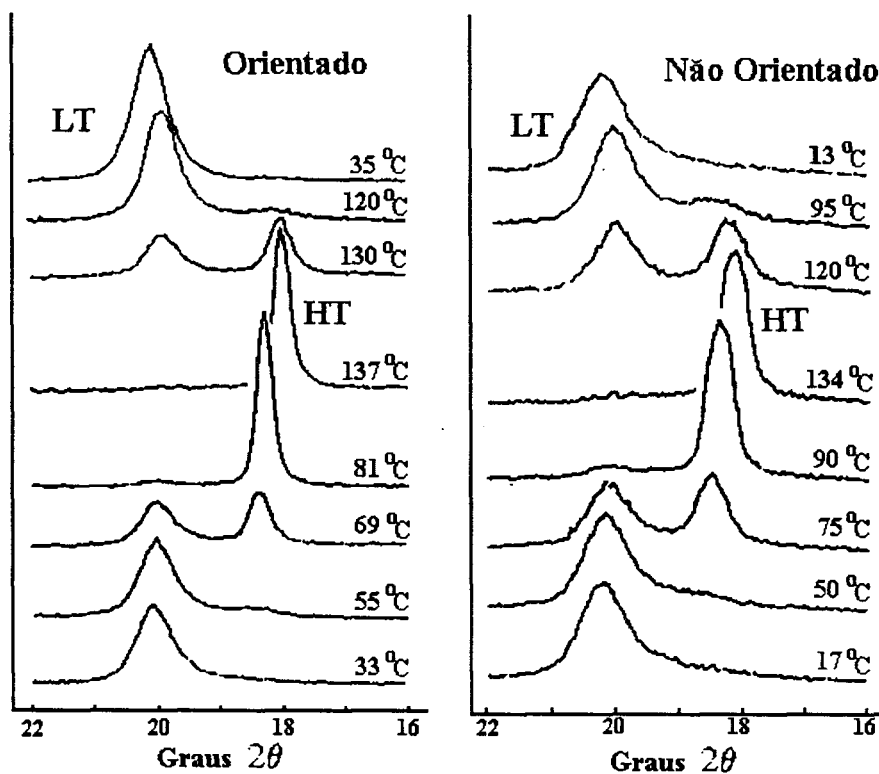


Figura 1.10 – Dependência em temperatura das difrações de raios X (200, 110) medida para amostras orientadas e não orientadas do copolímero P(VDF-TrFE), com 28 mol% de TrFE. As fases de baixa (LT) e alta (HT) temperatura, correspondentes à fase ferroelétrica e paraelétrica respectivamente, estão indicadas no difratograma. Fonte: ref. 41.

de transição (Tabela 1.2), é do tipo ordem-desordem com um caráter de primeira ordem para composições pelo menos entre 18 e 50 mol% de TrFE. Em sua conformação *all-trans*, as cadeias poliméricas são empacotadas e pertencem ao grupo ortorrômbico $mm2$ e, em altas temperaturas, elas apresentam uma conformação desordenada com estrutura hexagonal $6/mmm$.

Na Tabela 2 são apresentados os principais dados termodinâmicos para os copolímeros P(VDF-TrFE) com 25, 30 e 40 mol% de TrFE que, como citado anteriormente, apresentam a fase ferroelétrica β do PVDF. Como pode ser observado pelos valores do calor latente e histerese térmica, o caráter de primeira ordem da transição é mais pronunciado para menores proporções de TrFE. Na Figura 1.10 são mostrados os difratogramas de raios X (reflexões 200 e 110) para o copolímero com 28 mol% de TrFE, quando se varia a temperatura em amostras orientadas e não orientadas⁴¹. É fácil observar as fases de baixa temperatura (*all-trans*, LT) e de alta temperatura (*gauche*, HT). Note que existe uma reversibilidade dos picos (com histerese térmica) quando a temperatura é novamente abaixada e que, tanto ao se elevar quanto ao abaixar a temperatura, as duas fases coexistem em torno da transição de fase, i.e., 130 °C no aquecimento e 69 °C no resfriamento, indicando que a transição é parcialmente difusa.

A variação da temperatura de transição de fase ferroelétrica com a composição molar nos copolímeros pode ser vista nos termogramas de calorimetria por varredura diferencial (DSC) para amostras com 20, 25, 30 e 40 mol% de TrFE. Os dados são para o primeiro ciclo de aquecimento (20 °C/min, Figura 1.11a) e resfriamento (20 °C/min, Figura 1.11b). As amostras foram previamente resfriadas no ar a partir da fusão. Os picos endotérmicos da Figura 1.11a estão associados com a transição de primeira ordem entre

as fases ferroelétrica e paraelétrica. Quanto maior o conteúdo de TrFE no copolímero, menos estável é a fase ferroelétrica. O pico adicional observado na amostra com 20 % está relacionado com a fusão dos cristalitos, cuja temperatura diminui com o aumento do percentual de TrFE. Na Figura 1.11b os picos exotérmicos correspondem à transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica durante o resfriamento. Comparando com o aquecimento, pode-se observar a grande histerese térmica. Nota-se também que os picos que acompanham a transição são largos, abrangendo uma grande faixa de temperatura.

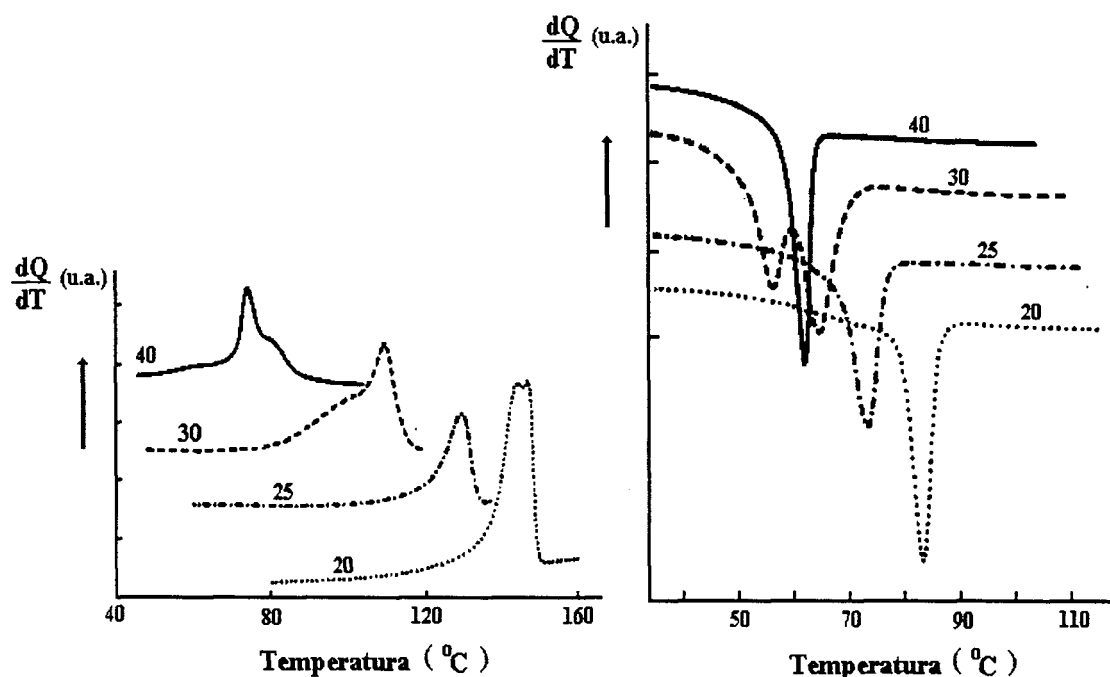


Figura 1.11 – Termogramas DSC dos copolímeros P(VDF-TrFE) com o percentual molar de TrFE indicado. As amostras foram resfriadas a partir da fusão. Foram utilizadas taxas de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ tanto para o primeiro aquecimento (a), quanto para o resfriamento subsequente (b). Fonte: ref. 50.

As transições ferroelétricas dos copolímeros do PVDF com o trifluoretileno podem ainda ser caracterizadas pelo comportamento de algumas bandas de absorção em espectrometria de infravermelho, relacionadas às conformações *all-trans* e *gauche*. Para não estendermos muito no escopo deste trabalho, esta técnica será abordada mais adiante,

no Capítulo 3, aonde apresentaremos uma descrição detalhada do referido comportamento na parte referente à espectroscopia FTIR. Ademais, uma excelente revisão do comportamento ferroelétrico destes copolímeros, abordando várias técnicas experimentais e aproximações teóricas, pode ser encontrada nas referências [53] (por R. L. Moreira) e [54] (por K. Tashiro).

1-c) O PVDF e suas Blendas

A mistura de um polímero, que possua certas propriedades (A, B, C ...), com um outro polímero, que apresente propriedades diferentes daquelas do primeiro (a, b, c ...), produz um terceiro polímero com propriedades às vezes diferentes dos dois primeiros (A, a, Aa, B, Bb...), dependendo dos parâmetros utilizados para a mistura e também das características das propriedades. Essas misturas constituem as chamadas “blendas de polímeros”.

Na produção de uma blenda pode-se, por exemplo, tentar melhorar a rigidez de um polímero misturando-o com pequenas porções de um outro polímero rígido. Pode-se ainda adicionar um terceiro polímero cujas propriedades sejam interessantes para a aplicação desejada. Enfim, existem várias razões para se alterar a composição de um material polimérico. Dentre elas pode-se citar a melhora da performance, o aumento da durabilidade, a criação de novas propriedades, a redução de preços, etc.

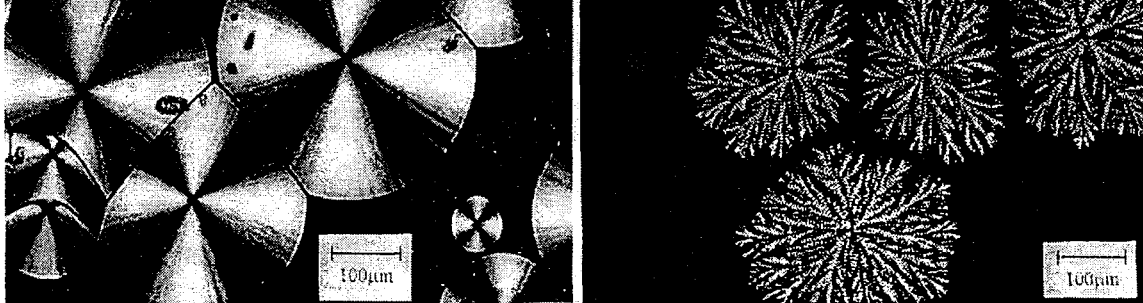
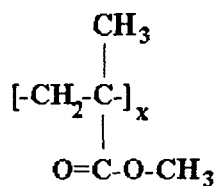


Figura 1.12 – Imagens típicas de microscopia polarizante das esferulitas de uma amostra de α -PVDF puro tratado termicamente à 160 °C por 115 min. (foto da esquerda) e de uma amostra da blenda de PVDF/PMMA, com 50 mol% de PMMA, tratada termicamente à mesma temperatura por 118 horas (foto da direita). Fonte: ref. 64.

Devido ao fato do PVDF ser um dos raros polímeros cristalinos termodinamicamente compatíveis com outros polímeros, suas blends têm sido objeto de vários trabalhos científicos⁵⁵ e patentes, desde 1966. O poli(tetrametileno adipato) [PTMA], poli(vinil metil cetona) [PVMK], poli(etil acrilato) [PEA], poli(acrilato de metila) [PMA], poli(etil metacrilato) [PEMA] e o poli(metacrilato de metila) [PMMA] são exemplos de polímeros compatíveis com o PVDF relatados na literatura^{9,56}. Dentre estes, o PMMA é sem dúvida o que mais têm despertado o interesse dos pesquisadores⁵⁷⁻⁶³ e, na verdade, tornou-se uma espécie de padrão para o estudo do fenômeno da mistura de polímeros com componentes cristalizáveis. A razão deste particular interesse é a sua grande disponibilidade no mercado e o fato dos fenômenos estruturais e termodinâmicos ligados à mistura tais como, cristalização, transição vítrea e fusão, ocorrerem em uma faixa de temperatura bastante acessível experimentalmente.

A molécula do PMMA é composta de uma cadeia central com monômeros $\text{CH}_2\text{-C}$ que se repetem e também de dois grupos laterais ligadas ao átomo de carbono destes monômeros, como mostra o esquema a seguir:



Normalmente, o PMMA não é estereoregular e portanto não pode cristalizar. Entretanto ele afeta profundamente a cinética de cristalização do PVDF, provocando em geral mudanças na temperatura de transição vítrea e na mobilidade das cadeias. A título de ilustração, a Figura 1.12 mostra a transição de uma esferulita compacta e regular da fase α do PVDF puro, para uma esferulita mais aberta e dendrítica de uma blenda de PVDF/PMMA com 50 % em peso (wt%) de PMMA⁶⁴.

Em 1975, Nishi e Wang⁶⁵ examinaram em detalhes a depressão na temperatura de fusão e os efeitos cinéticos na cristalização destas blendas em toda a faixa de composição. Eles mostraram que esta depressão pode ser explicada em termos da termodinâmica da mistura de um polímero cristalino com outro amorfo e também que ela pode ser caracterizada por um parâmetro de interação negativo, χ_{12} , igual a $-0,295$ à 160°C . Tal parâmetro introduz um termo na energia livre do sistema igual a

$$F = k T \chi_{12} v_1 v_2 \quad ,$$

onde v_1 e v_2 são as concentrações (volumétricas) dos componentes da blenda, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Na Figura 1.13 é mostrada a dependência em composição das temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea. A

temperatura de fusão dos cristallitos (T_m) do PVDF decai suavemente à medida em que PMMA é adicionado, até a proporção de 40%, enquanto a temperatura de cristalização (T_{rec}) aumenta bruscamente. Tal fato sugere, à primeira vista, que as cadeias do PMMA, ou pelo menos parte delas, estejam se alojando na região cristalina do PVDF.

A transição vítrea é a passagem de um estado aonde as cadeias de polímeros amorfos estão congeladas para um estado aonde elas tem liberdade de movimento. A temperatura da transição vítrea em blendas binárias de polímeros amorfos é um forte indicador de miscibilidade dos componentes. Ao misturarmos dois polímeros com temperaturas de transição T_{g1} e T_{g2} , se eles são miscíveis, a temperatura de transição vítrea da blenda será intermediária à dos componentes, isto é,

$$T_{g1} < T_g < T_{g2} \quad , \quad \text{se } T_{g1} < T_{g2} \quad .$$

Na Figura 1.13, T_g varia, dependendo da composição, entre a T_g do PVDF e a do PMMA, indicando que realmente os componentes são compatíveis em toda a faixa de composição. Mais do que isto, indica também que a interação entre as cadeias do PMMA e do PVDF se dá na parte amorfa deste último. Tal indicação leva à conclusão de que as cadeias do PMMA residiriam tanto na parte cristalina quanto na parte amorfa do PVDF. Apenas em 1985, Hahn *et al.*⁶⁷, usando difração de raios X com ângulos pequenos (SAX), demonstraram que estas interações acontecem somente na parte amorfa, levando à conclusão de que as alterações nos parâmetros cristalinos (T_m e T_{rec}) devem ser atribuídos à mudanças na mobilidade das cadeias do PVDF durante a cristalização.

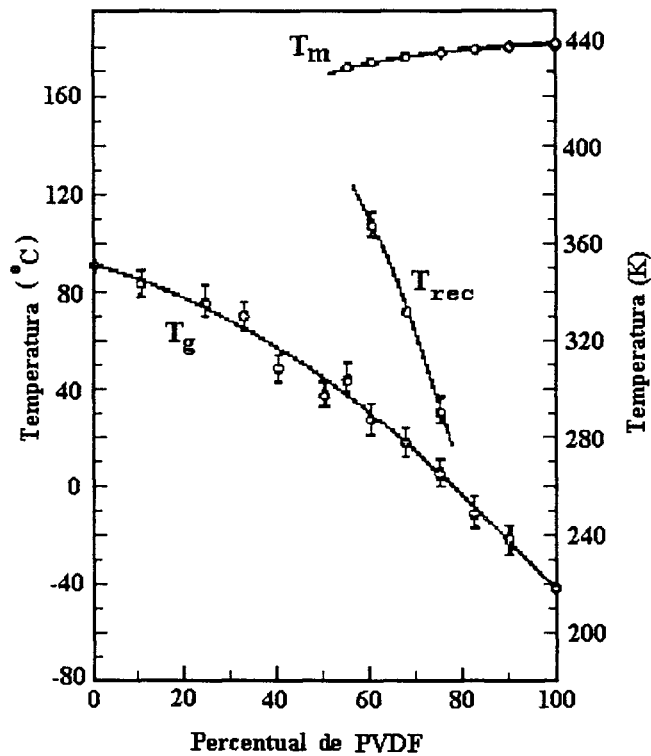


Figura 1.13 – Variação das temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_{rec}) e de transição vítrea (T_g), em função do percentual de PVDF em blendas de PVDF/PMMA resfriadas no ar a partir da fusão. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dados das referências 65 e 66.

Ainda com relação à transição vítrea, é interessante observar que a adição de PMMA (que à temperatura ambiente está abaixo de sua transição vítrea à $95\text{ }^{\circ}\text{C}$) ao PVDF, tende a endurecer o material e, portanto, piorar as suas características piezoelétricas, visto que essas dependem também da maciez da fase amorfa. De fato, C. Domenici *et al.*⁶⁸ reportaram em 1984 que as propriedades piezoelétricas de blendas de PVDF/PMMA são muito pobres.

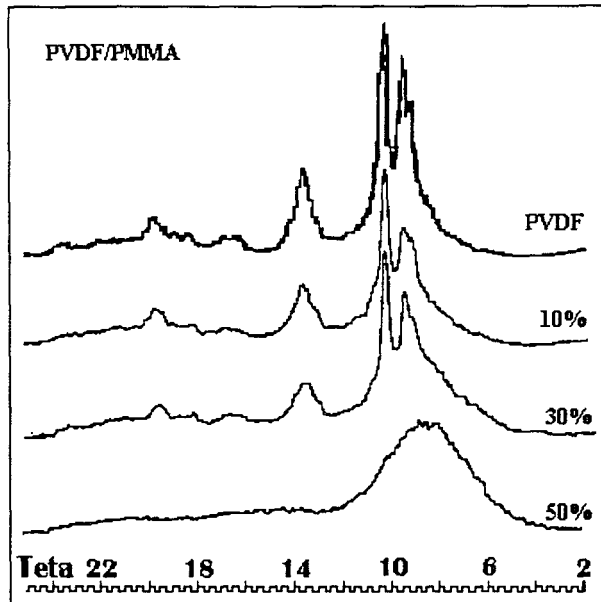


Figura 1.14 – Difratoogramas de raios X de blendas de PVDF/PMMA com 0, 10, 30 e 50% em peso de PMMA.

A compatibilidade desses dois polímeros foi também verificada por uma série de outras técnicas incluindo NMR^{58,69}, espalhamento Brillouin⁷⁰, espectroscopia FTIR⁷¹ e espalhamento de raios X⁷². Na Figura 1.14 apresentamos os difratogramas por nós obtidos, relativos às amostras de PVDF puro (Atochem) e de blendas com o PMMA (PlexiglassTM), nas composições de 10, 30 e 50 % em peso de PMMA, utilizando o método descrito no Capítulo 2 (preparação de amostras). Os picos mais proeminentes observados na faixa entre $\theta = 9,5$ e 10^0 são reflexões nos planos (020) e (110), respectivamente, característicos da fase α do PVDF (muito embora, sob condições especiais⁷³, seja possível se obter a fase ferroelétrica β). Entre as composições de 30 e 50%, estas reflexões, bem como as de ângulo mais elevado, desaparecem, indicando amorfização do sistema. À medida que o PMMA é adicionado no PVDF, os picos cristalinos permanecem na mesma posição, indicando que os cristalitos não incorporaram PMMA (a célula não inchou). Entretanto, uma pequena redução na cristalinidade é

observada (pequena redução na área sob os picos) além da não redução do tamanho dos cristalitos (não alargamento dos picos). Conclui-se que a redução da cristalinidade é devida à redução do número de cristalitos formados. Tal conclusão está em perfeito acordo com o estudo sobre cristalização de esferulitas realizado por Wang e Nishi⁵⁹, que detectaram um decréscimo de mais de 100 vezes na taxa de crescimento das esferulitas α e γ , na mesma faixa de composição (0 a 50%).

Para se investigar as alterações introduzidas nas propriedades ferroelétricas do PVDF ao se adicionar PMMA, é interessante observar as propriedades dielétricas destas blendas, visto que essas duas propriedades estão intimamente correlacionadas. Além do mais, medidas da dependência da permissividade complexa em função da temperatura e frequência permitem uma visão singular de um número de características dinâmicas e estruturais a nível microscópico. Yano⁷⁴ e Kakutani⁷⁵ reportaram, em 1970, que o PVDF puro apresenta quatro relaxações dielétricas à 1 kHz: uma relaxação α a 80 °C, uma relaxação β' a 50 °C, uma relaxação β a -20 °C e uma relaxação γ a -80 °C. Eles atribuíram essas relaxações à:

α \Rightarrow Mobilidades das cadeias associadas a defeitos nos cristalitos, com energia de ativação⁷⁵ de 24 Kcal/mol;

β \Rightarrow Movimentos “micro-Brownianos” na fase amorfa, ligada à transição vítrea.

Essa relaxação parece exibir um comportamento WLF⁷⁶, com energia de ativação variando entre 50 e 120 Kcal/mol;

β' \Rightarrow Curvatura ou dobra das cadeias na fase amorfa⁵⁶;

γ \Rightarrow Rotação das cadeias na fase amorfa⁷⁴ (energia de ativação: 12 Kcal/mol).

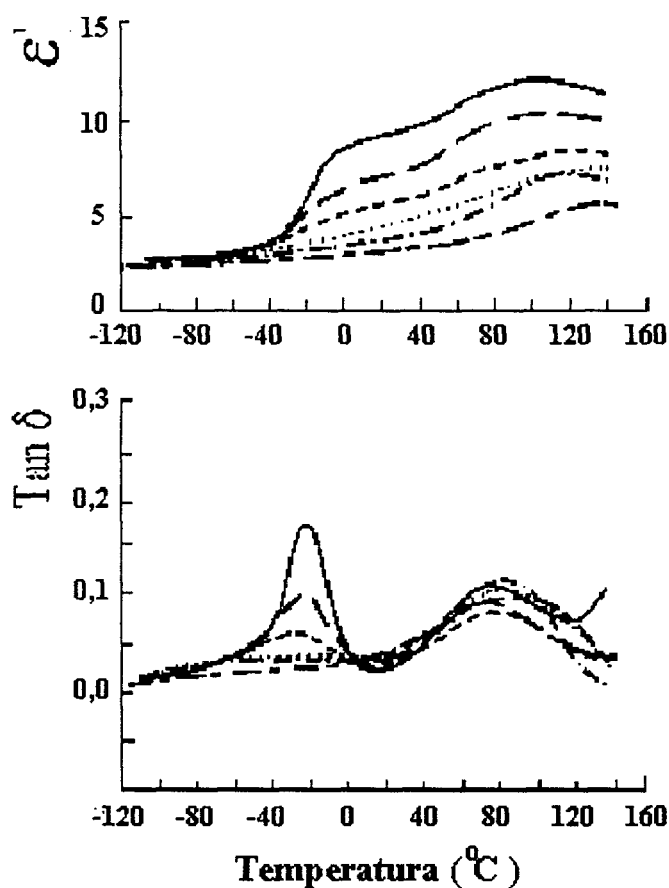


Figura 1.15 – Variação da constante dielétrica (ϵ') e tangente de perdas ($\text{Tan } \delta$) com a temperatura a 1 kHz para amostras de PVDF/PMMA com 0% (—), 10% (---), 20% (— · —), 40% (•••), 60% (-.-.-) e 80% (- - -) em peso de PMMA. Fonte: ref. 67 e 68.

Na Figura 1.15 são mostradas a variação da constante dielétrica (ϵ') e da tangente de perdas ($\text{Tan } \delta$) com a temperatura, na frequência de 1 kHz, para amostras de blendas de PVDF/PMMA com percentuais de PMMA variando de 0 a 80%. Como pode ser observado, a adição de PMMA quase não afeta as localizações destas relaxações nas escalas de temperatura e frequência, respectivamente. Tal fato coloca imediatamente em dúvida a origem atribuída à relaxação β , i.e., transição vítrea, desde que seria esperado um aumento gradual da temperatura do pico de relaxação, na medida em que o PMMA é

adicionado à blenda. Alguns autores associam esta relaxação a movimentos na fase cristalina⁷⁷, enquanto outros a atribuem à presença de defeitos na interface amorfo-cristalina^{56,67}. Esta controvérsia existe ainda hoje, permanecendo sem uma explicação adequada. Voltaremos a discutir esta relaxação no Capítulo 3, quando estivermos investigando uma relaxação análoga em blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA.

1-d) Blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA

Após esta abordagem inicial, descrevendo algumas propriedades do PVDF, seus copolímeros com trifluoretileno P(VDF-TrFE_{x%}), do PMMA e das blendas de PVDF/PMMA, chegamos às blendas dos copolímeros de P(VDF-TrFE) com PMMA, alvo principal das investigações realizadas neste trabalho. A descrição das propriedades acima teve o objetivo de esboçar o cenário tecnológico e científico em que se situam estas blendas. Apresentaremos a seguir a justificativa para a escolha deste material polimérico como objeto de estudo, deixando para o início do Capítulo 3 uma breve descrição dos pouquíssimos trabalhos já realizados por outros autores sobre esse assunto⁷⁸⁻⁸⁰. É interessante destacar que dos três trabalhos, um foi publicado durante a realização deste que agora apresentamos.

Justificativa

Os copolímeros do PVDF com o TrFE normalmente encontram aplicação na maioria dos dispositivos aonde o próprio homopolímero é utilizado, ressaltando-se aquelas em que são exploradas as propriedades ferroelétricas do material.

Recentemente, as blendas de copolímeros fluorados do PVDF com outros polímeros começaram a despertar atenção. Particularmente, blendas com o polimetilmetacrilato [PMMA] demonstraram ser bastante atraentes em vista das ótimas propriedades óticas deste último, o que garante a este novo material uma gama de aplicações bastante ampla. Dentre as possíveis aplicações, podemos destacar inicialmente duas:

1. Ótica Não Linear

Propriedades Óticas Não Lineares (NLO) têm despertado muito interesse nos últimos anos devido ao grande número de possíveis aplicações em tecnologia de telecomunicações óticas. Por exemplo, sistemas tipo convidado-hospedeiro de moléculas de corantes em filmes finos são bastante promissores como dispositivos eletro-óticos (EO) e geradores de segundo harmônico (SHG). Para quebrar a centrosimetria e induzir efeitos NLO de segunda ordem, estes sistemas têm que ser polarizados .

Tanto o PVDF quanto os seus copolímeros com TrFE possuem alta eficiência SHG, devido ao alinhamento dos dipolos CF_2 , que produzem um campo elétrico interno. Este campo atua nos dipolos das moléculas NLO, ajudando a manter o seu alinhamento dipolar e a não centrosimetria orientacional. Entretanto, estes polímeros apresentam propriedades óticas muito ruins, no que se refere a guia de ondas, devido à sua cristalinidade parcial.

As blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA aparecem como uma solução interessante para este problema devido às boas propriedades óticas e mecânicas do PMMA em conjunção com as propriedades ferroelétricas do copolímero, seja como substrato ou meio hospedeiro das moléculas NLO⁸⁰.

2. Filmes Termoluminescentes

Materiais termoluminescentes que possuam picos de emissão em temperaturas um pouco abaixo de 100 °C, como por exemplo o Sulfato de Cálcio dopado com Manganês [CaSO₄:Mn] embebido em filme de PVDF, foram propostos como alternativa às chapas radiográficas tradicionais, no que diz respeito à uma melhoria na eficiência da produção de imagens e, conseqüentemente, à uma diminuição das doses de radiação recebidas pelos pacientes e trabalhadores⁸¹.

A utilização de blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA em lugar do PVDF constitui uma solução original para os problemas de transparência ótica apresentados por estes filmes, visto que o sinal termoluminescente emitido pelos fósforos luminescentes tem a sua eficiência maior na região do visível. Há de se considerar também a absorção térmica das blendas na região do infravermelho, pelo fato do aquecimento de um filme termoluminescente ser normalmente realizado com laser de CO₂. Nós podemos pressupor que a blenda copolímero/PMMA apresente menor absorção neste comprimento de onda (10,6 µm) que o PVDF, visto que este último possui um modo vibracional em

10,25 μm , ausente no copolímero⁸². Além disto, o PMMA é ainda menos absorvente nesta região⁷³. Estas suposições foram confirmadas experimentalmente, como mostrado no Capítulo 3.

Finalmente, um interesse de caráter mais genérico nas blendas de P(VDF-TrFE) / PMMA seria um melhor entendimento das propriedades fundamentais de formação de blendas em geral. Pelo fato de um dos componentes destas blendas apresentar transições ferroelétricas em temperaturas abaixo da temperatura de fusão, pode-se obter um grande número de informações adicionais, analisando-se o que acontece com as temperaturas de transição vítrea, temperaturas e entalpias de transição ferroelétrica e fusão, à medida em que se varia o percentual de PMMA no copolímero.

REFERÊNCIAS (Capítulo 1)

1. J. Valasek, Phys. Rev. **15**, 537 (1920).
2. Landolt-Börnstein New Series Group III; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, Vol. **16** (1982).
3. M. Latour, Polymer **18**, 278 (1977).
4. D. Naegele e D. Y. Yoon, Appl. Phys. Lett. **33**, 132 (1978).
5. H. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **8**, 975 (1969).
6. J. G. Bergman, J. H. McFee e G. R. Crane, Appl. Phys. Lett. **18**, 203 (1971).
7. M. E. Lines e A. M. Glass, em Principles and Applications of Ferroelectric Materials, (Oxford University, Oxford), 1979.
8. A. J. Lovinger, Science **220**, 1115 (1983).
9. A. J. Lovinger, em Developments in Crystalline Polymers, D. C. Bassett, Ed. (Applied Science, London, 1982), vol. 1, capítulo 5.
10. W. W. Doll e J. B. Lando, J. Macrom. Sci.-Phys. **B4**, 309 (1970).
11. R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani e H. Tadokoro, Polym. J. **3**, 600 (1972).
12. M. A. Bachmann e J. B. Lando, Macromolecules **14**, 40 (1981).
13. M. Kobayashi, K. Tashiro e H. Tadokoro, Macromolecules **8**, 158 (1975).
14. R. Hasegawa, M. Kobayashi e H. Tadokoro, Polymer J. **3**, 591 (1972).
15. B. L. Farmer, A. J. Hopfinger e J. B. Lando, J. Appl. Phys. **43**, 4293 (1972).
16. YE. L. Galp'perin, YU. V. Strogalin e M. P. Mlenik, Vysokomol. Soyed **7**, 933 (1965).
17. B. A. Newman, C. H. Yoon e K. D. Pae, J. Mat. Sci., **14**, 2391 (1979).

18. R. K. Jain e R. Simha, J. Mat. Sci., **14**, 2645 (1979).
19. S. K. Tripathy, R. Potenzzone Jr., A. J. Hopfinger, N. C. Banik e P. L. Taylor, Macromolecules **12**, 656 (1979).
20. M. A. Bachmann, W. L. Gordon, J. L. Koenig, e J. B. Lando, J. Appl. Phys., **50**, 6106 (1979).
21. M. Latour, A. Montaner, M. Galtier e G. Geneves, J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed., **19**, 1121 (1981).
22. D. K. Das-Gupta e K. Doughty, J. Appl. Phys., **49** (8), 4601 (1978).
23. G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst e S. C. Roth, J. Appl. Phys., **49** (10), 4998 (1978).
24. A. J. Lovinger, Macromolecules **14**, 322 (1981).
25. J. E. Dohaney, A. A. Dukert e S. S. Preston III, Vinylidene fluoride polymers, em Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Willey, Ed. (N. M. Bikales, New York, 1971), Vol. 14, p. 600.
26. J. M. Kenney e S. C. Roth, J. Res. Natl. Bur. Stand. **84**, 447 (1979).
27. J. A. Giacometti e O. N. Oliveira Jr., IEEE Trans. on Electrical Insul. **27**, 924 (1992).
28. R. G. Kepler e R. A. Anderson, J. Appl. Phys., **49**, 1232 (1978).
29. H. Dvey-Aharon, T. J. Sluckin, P. L. Taylor e A. J. Hopfinger, Phys. Rev. B **21**, 3700 (1980).
30. R. G. Kepler e R. A. Anderson, CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **9**, 399 (1980).
31. T. Takahashi, M. Date e E. Fukada, Appl. Phys. Lett. **37**, 791 (1980).
32. J. H. McFee, J. G. Bergman e G. R. Crane, Ferroelectrics **3**, 305 (1972).

33. T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu e A. Chiba, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, L109 (1980).
34. T. Yamada, T. Ueda e T. Kitayama, J. Appl. Phys. **52**, 948 (1981).
35. Y. Higashihata, J. Sako e T. Yagi, Ferroelectrics **32**, 85 (1981).
36. T. Furukawa, G. E. Johnson e H. E. Bair, Ferroelectrics **32**, 61 (1981).
37. H. Mizuno, Y. Nagano, K. Tashiro e M. Kobayashi, J. Chem. Phys. **96**, 3234 (1992).
38. Y. Tajitsu, A. Chiba, T. Furukawa, M. Date e E. Fukada, Appl. Phys. Lett. **36**, 286 (1980).
39. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis e M. G. Broadhurst, Polymer **24**, 1225 (1983).
40. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis e M. G. Broadhurst, Polymer **24**, 1233 (1983).
41. K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani e H. Tadokoro, Ferroelectrics **57**, 297 (1984).
42. J. K. Krüger, J. Petzelt e J. F. Legrand, Colloid and Polymer Sci. **264**, 791 (1986).
43. S. Ikeda, H. Koninami, K. Koyama e Y. Wada, Ferroelectrics **76**, 421 (1987).
44. K. Tashiro e M. Kobayashi, Polymer **29**, 426 (1988).
45. K. Tashiro, Phase Transitions **18**, 213 (1989).
46. R. L. Moreira, P. Saint-Grégoire e M. Latour, Phase Transitions **14**, 243 (1989).
47. J. F. Legrand, Ferroelectrics **91**, 303 (1989).
48. T. Furukawa, Phase Transitions **18**, 143 (1989).
49. T. Furukawa, Ferroelectrics **104**, 229 (1990).

50. R. L. Moreira, P. Saint-Grégoire, M. Lopez e M. Latour, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **27**, 709 (1989).
51. R. L. Moreira, R. P. S. M. Lobo, G. Medeiros-Ribeiro e W. N. Rodrigues, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **32**, 953 (1994).
52. P. Kappler, Proc. European Symp. on Polymeric Materials, (Lyon, France, 1987), paper EPB10.
53. R. L. Moreira, em Polymeric Materials Encyclopedia, J. C. Salamone, Ed. (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1996), vol. 11 (T-Z), pg 8596.
54. K. Tashiro, em Ferroelectric Polymers, H. S. Nalwa, Ed. (Marcel Dekker, Inc., New York, 1995), capítulo 2.
55. D. R. Paul e J. W. Barlow, J. Macromol. Sci-Rev. Macromol. Chem. **C18**, 109 (1980).
56. B. -J. Jungnickel, em Ferroelectric Polymers, H. S. Nalwa, Ed. (Marcel Dekker, Inc., New York, 1995), capítulo 4.
57. D. R. Paul e J. O. Altamirano, Ad. Chem. Ser. **142**, 371 (1975).
58. F. A. Bovey, F. C. Schilling, T. K. Kwei e H. L. Frisch, Macromolecules **10**, 559 (1977).
59. T. T. Wang e T. Nishi, Macromolecules **10**, 421 (1977).
60. D. J. Hourston e I. D. Hughes, Polymer **18**, 1175 (1977).
61. D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein e D. C. Wahrmund, Polym. Eng. Sci. **18**, 1225 (1978).
62. E. Roerdink e G. Challa, Polymer **21**, 509 (1980).
63. B. S. Morra e R. S. Stein, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **20**, 2243 (1982).

64. D. Braun, M. Jakobs e G. P. Hellmann, Polymer **35**, 706 (1994).
65. T. Nishi e T. Wang, Macromolecules **8**, 909 (1975).
66. J. S. Noland, N. N. C. Hsu, R. Saxon e J. M. Schmitt, Adv. Chem. Ser. **99**, 15 (1971).
67. B. Hahn, J. Wendorff e D. Y. Yoon, Macromolecules **18**, No. 4, 718 (1985).
68. C. Domenici, D. De Rossi, A. Nannini e R. Verni, Ferroelectrics **60**, 61 (1984).
69. D. C. Douglas e V. J. McBrierty, Macromolecules, **11**, 766 (1978).
70. G. D. Patterson, T. Nishi e T. T. Wang, Macromolecules **9**, 603 (1976).
71. M. M. Coleman, M. M. Zarian, D. F. Varnell e P. C. Painter, Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. **15**, 745 (1977).
72. J. H. Wendorff, Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. **18**, 439 (1980).
73. C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, D. Broussoux, B. Servet e F. Micheron, Polymer Communications **24**, 110 (1983).
74. S. Yano, J. Polymer Sci. **8**, A2, 1057 (1970).
75. H. Kakutani, J. Polymer Sci. **8**, A2, 1177 (1970).
76. N. G. McCrum, B. E. Read e G. Willians, em *Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids*, Ed. (John Wiley, London-New York-Sidney, 1967).
77. A. Peterlin e J. D. Holbrook, Kolloid-Z. **203**, 68 (1965).
78. K. Saito, S. Miyata, T. T. Wang, Y. S. Jo e R. Chujo, Macromolecules **19**, 2450 (1986).
79. N. Tsutsumi, T. Ono e T. Kiyotsukuri, Macromolecules **26**, 5447 (1993).
80. A. Bürgel, W. Kleeman, M. Biebricher e H. Franke, Applied Physics A **60**, 475 (1995).

81. R. Zangaro, J. Gasiot e Y. Moreau, Radiation Protection Dosimetry **30**, No. 2, 111
(1990).

82. R. L. Moreira, Thèse d'Etat, Montpellier University, France (1988).

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2-a) PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para a realização das medidas experimentais foram preparados dois lotes de amostras de blendas entre o copolímero P(VDF-TrFE) com 50 mol% de TrFE e o PMMA. O primeiro lote consistiu de blendas com 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 e 70 % em peso de PMMA, prensadas a partir da fusão, com aproximadamente 200 μm de espessura, e que foram utilizadas nas medidas de difração de raios X, DSC, espectrometria UV-VISA, relaxação dielétrica, microscopia polarizante e AFM. Posteriormente, essas amostras foram reprensadas (da fusão), gerando amostras com espessura de cerca de 80 μm , que foram utilizadas nas medidas de infravermelho distante (FIR). O segundo lote consistiu de blendas com 0, 15, 30, 50, 70 e 100 % em peso de PMMA, não prensadas, com aproximadamente 30 μm de espessura, utilizadas nas medidas de infravermelho médio (MIR). Também foram preparadas blendas de PVDF / PMMA com percentuais de 10, 30 e 50% de PMMA. O copolímero P(VDF-TrFE)₅₀ e o PVDF foram fabricados pela ATOCHEM. O PMMA utilizado é do tipo comercial, marca PLEXIGLASS.

O método inicial utilizado para preparação dos filmes foi o de dissolução de aproximadamente 0,15g de polímeros em 5ml de dimetilacetamida (DMAc), 0,05ml de

anidrido acético, seguido por evaporação lenta do solvente à 60 °C e prensagem a 200 °C, sob 01 tonelada e resfriamento natural para temperatura ambiente. O tempo médio para dissolução completa era de 24 horas; a evaporação se completa em cerca de quatro a cinco dias.

Foi desenvolvido um método de produção rápida das blendas, utilizado nas amostras do primeiro lote e blendas de PVDF/PMMA. Tal método consiste na adição rápida de uma grande quantidade de água destilada, logo após a dissolução dos dois polímeros, diminuindo imediatamente a concentração do solvente e produzindo um material de aparência gelatinosa. A água é retirada e o material é então pressionado levemente para que possa sair o excesso de solvente ainda presente. Este último passo é repetido várias vezes, até que se obtenha uma amostra mais compacta, com pouco solvente e pouca água. A amostra é então colocada para secar a 60 °C em uma estufa com temperatura controlada durante mais 24 hs. Desta forma, gasta-se apenas dois dias para a produção de uma amostra em vez de uma semana ou mais, gasta pelo método utilizado inicialmente. Um outro método utilizado normalmente, mas não utilizado aqui, é a prensagem à 200 °C dos granulos, sem dissolução em solventes. As amostras não prensadas do segundo lote (para as medidas de MIR) foram preparadas por evaporação lenta.

Para a prensagem das amostras foram construídas duas chapas aquecedoras de alumínio, ferro e amianto, com termoresistores acoplados a dois controladores de temperatura. Estas duas chapas foram acopladas a uma prensa de 15 toneladas. Para uma regulagem da espessura das amostras, utilizou-se espaçadores de alumínio entre as chapas, até se obter, em média, uma espessura final de 200 microns.

2-b) CALORIMETRIA POR VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) é a técnica dominante utilizada para investigações termo-analíticas de materiais poliméricos. Ela mede a diferença entre as energias fornecidas a uma amostra qualquer e a uma referência, enquanto são submetidas a um programa de temperatura, em dois fornos controlados por sistemas de potências separados. Durante um processo, seja endotérmico ou exotérmico, uma diferença de temperatura é produzida entre a amostra e a referência. Varia-se então o fluxo de calor para a amostra, com o objetivo de reduzir a diferença de temperatura (método de potência compensada). Praticamente todos os processos físicos e químicos envolvem mudanças na entalpia ou calor específico e a aplicabilidade da DSC a sistemas de fase condensada é quase universal. Seu processo de medida é quantitativo e a mudança de entalpia é normalmente uma função da coordenada de reação do sistema.

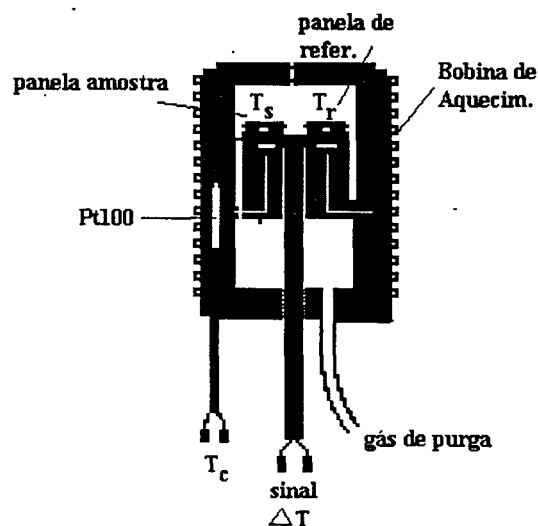


Figura 2.1 – Diagrama esquemático do princípio de funcionamento da célula de DSC30 do sistema Mettler TA3000.

Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama esquemático da célula de DSC utilizada em nossas análises térmicas¹ (Mettler TA3000) e na Figura 2.2 é mostrado um

termograma típico para polímeros cristalinos. Este sistema, como a maioria dos equipamentos DSC modernos, utiliza um só forno. O fluxo de calor excedente cedido à amostra (dH/dt), correspondente à diferença entre dQ_s/dt (potência fornecida à amostra) e dQ_r/dt (potência fornecida à referência), é calculado pela diferença de temperatura entre a amostra e a referência ($T_s - T_r$), relacionados pela lei de Ohm com analogia aos processos térmicos pela equação:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_s - T_r}{R}, \quad (2.1)$$

onde R é a resistência térmica do forno, previamente conhecida. O calor total envolvido no processo é obtido pela integração do sinal DSC, com o uso de uma linha de base no intervalo de temperatura onde ocorre o processo (Figura 2.2).

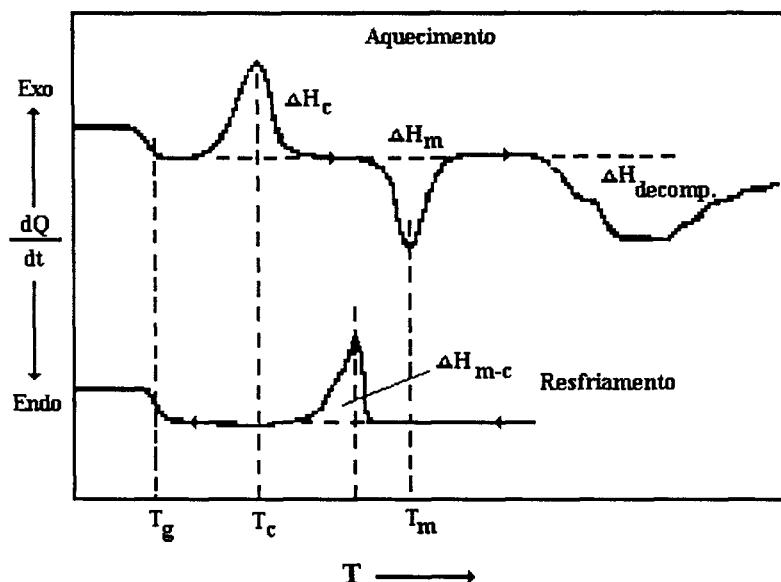


Figura 2.2 – Termograma DSC para um polímero cristalino. T_g = temperatura de transição vítrea, T_c = temperatura de cristalização, T_m = temperatura de fusão, ΔH_c = calor de cristalização, ΔH_m = calor de fusão, $\Delta H_{decomp.}$ = calor de degradação, ΔH_{m-c} = calor de recristalização a partir da fusão.

Todas as amostras medidas (lote 01) tinham massa aproximada de 10 mg e as taxas de aquecimento e resfriamento variaram de 2 a 20 °C/min, conforme o tipo de investigação em curso (ver Capítulo 3, item 3-a). A faixa de varredura em temperatura foi de -40 a 200 °C. Os ciclos de subida e descida foram realizados com aquecimento resistivo e resfriamento por fluxo de nitrogênio líquido, com atmosfera controlada de N₂.

2-c) ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL (UV-VISA)

As medidas de espectrometria na região do ultravioleta (UV) e visível (VISA) foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro HITACHI Model U-3501, nas blendas de P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA com 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 e 70 % em peso de PMMA. Este equipamento utiliza uma lâmpada de descarga de Deutério e um detetor de luz UV-VISA (fotomultiplicadora R928) para a espectrometria na região do ultravioleta (240 até 340 nm). Uma lâmpada de Iodo-Tungstênio e um detetor de PbS com sistema de resfriamento são utilizados para cobrir a região do visível e infravermelho próximo. São utilizados dois monocromadores: o primeiro é um pré-monocromador com montagem tipo Littrow, com prisma. O segundo possui uma montagem tipo Czerny-Turner com duas redes de difração (uma para UV-VISA e outra para infravermelho próximo). A precisão das medidas, especificada pelo fabricante, varia de ± 0,2 nm (UV-VISA) a ± 0,1 nm (NIR).

O porta-amostra utilizado contém uma esfera integradora de 60mm para a medida de transmitância total (ver Figura 2.3). A parede interna desta esfera é pintada com uma

fina camada branca, altamente refletora, de Sulfato de Bário. A luz que atravessa a amostra e entra dentro da esfera é repetidamente refletida nas paredes internas e finalmente cai em uma abertura ligada ao detetor. Uma luz de referência também entra na esfera, ortogonalmente ao feixe da amostra, para permitir a comparação durante a varredura na faixa de comprimento de onda especificada.

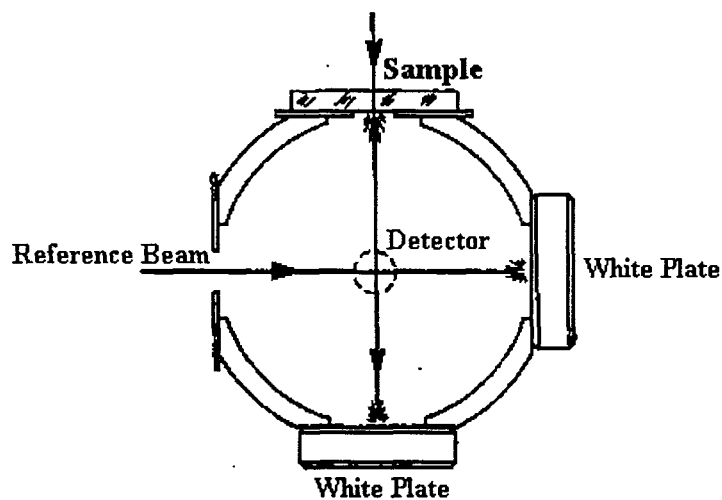


Figura 2.3 – Diagrama esquemático da esfera de transmitância total inserida dentro do porta-amostras, utilizado para as medidas na região UV-VISA. Fonte: ref. 2.

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, investigando a faixa de 190 a 900 nm. A espessura das amostras foi em média de 200 μm .

2-d) RELAXAÇÕES DIELÉTRICAS

A análise das propriedades dielétricas de um material em função da frequência do sinal elétrico aplicado e da temperatura, é uma das formas da espectroscopia de relaxações, aonde os movimentos moleculares e as transições físicas deles resultantes são

detectadas. Entretanto, esta técnica de análise termodielétrica (DETA) é limitada a atividade dipolar ou deslocamento de cargas elétricas.

No estudo das propriedades dielétricas das blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA foi utilizado um analisador de impedância HP 4192A, controlado por um microcomputador, capaz de realizar medidas simultâneas da capacitância (C) e condutância (G), com varreduras em frequência³ de 5 Hz a 13 MHz. O princípio básico de funcionamento deste equipamento é o seguinte: através de um sintetizador interno, é gerada uma onda senoidal de frequência bem definida (usamos 1 V_{rms}) que permite calcular as correntes pela relação

$$v(\omega) = Z \cdot i \quad (2.2)$$

ou

$$i = v(G + j\omega C) \quad (2.3)$$

Pode-se então obter os valores de G e C como segue:

$$G = i(0^\circ) / v \quad e \quad C = i(90^\circ) / \omega v \quad (2.4)$$

Finalmente, as partes real e imaginária da constante dielétrica são dada por

$$\epsilon' = Cd / \epsilon_0 A \quad e \quad \epsilon'' = Gd / \epsilon_0 A \omega \quad (2.5)$$

onde A é a área da amostra e d a sua espessura. Os valores de frequência e temperatura característicos de processos de relaxação podem então ser obtidos a partir do valor máximo da curva $\epsilon'' \times \epsilon'$ (diagrama Cole-Cole, figura 2.4).

Para as medidas em temperatura foi construído um crio-forno que, através de um controlador de temperatura (ATNE-ATSR100), permite programar rampas de temperaturas de -40 a 110 °C com taxas de aquecimento e resfriamento variáveis. Os

eletrodos foram obtidos depositando-se tinta prata sobre a superfície das amostras. Para a leitura da temperatura da amostra foi utilizado um termopar de Cromel-Alumel ligado a um multímetro digital (DMM 196 – KEITHLEY), com referência em gelo, conforme Figura 2.4. Um programa de computador permitiu realizar as medidas em 3 ciclos subsequentes:

1. Primeiro ciclo : de T_{ambiente} até -40°C
2. Segundo ciclo : de -40 até 105°C
3. Terceiro ciclo : de 105°C à temperatura ambiente.

As medidas foram realizadas com taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, simultaneamente em sete frequências diferentes (0,33; 1,0; 3,3; 10; 33; 100 e 300 kHz). Este programa permitiu ainda realizar, durante o aquecimento, medidas de C e G com varreduras em frequência, de 100Hz a 5 MHz, a cada 5°C , para obtenção de isotermas de relaxação.

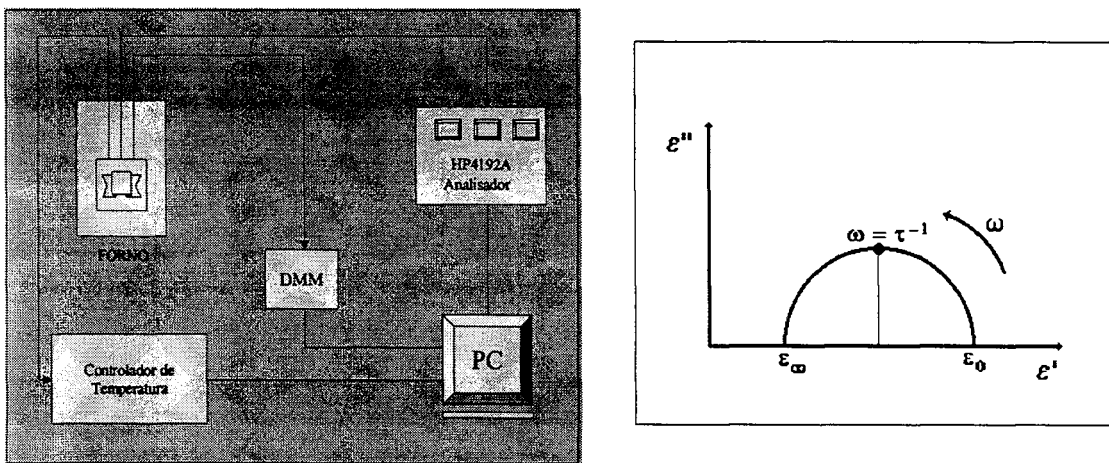


Figura 2.4 – Diagrama esquemático do sistema de medidas dielétricas (esquerdo) e esquema típico de diagrama Cole-Cole (direito).

Foram realizadas medidas nas blendas de P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA com 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 e 70 % em peso de PMMA. Medidas adicionais, também de três ciclos, foram realizadas para as amostras com 0, 10, 20 e 50 % em peso de PMMA,

com o objetivo de investigar os efeitos de recristalização das amostras. A espessura e área típica das amostras foram de 200 μm e 45 mm^2 , respectivamente.

2-e) ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Espectroscopia por transformada de Fourier (FT) é uma técnica utilizada para uma análise rápida, precisa e detalhada de espectros de luz espalhada ou absorvida. Em contraste com outras técnicas espectroscópicas ela é não dispersiva, isto é, sinais com frequências diferentes não são diretamente separados. Em vez disso, um sinal código é gerado de forma a permitir uma separação de frequências por meio da transformada de Fourier, através de cálculos computacionais. Os espectrômetros FTIR consistem basicamente de dois subsistemas distintos⁴ :

1. Um transdutor óptico acoplado com uma ótica de entrada e saída, para permitir uma irradiação adequada da amostra a ser analisada ou a interceptação da radiação oriunda da fonte interna;
2. Um computador para executar a transformada de Fourier.

O transdutor óptico consiste de um interferômetro de Michelson básico. Dispositivos ópticos de entrada e saída são construídos para introduzir uma radiação paralela no interferômetro, depois na amostra em estudo e subsequentemente em um detector. Conforme a Figura 2.5, o feixe paralelo da radiação eletromagnética na entrada do interferômetro é dividido em dois feixes de amplitudes aproximadamente iguais por meio de um “beamsplitter”, sendo que um feixe é enviado para um espelho fixo e o outro para

um espelho móvel. Estes espelhos refletem os dois feixes para o “beamsplitter”, para serem recombinados e produzir um feixe de saída. A intensidade do feixe de saída é modulada de acordo com o deslocamento do espelho móvel e as frequências contidas na radiação incidente. A título de informação, faremos uma pequena revisão da base matemática envolvida em espectrômetros FTIR.

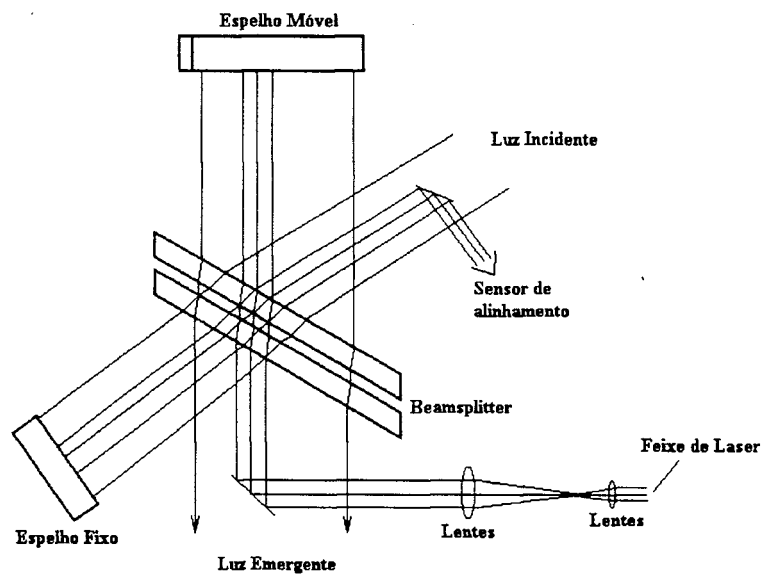


Figura 2.5 – Esquema do Interferômetro de Michelson móvel.

A radiação incidente no interferômetro de Michelson tem uma intensidade I_0 e pode ser descrita em termos da componente do campo elétrico como⁴:

$$I_0 = \langle \vec{E}(\vec{r}, t)^* \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle \quad , \quad (2.6)$$

onde a componente do campo elétrico, expressa em termos das frequências presentes, é

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{B(\nu)} e^{2\pi i(\nu + \vec{r} \cdot \vec{\sigma})} d\nu \quad , \quad (2.7)$$

sendo $B(\nu)^{1/2}$ a amplitude do componente de frequência ν e $\vec{\sigma}$ um vetor paralelo à direção de propagação, com módulo igual ao numero de onda ($\sigma = \nu/c$). O feixe de saída do interferômetro é composto então por duas componentes de campo elétrico:

$$\vec{E}_{out}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{E}_{out}(\vec{r}, t)}{2} + \frac{\vec{E}_{out}(\vec{r}, t + \tau)}{2} \quad , \quad (2.8)$$

onde τ é a diferença no tempo de propagação para os dois feixes separados. Quando a superposição dos dois feixes que retornam ao interferômetro é bastante precisa, os campos elétricos dos dois feixes podem interagir mutuamente e a intensidade de saída é dada por:

$$I_{out} = \left\langle \left[\frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{2} + \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)}{2} \right]^* \cdot \left[\frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{2} + \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)}{2} \right] \right\rangle \quad (2.9)$$

e

$$I_{out} = \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \left[\frac{\vec{E}(\vec{r}, t)^*}{2} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{2} + \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)^*}{2} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)}{2} + \frac{\vec{E}(\vec{r}, t)^*}{2} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)}{2} + \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)^*}{2} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{2} \right] dt \quad (2.10)$$

Na equação acima, os dois primeiros termos são similares a (2.1) e se tornam iguais para $T \gg \tau$. Logo

$$I_{out} = \frac{I_0}{4} + \frac{I_0}{4} + \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \left[\frac{\vec{E}(\vec{r}, t)^*}{2} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)}{2} + \frac{\vec{E}(\vec{r}, t + \tau)^*}{2} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{2} \right] dt \quad , \quad (2.11)$$

$$I_{out} = \frac{I_0}{2} + \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B(\nu)}{4} \left[e^{-2i(\nu + \vec{r} \cdot \vec{\sigma})} \cdot e^{2i(\nu(t + \tau) + \vec{r} \cdot \vec{\sigma})} + e^{-2i(\nu(t + \tau) + \vec{r} \cdot \vec{\sigma})} + e^{2i(\nu(t + \tau) + \vec{r} \cdot \vec{\sigma})} \right] d\nu dt \quad , \quad (2.12)$$

donde

$$I_{out} = \frac{I_0}{2} + \frac{1}{T} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B(\nu)}{4} [e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}] d\nu dt = \frac{I_0}{2} + \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{B(\nu)}{2} \cos 2\pi \nu t d\nu \quad (2.13)$$

Nesta equação $B(\nu)$ é a densidade de potência espectral da radiação incidente e corresponde à medida desejada. Para obtê-la, é necessário realizar uma transformada inversa de Fourier na intensidade de saída menos a metade da intensidade de entrada.

Chamando $C(\tau)$ de $I_{out} - I_0/2$, então

$$2 \int_{-\infty}^{\infty} C(\tau) \cos(2\pi \nu' \tau) d\tau = B(\nu') \quad (2.14)$$

O objetivo então é obter a intensidade da radiação de saída do interferômetro em função da diferença do tempo de propagação da radiação através dos dois braços do interferômetro. Para obter uma representação exata do espectro, essa função intensidade, chamada de interferograma, deve ser determinada para todos os atrasos de tempo positivos.

Em espectroscopia é mais costumeiro expressar a densidade de potência espectral em termos das unidades do inverso do comprimento de onda (σ , unidades cm^{-1}). O espectro nessas unidades pode ser expresso diretamente usando-se o interferograma expresso em termos do atraso do caminho óptico, x , que corresponde ao dobro do deslocamento do espelho móvel. Então, levando em conta que

$$\sigma = \frac{\nu}{c} \quad \text{e} \quad x = c\tau \quad (2.15)$$

onde c é a velocidade da luz, nós temos finalmente

$$B(\sigma) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} C(x) \cos(2\pi \sigma x) dx \quad (2.16)$$

Esta derivação da base matemática da espectroscopia por transformada de Fourier trata apenas do caso teórico ideal. Na prática, algumas limitações são impostas à técnica tais como, resolução do retardamento óptico (x) e precisão do alinhamento óptico, em virtude do nível de tecnologia incorporado aos espectrômetros interferométricos atuais.

Nas investigações por espectroscopia de infra vermelho (FTIR) das blendas de P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA, foi utilizado o espectrômetro BOMEM DA8, da Hartmann & Braun. Através da combinação de três fontes de luz (Globar, Quartzo e Mercúrio) com dois divisores de feixe (hypersplitter e KBr) e dois detetores (piroelétrico DTGS e semicondutor CdTe:Hg) pode-se obter o espectro desde o infravermelho médio (MIR, 4000 cm^{-1}) até o infra vermelho muito distante (VFIR, 10 cm^{-1})⁵. As medidas são realizadas sob vácuo ($\sim 0,6$ mm Hg) e um pequeno forno especial foi construído por nós para realizar as investigações em temperaturas de 25 a 110 °C (ver Figura 2.6). Para o controle de temperatura, foi utilizado um programador Eurotherm QPS 808 com sistema de potência da Analógica.

Para as medidas entre 800 e 4000 cm^{-1} , foram utilizadas as amostras do segundo lote, isto é, blendas de P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA com 0, 15, 30, 50, 70 e 100 % em peso de PMMA, não prensadas e com espessura média de 30 μm . A combinação fonte-divisor-detector utilizada foi Globar-KBr-CdTe:Hg.

Para as investigações do infravermelho distante (80 a 800 cm^{-1}), as amostras do primeiro lote com 0, 15, 30, 50 e 70 % de PMMA foram reprensadas a 200 °C, 1 tonelada, para se obter filmes com espessura em torno de 80 μm . Foram usadas duas combinações diferentes, Globar-hypersplitter-DTGS e Globar-KBr-DTGS. A primeira é mais eficiente entre 80 e 400 cm^{-1} . Acima deste número de onda, as amostras de 80 μm

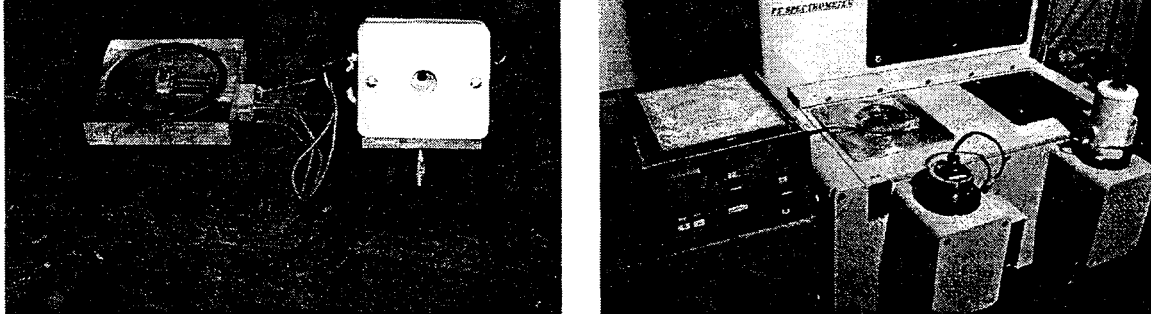


Figura 2.6 – Forno construído especialmente para as medidas de FTIR em temperatura, em detalhe (foto esquerda) e montado no espectrômetro (foto direita).

são muito absorventes. Usamos então as amostras do lote 2 (as mesmas usadas em MIR) para medidas entre 400 e 700 cm^{-1} . Como nesta região o divisor de feixes mais eficiente é o KBr, usamos a segunda configuração para novas medidas.

2-f) MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) E POLARIZANTE

Microscopia de Força Atômica é uma técnica de investigação de superfície desenvolvida muito recentemente. Ela foi inventada em 1986⁶ e, ao contrário das microscopias eletrônica e de tunelamento (SEM e STM), não requer que a superfície a ser analisada seja condutora. Em alguns casos obtém-se uma resolução capaz de distinguir moléculas simples (átomos individuais é muito raro), lateral e verticalmente.

O microscópio de força atômica tem um princípio de funcionamento surpreendentemente simples, conforme pode ser observado na Figura 2.7. Uma ponta, normalmente feita de nitrato de silício em uma forma piramidal de 4 lados (altura $2,8\text{ }\mu\text{m}$ e base de $4 \times 4\text{ }\mu\text{m}$) é conectada a um substrato fixo em um braço móvel, com uma constante de mola muito baixa (tipicamente $0,1\text{ N/m}$). Esta ponta é aproximada da

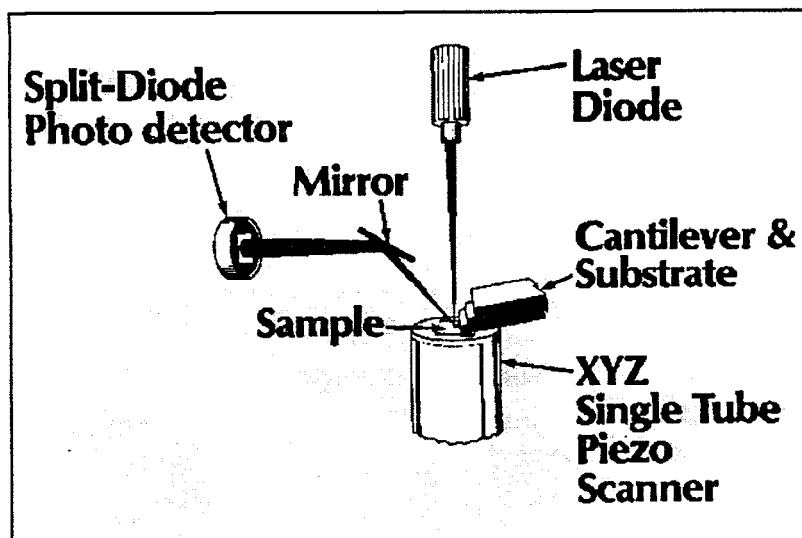


Figura 2.7 – Diagrama do dispositivo principal para medidas de AFM, no modo de deflexão de luz. Fonte: ref. 7.

superfície até que as forças atrativas de “van der Waals” sejam da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} N (em experimentos de resolução atômica a aproximação deve ser bem maior, dentro da região repulsiva, e a ponta deve ter dimensões atômicas no seu final). A superfície sólida é então varrida pela ponta por meio de um sensor piezoelétrico XYZ, registrando em torno de 400x400 pontos ou mais. A regulação da altura constante durante a varredura é controlada por um circuito de resposta de alta dinâmica Laser-Fotodetector: um feixe de laser é focado na parte de trás do braço móvel (recoberto em ouro), do lado oposto aonde está fixada a ponta. De lá, o feixe de laser é refletido para um espelho que o guia até um fotodiodo. Qualquer mudança na altura é reconhecida e imediatamente compensada pelo sensor piezoelétrico (na direção Z), criando então uma superfície topográfica. O circuito de resposta pode ser baseado na altura constante ou na força constante entre a ponta e a superfície.

Na Figura 2.8, a título de ilustração, é mostrada a imagem AFM de um filme de PVDF orientado biaxialmente (a). Em (b), essa mesma imagem é apresentada com muito mais detalhes, utilizando um recurso desta técnica chamado de imagem por contraste de fase. Nesse modo, a imagem é processada levando em conta a diferença nos tempos de resposta do braço móvel devido à dureza da superfície, quando a ponta da sonda bate em alguma saliência. Em (c) esta imagem de fase é vista com uma ampliação maior. As nanoestruturas observadas nestas três imagens são as chamadas nanoestruturas de “shish-kebab”⁷, cujo modelo é mostrado na Figura 2.8.d. Estas estruturas são formadas durante o

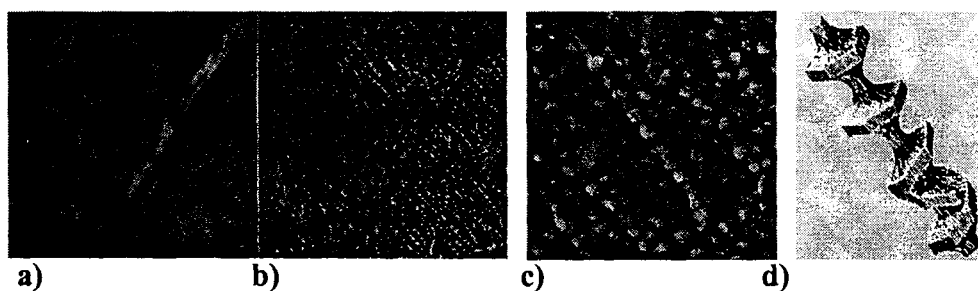


Figura 2.8 – Filme de PVDF comercial, orientado biaxialmente: imagem AFM mostrando as nanoestruturas “shish-kebab” processadas no modo normal (a) e no modo de contraste de fase (b). Em (c) é mostrada uma parte de (b) com aumento maior. Um modelo destas nanoestruturas é apresentado em (d). Fonte: ref. 7.

estiramento e também durante a cristalização, possuindo dimensões típicas de 5 nm na parte central amorfa e 15-25 nm nos hexágonos cristalinos.

Existem ainda alguns outros modos de imagem AFM que funcionam a partir de interações elétricas e magnéticas entre a ponta e a superfície a ser analisada. Nas medidas realizadas foi utilizado um microscópio NanoScope II AFM da Digital Instruments.

Microscopia Óptica Polarizante

O microscópio polarizador foi originariamente construído para análises petrográficas de fatias finas de rochas, mas logo depois ele assumiu grande importância nos campos da química, tecnologia de cerâmicas, metalografia, medicina e outros. Este microscópio difere do microscópio comum pelo fato de ter um dispositivo polarizador debaixo do porta amostra, chamado de polarizador, e um outro similar acima da objetiva, chamado de analisador⁸. Os dois dispositivos são feitos normalmente de prismas de calcita, discos Polaroides ou algum material similar. Tanto o polarizador quanto o analisador transmitem ondas de luz polarizada e, em muitas aplicações, os dois dispositivos são orientados de maneira que seus planos de vibração sejam mutuamente perpendiculares e também paralelos ao plano transversal do sistema ocular. Quando os polarizadores são cruzados, nenhuma luz é transmitida pelo microscópio a não ser que a luz passe através de uma substância opticamente anisotrópica em algum lugar no sistema óptico. A maioria dos microscópios polarizadores possui ainda um conjunto de lentes auxiliares condensadoras e compensadoras.

Um diagrama da passagem da luz através de um microscópio polarizador é mostrado na Figura 2.9. Neste diagrama, fora de escala, foi omitido o conjunto de lentes compensadoras. Dois grupos de raios inclinados paralelos passam através do polarizador e são focalizados em um objeto no porta amostra pelas lentes condensadoras. Se algum outro polarizador (analisador) está presente no sistema óptico com o seu plano de vibração perpendicular ao polarizador inferior, e o objeto em investigação é isotrópico, nenhuma luz será transmitida pelo microscópio ao olho do observador. Entretanto, se o analisador é removido do sistema óptico ou se o objeto no porta amostra for anisotrópico,

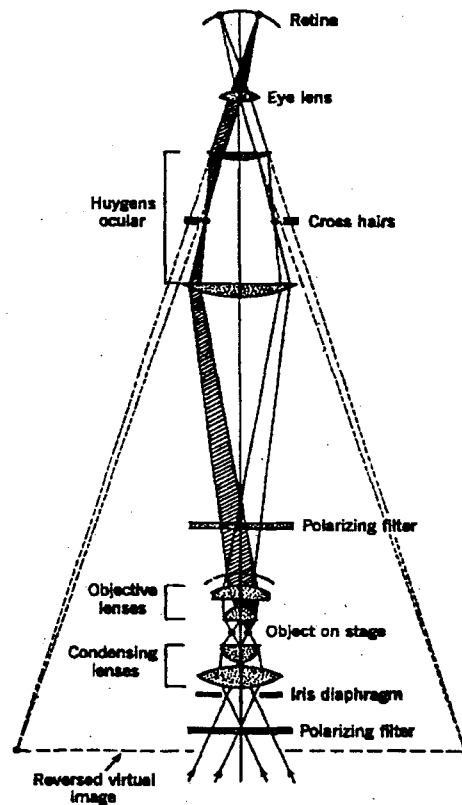


Figura 2.9 – Diagrama da passagem de luz através de um microscópio polarizador.

a luz é transmitida ao olho e uma imagem do objeto será vista. Antes que a luz do objeto entre em foco acima da objetiva para formar uma imagem real, ela é interceptada por um sistema de lentes oculares e trazida para um foco em um plano incluindo o retículo do microscópio. Ao passar através das lentes superiores da ocular, a luz é refratada novamente, entra no olho, e é focalizada na retina por meio das lentes dos olhos. Uma imagem aumentada virtual e reversa do objeto no porta amostra é vista pelo observador. A ocular aumenta a imagem produzida pela objetiva e o poder de aumento do microscópio é obtido multiplicando-se os aumentos da objetiva e ocular.

2-g) DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Quando um material cristalino é irradiado por um feixe monocromático de raios X, a rede atômica da amostra age como uma rede de difração 3-D, difratando o feixe de raios X em ângulos específicos relacionados ao espaçamento entre planos atômicos especiais. Este “padrão” é então registrado por um filme fotográfico ou por um detetor de raios X. Medindo-se os ângulos de difração, os espaçamentos interplanares do material podem ser determinados pela lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad ,$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d_{hkl} o espaçamento interplanar para a reflexão hkl e θ a metade do ângulo entre o feixe incidente e o refletido⁹.

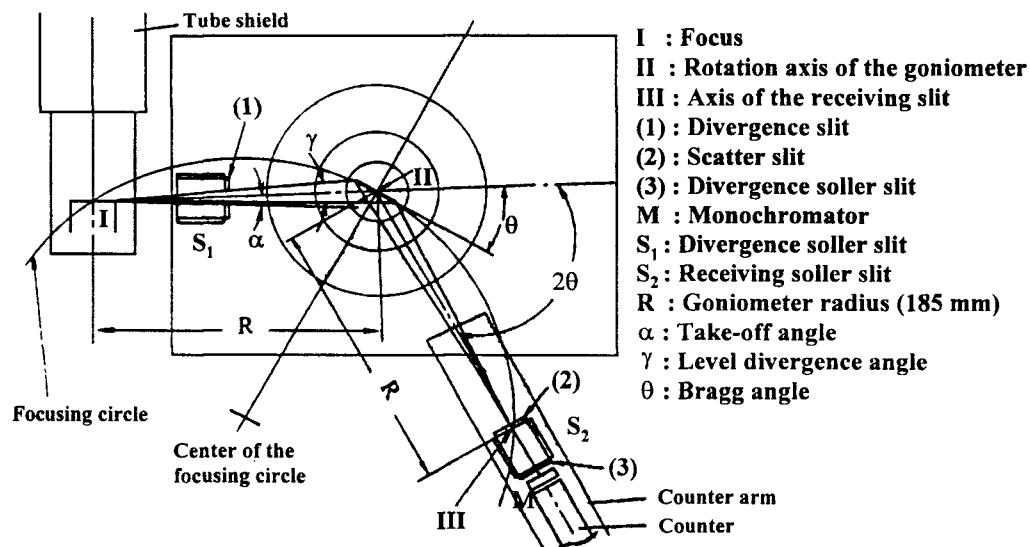


Figura 2.10 – Diagrama de funcionamento do difratômetro de raios X RIGAKU.

A figura 2.10 mostra o esquema de funcionamento do difratômetro RIGAKU, utilizado em nossos experimentos. Os raios X são gerados em um tubo de cobre ($K\alpha_1 = 1.54051 \text{ \AA}$; $K\alpha_2 = 1.54433 \text{ \AA}$) e atravessam uma fenda de divergência (S_1). Este

dispositivo, composto de placas metálicas horizontais e paralelas, serve para corrigir os feixes que saem inclinados do tubo, aumentando a eficácia do aparato. A seguir, o feixe passa por uma fenda (1), com a qual se pode alterar a resolução, para então atingir a amostra. O processo de medida do feixe difratado é feito variando o ângulo 2θ . Uma vez respeitada a lei de Bragg, temos então um feixe difratado que passa por duas outras fendas (2 e 3), e uma nova fenda de divergência (S_2), que realizam as mesmas funções anteriormente descritas. Atinge então um monocromador (M) e finalmente o contador que pode ser conectado a um micro computador ou a um registrador gráfico.

As medidas de difratometria de raios X das blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA foram realizadas utilizando um aparelho RIGAKU, com uma taxa de varredura de 8° 2θ /min, usando radiação $\text{CuK}\alpha$, varrendo uma faixa em 2θ de 4 a 50° . A técnica utilizada foi a de difratometria de pó uma vez que, em um polímero cristalino não orientado, os cristalitos estão distribuídos aleatoriamente pelo corpo da amostra, da mesma maneira que os cristais em um policristal em forma de pó. As medidas foram feitas em temperatura ambiente e as amostras utilizadas foram as do lote 1.

REFERÊNCIAS (Capítulo 2)

1. Manual de Operações do Sistema DSC TA3000 – Mettler.
2. Manual de Operações do espectrofotômetro UV-VISA Hitachi U-3501.
3. Manual de Operações do Analisador de Impedância HP 4192A.
4. J. Chamberlain, em *The Principles of Interferometric Spectroscopy*, Ed. (Jonh Wiley & Sons, New York, 1979).
5. Manual de Operações do espectrômetro FTIR BOMEM DA8 (rev. 3.2, 1990).
6. G. Binning, C. F. Quate e Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
7. G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak e A. Herrmann, numero especial SXM1, em impressão.
8. E. E. Wahlstrom, em *Optical Crystallography*, Ed. (Jonh Wiley and Sons, New York, 1979).
9. P. Luger, em *Modern X ray Analysis on Single Crystals*, Ed. (Walter De Gruyter and Co., Berlin, 1980).

Capítulo 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

INTRODUÇÃO

Através de uma breve comunicação em 1986, Saito *et al.*¹ apresentaram os resultados de suas investigações em blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA para o copolímero do PVDF com 21,5 mol% de trifluór-etileno. O motivo principal para a realização deste trabalho foi a possibilidade de se obter maiores informações sobre a morfologia de blendas de polímeros ferroelétricos com polímeros amorfos compatíveis, em vista da temperatura de transição ferroelétrica ser menor que a temperatura de fusão, ao contrário do que acontece no sistema PVDF/PMMA, considerado padrão para estudos desta natureza²⁻⁸. Neste último, só é possível colher informações relativas às temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g). Medidas de calorimetria por varredura diferencial (DSC), infravermelho (apenas a banda de absorção em 848 cm^{-1}), difração de raios X e constante piezoelétrica foram realizadas em toda a faixa de composições. Da análise destas medidas estes autores mostraram que o PMMA é compatível com o P(VDF-TrFE) acima do ponto de fusão deste copolímero ($\chi_{12} = -0,261$ à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), mas não fizeram referência às temperaturas de transição vítrea, um forte indicador de compatibilidade dos componentes da blenda. As amostras apresentaram cristalinidade quando o percentual em peso de PMMA variou de 0 a valores inferiores à 40%. Concluíram ainda que a atividade

piezoelétrica do copolímero não depende do grau de cristalinidade mas apenas da fração ferroelétrica dos cristais.

Posteriormente, em 1993, Tsutsumi *et al.*⁹ voltaram a investigar as blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA com o objetivo de melhorar a eficiência de geração de segundo harmônico (SHG) em sistemas polares, hospedeiros de moléculas com propriedades ópticas não lineares (NLO), para aplicação em tecnologia de telecomunicações. Tanto o PVDF quanto os seus copolímeros com trifluor-etileno já haviam sido estudados, particularmente devido às suas propriedades ferroelétricas, demonstrando alta eficiência SHG¹⁰ mas apresentando alto espalhamento de luz na região espectral do ultra violeta e visível, devido à cristalinidade parcial destes polímeros. A adição das ótimas propriedades ópticas do PMMA ao PVDF e aos seus copolímeros apresentava-se então como uma boa solução tecnológica para o problema. Através de medidas de DSC, de difratometria de raios X em temperatura, do coeficiente piroelétrico e da intensidade SHG em blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA dopadas com corantes com propriedades NLO (DR1), concluiu-se que, para percentuais de PMMA até 30%, esses materiais são bons candidatos a substituir o PVDF, seus copolímeros com TrFE e as blendas de PVDF/PMMA, apresentando uma sensível melhora da transparência óptica na região UV-VISA, devido provavelmente à diminuição de tamanho dos cristalitos.

Em 1995, Bürgel *et al.*¹¹ investigaram as propriedades SHG de blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA, com 10 % em peso de PMMA, dopadas com moléculas cromóforo. Eles concluíram que a adição de PMMA ao P(VDF-TrFE) melhora a cristalização da fase ferroelétrica β e simultaneamente decresce o tamanho dos cristalitos, reduzindo as perdas ópticas por espalhamento, sem alterar as propriedades NLO do sistema.

Estes são os únicos trabalhos relatados na literatura a respeito das blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA. Eles demonstram que existe muito pouco conhecimento sobre a estrutura e propriedades fundamentais das mesmas, muito embora se conheça bastante sobre um sistema parecido (PVDF/PMMA). Apresentamos a seguir, na forma de comunicações científicas, os resultados de nossas investigações acerca das blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA, para o copolímero com 50 mol% de trifluor-etileno, utilizando as técnicas experimentais descritas no capítulo anterior.

**3-a) Estudos por Calorimetria Diferencial, Difração de Raios X e
Espectrometria UV-VISA**

Structural and Kinetic Transitions in P(VDF-TrFE)/PMMA Blends (*)

L. O. Faria

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, R. Mário Werneck s/n, C.P. 941,
10123-270, Belo Horizonte - MG, Brazil

Phone : 55 (031) 499.3363 Fax : 55 (031) 499.3400

R. L. Moreira

Depto. de Física, ICEX, UFMG, C.P. 702, 30213-970, Belo Horizonte - MG, Brazil

Abstract

The miscibility in binary blends of a ferroelectric (vinylidene fluoride-trifluorethylene) copolymer (PVDF-TrFE) and amorphous poly(methyl-methacrylate) (PMMA) has been investigated over the full range of composition for the copolymer with 50% wt. of trifluorethylene (TrFE). The kinetics of glassy and ferroelectric phase transitions has been studied and we demonstrate the miscibility of the components in the range of 5 to 15% wt. of PMMA. From 20 to 35 wt.% of PMMA, the system can still crystallize and present ferroelectricity, but it becomes strongly thermal history dependent. Above 40% wt., it is completely amorphous. The relationship between optical scattering in visible range and a room temperature crystallization process has been established. The 15% wt. PMMA sample has been suggested as a very promising host material for non-linear optical and thermoluminescence applications.

Keywords: vinylidene fluoride-trifluorethylene copolymers, polymer blends, ferroelectric phase transition

Abbreviated Title : P(VDF-TrFE)/PMMA blends

(*) Artigo aceito para publicação na Polymer (1998)

INTRODUCTION

Blends of (vinylidene fluoride- trifluoroethylene) copolymers [P(VDF-TrFE)] and Poly(methyl-methacrylate) [PMMA] have been proposed as candidates for applications in optical communications technology^{1,2}. Due to their excellent Second Harmonic Generation (SHG) and waveguiding properties, they have been used in host-guest systems with nonlinear optical molecules. Enhanced optical transmission efficiency in the visible range can still turn these polymeric blends good candidates as substitute of Poly(vinylidene fluoride) [PVDF] in CaSO₄:Mn/PVDF mixtures, for LASER heating thermoluminescence dosimetry applications³.

Binary blends, with crystalline and amorphous polymers as components, such as PVDF/PMMA, have been extensively studied⁴⁻¹⁰. The morphology and compatibility of such blends have been studied so far, through melting and glass transition temperatures analyses .

P(VDF-TrFE) copolymers present a ferroelectric phase transition for trifluoroethylene contents ranging from 18 to 63 mol%¹¹⁻¹⁵. In this work we shall show how the thermal behavior of the ferroelectric-to-paraelectric phase transitions in blends of P(VDF-TrFE)/PMMA can give unique information about the morphology and miscibility of polymer blends. We investigate the glassy and the structural transitions and discuss the optical transmission efficiency in terms of the crystallization kinetics.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Blends of P(VDF-TrFE) with 50% of trifluoroethylene (TrFE) and PMMA, with 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 and 70% wt. of PMMA, were prepared by dissolving small

quantities (0,03 g/ml), in a solvent formed by N,N-dimethylformamide (DMAc) and 1% Acetic Anhydride at 60 °C. After complete dissolution, which is accomplished after 24h at this temperature, we added a larger amount of distilled water in order to worsen the solvent and to force a fast blend formation. This process produces a gel-like material, which, after drying, presents still some amount of DMAc and water which are completely eliminated after 24h at 60 °C. The samples were then melted at 200 °C, pressed (300 bar) and quenched to room temperature. This process allows us to produce good samples in form of transparent films of c.a. 200 µm, with no degradation, in only two days.

The P(VDF-TrFE_{50%}) was supplied by ATOCHEM and the PMMA was of a commercial type (PLEXIGLASS™).

Thermal analysis was performed by differential scanning calorimetry (DSC) (Mettler TA10-DSC30) at various rates. Typical sample weights were 10 mg. Optical transmission measurements were taken in a Hitachi U-3501 Spectrophotometer ranging from 190 to 900 nm. Structural studies were made by x-ray diffractometry (Rigaku) with 8° 2θ/min scan rate using CuK_α radiation.

EXPERIMENTAL RESULTS

The high temperature DSC thermograms for P(VDF-TrFE_{50%})/ PMMA blends with PMMA contents ranging from 5 to 40%, are shown in Figure 1, for the second thermal run (two complete cycles were made for each sample, between 20 and 200 °C, at ±20 °C/min heat/cooling rates). Note that the thermograms of the pure ferroelectric copolymer

show two anomalies corresponding to the ferroelectric-paraelectric transition (lower temperature peak) and melting of crystallites (higher temperature one). As seen in Figure

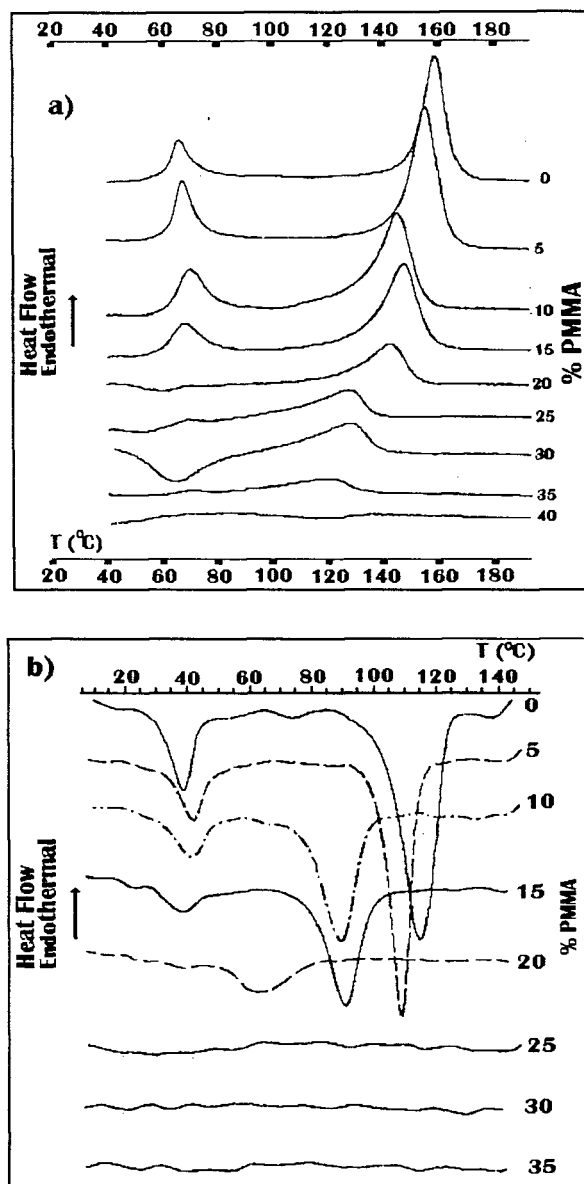


Fig.1 - DSC thermogram for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends with 0, 5,10, 15, 20, 25, 30, 35 and 40 %wt. of PMMA for **a)** second heating and **b)** subsequent cooling.

1a, the melting temperatures (T_m) of the blends decrease continuously, from 160 °C to 120 °C, with the increase of the amount of PMMA. In the meanwhile, the Curie transition temperatures (T_c) remain around 66 °C and the areas under the melting and phase

transition peaks decrease. We can say then that the melting and the phase transition latent heats (H_m and H_{pt}) are decreasing, leading to an increasing amorphization of the blends. Above 35% of PMMA, the blends are totally amorphous (the peaks disappeared).

One can still see in Figure 1a the appearance of an unexpected exothermic peak, instead of the phase transition endothermic one, for the sample with 30% of PMMA.

Figure 1b shows the thermograms for subsequent cooling. Here, the crystallization peak temperatures decrease as the contents of PMMA in the blends increase until 20%. The phase transitions remain at the same temperature until 15% of PMMA.

Comparing Figures 1a and 1b, we can see that the samples with 25, 30 and 35% present melting peaks on heating but did not show the corresponding crystallization ones on cooling. It seems to indicate that the system becomes more viscous in these samples, preventing the crystallization during the cooling run. If such hypothesis holds for the sample with 30% of PMMA, which does not show recrystallization on cooling, it shall recrystallize on heating. This could explain the exothermic peak on this sample during the thermal heating as a recrystallization in the paraelectric phase.

In order to verify the structural and crystallinity changes with PMMA contents in the blends indicated by the previous data, we have performed x-ray measurements. Figure 2 shows the room temperature x-ray diffractograms for the samples of Figure 1, after long time storage (one week). The crystalline peaks indicate that the samples present the polar β phase of PVDF^{14,16} (the main observed peaks are superimposed 200 and 110 around $2\theta = 20^\circ$ and 201 around 41°), which is compatible with the reversible low temperature latent heat observed in Figure 1, i.e., the samples can undergo the ferroelectric-to-paraelectric phase transition on heating. As the % wt. of PMMA increases, the positions

of these crystalline peaks remain at the same angles, indicating that the crystalline cells of P(VDF-TrFE_{50%}) are not swelling, in the presence of the strange molecular chains of PMMA.

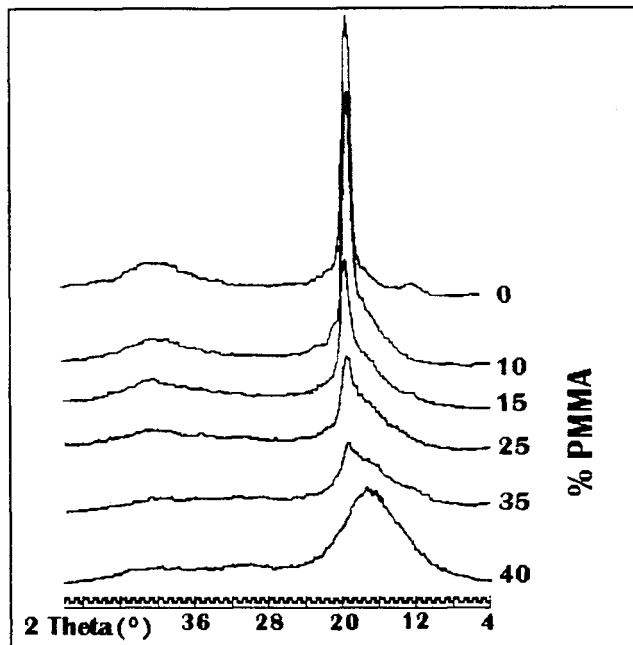


Fig. 2 - Room temperature x-ray diffractograms for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends with PMMA contents ranging from 0 to 40% wt. .

The continuous widening of these peaks account for either a decrease of the degree of order in the crystalline cells or a reduction in the crystallite sizes. Since the crystalline cells are not swelling, we believe that the second possibility holds. Using the Scherrer relation¹⁷, the crystallite dimensions along the a and b axes (estimated from the 200 and 110 peaks) decrease from 100 Å (pure copolymer) to 33 Å (35% PMMA). This fact, associated with a probable reduction on their number, may explain the fast system amorphization, which is complete when the amount of PMMA reaches 40%. The point of total amorphization is the same for DSC (Fig. 1) and x-ray diffractograms (Fig. 2).

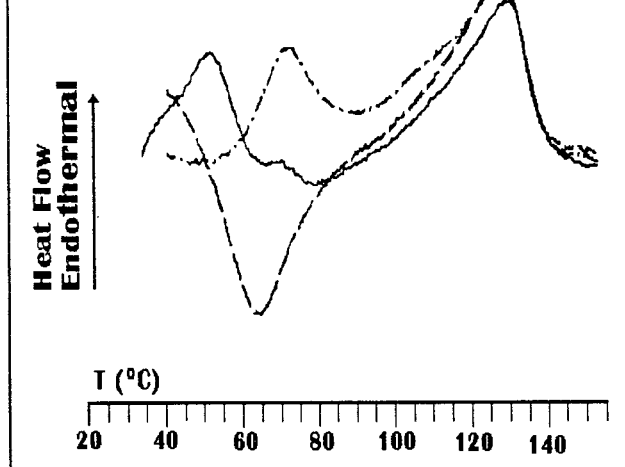


Fig. 3 - DSC heating thermograms ($20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) for the P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blend with 30% wt. of PMMA, after storage for one week (—), after subsequent cooling at $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (----) and after annealing at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (— · —).

Let us now come back to the thermal investigations of our system. The metastability of the blends for PMMA amounts greater than 20%, indicated by the anomalous crystallization behavior, needs to be examined more carefully. Thus we have investigated the influence of thermal history in the behavior of the sample with 30% of PMMA content (Figures 3 and 4). Storing this sample at room temperature for more than one week, leads to the appearing of an endothermic peak at 55°C (Fig. 3, solid curve), instead of the exothermic one showed in Figure 1a. A subsequent heating, after cooling at $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, provokes the reappearing of the exothermic peak (Fig. 3, dashed curve) seen in Figure 1a. Annealing the sample at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for some minutes, i.e., just after the exothermic peak (on heating), leads again to the endothermic phase transition peak around $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3, dot-dashed curve). In other words, annealing the sample at 90°C , allows the system to crystallize in the paraelectric phase. Cooling it at $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, leads the system to its ferroelectric phase. In the subsequent heating process, the system will present the

Curie transition of its crystalline phase. The melting peaks remained at the same temperature.

Concerning the low temperature peak seen around 55 °C, denoting the ferroelectric phase transition, the decreasing of the transition temperature should be a consequence of the room temperature crystallization process, which may produce less perfect crystallites.

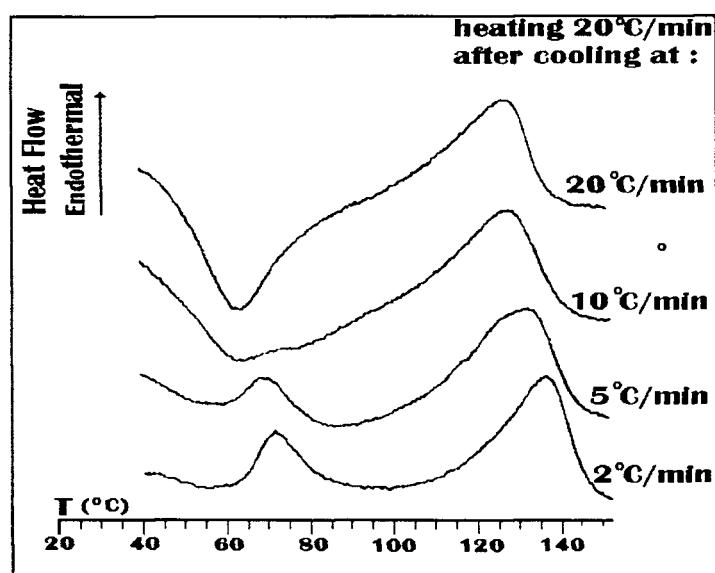


Fig. 4 - DSC thermograms for the P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blend with 30 %wt. of PMMA, heating at 20 °C/min, after cooling from the melt at 20, 10, 5 and 2 °C/min.

In order to study the influence of the cooling rate on the crystallization kinetics, we show in Figure 4, as an example, the DSC thermograms for the sample with 30% of PMMA content, at the same heating rate of 20 °C/min, after different cooling rates from the melt. We can see in these thermograms that, for higher cooling rates (20 and 10 °C/min), the sample has no time to crystallize during the cooling process and then, as we have mentioned before, it does it on heating. As the cooling rate decreases, T_m increases and the melting peak become thinner, indicating an increasing of the degree of order.

Also, the sample has increasingly more time for crystallization, leading to the gradual appearance of the endothermic phase transition peak.

We explain this kinetic behavior based on our previous hypothesis that the overall sample viscosity increases with the increase of PMMA contents, probably due to the increasing in the blend glass transition temperature. This effect, associated to the lowering of the crystallization temperatures with PMMA contents (cf. Fig. 1b), decreases the chain mobility and prevents crystallization, if the cooling rate is high enough to do so.

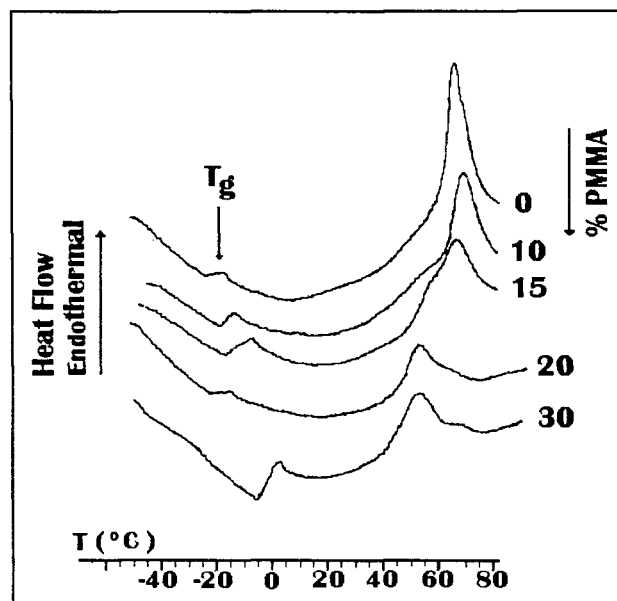


Fig. 5 - Low temperature DSC Thermograms for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends, for a first heating at 20 °C/min. The samples were previously stored at R.T. for one week, before measuring.

We have performed kinetic studies also on the P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends with 20, 25 and 35% wt. of PMMA, which show the same behavior of the 30% wt. PMMA sample. Thus, we have looked for quasi-equilibrium samples, storing them at room temperature (RT) for one week, before undertaken the measurements. DSC thermograms were then measured on a first heating, from -60 °C to 90 °C, on the same group of samples of Fig. 1 and the results are shown in Figure 5. As it can be seen in this figure,

the glass transition temperatures increase with the % wt. of PMMA, until it reaches 15%, indicating that the components are compatible in the amorphous phase. Above 15%, except to the sample with 30 %, the T_g observed are the glass transition temperatures of the P(VDF-TrFE_{50%}) copolymer and this fact indicates that the components are not mixed. The value of T_g of PMMA is 95 °C and can not be observed in these thermograms. Concerning the sample with 30% wt., we can say that the components have blended as in the samples with 5, 10 and 15 %.

Looking at the region of phase transition peaks in this figure, we can clearly observe the low temperature peaks arising as the PMMA content is higher than 15%, indicating the beginning of a room temperature crystallization process. The lowering of the peak transition temperature indicates the presence of less stable (less perfect) recrystallized regions.

Comparing the evolution of the glass and ferroelectric transition peak temperatures, we can state that the P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA can form true blends until 15% of PMMA contents, with the ferroelectric characteristics of the copolymer being preserved. From 20 to 35%, a room temperature crystallization process is present but the blending of the amorphous phase could not be completely achieved, owing to very low chain mobility at the storage temperature.

The kinetic behavior of this system could have important consequences on the optical transmission of the films. Thus, in order to investigate this property correctly, the samples have been previously stored at room temperature for more than one week. The results are presented in Figure 6. The variation of the optical transmission efficiency with the PMMA contents seems to be related to the room temperature crystallization process. As it

is seen in Figure 6, the optical transmission at the extremities of the visible range (400 and 600 nm) increases in a continuous manner until the PMMA % wt. is 15%. Above this value, the data do not follow a regular curve.

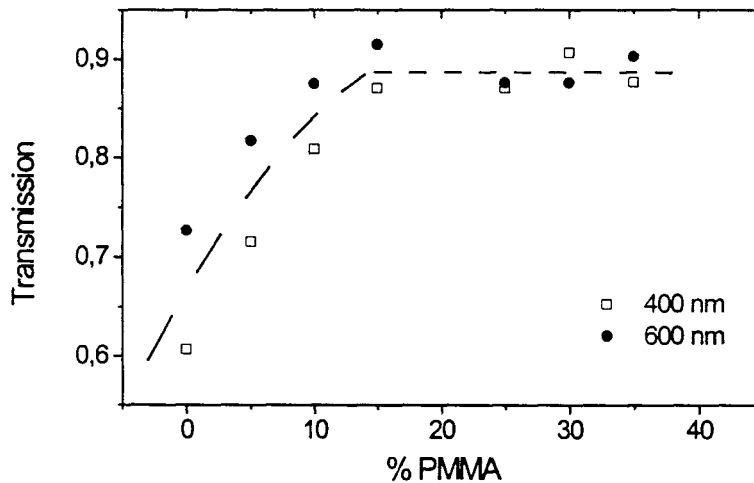


Fig. 6 - Variation of the Optical Transmission of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends with the PMMA % wt. in 400 nm (open squares) and 600 nm (solid circles).

This behavior can be explained by optical scattering in the crystallites¹. As the PMMA contents increases from 0 to 15%, the crystallite sizes decrease (as seen in x-ray diffractograms of Figure 2), reducing gradually the losses due to optical scattering. Above this value, as shown by Figure 5, room temperature crystallization takes place, producing less perfect crystallites and changing the scattering pattern.

DISCUSSION

As the PMMA % wt. increases in P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends, the system becomes less crystalline, turning itself completely amorphous for a PMMA % wt. of 40%. This result is quantitatively shown in Figure 7, which presents the latent heats of melting and phase transition as functions of PMMA contents.

The melting latent heat decreases continuously until the system becomes amorphous. However, for the phase transitions, the system has two extreme possibilities above 15% of PMMA contents, depending on the sample thermal history (frozen or quasi-equilibrium). Annealing at 90 °C, one allows the system to recrystallize, increasing the latent heat of the ferroelectric transition (Figure 7, open triangles). This can also be done by changing the cooling rates (Figure 4). We believe that a higher viscosity, due to the presence of the PMMA amorphous chains, accounts for this kinetic dependence, making difficult the crystallization on cooling.

Storing the samples with more than 15% wt. of PMMA at room temperature for one week or more shifts the ferroelectric phase transition to lower temperatures (Figures 3 and 5). We attribute this phenomenon to the crystallization of the anchored amorphous phase^{15,16} (a semi-crystalline region on the crystallites surface, which contains several defects). It produces less perfect crystallites with lower ferroelectric transition temperatures. It should be noted that this crystallization process does not change the melting temperatures. We believe that this indicates the presence of “gauche” conformation in the recrystallized material, which constitutes an unstable defect into the “trans” conformation of the ferroelectric phase, but which is characteristic of the helicoidal paraelectric chains¹⁸.

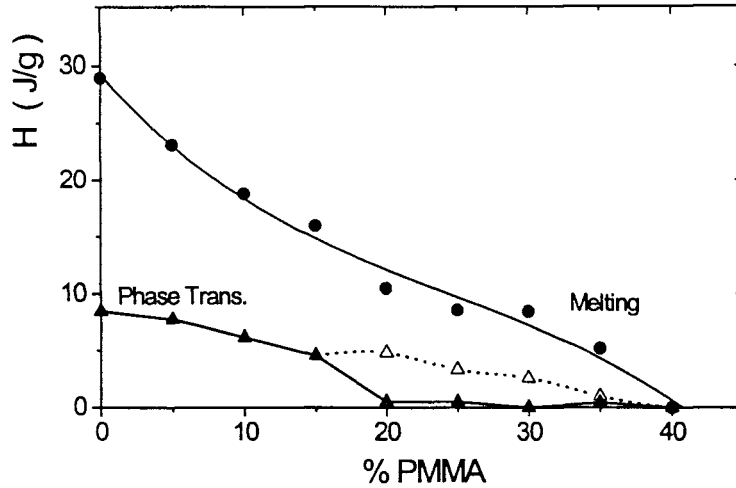


Fig. 7 - Melting and ferroelectric phase transition latent heats upon heating, per gram of sample, of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends, for the data of Figure 1 (full symbols). The open triangles represent the data after annealing the samples at 90 °C.

In Figure 8 we summarize the behavior of the glass, ferroelectric and melting phase transition temperatures with the amount of PMMA in the blends. Additionally, we plot besides the glass transition data, the classical Gordon-Taylor curve for T_g in compatible polymer blends⁶ :

$$T_g = \frac{c_2 T_{g2} + c_1 k T_{g1}}{c_2 + c_1 k} , \quad (1)$$

with $T_{g1} > T_{g2}$.

In the above expression T_g is the intermediate temperature for the blend, $T_{g1,2}$ the glass transition temperatures for the constituents (see Table I), $c_{1,2}$ their weight fractions and k is a parameter linked to the ratio between the specific thermal expansion coefficient variations of the two components at their glassy transitions⁶. We note that the theoretical expression describes very well the behavior of the glass transition up to 15% wt. of

PMMA but, above this value, only the sample with 30% wt. PMMA showed a glass temperature compatible with this model.

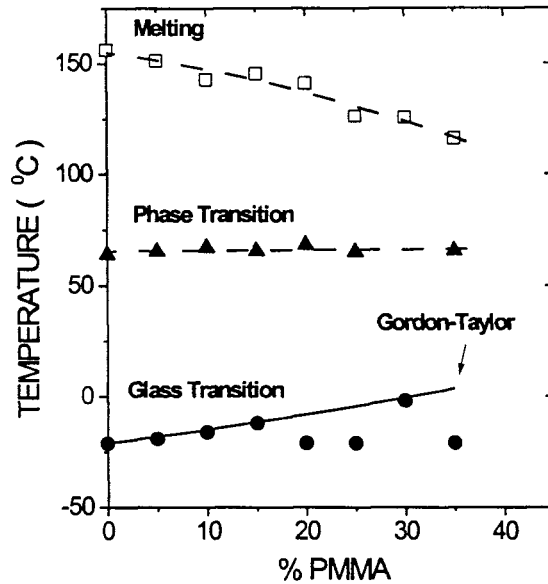


Fig. 8 - Melting (open squares) and ferroelectric transition (solid triangles) for second heating. The glass transition (solid circles) temperatures for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends are from one week stored samples. The Gordon-Taylor theoretical curve for T_g in polymer blends is also shown (solid line).

In order to have a better understanding about the compatibility of the constituents in the blend, let us focus our attention on the melting behavior of the system. The depression of the melting temperatures in the blends could be an indication of the attractive interaction between the polymer chains in the melt. The data of Figure 8 allow us to determine the interaction parameter χ_{12} , using the model developed in the references [5] and [6]. After those authors, the melting temperature of a mixture of a crystalline and an amorphous polymer is given by

$$\frac{1}{T_m} = -\frac{V_{2\mu} B v_1^2}{\Delta H_m^0 T_m} + \frac{1}{T_m^0}, \quad (2)$$

where T_m^0 is the melting point of the pure crystalline polymer (in our case, the copolymer), T_m idem in the blend, ΔH_m^0 its melting enthalpy for 100% crystallinity, v_1 the volume fraction of the amorphous component (PMMA in our case) in the blend and $V_{2\mu}$ the molar volume of the copolymer. The parameter B allows the determination of the interaction parameter by

$$\chi_{12} = \frac{B V_{1\mu}}{R T}, \quad (3)$$

where $V_{1\mu}$ is the molar volume of PMMA and R the ‘‘Boltzmann’’ constant (8.31 J/mol.K).

Table I - Molecular weight, specific weight, molar volume, glass transition temperature and melting enthalpy for PMMA and P(VDF-TrFE_{50%}).

	PMMA	P(VDF-TrFE _{50%})
MW (g/mol)	100	73.0
ρ (g/cm ³)	1.20	1.88
V_μ (cm ³ /mol)	83.3	38.8
T_g (K)	368	251
ΔH_m^0 (cal/mol)	---	780*

* estimated for a 100% crystalline material ¹⁹.

Figure 9 presents the plot of $1/T_m$ versus v_1^2/T_m for our data (v_1 is obtained using the densities given in Table I). The linear variation shows the validity of the expression (2) and the positive slope of the straight line indicates that B and χ_{12} are negative, and so,

that the different chains attract mutually in the melt. Using the data presented in Table I we obtained

$$B = -(8.5 \pm 0.8) \text{ cal/cm}^3 \quad \text{and}$$

$$\chi_{12} = -(0.83 \pm 0.08) \quad \text{at } 156^\circ\text{C}.$$

Although B and χ_{12} were negative and relatively high, indicating a good compatibility in the melt, this is not a sufficient condition for a complete mixing of the constituents at room temperature. In fact, in the range where the crystallization can take place, the increasing glass transition temperature of the mixture, beside the decreasing of crystallization temperature (Fig. 1b), lead to the observed metastable behavior of the glassy transitions for increasing PMMA contents.

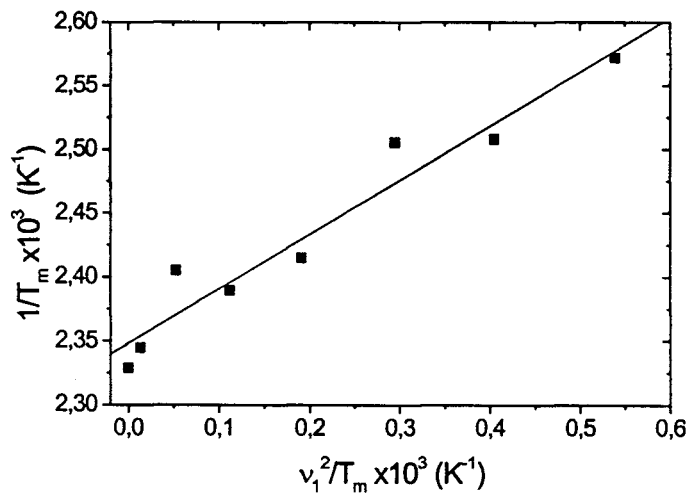


Fig. 9 - Plot of $1/T_m$ versus v_1^2/T_m for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends.

The evolution of the glass transition temperature confirms that P(VDF-TrFE_{50%}) copolymer and PMMA form stable and fully compatible ferroelectric blends until 15% wt. of PMMA contents. Above this value, until 35%, the formation of blends is still

possible, however phase separation in both amorphous and crystalline regions becomes more probable. For this reason we have observed the strong thermal history dependence of the glassy and ferroelectric behaviors of the blends in this composition range. Above 35%, the system is amorphous but, as reported by Nishi and Wang⁵ for PVDF/PMMA blends, if these samples are stored for a while at temperatures below the crystallization temperature, the P(VDF-TrFE) chains can migrate through the blend and crystallize.

The optical transmission UV-VISA measurements also indicate 15% wt. of PMMA as the limit for improving the transmission efficiency (Figure 6). The less perfect crystallites, produced at the room temperature by recrystallization of the anchored amorphous phase, also seems to be a feasible explanation for the changing in the optical scattering pattern above this value.

Finally, if we look to high optical transmission efficiency in the visible range and mainly to stable and high content ferroelectric phase, we may suggest the 15% wt. of PMMA as the optimum material content for nonlinear optical applications. For LASER heating thermoluminescence dosimetry purposes, the operative criteria are melting point higher than 140 °C³ and good optical transmission efficiency in the visible range. This leads us to suggest again the 15% wt. of PMMA as the optimum content host material.

CONCLUSION

We have demonstrated the miscibility of P(VDF-TrFE_{50%}) copolymers with PMMA in the melt, until 15% wt. of PMMA contents. In the range of composition between 20 and 35% wt., these two polymers can still form blends but phase separation is more probable.

The system is completely amorphous when the PMMA content is higher than 40%. Optical transmission efficiency and kinetic transition studies have credited to the crystallization of the anchored amorphous phase the production of less perfect crystallites with lower ferroelectric transition temperatures. The kinetic studies also suggest that the strong thermal dependence of the samples with PMMA contents in the range of 20 to 35% wt., is due to both a higher viscosity, which decreases the chain mobility, and the lower crystallization temperatures. Based on the melting and ferroelectric behavior and on the optical transparency analysis, we have found the optimum composition for nonlinear optical and thermoluminescence applications.

ACKNOWLEDGEMENTS. This work has been partially supported by the Brazilian Agencies CNPq, FAPEMIG and FINEP.

REFERENCES

1. A. Bürgel, W. Kleemann, M. Biebricher and H. Franke, Applied Physics A **60**, 475 (1995)
2. N. Tsutsumi, T. Ono and T. Kiyotsukuri, Macromolecules **26**, 5447 (1993)
3. R. A. Zangaro, J. Gasiot and Y. Moreau, Rad. Prot. Dosimetry **30** (2), 111 (1990)
4. J. S. Noland, N. N. C. Hsu, R. Saxon and J. M. Schmitt, Adv. Chem. Sci. **99**, 15 (1971)
5. T. Nishi and T.T. Wang, Macromolecules **8** (6), 909 (1975)
6. E. Roerdink and G. Challa, Polymer **19**, 173 (1978)
7. A.J. Lovinger, in Developments in Crystalline Polymers, D.C. Bassett, Ed. (Applied Science, London, 1982), vol. 1, chapter 5
8. C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, D. Broussoux, B. Servet and F. Micheron, Polym. Comm. **24**, 110 (1983)
9. C. Domenici, D. DeRossi, A. Nannini and R. Verni, Ferroelectrics **60**, 61 (1984)
10. B. R. Hahn, O. Herrmann-Schönherr and J. H. Wendorff, Polymer **28**, 201 (1987)
11. Furukawa, T., M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu and A. Chiba, Jpn. J. Appl. Phys. **19** (2), L109 (1980)
12. Tajitsu, Y., A. Chiba, T. Furukawa, M. Date and E. Fukada, Appl. Phys. Lett. **36** (4), 286 (1980)
13. A.J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa, M. G. Broadhurst, Macromolecules **15**, 323 (1982); *ibid.* **15**, 329 (1982)
14. A. J. Lovinger, Science **220** (4602), 1115 (1983)
15. R. L. Moreira, P. Saint-Gregoire, M. Lopez and M. Latour, J. Polymer Sci.: Polym.Phys. Ed. **27**, 709 (1989)
16. R. L. Moreira, R. Almairac and M. Latour, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 4273 (1989)
17. P. Scherrer, Nachr. Göttinger Gessel. **98**, (1918)
18. K. Tashiro and M. Kobayashi, Polymer **29**, 426 (1988)
19. R. L. Moreira, R. P. S. M. Lobo, G. Medeiros-Ribeiro and W. N. Rodrigues, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. **32**, 953 (1994)

3-b) Investigações Dielétricas

Dielectric Behavior of P(VDF-TrFE)/PMMA Blends (*)

L. O. Faria^a and R. L. Moreira^b

^aCentro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, R. Mário Werneck s/n, C.P. 941, 30123-270, Belo Horizonte (MG), Brazil

^bDepartamento de Física, ICEX, UFMG, C.P. 702, 30123-970, Belo Horizonte (MG), Brazil

ABSTRACT

Binary blends of ferroelectric (vinylidene fluoride-trifluorethylene) copolymer [P(VDF-TrFE)] and amorphous poly(methyl-methacrylate) [PMMA] were investigated over the full range of composition, for the copolymer with 50 mol% of trifluorethylene. Dielectric measurements confirmed that the system becomes amorphous when the PMMA contents exceeds 40 wt.%. The observed dielectric losses could be attributed to the ferroelectric transition of the copolymer and to molecular relaxation's, characteristic of the individual polymers. We demonstrate the thermally activated nature of the β -PMMA and β -P(VDF-TrFE) relaxation's, with activation energies of 29.3 and 13.5 kcal/mol, respectively. We also demonstrate that the β -P(VDF-TrFE) relaxation can not be attributed to the copolymer glass transition and that its origin is not in the crystalline region, based on experimental evidences.

Keywords: vinylidene fluoride-trifluorethylene copolymers, polymer blends, ferroelectric phase transition

(*) Artigo submetido ao Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition (1998)

INTRODUCTION

It has been reported in a few papers¹⁻⁴ that semi-crystalline (vinylidene fluoride-trifluorethylene) copolymers [P(VDF-TrFE)] are miscible with Poly(methyl methacrylate) [PMMA], depending on the initial composition. Due to their good optical properties, which are very convenient for communication technology, they have been proposed as candidates for applications in such area.

In a recent work⁴, we demonstrated the strong influence of the composition and thermal history on the amorphous and crystalline phases of these blends, for a copolymer with 50 mol% of trifluorethylene (TrFE). Changes in the melting and ferroelectric phase transition temperatures, as well as in the corresponding latent heats, were observed when varying these parameters and were interpreted as a consequence of the crystallization kinetic and miscibility of the two components.

Binary blends with crystalline and amorphous constituents, as PVDF/PMMA, have been extensively studied⁵⁻¹¹, leading to contradictory interpretations for the molecular mechanisms involved in some dielectric relaxation processes. In this work we present the results of dielectric relaxation measurements of P(VDF-TrFE)/PMMA blends, covering the full range of composition, for the copolymer with 50 mol% of TrFE. Here, the ferroelectric phase transition of the copolymer¹²⁻¹⁷ and the melting temperature depression of the blends give additional information about the blending process.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

P(VDF-TrFE) copolymers with 50 mol% of Trifluorethylene, supplied by ATOCHEM, were mixed with a commercial type PMMA (PLEXIGLASSTM) at compositions of 5,10,

15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 and 70 wt.% of PMMA. The blends were prepared dissolving small quantities (0,03 g/ml) in a solvent formed by n,n-dimethylacetamide (DMAc) and 1 wt.% of Acetic Anhydride at 60 °C. After complete dissolution, large volume of distilled water was added to the solutions in order to force fast blend formation⁴. The samples were dried, melted at 200 °C, pressed (300 bar) and quenched to room temperature. This process produces transparent films of c.a. 200 μm.

Thermal analyses were performed by differential scanning calorimetry (DSC) (Mettler TA10-DSC30) at various rates and by dielectric spectroscopy (DETA) (Impedance Analyzer HP 4192A) at a rate of 1 °C/min, for some chosen frequencies between 3.3 to 100 kHz. The measurements were carried out in the interval –40 to 105 °C, in a system specially conceived for this study. Due to possible irreversibility's and sample thermal history dependence, the starting temperature was always –40 °C, and two subsequent temperature cycles were recorded. At each 5 °C, isothermal relaxation's were also collected, in the frequency range 100 Hz to 5 MHz. Typical sample weight and area were 10 mg (DSC) and 45 mm² (DETA). Structural characterization was made by x-ray diffractometry (RIGAKU) with 8° 2θ/min scan rate, using CuK radiation.

EXPERIMENTAL RESULTS

The results of dielectric measurements at 10 kHz, first heating, as a function of temperature are shown in Figure 1, for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends with composition ranging from 0 to 50 wt.% of PMMA.

In Fig. 1(a), the most prominent peak of dielectric constant around 70 °C is due to the ferroelectric-to-paraelectric phase transition of P(VDF-TrFE). In this transition, the copolymer chains into the crystallites change from a zig-zag trans conformation (in the polar m2m structure) to a disordered one (in the centro-symmetric 6/mmm group).¹⁷ The dielectric constant presents a typical profile of a diffuse ferroelectric transition.¹⁸ Note that the intensity of the peak characterizing the transition decreases as PMMA is added.

In Figure 1(b), the lower temperature peak in Tan δ at -8 °C also decreases as the amount of PMMA increases in the blend, while no shift in temperature is observed. This peak could be discerned even in samples with 70 wt.% of PMMA. We will denote this peak as β -P(VDF-TrFE) relaxation, since it could have the same molecular origin as the β -PVDF homopolymer relaxation,¹⁹ as it will become clear in the sequence.

The sharp peak at 64 °C, seen mainly in the curve corresponding to the P(VDF-TrFE) copolymer, is clearly due to the ferroelectric-to-paraelectric phase transition, characteristic of the crystalline part of this material. As PMMA is added, this peak is gradually replaced by a broad one, which peaks at 78 °C. This wide peak appears in the region where PMMA can present two relaxation peaks, refereed in the literature as α and β -PMMA relaxations¹⁹. We discuss later the origin of these losses, and we show that the observed loss in our blends is of the second type. Note that above 40 wt.% of PMMA the sharper peak is missing. This result is compatible with DSC and X ray results, which indicate the complete amorphization of the blends above this composition^{1,2,4}.

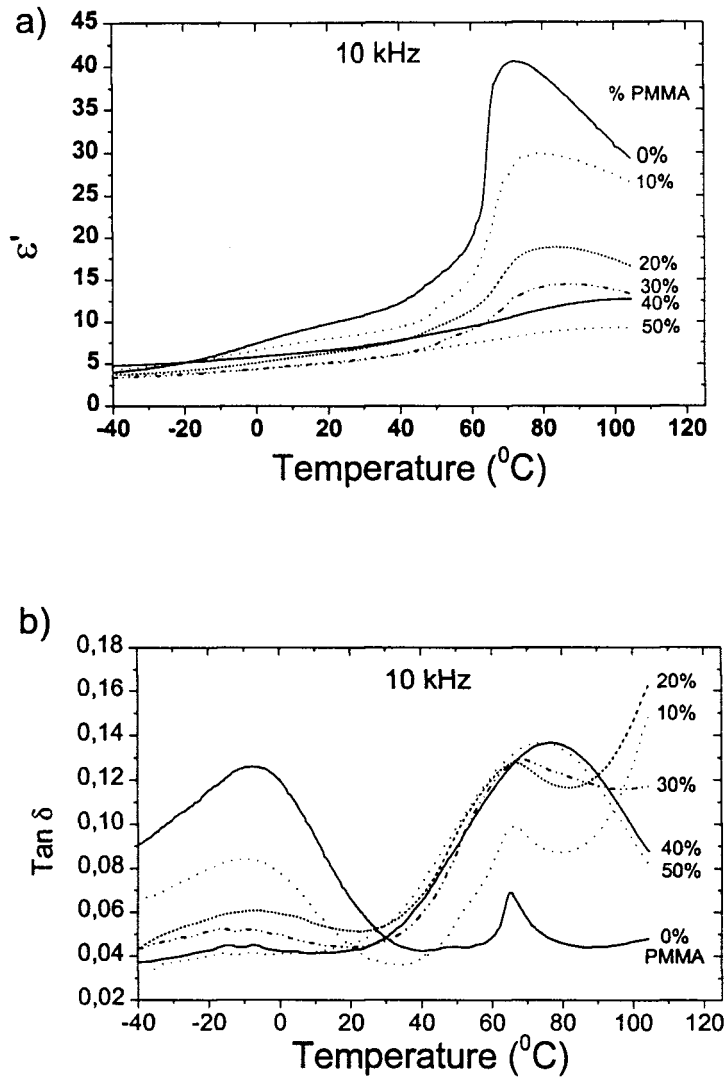


Fig. 1 - Dielectric constant (a) and Tan δ (b) at 10 kHz, first heating, of P(VDF-TrFE₅₀)/PMMA blends, plotted as functions of temperature, for the PMMA wt.% indicated.

Finally, if we look at the value of Tan δ at 105 °C in Fig. 1(b), we note that there is an abrupt increase, from 0 to 20 wt.% of PMMA. Above 20%, the value of Tan δ starts to decrease up to 40%, when it becomes stationary. This behavior will be discussed in the next section.

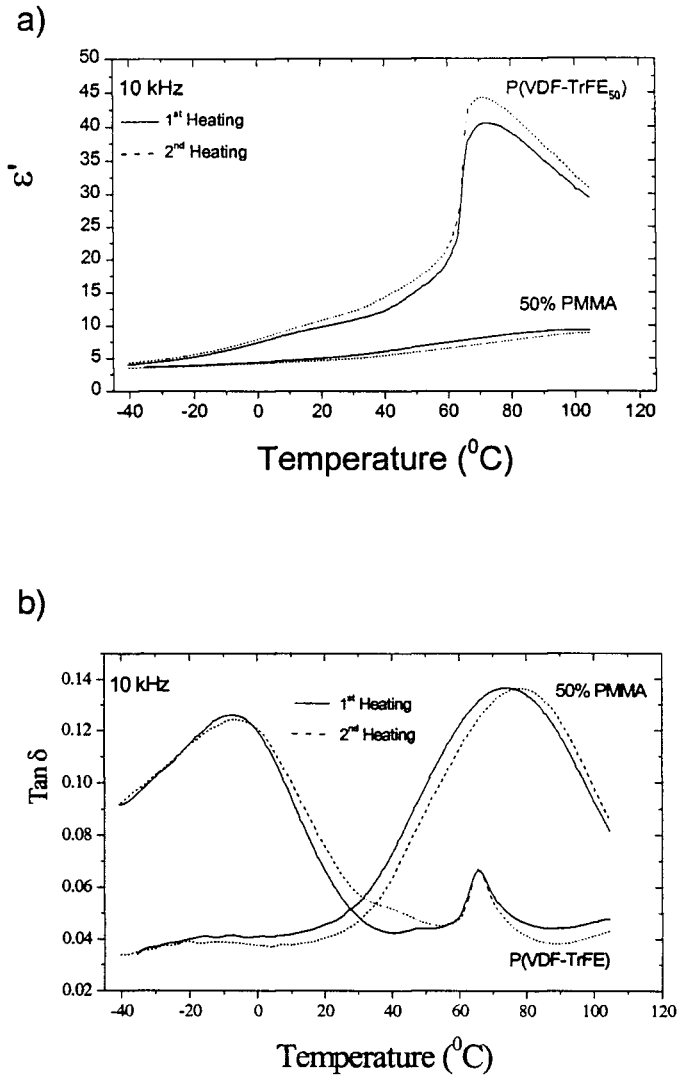


Fig. 2 - Dielectric constant (a) and $\text{Tan } \delta$ (b) at 10 kHz, first and second heatings, for pure P(VDF-TrFE_{50%}) and the blend with 50 wt.% of PMMA.

In order to investigate the effect of the thermal history on the mechanisms of dielectric relaxation of these blends, we have performed two complete thermal cycles. The results showed that, after the first heating, the dielectric properties tend to stabilize. Moreover, these materials showed no thermal hysteresis, in spite of the first order phase transition presented by the semi-crystalline blends. Thus, we compared only the heating curves for the first (as-prepared) and second (annealed) samples, the later being

representative of the stabilized samples. Figure 2 illustrates the results for dielectric constant and $\tan \delta$, for the samples with 0 and 50 wt.% of PMMA. In Figure 2(a) we can see an increase in the dielectric constant from the first to the second heating for the pure copolymer, indicating an increasing of the sample crystallinity. This was also the case for all semi-crystalline blends. In the case of the amorphous blends, exemplified by the sample with 50% of PMMA, there was rather a slight decrease in ϵ' . This effect was accompanied by a slight shift of the β -PMMA relaxation peak to higher temperatures, as shown in Figure 2(b).

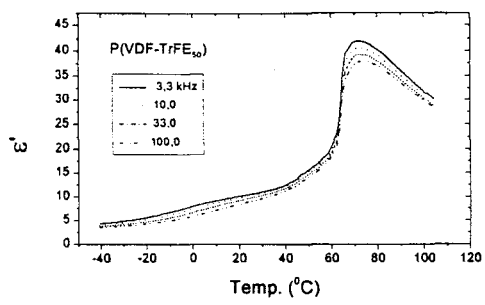
Let us now study the effect of the frequency on the dielectric properties of our blends. In Figures 3(a) to 3(h), we show the dielectric constant and $\tan \delta$ results for frequencies varying from 3.3 to 100 kHz, for the samples with 0, 15, 30 and 50 wt.% of PMMA.

The dielectric constant (Fig. 3(a) to 3(d)) decreases for increasing frequency for all compositions. Although the value of the dielectric constant decreases enormously with increasing PMMA contents, the dielectric constant behavior is dominated by the ferroelectric transition up to 30% PMMA. This can be inferred by the absence of dispersion of the temperature where ϵ' attains its maximum. Conversely, for the amorphous samples, it appears a clear dispersion of the temperature of this maximum (see figure 3(d) for the 50% sample). These characteristics are still more remarkable in Figs. 3(e) to 3(h), which present the curves corresponding to the loss tangent. We note the clear relaxational behavior of the lower temperature peak (all samples), the almost frequency independent behavior of the ferroelectric loss (semi-crystalline samples) and the relaxational character of the higher temperature broad peak (mainly in the samples

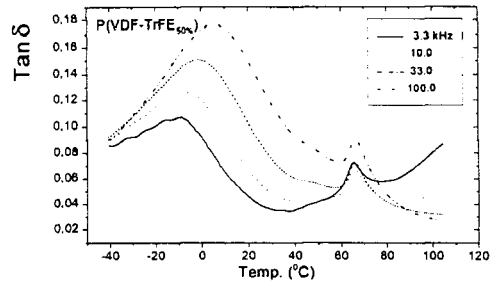
with high PMMA contents). The association of these losses with processes that occur in the individual components of the blends is straightforward. The relative intensity of these peaks correspond approximately to their weighted fraction in the blend (taken into account the sample crystallinity).

Once the relaxational character of the broad peaks has been demonstrated, we investigate their behavior in a large frequency interval. So, Cole-Cole plots²⁰ were obtained (100 Hz to 5 MHz). One or two arcs were discerned in the plots of ϵ'' versus ϵ' , depending on the sample composition or temperature. From the top of these arcs, we took the frequency values characterizing each process at a given temperature. Fig. 4 summarizes our results, showing the reciprocal temperature dependence of the natural logarithm of the relaxation frequencies, for some chosen blends (we obtained similar results for all compositions). We note from this figure that the processes show Arrhenius-type behavior, which allow us to determine their corresponding activation energies. From the linear behavior of these plots, with values of 13.5 kcal/mol for the lower temperature relaxation and 29.3 kcal/mol for the higher temperature one, we identify them as β -P(VDF-TrFE) and β -PMMA relaxations, respectively.

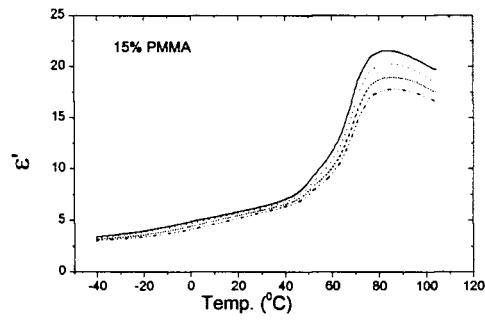
a)



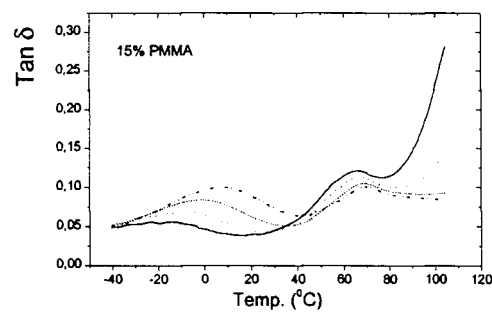
e)



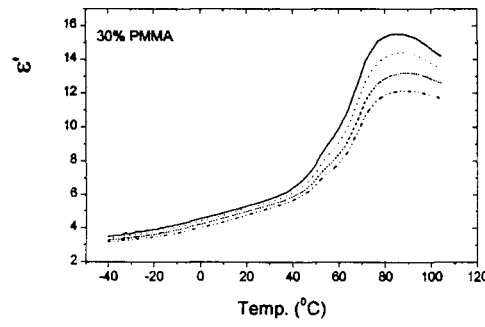
b)



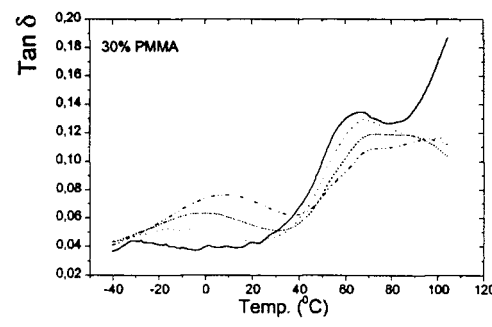
f)



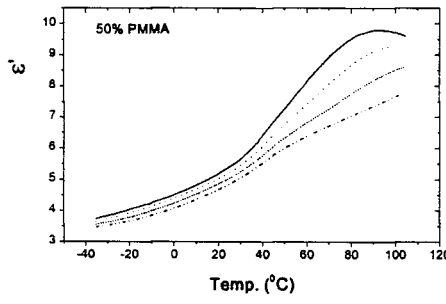
c)



g)



d)



h)

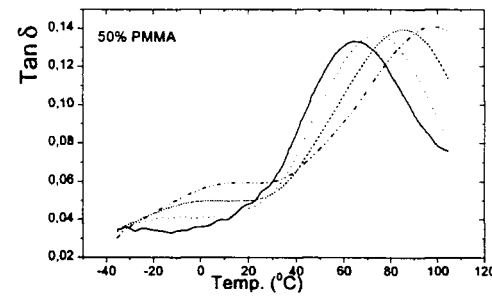


Fig. 3 – Dielectric constant (a, b, c and d) at 3.3, 10, 33 and 100 kHz, 1st heating, for % indicated.

Fig. 3 – Tan δ (e, f, g and h) at 3.3, 10, 33 and 100 kHz, 1st heating, for the % indicated.

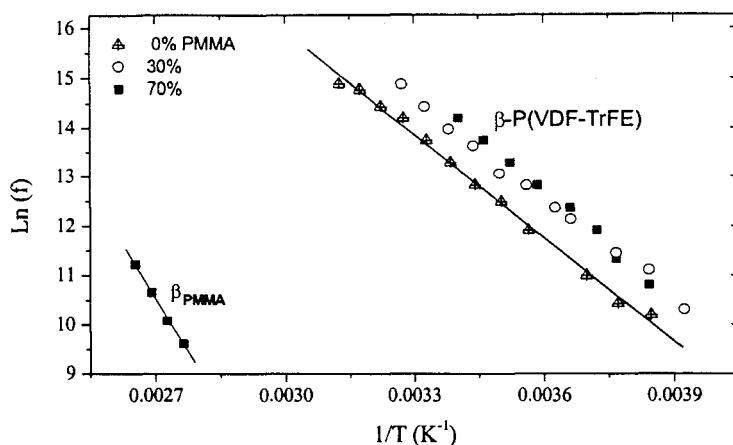


Fig. 4 - Plot of the natural logarithm of the frequency versus the reciprocal absolute temperature for P(VDF-TrFE_{50%}) blends, for the samples with 0 (crossed triangles), 30 (open circles) and 70 wt.% of PMMA (solid squares).

Table I summarizes the data obtained for β -P(VDF-TrFE) relaxation, by presenting the activation energy and the temperature of $\text{Tan } \delta$ peak, for all compositions investigated. The activation energy values for the samples with 50 and 70 wt.% are slightly deviated from the average. This is a consequence of the lower resolution, since the corresponding Cole-Cole arcs become weaker. Table I presents also the glass transition temperatures (T_g) of the blends, measured by DSC, allowing direct comparison with the temperature of the maximum dielectric loss in the lower temperature region.

DISCUSSION

According to Saito *et al.*¹ and Tsutsumi *et al.*², P(VDF-TrFE) and PMMA are compatible in the full range of composition leading to semi-crystalline blends for PMMA contents below 40 wt.%. These results were inferred from DSC and X-ray measurements and the

analysis of the corresponding melting temperature depression. In a previous work⁴, we demonstrated that, although the negative value of the interaction parameter χ_{12} indicates full compatibility between the two constituents above the melting point, the formation of true blends at room temperature holds only for PMMA contents ranging from 5 to 15 wt.%. Above this concentration, the formation of blends is still possible, but phase segregation becomes more probable, owing to the higher sample viscosity and the lower crystallization temperatures.

Table I – Activation energy ($E_{\beta\text{-copo}}$) and temperature of the maximum dielectric loss peak ($T_{\beta\text{-copo}}$) associated to the β -P(VDF-TrFE_{50%}) relaxation, beside the glass transition temperature (T_g) for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends, with different compositions.

wt. % PMMA	$E_{\beta\text{-copo}}$ (kcal/mol)	$T_{\beta\text{-copo}}$ (°C) (at 10 kHz)	T_g (°C) (DSC)
0	13.9	-7	-20
5	12.8	-7	-18
10	13.5	-10	-16
15	14.2	-8	-12
20	---	-9	-20
25	13.4	-9	-20
30	13.3	-9	-2
50	11.5	---	-20
70	15.2	---	-20

In Fig. 1(b), the variations of the value of $\text{Tan } \delta$ at 105 °C with the increasing PMMA content in the blends can be clearly attributed to the melting of the crystallites. The abrupt increasing of $\text{Tan } \delta$ from 0 to 20 wt.% of PMMA may correspond to the

observed depression in the melting temperature (T_m). From 20 to 40%, although T_m was still decreasing, $\tan \delta$ starts to decrease, probably due to the decreasing in the amount and size of crystallites. According to X-ray measurements, the crystallite dimensions along the **a** and **b** axes decrease from 100 Å (pure copolymer) to 33 Å (35% PMMA). Above 40 wt.% PMMA, the dielectric loss shows only a weak dependence with PMMA composition. This corresponds to the absence of crystallites in the system, as expected for an amorphous blend. This result is in agreement with DSC and X-ray data^{1,2,4}. The relatively high value of $\tan \delta$ observed at 105 °C (~0.08) is due to the tail of the β -PMMA relaxation.

The amorphization process that takes place as PMMA is added in the blend can be clearly observed in Fig. 1, if we look at the ferroelectric-to-paraelectric phase transition (copolymer) and to the β -PMMA relaxation. As we showed before, the disappearing of the sharp peak around 64 °C, and its gradual replacing by the broader one centered at 78 °C, obeys the decreasing of the sample crystallinity (peak values at 10 kHz).

Let us now discuss the molecular mechanisms associated to the observed relaxations. The β -P(VDF-TrFE) relaxation located around -8 °C (10 kHz) should have the same origin of the β -PVDF (homopolymer) relaxation. There are various contradictory interpretations related to the nature of this relaxation. For instance, it has been attributed to Brownian motions of chain segments in the amorphous regions^{7,21}, to motions in the crystalline phase²² and to the presence of chain defects in the crystal-amorphous interphase^{5,8}.

As in the case of PVDF/PMMA blends, we observed a progressive decrease in the intensity of the β -P(VDF-TrFE) relaxation peak when PMMA is added to the blend,

although the peak temperature remains unchanged (for the same frequency). This effect has been surprisingly detected until the PMMA wt. content reaches 70%. This fact has important consequences on the overall understanding of this phenomenon, since it clearly excludes the crystalline phase as the origin of the β -P(VDF-TrFE) relaxation (above 40 wt.% the system is completely amorphous). In PVDF/PMMA blends, some authors^{5,6,8} reported the existence of this loss peak only for PMMA contents lower than 40%. Nevertheless, those authors worked with low frequencies, below 1 kHz. As we can see in our results, for PMMA contents higher than 40%, the β -P(VDF-TrFE) relaxation becomes prominent only for frequencies above 10 kHz (see Fig. 3(h)).

By the other hand, this relaxation process can not be simply attributed to the glass transition of blend, since the peak temperature of $\text{Tan } \delta$ does not follow the behavior of T_g measured by DSC (see Table I). This last value obeys the Gordon-Taylor model¹⁰ for the samples with 0, 5, 10, 15 and 30 wt.% of PMMA⁴, while the $\text{Tan } \delta$ peak remained between -7 and -10 °C. Also, the addition of PMMA chains to the blend did not affect significantly the thermal activation energy of this process (see Table I), as it would be expected for a relaxation associated to the glass transition of the blend.

The existence of the β -P(VDF-TrFE) relaxation in the amorphous blends excludes also the hypothesis which attributes its origin to motions in the crystal-amorphous inter-phase. Thus, we conclude that this relaxation should originate from short range molecular motions of small chain segments in the amorphous region. They should be rather insensitive to their neighborhood, what explains the relative independence of the temperature and activation energy with the blend composition.

Concerning the β -PMMA relaxation, its behavior is quite similar to that of β -P(VDF-TrFE) one: the peak temperature and activation energy remain unchanged for all blends. The origin of this loss should also be intra-molecular motions, i.e., probably the rotations of the oxycarbonyl groups. We remark that the α -PMMA relaxation, associated to the PMMA glass transition, shows an “apparent” activation energy above 100 kcal/mol,¹⁹ which is not compatible with the values observed here. The term apparent is used because glass transition processes did not follow the simple Arrhenius law, but present rather a non-linear behavior, usually described by the WLF equation.¹⁹

A last remark concerns the absence of dielectric losses associated to the glass transition of the blend. If present, it should show an important concentration dependence of the peak temperature maximum and characteristic values of the activation energies. We think that the very high viscosity of our system favors the small chain segment motions, in expenses of the micro-brownian chain motions linked to the glass transition.

CONCLUSION

The investigation of the dielectric properties of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends allowed us to demonstrate the existence of three different absorption phenomena, two of each with relaxational character. The behavior of the loss peak corresponding to the P(VDF-TrFE_{50%}) ferroelectric phase transition confirmed that the system becomes amorphous for PMMA contents exceeding 40 wt.%. The two other relaxations have been attributed to β -P(VDF-TrFE) and β -PMMA relaxations. We demonstrate that these processes are thermally activated, with activation energies of 13.5 and 29.3 kcal/mol, respectively. The

Tan δ loss peak of the β -P(VDF-TrFE) relaxation has been detected from 0 to 70 wt.% of PMMA, showing that its origin is not in the crystalline nor in the crystal-amorphous interphase regions. The observed relaxations originate from intra-molecular motions of small chain segments. The brownian motions associated to the blend glass transition are not sufficiently effective to produce important dielectric losses in this system.

ACKNOWLEDGEMENTS This work has been partially supported by the Brazilian Agencies CNPq, FAPEMIG and FINEP.

REFERENCES

1. K. Saito, S. Miyata, T. T. Wang, Y. S. Jo and R. Chujo, *Macromolecules*, **19**, 2450 (1986).
2. N. Tsutsumi, T. Ono and T. Kiyotsukuri, *Macromolecules*, **26**, 5447 (1993).
3. A. Bürgel, W. Kleeman, M. Biebricher and H. Franke, *Applied Physics A*, **60**, 475 (1995).
4. L. O. Faria and R. L. Moreira, *Polymer* in press (1999).
5. B. Hahn, J. Wendorff and D. Y. Yoon, *Macromolecules*, **18**, 718 (1985).
6. A. J. Lovinger, in *Developments in Crystalline Polymers*, D. C. Bassett, Ed. Applied Science, London, 1982, vol. 1, chapter 5.
7. C. Domenici, D. Rossi, A. Nanini and R. Verni, *Ferroelectrics*, **60**, 61 (1984).
8. B. -J. Jungnickel, in *Ferroelectric Polymers*, H. S. Nalwa, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, chapter 4.
9. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
10. E. Roerdink and G. Challa, *Polymer*, **19**, 173 (1978).
11. C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, D. Broussoux, B. Servet and F. Micheron, *Polym. Commun.*, **24**, 110 (1983).
12. T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu and A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L109 (1980).
13. Y. Tajitsu, A. Chiba, T. Furukawa, M. Date and E. Fukada, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 286 (1980).
14. A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa and M. G. Broadhurst, *Macromolecules*, **15**, 323 (1982); *ibid.* **15**, 329 (1982).
15. A. J. Lovinger, *Science*, **220**, 1115 (1983).
16. R. L. Moreira, P. Saint-Gregoire, M. Lopez and M. Latour, *J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **27**, 709 (1989).
17. R. L. Moreira, R. Almairac and M. Latour, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 4273 (1989).
18. R. L. Moreira, R. P. S. M. Lobo, G. Medeiros-Ribeiro and W. N. Rodrigues, *J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **32**, 953 (1994).

19. N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, in *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Ed. Dover Publications, Inc., New York, 1967, chapters 1, 8 and 11.
20. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941); *ibid.* **10**, 98 (1942).
21. H. Sasabe, S. Saito, M. Asahina and H. Kakutani, *J. Polym. Sci.*, **7**, A-2, 1405 (1969).
22. A. Peterlin and J. D. Holbrook, *Kolloid-Z.*, **203**, 68 (1965).

3-c) Estudos por Microscopia Óptica Polarizante e de Força Atômica

Microscopia de Força Atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada neste trabalho com o objetivo de se obter informações adicionais sobre as blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA, no que se refere à morfologia das superfícies e das interfaces.

Por se tratar de uma técnica relativamente recente, tentou-se a princípio testar a técnica de AFM para investigar a superfície do PVDF, do P(VDF-TrFE_{50%}), de um filme bilaminado de PVDF e polietilileno (PE) e ainda de blendas de PVDF/P(VDF-TrFE_{50%}). Neste último, não foi possível observar diferenças significantes quando as imagens das blendas foram comparadas às imagens separadas dos componentes. Entretanto, para o filme bilaminado de PVDF/PE, foi possível observar muito claramente a superfície de separação dos dois materiais. No caso do P(VDF-TrFE_{50%}), foi também possível observar um tipo de ramificação dendrítica nunca antes relatado na literatura, através do modo de contraste de fase. Um resumo destes primeiros resultados, na forma de comunicação científica, é apresentado mais adiante neste trabalho. Eles acenam para a possibilidade de utilização, futuramente, da técnica AFM para uma investigação mais rigorosa e completa da morfologia de superfícies das blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA. Antes, porém, será necessário a realização de trabalhos científicos mais aprofundados com esta técnica, tanto para um melhor conhecimento da técnica em si quanto para a obtenção de maiores informações relativas aos componentes da blenda e outros plásticos. A realização das investigações por AFM fica então como sugestão, não só para a continuação dos trabalhos com as blendas de P(VDF-TrFE)/PMMA, mas também com outras blendas que se pretenda estudar.

IMAGING POLYMER SURFACES AND INTERFACES USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY (*)

B. R. A. Neves^a, L. O. Faria^{b,c}, R. L. Moreira^b and M. S. Andrade^a

^a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Av. José Cândido da Silveira, 2000, Belo

Horizonte, CEP: 31170-000, Brazil

^b Depto. de Física, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, Brazil

^c Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte, Brazil

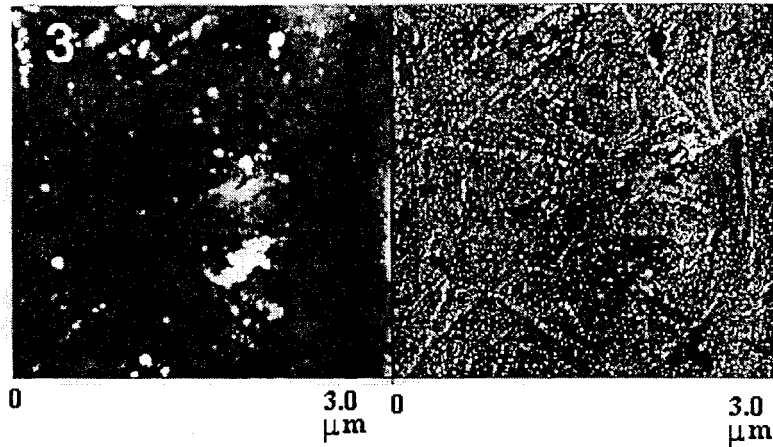
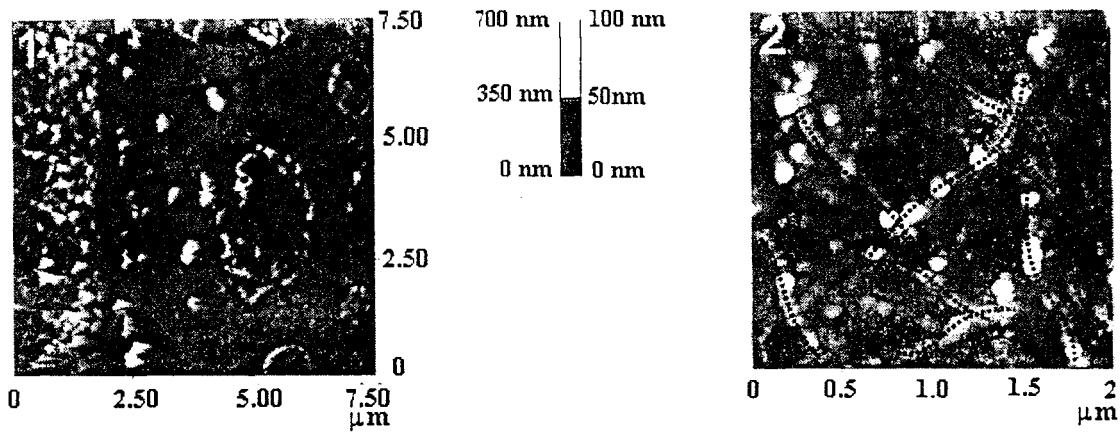
Since the pioneering work by Binnig *et al.*¹, Atomic Force Microscopy (AFM) has proven to be a very useful technique to investigate surfaces and interfaces of non-conductive materials. Unlike Electronic and Tunneling microscopies (SEM, STM), there is no need of a conductive sample to perform an AFM analysis of the material. The images are generated by a highly localized interaction between the sample surface and the AFM tip, which, in contact mode, is simply a measurement of the attraction/repulsion forces between them. Topographic images of the sample surface are then obtained by simply monitoring the deflection of a cantilever which holds the tip. Therefore, AFM is an ideal technique to investigate polymer surfaces in a sub-micrometric scale. Imaging polymer surfaces and interfaces with nanoscopic resolution can produce scientific and technological important information because many of the polymer properties and applications depend on its structure and morphology². In this work, we demonstrate the feasibility and simplicity of studying polymer surfaces using AFM. In Figure 1, it is shown the cross-section of a polymeric blend interface – poly(vinylidene fluoride) / polyethylene, or simply PVDF / PE. Such blend has potential applications since it groups the pyro- and piezo-electric properties of PVDF with the low cost and mechanical proper-

(*) Acta Microscopica, Vol. 6, Supl. A, September 1997

ties of PE². Thus, it is important to access the interface structure, looking for defects and/or other features such as material segregation. In order to obtain an interface cross-section, a cryogenic cleavage of the blend was performed at 77K which was then imaged using standard AFM techniques. The PVDF-side of the blend is shown on the left-hand side of Fig. 1 (up to ~2.5 μm on the scale) and the PE-side is on the right-hand side of the image. The oval features at the PE-side are segregated PVDF during the solidification process due to their melting temperatures. Figure 2 shows a P(VDF-TrFE) – poly(vinylidene fluoride – trifluoroethylene) – surface topographic image. This material is technologically very important due to its high piezoelectric coefficient. Some of its properties vary with its phase which is reflected on the morphological structure. One can see large polymeric branches (~ 1 μm) on the surface (some of them are marked by dotted lines to serve as guides for the eye). These dendrite-like filaments are better seen on the right-hand side of Fig. 3. On the left-hand side of this figure it is shown the topographic image of a P(VDF-TrFE) surface, where few dendrite-like filaments can be observed. However, on the right-hand side, a somewhat complex ramification pattern of the filaments is observed in a much detailed image. This image was made using a new and helpful AFM mode, Phase Contrast Imaging, which enhances boundaries and contours. The known morphological structures for the P(VDF-TrFE) family are spherulites (which produces sphere-like grains up to ~ 200 μm) and lamellas². A dendrite-like structure has never been reported. This structure can be possibly explained either as an initial stage of lamella formation or as real dendrites which appeared in this polymer due to a large and anisotropic temperature gradient during the solidification process. Further work is currently being carried out to clear this matter up.

References:

- 1) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- 2) *Developments in crystalline polymers*, D. C. Bassett Ed., Applied Science Publ., Essex, 1982



Data Type	Height	Data Type	Phase
2 range	300 nm	2 range	80.0 de

FIG. 1 – AFM image of a PVDF/PE interface. The grayscale represents the topography (0 nm : black; 700 nm : white). Magnification: 9,000 x

FIG. 2 – AFM topographic image of a P(VDF-TrFE) surface. Magnification: 35,000 x

FIG.3 – *Left*: topographic image of a P(VDF-TrFE) surface. *Right*: Phase contrast image of the same area. Magnification: 20,000 x

Acknowledgements : The authors wish to thank FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – for financial support.

Microscopia Óptica Polarizante

Devido à sua estrutura semi-cristalina, o copolímero P(VDF-TrFE) possui lamelas cristalinas intercaladas por conformações amorfas, conforme Figura 1.1. Neste tipo de estrutura, a birrefringência devido à parte cristalina (dita estrutural) é quase imperceptível, devido à orientação aleatória dos cristalitos. Entretanto, ela dá origem a um tipo diferente de birrefringência, a chamada *Birrefringência de Forma*¹². Arranjos sistemáticos de partículas isotrópicas cujo tamanho é muito maior que o da molécula ou unidade da estrutura do cristal (colóides), mas pequeno se comparado ao comprimento de onda da luz visível, podem apresentar este fenômeno. As lamelas cristalinas são um tipo de arranjo sistemático que se encaixam nesta definição. Pode-se portanto investigar a influência da adição de PMMA, polímero opticamente isotrópico, ao P(VDF-TrFE), através da técnica de Microscopia Polarizante.

Na Figura 3.1 são apresentadas as microfotografias de amostras das blendas de P(VDF-TrFE₅₀)/PMMA com 0, 15, 30 e 50% em peso de PMMA. As fotos do lado esquerdo da Figura foram tiradas sem a utilização do dispositivo polarizador/analizador e mostram que a adição de PMMA apenas aumenta a transparência óptica da amostra, como já observado nas medidas de espectrometria de absorção UV-VIS. Entretanto, as fotos realizadas com o polarizador (lado direito) indicam que, à medida que se adiciona PMMA, as amostras vão ficando mais escuras. Este fenômeno é devido à birrefringência de forma do copolímero cristalino e comprova mais uma vez que, acima de 40% em peso de PMMA, não existem mais cristalitos na amostra (ausência de birrefringência nesta faixa de concentração).

Não Polarizado

Polarizado

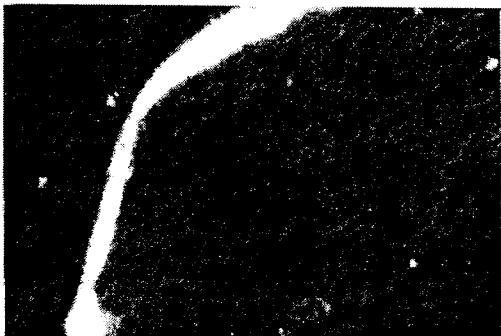
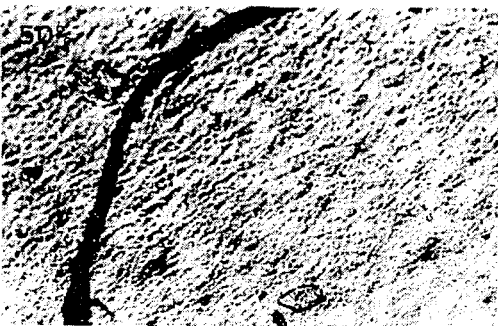
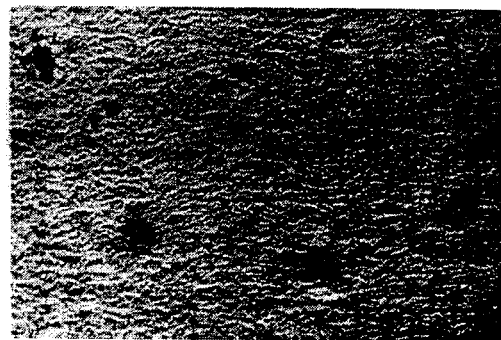
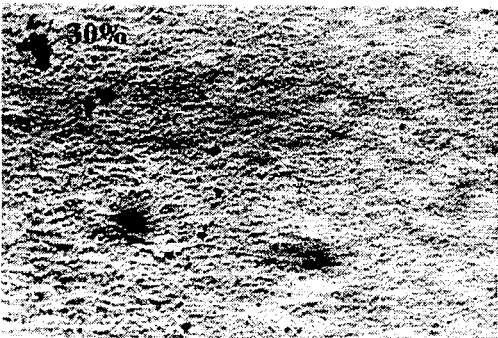
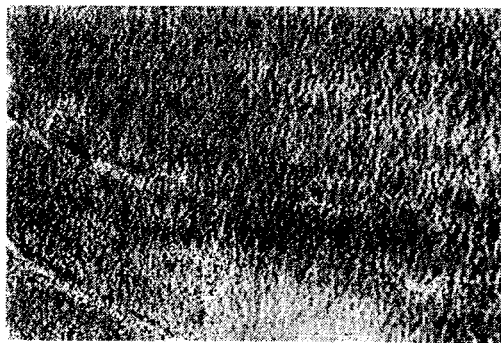
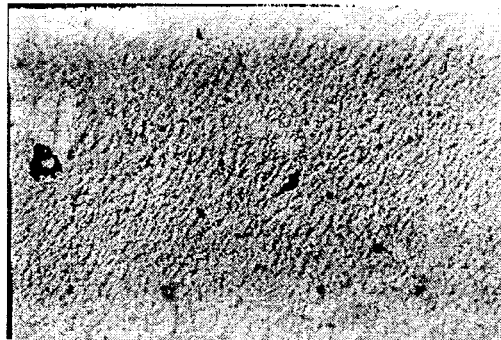
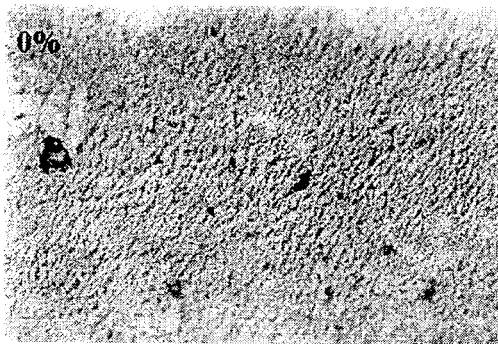


Figura 3.1 – Imagens obtidas por Microscopia Óptica comum e polarizante de blendas de P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA para os percentuais de PMMA indicados.

3-d) Investigação das Transições de Fase por Espectrometria FTIR

Infrared Spectroscopic Investigation of Chain Conformations and Interactions in P(VDF-TrFE)/PMMA Blends (*)

L. O. Faria^a and R. L. Moreira^b

^aCentro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, R. Mário Werneck s/n, C.P. 941, 30123-270, Belo Horizonte (MG), Brazil

^bDepartamento de Física, ICEX, UFMG, C.P. 702, 30123-970, Belo Horizonte (MG), Brazil

ABSTRACT

The blending between poly(methyl methacrylate) [PMMA] and ferroelectric (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) [P(VDF-TrFE)] copolymer chains has been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) over the full range of composition, for the copolymer with 50 mol% of trifluoroethylene [TrFE]. The FTIR spectra revealed an absorption band at 1643 cm^{-1} , characteristic of the blend and absent in the individual constituents. We attributed this band to the interaction of the carbonyl group of the PMMA side chains with the disordered helical chains present in the amorphous region of the P(VDF-TrFE). We investigate the effect of adding PMMA to the *all trans* conformation chains of the copolymer and we demonstrate that the effect of temperature on the spectra is relevant only for the samples which present a ferroelectric semi-crystalline phase.

Keywords: vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers, polymer blends, ferroelectric phase transition

(*) Artigo submetido ao Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed. (1999)

INTRODUCTION

Since Hill *et al.*¹ demonstrated the orientation of guest polar molecules by the internal electric field of semi-crystalline (vinylidene fluoride-trifluorethylene) copolymers [P(VDF-TrFE)], they have been suggested as good candidates for nonlinear optical (NLO) applications in communication technology². Nevertheless, these ferroelectric copolymers present large light scattering in the UV-visible region due to the presence of small crystallites. Thus, the blending with amorphous Poly(methyl methacrylate) [PMMA] has been proposed^{3,4} as an efficient alternative to this problem, due to the known good optical properties of PMMA in this spectral range. Binary blends of P(VDF-TrFE)/PMMA were initially investigated in 1986 by Saito *et al.*⁵, who were interested mainly in their ferroelectric and piezoelectric properties. Later on, Tsutsumi *et al.*³ and Burigel *et al.*⁴ focused on their NLO properties. Recently, we started a systematic investigation of the fundamental properties of these blends, in order to contribute to the understanding of their physical behavior. In previous works, we have reported the kinetics and structural transitions⁶ and the dielectric behavior⁷ of P(VDF-TrFE)/PMMA blends, demonstrating the full compatibility of the components in the range of 0 to 15% wt. of PMMA and the partial compatibility above this value until 40 wt.%, for the copolymer with 50 mol% of trifluorethylene [TrFE]. We also demonstrated that samples with less than 40 wt.% PMMA are semi-crystalline and that the crystallites present only P(VDF-TrFE) chains in the ferroelectric β -form⁶. Although the ferroelectric fraction of the material decreases with increasing PMMA content, the Curie point is not sensitive of the PMMA presence (up to 35 wt.% of PMMA^{6,7}).

Thermodynamically, the formation of true blends between these two polymers results from an attractive interaction between their chains in the melting state. In fact, we have measured a relatively high (negative) interaction coefficient for the particular TrFE composition we studied. Since spectroscopic techniques can allow the investigation of particular chemical bonds, we decided to use Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy to study the chain conformations, and possibly interactions, of P(VDF-TrFE)/PMMA blends, over a large range of blend composition.

The study is performed through high temperature spectral analyses in order to take advantage of the information supplied by the ferroelectric phase transition of P(VDF-TrFE)⁸⁻¹³, which occurs below its melting point. Thus, it could give better information about the amorphous/semi-crystalline blending process than the well-studied PVDF/PMMA system¹⁴⁻²⁰.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

P(VDF-TrFE) copolymers with 50 mol% of TrFE, supplied by ATOCHEM, were mixed with a commercial type PMMA (PLEXIGLASSTM) at compositions of 0, 15, 30, 50, 70 and 100 wt.% of PMMA. The blends were prepared dissolving small quantities (0,03 g/ml) in a solvent formed by n,n-dimethylacetamide (DMAc) and 1 wt.% of Acetic Anhydride at 60 °C. After complete dissolution, the samples were dried at 60 °C giving films of ca. 30 µm. A second group was prepared adding a large volume of distilled water to the initial solutions in order to force fast blend formation. These samples were dried, melted at 200 °C, pressed (300 bar) and quenched to room temperature, producing transparent films of ca. 80 µm.

Transmission Infrared Spectra were recorded with a BOMEM DA8 spectrometer, in the range of 40 to 4000 cm^{-1} , from 25 to 110 $^{\circ}\text{C}$. The spectral resolution was always better than 2 cm^{-1} . The thicker samples (80 μm) were used below 700 cm^{-1} . Optimized spectra have been obtained by the better choices of accessories: globar source or mercurium arc (above or below 200 cm^{-1} , respectively), MCT or DTGS:PE detector (above or below 800 cm^{-1}) and KBr or hypersplitter beamsplitter (above or below 400 cm^{-1}). Structural characterization was made by x-ray diffractometry (RIGAKU) with 8 $^{\circ}$ 2 θ /min scan rate, using CuK radiation, in order to confirm the crystallinity and the crystalline phase present.

EXPERIMENTAL RESULTS

Room Temperature Analysis. For clarity purposes, we show in Figure 1 the infrared vibrational spectra of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends only for the 0, 30 and 70 wt.% of PMMA samples. In figure 1(a), we report the results for the samples with ca. 80 μm , from 400 to 700 cm^{-1} at room temperature. The two most prominent absorption bands at 472 and 506 cm^{-1} correspond to the wagging (w) and bending (δ) vibrational modes of the CF_2 dipoles, characteristic of the TT (trans) conformation of the ferroelectric β -phase of P(VDF-TrFE)²¹. A complete mode assignment for the ferroelectric phase of the P(VDF-TrFE) copolymer, based on theoretical and experimental works for the β -PVDF attributions ($\text{Cm}2\text{m}$ group) is given in Table 1. It is important to emphasize the one-to-one correspondence between the ferroelectric β -structure and the TT chain conformation.

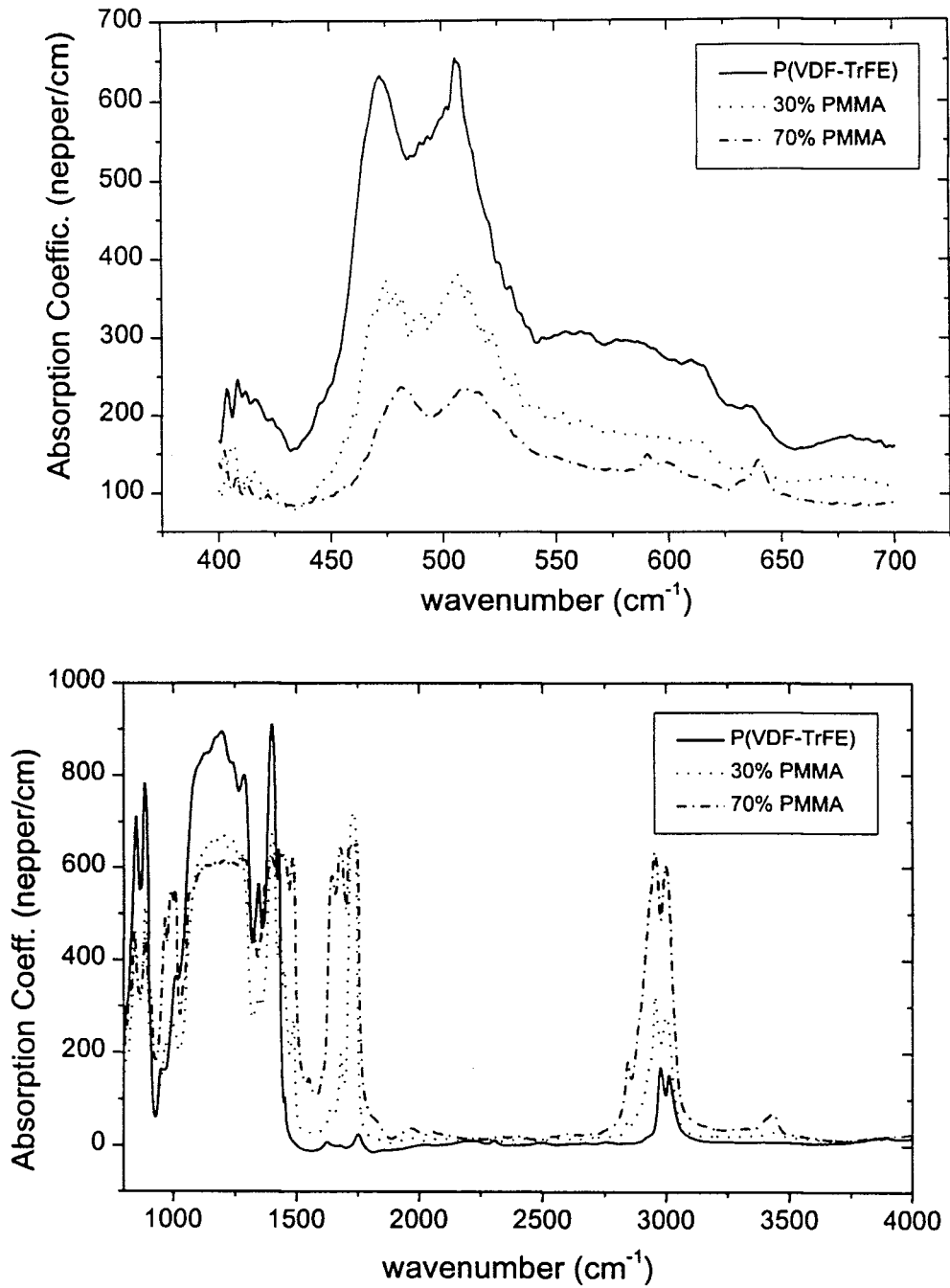


Figure 1 – FTIR vibrational spectra for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends in the far (a) and middle infrared (b) region.

Table 1 – Infrared active modes for PVDF and P(VDF-TrFE) polymers in the β -phase. The symbols ν_a , ν_s , represent, respectively, the anti-symmetric and the symmetric stretching modes. δ , r , w and t represent the bending, the rocking, the wagging and the twisting modes, respectively. The calculated values into parenthesis correspond to predicted modes in the TG^+TG^- conformation, which are indeed observed in α -PVDF. The data for PVDF are from references [21,22,24]. For the copolymer the data are from references [23,24] and this work.

Obs. PVDF (cm^{-1})	Obs. Copo. (cm^{-1})	Calcul. freq. (cm^{-1})	Attribution ^{21,24}	Symmetry
3014	3012	3029	ν_a (CH_2)	B_2
2977	2977	2980	ν_s (CH_2)	A_1
	1453	(1456)	(δ (CH_2) in TG^+TG^- defect)	-
1430	1428	1423	δ (CH_2)	A_1
1400	1402	1396	w (CH_2)	B_1
	1345	1334	(ν_s (CC) in TG^+TG^- segment)	-
1273	1291	1286	ν_s (CC)	A_1
1180		1182	ν_a (CF_2)	B_2
1071		1065	ν_a (CC)	B_1
983		Inactive	t (CH_2)	A_2
880	886	879	r (CF_2) or ν_s (CF_2)	B_2 or A_1
840	851	825	ν_s (CF_2) or r (CF_2)	A_1 or B_2
	780	(784)	(ν_s (CF_2) in TG^+TG^- defect)	-
	616	(621)	(w (CF_2) in TG^+TG^- defect)	-
	571	-	(defect)	-
511	506	508	δ (CF_2)	A_1
477	472	470	w (CF_2)	B_1
440	440	443	r (CF_2)	B_2
	413	(423)	(r (CF_2) in TG^+TG^- defect)	-
372	372	-	Head-to-head defect	-
350	350	Inactive	t (CF_2) after ref. [22]	(A_2)
262	-	Inactive	t (CF_2) after ref. [23 and 24]	A_2
70	-	72	Lattice libration	B_2

As the PMMA content in blend increases, the peak intensities of the 472 and 506 cm^{-1} bands firstly decrease (up to 30 wt.%) and then shift (70 wt.%) to higher wavenumbers (to 481 and 513 cm^{-1} , respectively). This frequency increasing is a first indication of the presence of *gauche* segments in the copolymer chains, since for γ -PVDF, where the chains assume a T_3G conformation, the w (CF_2) and δ (CF_2) modes are seen at 481 and 511 cm^{-1} , respectively^{21,22}. The absorption peak at 640 cm^{-1} is attributed to the amorphous PMMA¹⁹. Below 400 cm^{-1} , the spectra do not show any relevant feature

(the spectra are not shown here). In fact, they present only two defect activated copolymer bands: one at 350 cm^{-1} , which can be an IR forbidden twisting mode of CF_2 activated by conformational TG defects and the other at 372 cm^{-1} , which is attributed to head-to-head defects²². The librational lattice mode located at 70 cm^{-1} in β -PVDF has not been discerned in our spectra. We can attribute its absence to two reasons. Firstly, according to Petzelt *et al.*²³, its frequency decreases with increasing TrFE content, and we

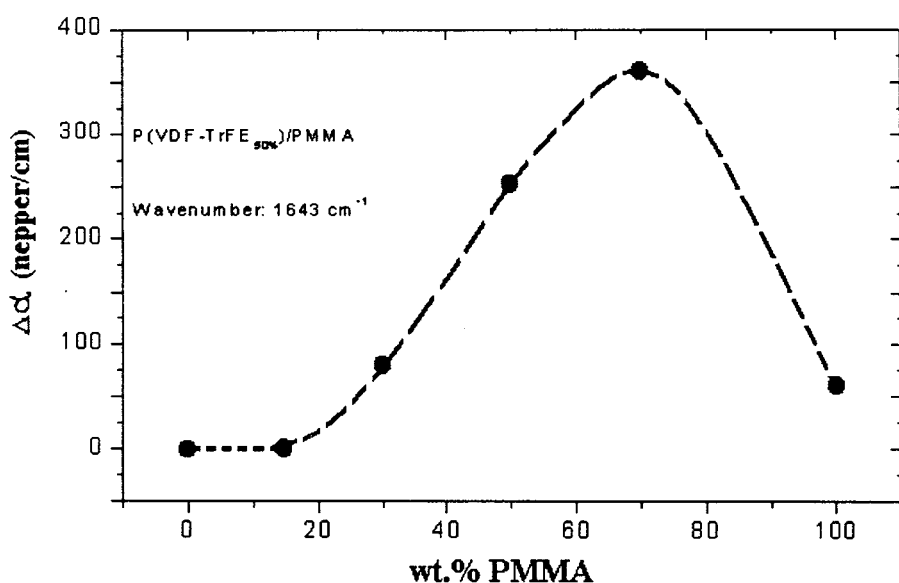


Figure 2 – Variation of the absorption coefficient at 1643 cm^{-1} , with the % wt. of PMMA, for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends. The contribution of the absorption band at 1679 cm^{-1} has been discounted.

estimate that for 50 mol% TrFE, it should appear below 50 cm^{-1} . Secondly, this mode is very sensitive to the crystalline order, which is rather poor in the copolymers with higher TrFE contents.

Figure 1(b) reports the absorption coefficients in the 800 to 4000 cm^{-1} spectral range for the samples with ca. $30\text{ }\mu\text{m}$ thickness. The most important phenomenon seen here is the peak at 1643 cm^{-1} which can be observed only for the mixtures. It is not

present in the vibrational spectra of the pure constituents. This can be better observed in Figure 2 which reports the evolution of this band when PMMA is added to the blend. In this graphic, $\Delta\alpha$ is the difference between the total absorption coefficient of the 1643 and

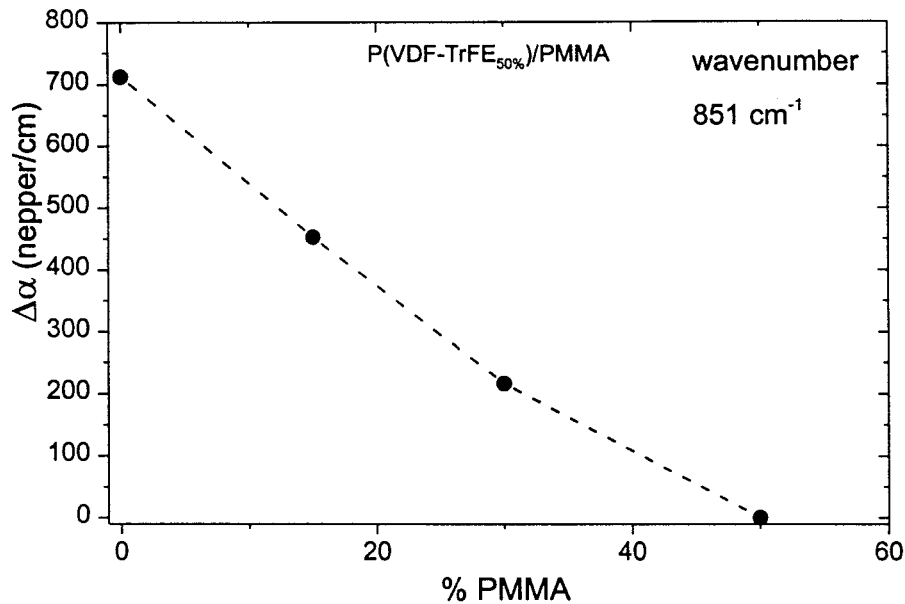


Figure 3 – Variation of the absorption coefficient of the band at 851 cm^{-1} with the PMMA wt%. for blends of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA.

the tail of the 1679 cm^{-1} neighbor band. This was performed in order to eliminate the contribution of the 1679 cm^{-1} adjacent band. Note that the absorption intensity is more pronounced for higher PMMA contents.

In order to investigate the influence of the PMMA chains on the formation of the ferroelectric crystalline phase of P(VDF-TrFE), we have plotted the absorption coefficient of the band at 851 cm^{-1} with the PMMA contents. This band is characteristic of the β -PVDF (see Table 1) and, as seen in Fig. 3, is gradually decreased as PMMA is added to the copolymer, disappearing between 30 and 50 wt.%.

High Temperature Analysis. P(VDF-TrFE_{50%}) is a ferroelectric copolymer, with a first-order ferro-to-paraelectric phase transition around 65 °C, as measured by differential scanning calorimetry (DSC)⁶. Thus, since this phenomenon is characteristic of the crystalline regions of the copolymer, we have conducted FTIR investigations in the temperature range of 25 to 110 °C, with a furnace specially manufactured for this task. This procedure permits us to study the crystallinity and structure of the blends of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA by looking at the behavior of the TT and TG conformational chains, before and after the phase transition.

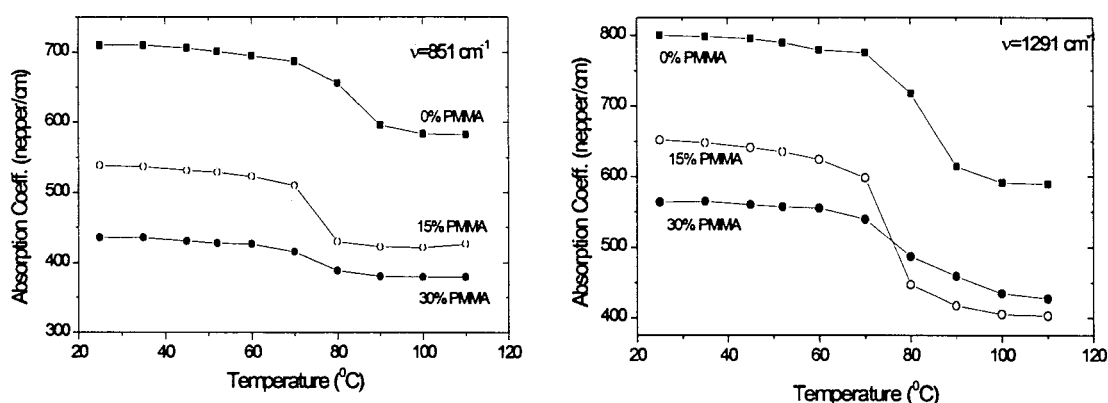


Figure 4 – Thermal behavior of the 851 (a) and 1291 (b) cm^{-1} absorption bands for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends with the wt.% of PMMA indicated.

In Figure 4 we show the absorption coefficient intensities for the 851 (a) and 1291 (b) cm^{-1} absorption bands for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends, with 0, 15 and 30 wt.% of PMMA (semi-crystalline blends), in the 25 to 110 °C temperature range. These two bands are expected to suffer the effects of the ferroelectric phase transition of P(VDF-TrFE), since they are linked to internal CH₂ and CC symmetrical stretching modes, which are particularly sensitive to the chain conformation^{21,24,25}. As can be seen in Figure 4(a) e (b),

there is a decrease in the absorption coefficient between 60 and 90 °C for all samples, indicative of a conformational change. It should be also noted the decrease in absorption as PMMA is added to the blend, indicating the decreasing of sample crystallinity. The changes in these absorption bands are completely reversible with temperature: on cooling, the absorption increase to approximately the same values (neglecting changes in the crystallinity). Also, no thermal hysteresis has been observed, in agreement with previous measurements with other techniques^{6,7}.

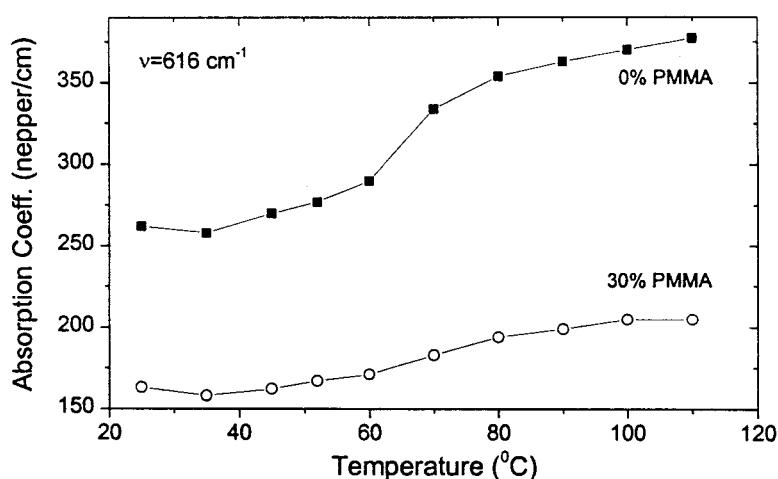


Figure 5 – Temperature behavior of the absorption band at 616 cm⁻¹ for P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends, for samples with 0 and 30 wt.% of PMMA.

The thermal behavior of the absorption band at 616 cm⁻¹ is shown in Figure 5, for the samples with 0 and 30 wt.% of PMMA. This band, which is normally observed in α -PVDF samples, should be due to the presence of TG⁺TG⁻ defects in the TT chains of the copolymer. Note that the temperature behavior of this band is opposite to those of the TT bands shown in Figure 4 (a) and (b), i.e., the band at 616 cm⁻¹ intensifies just above 60 °C. It should be also noted the decrease of the overall absorption intensity, as the PMMA

contents increase in the blend. Besides the temperature changes in the absorption coefficients for the bands cited above, we observe also that the CH₂ stretching modes around 3000 cm⁻¹ give clear indication of the phase transition, by shifting approximately 10 cm⁻¹ around the transition (the frequencies are smaller in the high temperature phase).

DISCUSSION

P(VDF-TrFE) copolymers undergo a ferroelectric-to-paraelectric phase transition, where the chains into the crystallites change from a zig-zag (TT) *all trans* conformation (in the polar m2m structure) to a disordered one (helical conformation, in the centro-symmetric 6/mmm group)¹³. The mixing with compatible polymers, as PMMA, may affect the ferroelectric and other properties of the copolymer. Saito *et al.*⁵ have conducted measurements of the piezoelectric strain coefficient ($d_{31}=d_{32}$), showing that it disappears when the amount of PMMA in the blends exceeds 40 wt.%. According to our room temperature X-ray measurements, below 40 wt.% of PMMA the system is semi-crystalline, with a reduction in the crystallite dimensions along the **a** and **b** axes from 100Å (pure copolymer) to 33Å (35% PMMA). Above 40 wt.% of PMMA, the system becomes amorphous: as inferred from DSC measurements, the ferroelectric and melting transitions disappear above 40 wt.% of PMMA⁶. In a recent work⁷, we have confirmed the system amorphization above this value, using dielectric relaxation.

In Figure 1, one can take an overview of the room temperature FTIR spectra of P(VDF-TrFE_{50%})/PMMA blends for 0, 30 and 70 wt.% of PMMA, from 400 to 700 cm⁻¹ (a) and from 800 to 4000 cm⁻¹ (b). In these frequency ranges, the absorption spectra of

blends is just a sum of the spectrum of the constituents (the same observation holds for the blends with 15, 50 and 100 wt.% of PMMA), except for the band at 1643 cm^{-1} , which is active only for the mixture. This interesting result can be better seen in Figure 2, where we plot the absorption coefficient versus the amount of PMMA in the blends. This absorption band is clearly an experimental evidence of the interaction between the copolymer and the PMMA chains. Note that the band intensity becomes very high when the contents of PMMA increases from 30 to 50 wt.%, indicating that such interaction must reside in the amorphous phase of P(VDF-TrFE), since above 40% the blends are completely amorphous. In order to explain this interaction we may look at the 1730 and 1679 cm^{-1} adjacent absorption bands, characteristic of the vibrational modes of the C=O bond of the PMMA side chains (the band at 1679 cm^{-1} may be originated by the stereo-irregularity of the PMMA used in our experiments, since it is not present neither in isotactic nor in syndiotactic PMMA¹⁹). Thus, we identify the 1643 cm^{-1} band as the duplication of the adjacent 1679 cm^{-1} one, due to the weakening of the C=O bond, which can be sharing its electronic charge with the copolymer chain. It should be noted that Coleman *et al.*²⁶ and Saito *et al.*²⁷ suggested that the carbonyl group could be involved in the interaction between PMMA and PVDF, in binary blends of these two constituents. The 1643 cm^{-1} band attains its maximum intensity for a sample with high PMMA content (70 wt.%). This fact can be explained by the maximum probability to have hydrogen (from the copolymer chains) and Carbonyl (from PMMA) with correct positions and orientations to interact.

In order to continue our discussion about the effect of adding PMMA chains to the ferroelectric crystalline phase of P(VDF-TrFE) and the subsequent temperature analyses,

we refer again to Table 1, which summarizes the data for the infra-red active modes for PVDF and P(VDF-TrFE) in the β -phase. Actually, besides some discrepancies between mode assignments, other differences between predicted and observed vibrational modes of the copolymer can be attributed to differences due to the sample preparation method²⁸. The effect of adding PMMA to the blend can be observed in Fig. 3 for the absorption band at 851 cm^{-1} , attributed either to the $\nu(\text{CF}_2)$ or $\nu_s(\text{CF}_2)$ mode in an *all trans* conformation (references 23 and 24, respectively). As PMMA is added, the intensity of this band decreases and vanishes between 30 and 50 wt.% contents. This data is very well correlated with our previous X ray and DSC results⁶: the vanishing of this band corresponds to the blend amorphization when the amount of PMMA exceeds 40 wt.%.

The effect of temperature on the blend spectra has been summarize in Figures 4 and 5, which show the behavior of some TT and TG chains during the ferroelectric phase transition for some semi-crystalline blends, i.e., those which may undergo structural transition. Figure 4 (a) shows the decreasing of the absorption coefficient of the band at 851 cm^{-1} for the pure copolymer, between $60\text{ }^\circ\text{C}$ and $90\text{ }^\circ\text{C}$. As mentioned before this behavior is characteristic of the ferroelectric phase transition of the P(VDF-TrFE) crystallites, which occurs in the above temperature range, according to DSC measurements. The phase transition can also be observed for the blends with 15 and 30 wt.% PMMA, although with lower intensity due to the reduction in the number and size of crystallites. It is interesting to note that the behavior of this band with temperature (Fig. 4 (a)) and with PMMA contents (Fig. 3) is very similar (in both cases the bands tends to vanish), leading to the conclusion that, when the blends become amorphous (PMMA contents higher than 40%), the P(VDF-TrFE) chains assume a rich *gauche*

conformation. In Fig. 4 (b) we can observe the same behavior for the band at 1291 cm^{-1} , which is attributed to ν_s mode of the C-C bond into the TT conformation (see Table 1). The invariance of the Curie temperature from 0 to 30 wt.% PMMA shows that the ferroelectric structure remains relatively stable, the loose of crystallinity occurring by the reduction in number and size of crystallites.

Figure 5 exemplifies the effect of the ferroelectric phase transition on the TG^+TG^- defects in the main TT chains, by focusing in the absorption band at 613 cm^{-1} . During the ferroelectric transition the corresponding absorption coefficient increases, even for the sample with 30 wt.% of PMMA, meaning that the *all trans* segments are changing to *gauche* segments during the phase transition.

CONCLUSION

FTIR spectroscopy study of P(VDF-TrFE)/PMMA blends has been performed over a large range of composition, for the copolymer with 50 mol% of trifluoroethylene. The investigations revealed an absorption band at 1643 cm^{-1} , characteristic of the mixture and absent in the individual polymers. This band could indicate that the carbonyl group of PMMA would be involved in the interaction between the two components. This interaction would occur only with the amorphous part of the ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymer. For PMMA contents higher than 40 wt.% the system becomes amorphous and the spectra revealed the vanishing of bands characteristic of the *all trans* conformation. The effect of temperature on the spectra was found to be relevant only for the semi-crystalline samples, which present ferroelectric phase transition. The spectra of

the paraelectric phase of the copolymer present some similarities with those of its amorphous phase, like the vanishing of the TT dependent bands and the intensification of bands linked to *gauche* segments.

ACKNOWLEDGEMENTS This work has been partially supported by the Brazilian Agencies CNPq, FAPEMIG and FINEP.

REFERENCES

1. J. R. Hill, P. Pantelis and G. J. Davis, Ferroelectrics **76**, 435 (1987).
2. N. Tsutsumi, G. T. Davis and A. S. DeReggi, Macromolecules **24**, 6392 (1991).
3. N. Tsutsumi, T. Ono and T. Kiyotsukuri, Macromolecules **26**, 5447 (1993).
4. A. BÜRgel, W. Kleeman, M. Biebricher and H. Franke, Applied Physics A **60**, 475 (1995).
5. K. Saito, S. Miyata, T. T. Wang, Y. S. Jo and R. Chujo, Macromolecules **19**, 2450 (1986).
6. L. O. Faria and R. L. Moreira, Polymer in press (1999).
7. L. O. Faria and R. L. Moreira, submitted to J. Polym. Sci.: Polymer Phys. Ed. (1999).
8. T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu and A. Chiba, Jpn. J. Appl. Phys **19**, L109 (1980).
9. Y. Tajitsu, A. Chiba, T. Furukawa, M. Date and E. Fukada, Appl. Phys. Lett **36**, 286 (1980).
10. A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa and M. G. Broadhurst, Macromolecules **15**, 323 (1982); *ibid.* **15**, 329 (1982).
11. A. J. Lovinger, Science **220** (4602), 1115 (1983).
12. R. L. Moreira, P. Saint-Gregoire, M. Lopez and M. Latour, J. Polymer Sci.: Polym. Phys. Ed **27**, 709 (1989).
13. R. L. Moreira, R. Almairac and M. Latour, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 4273 (1989).
14. T. Nishi and T. T. Wang, Macromolecules **8**, 909 (1975).
15. E. Roerdink and G. Challa, Polymer **19**, 173 (1978).

16. A. J. Lovinger, in *Developments in Crystalline Polymers*, D. C. Bassett, Ed. Applied Science, London, 1982, vol. 1, chapter 5.
17. C. Leonard, J. L. Halary, L. Monnerie, D. Broussoux, B. Servet and F. Micheron, *Polym. Commun* **24**, 110 (1983).
18. C. Domenici, D. Rossi, A. Nanini and R. Verni, *Ferroelectrics* **60**, 61 (1984).
19. B. Hahn, J. Wendorff and D. Y. Yoon, *Macromolecules* **18**, 718 (1985).
20. B. -J. Jungnickel, in *Ferroelectric Polymers*, H. S. Nalwa, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, chapter 4.
21. M. Kobayashi, K. Tashiro and H. Tadokoro, *Macromolecules* **8**, 156 (1975).
22. M. Latour, A. Montaner, M. Galtier and G. Genevès, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **19**, 1121 (1981).
23. J. Petzelt, J. F. Legrand, S. Pacesova and S. Kamba, *Phase Transitions* **12**, 305 (1988).
24. A. Armangaud, Thèse d'Etat, Montpellier University, France (1990).
25. K. Tashiro and M. Kobayashi, *Polymer* **29**, 426 (1988).
26. M. M. Coleman, J. Zarian, D. F. Varnell and P. C. Painter, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **15**, 745 (1977).
27. H. Saito, M. Matura and T. Inoue, *J. Polym. Sci.: Phys. Ed.* **29**, 154 (1991).
28. N. Alves, N. G. Silva, A. J. G. Conceição Silva, A. A. Kondo, A. M. G. Plepis, Y. P. Mascarenhas, J. A. Giacometti and O. N. Oliveira Jr., *Proceed. of the 8th Intern. Symp. On Electrets* (J. Lewiner, D. Morisseau, C. Alquié Ed., IEEE, USA, 1994), p. 656.

REFERÊNCIAS (Capítulo 3)

1. K. Saito, S. Miyata, T. T. Wang, Y. S. Jo e R. Chujo, Macromolecules **19**, 2450 (1986).
2. D. R. Paul e J. O. Altamirano, Ad. Chem. Ser. **142**, 371 (1975).
3. F. A. Bovey, F. C. Schilling, T. K. Kwei e H. L. Frisch, Macromolecules **10**, 559 (1977).
4. T. T. Wang e T. Nishi, Macromolecules **10**, 421 (1977).
5. D. J. Hourston e I. D. Hughes, Polymer **18**, 1175 (1977).
6. D. R. Paul, J. W. Barlow, R. E. Bernstein e D. C. Wahrmund, Polym. Eng. Sci. **18**, 1225 (1978).
7. E. Roerdink e G. Challa, Polymer **21**, 509 (1980).
8. B. S. Morra e R. S. Stein, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **20**, 2243 (1982).
9. N. Tsutsumi, T. Ono e T. Kiyotsukuri, Macromolecules **26**, 5447 (1993).
10. R. G. Kepler e R. A. Anderson, Adv. Phys. **41**, 1 (1992).
11. A. Bürgel, W. Kleeman, M. Biebricher e H. Franke, Applied Physics A **60**, 475 (1995).
12. E. E. Wahlstrom, em Optical Crystallography, Ed. (Jonh Wiley and Sons, New York, 1979), Capítulo 7.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Neste trabalho nós apresentamos um estudo das transições cinéticas e estruturais de blendas do copolímero do poli(fluoreto de vinilideno) [PVDF] com 50 mol% de trifluoretileno [TrFE_{50%}] com o poli(metacrilato de metila) [PMMA], em toda a faixa de composição. Nós demonstramos a miscibilidade completa entre o P(VDF-TrFE₅₀) e o PMMA, para as composições de 0 a 15% em peso de PMMA. Demonstramos também que na faixa de composições entre 20 e 35% em peso de PMMA esses dois polímeros podem ainda formar blendas mas é mais provável que ocorra uma separação de fases. Esse sistema é completamente amorfo quando o conteúdo de PMMA na blenda supera os 40%. Através de estudos da eficiência de transmissão óptica e da cinética de transição, nós atribuímos à cristalização da fase amorfa ancorada, a produção de cristalitos menos perfeitos, com temperaturas mais baixas de transição de fase ferroelétrica. Os estudos cinéticos também sugeriram que a forte dependência térmica das amostras com conteúdo de PMMA entre 20 e 35% é devido tanto à maior viscosidade, que diminui a mobilidade das cadeias moleculares, quanto à temperaturas de cristalização mais baixas. Com base na análise das temperaturas de fusão, comportamento ferroelétrico e também da transparência óptica desses novos materiais, nós encontramos a composição ótima (15% em peso de PMMA) para aplicações, como material hospedeiro, em óptica não linear e formação de imagem termoluminescente.

Através do estudo das propriedades dielétricas destas blendas nós demonstramos a existência de três fenômenos de absorção diferentes, sendo que dois deles com caráter de relaxação. Analisando o comportamento do pico de perdas correspondente à transição ferroelétrica do P(VDF-TrFE_{50%}), nós confirmamos a amorfização do sistema para conteúdos de PMMA acima de 40% em peso. Nós demonstramos ainda que as relaxações β -P(VDF-TrFE_{50%}) e β -PMMA são devidas a processos termicamente ativados, com energia de ativação de 13,5 e 29,3 kcal/mol, respectivamente, sendo que a relaxação do copolímero tem a sua origem no movimento intra-molecular de pequenos segmentos de cadeia e não nas regiões cristalina ou de interface cristal-amorfo, como pensado anteriormente.

Medidas de microscopia de força atômica e microscopia polarizante permitiram analisar a morfologia dos polímeros individuais e blendas. Os copolímeros apresentam lamelas ou dendritos, regiões ordenadas de cristalitos. A adição de PMMA reduz a cristalinidade, suprimindo gradualmente a formação destas superestruturas, aumentando a transparência óptica e diminuindo a birrefringência de forma.

Os espectros de infravermelho revelaram a presença de uma nova banda, característica das blendas, caracterizando a interação entre cadeias dos dois materiais constituintes. A análise em temperatura e em composição dos espectros mostram efeitos semelhantes ao aquecer as amostras e aumentar a proporção de PMMA nas blendas. Em ambos os casos observa-se uma redução na intensidade das bandas relacionadas à conformação TT do copolímero, indicando a desestabilização da fase ferroelétrica, seja por uma transição para uma fase paraelétrica desordenada (aquecimento), seja pela crescente amorfização do sistema (blendas).