

Influência das Condições de Cristalização na Morfologia de Filmes de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)

Rinaldo Gregório Filho*

Resumo: Foi realizado um estudo da influência da temperatura na morfologia de filmes de PVDF cristalizados isotermicamente a partir da fusão e por solução com DMA. As micrografias das morfologias apresentadas pelas amostras foram obtidas por microscopia ótica com luz polarizada. A fase cristalina predominante foi determinada através da espectroscopia do infravermelho, difratometria de raio-X e calorimetria diferencial de varredura. Verificou-se, ainda, a influência do substrato sobre o qual ocorre a cristalização e do processo de estiramento mecânico na morfologia e fase resultantes.

Palavras-Chave: Cristalização, PVDF, morfologia, esferulitos, fase cristalina.

INTRODUÇÃO

O polifluoreto de vinilideno (PVDF) tornou-se nas duas últimas décadas centro de atenção de vários pesquisadores, gerando inúmeras publicações e patentes. O grande interesse por esse polímero deve-se principalmente às suas extraordinárias propriedades piro e piezoelétricas. Tais propriedades, aliadas à sua elevada elasticidade e alta capacidade de processamento, permitiram a esse material inúmeras aplicações tecnológicas, que vão de simples dielétricos a transdutores. A principal razão dessa versatilidade encontra-se no polimorfismo que o PVDF apresenta. São bem conhecidas quatro de suas fases cristalinas, denominadas α , β , γ e δ . A predominância de uma delas depende basicamente das condições em que a cristalização ocorre. A fase α , apolar, é a estrutura mais comum desse polímero, sendo normalmente obtida pela cristalização do fundido. A fase polar β é a mais desejável sob o ponto de vista tecnológico por fornecer melhores propriedades piro e piezoelétricas. É normalmente obtida através do estiramento mecânico de filmes na fase α .

A fase γ , também polar, é obtida pela cristalização, a partir do fundido, por um longo tempo (superior a 15 h) à elevada temperatura (acima de 165°C). A utilização de um campo elétrico estático pode favorecer a cristalização dessa fase, diminuindo a mínima temperatura necessária para iniciar sua formação [1].

A fase δ , uma forma polar de α , é obtida pela polarização de filmes na fase α sob intenso campo elétrico.

Recentemente foi demonstrado que a cristalização do PVDF por solução em DMA pode ocorrer em qualquer das três fases, α , β ou γ , ou ainda em uma mistura delas [2]. A fase predominante é determinada pela temperatura e pelo tempo em que o processo ocorre. Temperaturas inferiores a 70°C resultam na fase β . Com o aumento da temperatura as fases α e β coexistem, e a porcentagem volumétrica relativa da α aumenta com a temperatura, predominando acima de 120°C. A fase γ só é formada, em quantidade suficiente para ser observada por espectroscopia do infravermelho, acima de 165°C e após um longo tempo de cristalização (superior a 10 h). Tempos inferiores resultam predominantemente na fase α , cristalizada durante o resfriamento da amostra.

Rinaldo Gregório Filho* — Departamento de Engenharia de Materiais — UFSCar — Rod. Washington Luis, Km 235 — São Carlos — SP — CEP 13565-905

O presente trabalho teve por objetivo o estudo qualitativo da influência das condições de cristalização do PVDF, por solução e a partir de fusão, na morfologia resultante. Foi observada ainda a influência do processo de estiramento mecânico, durante a conversão da fase α em β , na morfologia.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No estudo da cristalização por solução, filmes de 6 μm de espessura foram obtidos espalhando-se uma solução de PVDF em dimetilacetamida (DMA) sobre uma lâmina de vidro, previamente limpa com permanganato de potássio/álcool. A concentração inicial foi de 20% em peso de PVDF (Forafilon[®] — F 4000 HD — Atochem) e a mistura permaneceu a 70°C por 4h antes do espalhamento. O solvente foi evaporado em uma placa aquecida, cuja temperatura foi controlada por um termopar de ferro constantan. Todo sistema foi mantido no interior de uma capela fechada e sob exaustão. Cada amostra permaneceu a uma temperatura bem determinada durante a evaporação do solvente, cristalizando-se isotermicamente por 20 minutos, sendo em seguida resfriada à temperatura ambiente (25°C). As temperaturas de cristalizações utilizadas se mantiveram entre 50 e 170°C. Espectroscopia do infravermelho demonstrou a ausência de resíduos de solvente nas amostras. Temperaturas inferiores a 50°C não permitiram a completa evaporação do solvente durante os 20 minutos.

Na cristalização a partir da fusão, amostras de PVDF- α foram obtidas de filmes de 20 μm de espessura produzidos comercialmente pela Bemberg Folien GmbH. Cada amostra foi, inicialmente, mantida sobre uma placa de vidro, no interior de uma mufla, a 220°C por 10 minutos, tempo necessário para sua fusão. Em seguida, foi rapidamente transferida para outra mufla, onde permaneceu por diferentes tempos, a uma determinada temperatura, cristalizando-se isotermicamente. Após esse procedimento, foi resfriada à temperatura ambiente. No estudo da influên-

cia da temperatura, as amostras permaneceram cristalizando isotermicamente por 10 h a uma dada temperatura, cujo valor variou entre 130 e 170°C.

Para verificar a influência do substrato sobre o qual ocorre a cristalização, amostras foram cristalizadas sob as mesmas condições descritas anteriormente, porém sobre a superfície de monocristais recém clivados de KBr e NaCl.

A conversão da fase α em β por deformação mecânica (estiramento), foi realizada no interior de uma mufla a 70°C e a uma taxa de estiramento de 1 mm/minuto. A amostra permaneceu a essa temperatura por 15 minutos após cessado o processo e em seguida foi resfriada à temperatura ambiente.

As micrografias foram obtidas por um microscópio ótico com luz polarizada Jenapol — Carl Zeiss, acoplado a uma câmara de 35 mm com controlador automático de tempo de exposição. A identificação das fases presentes foi feita por espectroscopia do infravermelho (espectrofotômetro Perkin Elmer mod. 283), calorimetria diferencial de varredura (Perkin Elmer DSC-7) e difratometria de raio-X (Rigaku Rotaflex RU-200B, com filtro de cobre). A taxa de aquecimento utilizada nas análises calorimétricas foi de 10°C/minuto.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Cristalização a partir da solução

A figura 1 apresenta os espectros de i. v. das amostras cristalizadas por 20 minutos, a partir da solução, a 60, 90 e 160°C. As bandas de absorção características das fases α (350, 408, 531, 612, 766, 795, 855 e 976 cm^{-1}) e β (511 e 840 cm^{-1}), estão indicadas na figura. Até 70°C só ocorre cristalização na fase β . Com o aumento da temperatura as fases α e β coexistem e a fração da α aumenta com a temperatura, tornando-se praticamente a única acima de 140°C. Essa transição de fase é bem ilustrada na figura 2 [2], que mostra a variação da fração relativa da fase β , $F(\beta)$, com a temperatura de cristalização.

A figura 3 apresenta os termogramas das amostras

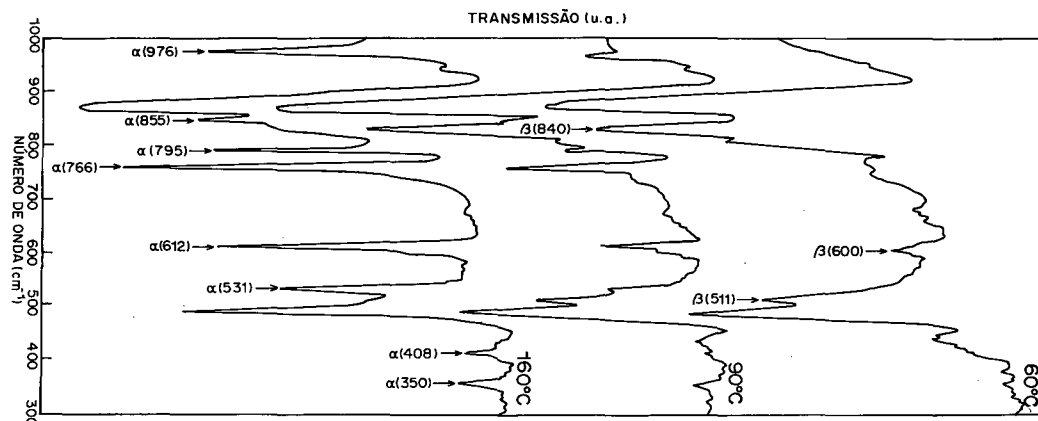


Fig. 1 - Espectros de i.u. de três amostras cristalizadas, a partir da solução com DMA, em diferentes temperaturas.

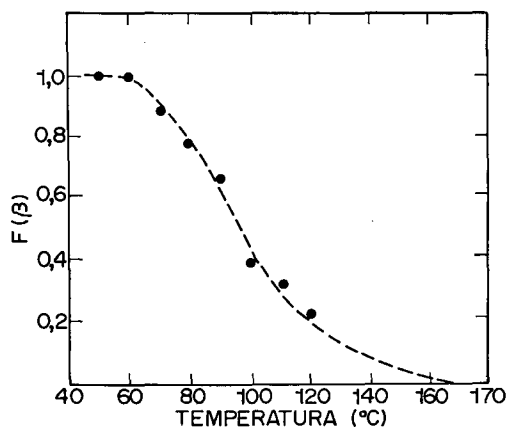


Fig. 2 - Fração relativa da fase β em função da temperatura de cristalização [Extraído da ref.2].

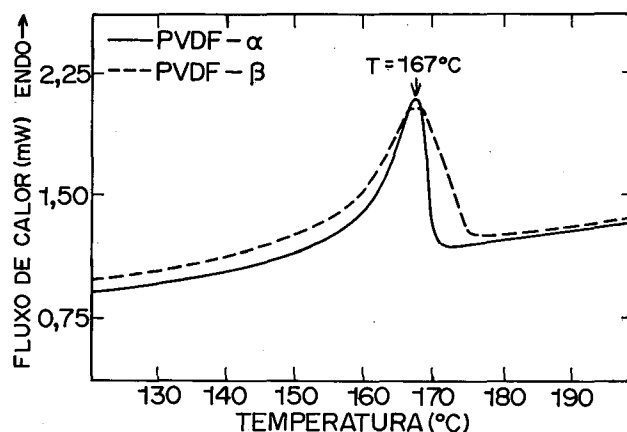


Fig. 3 - Termogramas DSC das amostras cristalizadas, a partir da solução, a 60°C (fase β) e a 160°C (fase α).

cristalizadas a 60 e 160°C. Os valores da temperatura de fusão, T_m , das fases α e β coincidiram em 167°C e praticamente não variaram com a temperatura de cristalização. A figura 4 mostra os difratogramas de raio-X dessas mesmas amostras, confirmando a fase predominante em cada uma delas.

As micrografias das morfologias apresentadas pelas amostras cristalizadas em diferentes temperaturas estão na figura 5. De 100 a 130°C as morfologias observadas foram semelhantes àquela da fig. 5a. Com o aumento da temperatura de 100 a 150°C, os esferulitos, que se apresentaram de um único tipo, altamente birrefringentes e de textura anelada ("ringed"), diminuem de quantidade e, conseqüentemente, aumentam de tamanho. Isto ocorre, provavelmente, devido à diminuição da taxa de nucleação e ao aumento da taxa de crescimento desses esferulitos. Acima de 150°C a taxa de crescimento também diminui com a temperatura, resultando em esferulitos menores. O decréscimo dessa taxa acima de 150°C também foi observado por Lovinger [3]. A amostra que permaneceu a 170°C durante os 20 minutos (figura 5e), apresenta uma morfologia semelhante àquela fundida a 220°C e imediatamente resfriada (figura 6a). Esse resultado indica que a 170°C a amostra permaneceu fundida durante os 20 minutos, só cristalizando durante o resfriamento, o que confirma o valor da T_m em 167°C obtido por DSC. Essa cristalização, observada por i. v., ocorreu predominantemente na fase α . As amostras cristalizadas à temperaturas acima de 150°C também apresentaram regiões com essa morfologia (regiões de textura granular nas figuras 5c e 5d), que também cristalizaram durante o resfriamento. As amostras cristalizadas entre 50 e 100°C apresentaram uma morfologia finamente granular e uma elevada porosidade, provavelmente causada pela baixa taxa de evaporação do solvente.

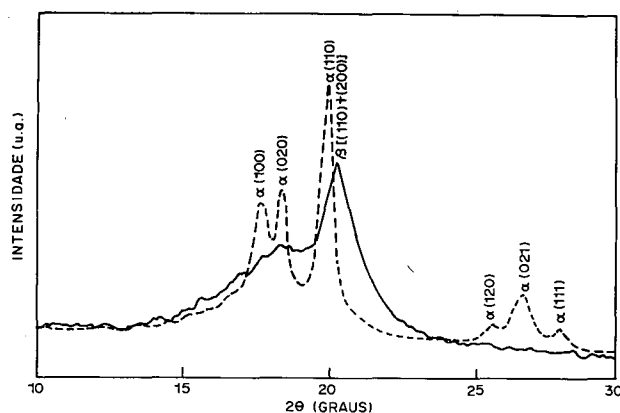


Fig. 4 - Difratogramas de raio-X das amostras cristalizadas, a partir da solução, a 60°C e a 160°C. Os números entre parênteses identificam os planos de difração de cada fase.

CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DA FUSÃO

Efeito do Tempo

As micrografias das morfologias apresentadas pelas amostras cristalizadas isotermicamente a 160°C, a partir da fusão, e em diferentes tempos, estão na figura 6. A figura 6a refere-se a uma amostra fundida e imediatamente resfriada à temperatura ambiente. Nos primeiros minutos de cristalização isotérmica surgem esferulitos de textura anelada, que crescem lentamente, só ocupando todo volume do material, tangenciando-se entre si, depois de decorridas 10 horas. Após 2,5 h de cristalização surge um tipo diferenciado de esferulito, de textura radial, como pode ser observado na fig. 6d (esferulitos menores). A 160°C a taxa de crescimento desses esferulitos é bem menor que a dos anelados [3], os quais em alguns casos chegam a envolvê-los (fig. 6f). A ocorrência desses esferulitos diferenciados já havia sido observado anteriormente [3,4], tendo sido atribuído à fase γ do PVDF [3].

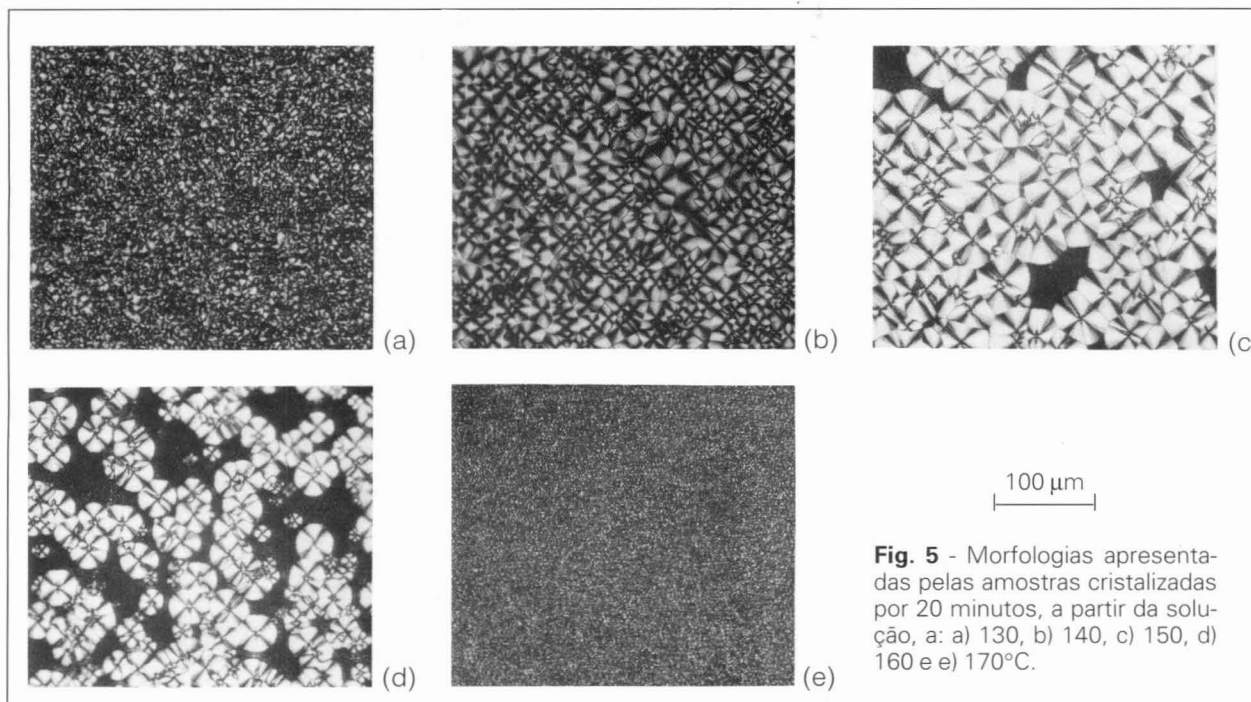


Fig. 5 - Morfologias apresentadas pelas amostras cristalizadas por 20 minutos, a partir da solução, a: a) 130, b) 140, c) 150, d) 160 e e) 170°C.

Efeito da Temperatura

A figura 7 mostra as micrografias das morfologias apresentadas pelas amostras cristalizadas, a partir da fusão, por 10 h em diferentes temperaturas. O aumento da temperatura diminui a taxa de nucleação dos esferulitos anelados, resultando em esferulitos maiores e em menor quantidade. Os esferulitos diferenciados só surgem à temperaturas superiores a 160°C, pois a essas temperaturas a taxa de nucleação dos anelados é suficientemente pequena para permitir o desenvolvimento desses novos esferulitos. Todas as amostras cristalizadas a partir da fusão apresentaram espectros do i. v. e difratogramas de raio-X característicos da fase α , semelhantes àqueles apresentados, respectivamente, na fig. 1 (para 160°C) e na fig. 4 (linha pontilhada). Através da análise calorimétrica, pode-se observar também que o valor da T_m dessa fase aumenta com o aumento da temperatura de cristalização, conforme ilustra a fig. 8, onde foi determinada também a temperatura de fusão de equilíbrio Hoffman-Weeks em 180°C. A amostra fundida e imediatamente resfriada à temperatura ambiente apresentou $T_m = 170^\circ\text{C}$.

Efeito do Substrato

As morfologias das amostras cristalizadas a 160°C por 10 h sobre superfícies de KBr e de NaCl estão na fig. 9. Nas mesmas condições de cristalização, diferentes substratos apresentam distintas habilidades em induzir a nucleação. O KBr promove mais intensamente a nucleação dos esferulitos anelados, impedindo o aparecimento dos radiais, mesmo a 160°C. O NaCl induz mais nucleação que o vidro, porém menos que o KBr, permitindo o desenvolvimento esporádico de pequenos

esferulitos radiais. Os espectros de i.v. das amostras cristalizadas sobre o KBr e o NaCl são mostrados na fig. 10. Em ambos os casos, nota-se um acentuado aumento das bandas de absorção características da fase γ (430, 512, 776, 810 e 832 cm^{-1}), e uma consequente diminuição daquelas características da fase α , já mencionadas. O termograma da amostra cristalizada sobre o KBr, é apresentado na fig. 11, onde se pode identificar os valores da T_m das fases α e γ , respectivamente, em 176,9 e 191,7°C. Portanto, na cristalização isotérmica do PVDF, a partir do fundido, substratos de KBr ou de NaCl favorecem a cristalização da fase polar γ em detrimento da α .

A cristalização da fase γ , a partir da fusão, por longo tempo (15 h) e a elevada temperatura, já foi observada anteriormente [6]. Essa fase também foi obtida a partir da solução com DMA, na cristalização por 15 h à temperaturas acima de 165°C [2]. A utilização de superfícies recém clivadas de monocristais de KBr e de NaCl como substratos favorece a formação da fase polar γ , em detrimento da α , na cristalização a partir da fusão. Esses substratos diminuem a temperatura mínima necessária para que a cristalização dessa fase se inicie. A causa desse fenômeno pode estar ligada à interação entre os dipolos presentes nas cadeias do PVDF e o campo cristalino do substrato. Na superfície do cristal, a intensidade desse campo deve ser suficiente para, a uma dada temperatura, vencer as forças viscosas do meio e orientar os dipolos vizinhos a essa superfície. Isto daria início a um processo de polarização localizada que se propagaria através da espessura do filme, favorecendo a cristalização da fase polar γ . A cristalização do PVDF, a partir da fusão, sob a ação de um intenso campo elétrico estático também causa um efeito semelhante, isto é, reduz a mínima temperatura necessária para iniciar a formação da fase γ [1].

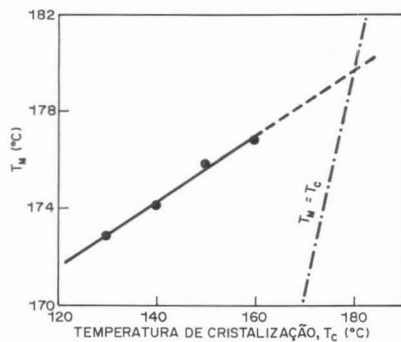
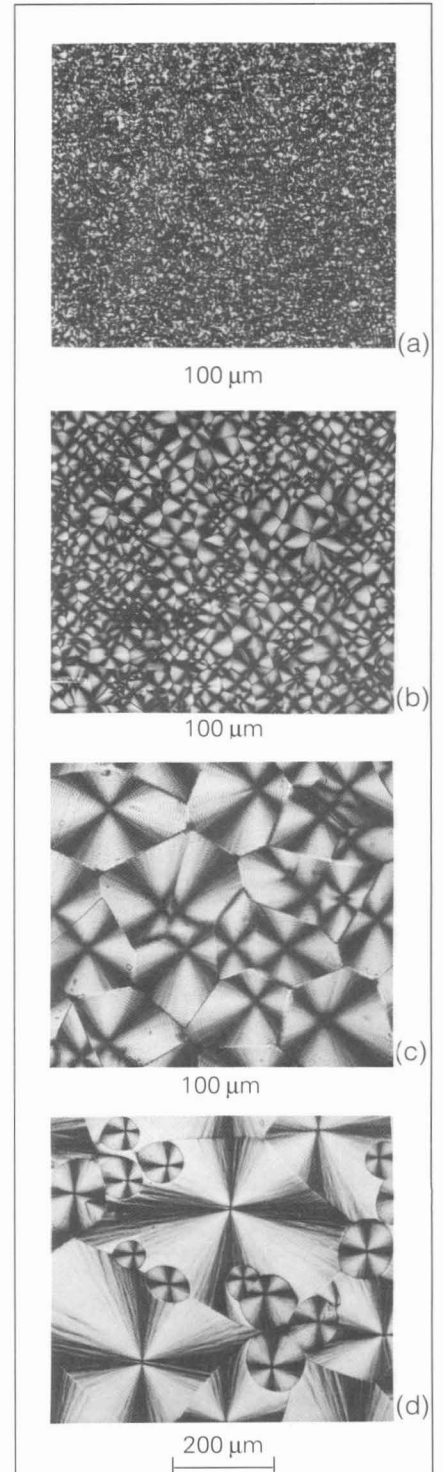
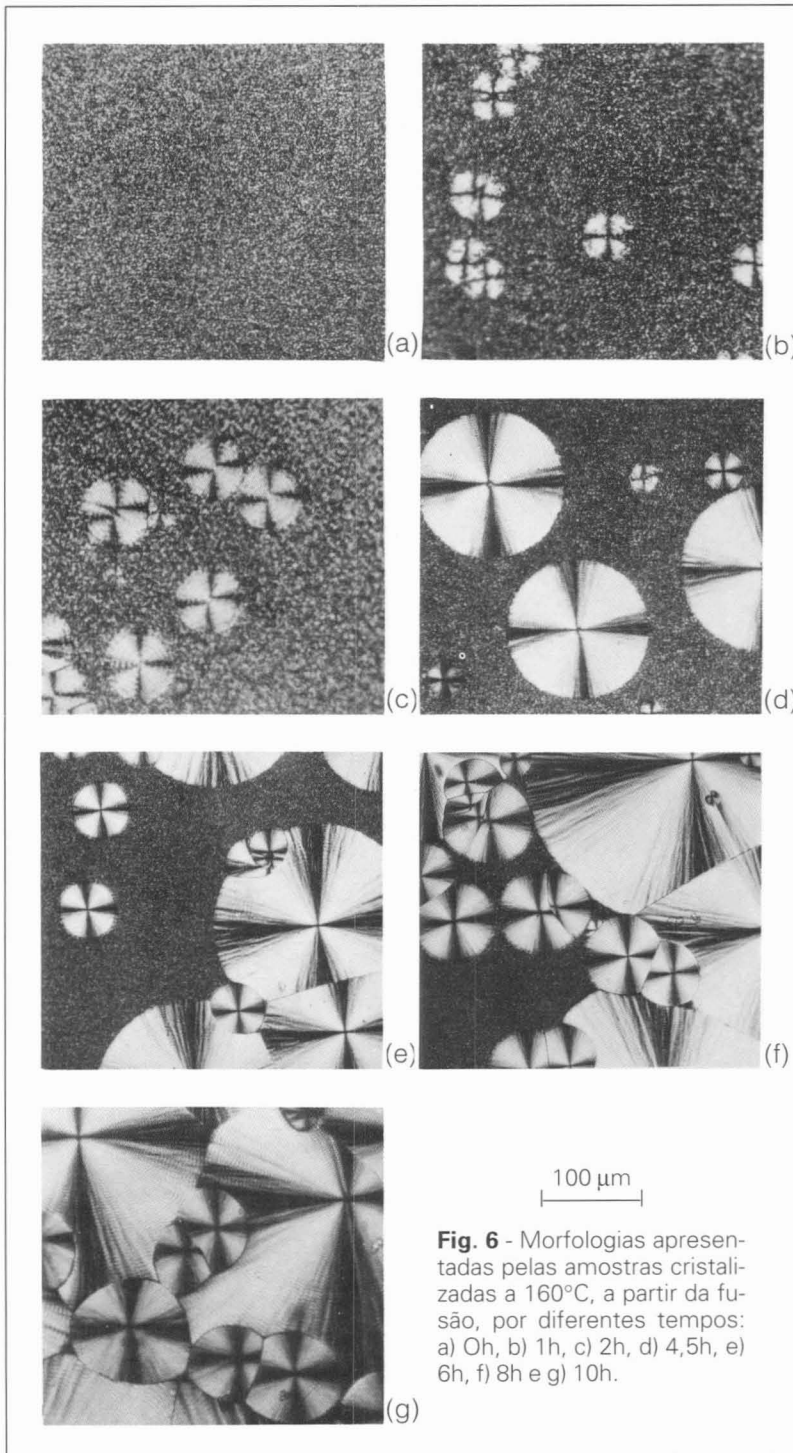
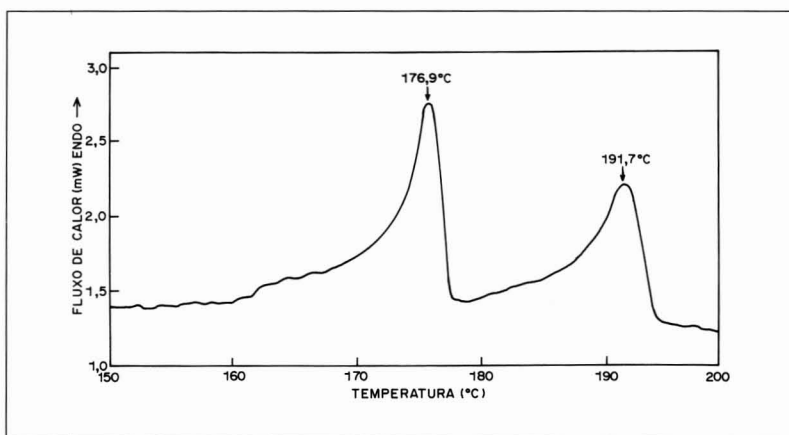
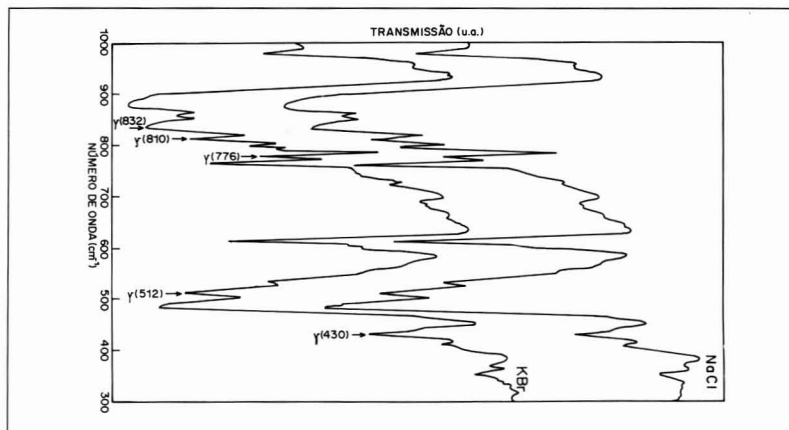
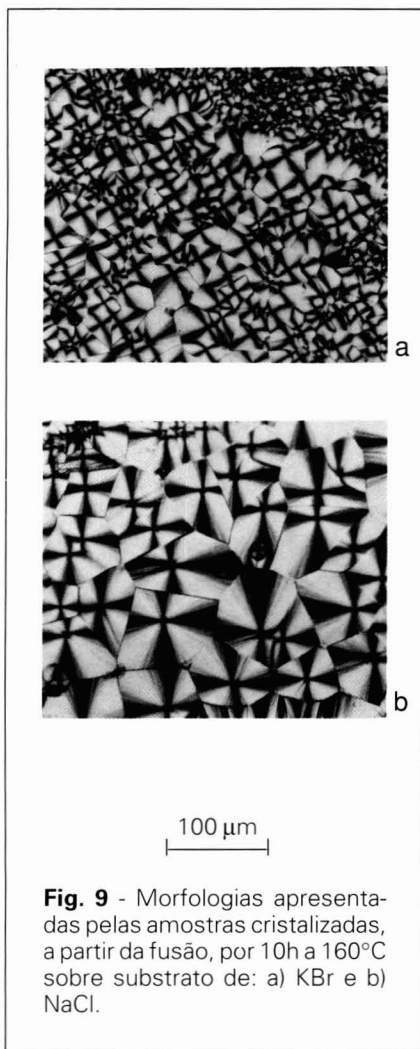


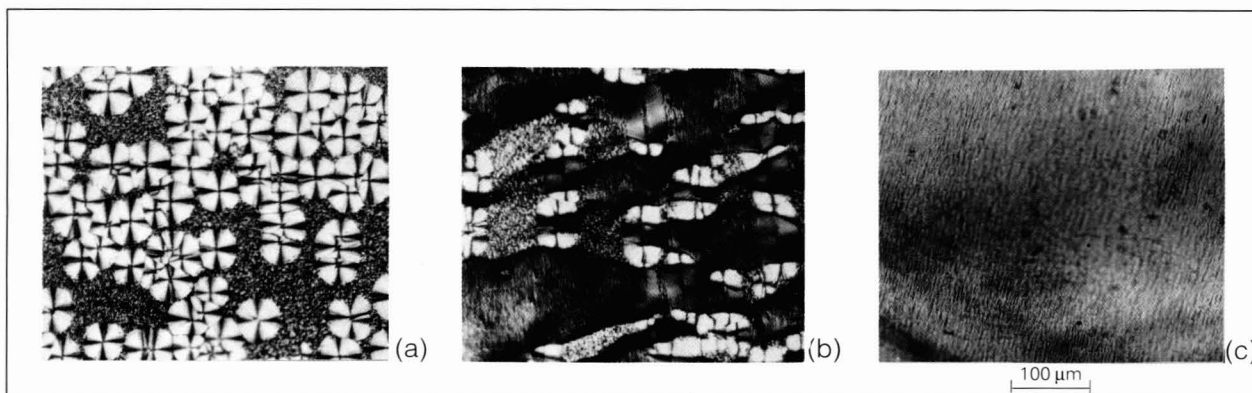
Fig. 8 - Variação da T_m da fase α em função da temperatura de cristalização para amostras cristalizadas, a partir da fusão, por 10h em diferentes temperaturas. A temperatura de fusão de equilíbrio de Hoffman-Weeks, determinada pelo gráfico, foi de 180°C.



Efeito do Estiramento

Para verificar as alterações morfológicas causadas pelo estiramento, no processo de transformação da fase α em β, um filme de PVDF-α, foi estirado com razões de estiramen-

to de 1,5 e 4 vezes (relação entre o comprimento final e inicial do filme). As morfologias apresentadas por essa amostra, antes e após os estiramentos, são mostradas na fig. 12. Pelo desaparecimento da cruz de malta, pode-se notar claramente que os esferulitos são destruídos no processo de



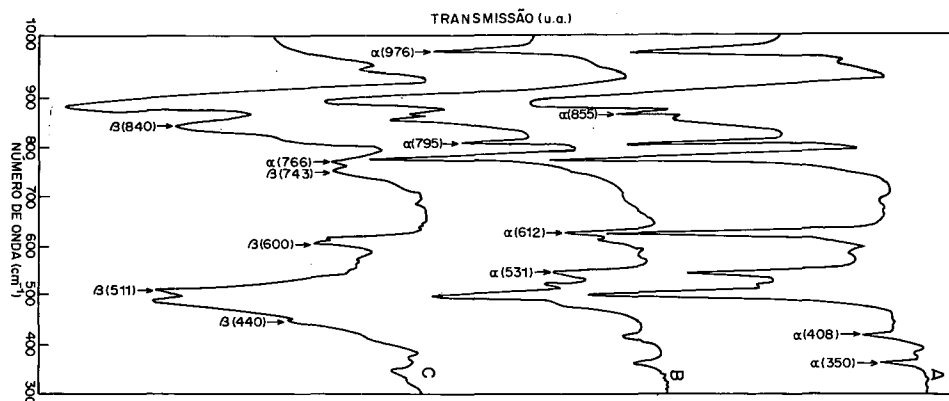


Fig. 13 - Espectros de i.v. da amostra: A) antes do estiramento; B) após estiramento de 1,5 vezes a 70°C; C) após estiramento de 4,0 vezes a 70°C.

estiramento. O alinhamento dos cristais na direção do estiramento também é evidenciado nas figuras. Os espectros de i.v. dessa amostra, antes e após os estiramentos, são apresentados na fig. 13. A amostra estirada apresenta, além dos picos de absorção característicos da fase β , já mencionados, um outro em 600 cm^{-1} , que aumenta com a razão de estiramento. Esse pico também é observado nas amostras cristalizadas por solução em temperaturas inferiores a 90°C. A amostra estirada de 4 vezes apresentou outros dois picos em 440 e 743 cm^{-1} . Esses três picos, muito provavelmente pertencentes à fase β , não são citados na literatura. Os difratogramas de raio-X da amostra antes e após o estiramento com razão 4 são mostrados na fig. 14.

Origem dos Esferulitos diferenciados

Todas as amostras cristalizadas a partir da fusão apresentaram predominantemente a fase α , o que foi comprovado por i.v., raio-X e DSC. Portanto, as estruturas esferulíticas apresentadas nas figs. 6 e 7 devem ser formadas principalmente por essa fase. As amostras cristalizadas sobre o KBr e o NaCl apresentaram uma mistura das fases α e γ . Nesses casos, as estruturas esferulíticas mostradas na fig. 9 devem ser constituídas por ambas as fases. Esses resultados contradizem a hipótese, até o presente aceita, de que os esferulitos diferenciados, de textura radial, são constituídos principalmente por cristais da fase γ , uma vez que eles só aparecem nas amostras contendo predominantemente a fase α . As amostras cristalizadas sobre o KBr e o NaCl, únicas onde a fase γ foi evidenciada, só apresentaram esferulitos anelados. Aparentemente, os dois tipos de esferulitos não estão relacionados a qualquer fase, podendo ambos conter estrutura α , γ ou uma mistura delas. A inclusão de uma das fases na matriz da outra é possível, dada a grande semelhança existente entre suas formas.

Chiu e colaboradores [5] mostraram que a formação de esferulitos com textura anelada ou não no polietileno depende, entre outros fatores, do peso molecular médio

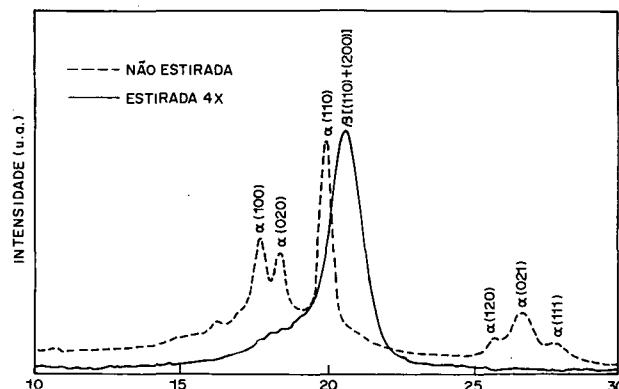


Fig. 14 - Difratograma de raio-X da amostra antes e após o estiramento de 4 vezes.

do material. Portanto, o aparecimento de esferulitos não anelados no PVDF pode estar relacionado à cristalização de cadeias com menores pesos moleculares. Estas seriam, inicialmente, segregadas às regiões amorfas onde, quando em concentração suficiente, nucleariam. Isto explicaria o aparecimento retardado desses esferulitos em relação aos anelados. Quando a taxa de nucleação destes é muito elevada, o que ocorre na cristalização abaixo de 160°C, a partir do fundido, eles rapidamente ocupam todo volume do material, não permitindo o desenvolvimento dos radiais. Acima de 160°C as taxas de nucleação e de crescimento dos anelados diminuem, permitindo a nucleação e crescimento dos radiais.

Comparação entre os Métodos de Cristalização

Uma comparação entre os resultados obtidos pela cristalização a partir da fusão e por solução torna-se difícil, uma vez que diferentes resinas foram utilizadas em cada processo. Porém, amostras cristalizadas a partir da fusão utilizando filmes confeccionados com a resina da Atochem, apresentaram taxa de nucleação ligeiramente maior que a obtida com filmes da Benberg, nas mesmas condições de cristalização. Portanto, a grande diferença observada entre as taxas de nucleações dos esferulitos anelados nos dois processos não deve ter sido significativamente influenciada pelas características das resinas. A

causa mais provável da elevada taxa de nucleação que ocorre na cristalização por solução é a existência de micro cristalitos e resíduos que permanecem na solução e atuam como nucleantes. Isto, sem dúvida, está relacionado com a baixa temperatura em que ocorreu a dissolução (70°C). Na fusão, a permanência por 10 minutos a 220°C possivelmente tenha sido suficiente para eliminar de maneira mais eficiente os núcleos heterogêneos pré-existentes ou destruir qualquer ordem molecular remanescente. Amostras fundidas a menores temperaturas apresentaram taxas de nucleação mais elevadas (resultado não incluído no trabalho, porém observado) e, conseqüentemente, não permitiram o aparecimento de esferulitos radiais, mesmo quando a cristalização ocorreu acima de 160°C. A maior concentração de moléculas no material fundido, em relação à solução, também deve ter contribuído para as diferentes taxas de nucleação. Outra diferença observada entre a cristalização por solução e a partir da fusão foi no comportamento da T_m da fase α com a temperatura de cristalização. No primeiro caso seu valor permaneceu praticamente constante e igual a 167°C. No segundo caso variou entre 173 a 177°C com a temperatura de cristalização. Esse resultado está relacionado também com o tempo de cristalização, diferente nos dois casos, e que é proporcional à perfeição dos cristalitos.

CONCLUSÕES

A morfologia apresentada por filmes de PVDF é fortemente influenciada pelas condições de cristalização (tempo e temperatura) e pelo método utilizado (por solução ou a partir da fusão).

Os esferulitos diferenciados, de textura radial, observados em filmes cristalizados acima de 160°C a partir da fusão, podem ter como origem a nucleação e crescimento de cristais formados por cadeias de menores pesos moleculares.

O substrato utilizado pode alterar a taxa de nucleação e, conseqüentemente, a morfologia resultante. Superfícies recém clivadas de KBr ou NaCl favorecem a formação da fase polar γ , em detrimento da apolar α , provavelmente devido à interação entre o campo elétrico cristalino do substrato e os dipolos presentes no polímero.

Durante o processo de conversão da fase α em β por estiramento, as estruturas esferulíticas são destruídas pelo alinhamento dos cristais na direção do estiramento.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro e à Profa. Dra. Rosário E. S. Bretas pelas valiosas discussões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- MARAND, H. e STEIN, R. — "Isothermal Crystallization of Poly (vinylidene fluoride) in the Presence of High Static Electric Fields. II. Effect of Crystallization Temperature and Electric Field Strength on the Crystal Phase Content and Morphology", *J. Polym. Sci.:B, Polym. Phys.*, **27**, p.1089-1106 (1989).
- 2 - GREGORIO F, R. e CESTARI, M. — "Influência da Temperatura na Cristalização das fases α , β e γ do PVDF em solução com DMA", *Anais do X CBECIMAT, Águas de São Pedro* — SP, (1992).
- 3 - LOVINGER, A.J. — "Crystallization and Morphology of Melt-Solidified Poly (vinylidene fluoride)", *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, p. 793-809 (1980).
- 4 - PREST Jr, W.M. e LUCA, D.J. — "The Morphology and Thermal Response of High-Temperature-Crystallized Poly (vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, **46** (10), p. 4136-43 (1975).
- 5 - CHIU, G., ALAMO, R.G. e MANDELKERN, L. — "Formation of Ringed Spherulites in Polyethylenes", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **28**, p. 1207-21 (1990).
- 6 - OSAKI, S. e ISHIDA, Y. — "Effects of Annealing and Isothermal Crystallization upon Crystalline Forms of Poly (vinylidene fluoride)", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, p. 1071-83 (1975). ●

Recebido em 7 e abril de 1993

Aprovado em 20 de maio de 1993