

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

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MANTAS DE NANOFIBRAS  
ELETROFIADAS E ORIENTADAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)**

Ligia Maria Manzine Costa

São Carlos  
2009

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

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MANTAS DE NANOFIBRAS  
ELETROFIADAS E ORIENTADAS DE POLI(FLUORETO DE VINILIDENO)**

Ligia Maria Manzine Costa

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

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho

Co-orientador: Profa. Dra. Rosário Elida Suman Bretas

Agência Financiadora: Capes.

São Carlos

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C837pc

Costa, Ligia Maria Manzine.

Processamento e caracterização de mantas de nanofibras eletrofiadas e orientadas de Poli(fluoreto de vinilideno) / Ligia Maria Manzine Costa. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 127 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Polímeros. 2. Eletrofiação. 3. Poli (fluoreto de vinilideno). 4. Nanofibras. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico a minha mãe Vera Lucia, a pessoa que mais me ajuda em todas as dificuldades da minha vida. E ao meu namorado Gabriel pelo amor e amizade.

*”Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar;  
E ninguém é tão sábio que não tenha algo a aprender“.*

*Blaise Pascal*

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química pela Universidade de São Paulo (2006)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
LIGIA MARIA MANZINE COSTA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 10 DE NOVEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

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

  
Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI  
PPG-CEM/UFSCar

  
Prof. Dr. VALTEGNIR ZUCOLOTTO  
IFSC - USP/SÃO CARLOS

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO  
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO  
Nº 524 / 11 DE 18/05/2011  
SECRETARIA DO PPG-CEM



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Ao Prof. Dr. Rinaldo Gregório Filho pela orientação, contribuindo com novas idéias, excelentes discussões e aconselhamentos para a minha formação.

A Profa. Dra. Rosário E. S. Bretas, pela co-orientação, principalmente pelo apoio financeiro.

Aos Técnicos Níbio e José Roberto do IFSC USP, pela assistência técnica em reparo e construção do equipamento protótipo.

Ao meu pai, Fiore Sergio, técnico em mecânica e meu irmão Sergio Cassiano, técnico em eletrônica que com seus conhecimentos construíram um ótimo equipamento de eletrofição.

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

A Dra Márcia Cristina Branciforti, do grupo de reologia, pelas idéias e incentivo.

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

A aluna de doutorado Aline Bruna da Silva pelas discussões e ajuda no laboratório.

A minha mãe, Vera, e meu namorado, Gabriel, pelo apoio e incentivo incondicional.

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

A Capes pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um coletor que permite processar mantas de PVDF- $\beta$  por eletrofiação com nanofibras uniaxialmente orientadas e com dimensões adequadas para aplicações como sensor ou transdutor. Tais mantas podem ter aplicações onde o controle da orientação dessas fibras é importante, como membrana para filtração, sensores, eletrólitos para baterias, dispositivos eletrônicos ou fotônicos, etc. Para a confecção das mantas foi inicialmente determinada a concentração mínima da solução de PVDF em DMF e em uma mistura de DMF e acetona que limita os processos de eletrospray e eletrofiação. Foi verificado que a fase  $\beta$  é predominantemente formada nos dois processos e, portanto, a sua formação não pode ser atribuída ao estiramento sofrido pelo polímero durante a eletrofiação, e com a introdução de um coletor circular que pode atingir até 5000 rpm foi possível o processamento de mantas constituídas por nanofibras alinhadas de PVDF- $\beta$ . Foram analisadas as condições de processamento que resultam em fibras aleatoriamente orientadas, homogêneas e sem defeitos e verificada a influência da velocidade do coletor tanto na orientação das nanofibras como no alinhamento molecular desse polímero. As técnicas FTIR, DSC e MEV foram utilizadas para determinar a fase cristalina presente, orientação molecular, porcentagem de cristalinidade e morfologia das fibras obtidas. A curva de histerese de uma manta com fibras orientadas foi determinada e a polarização remanente e o campo coercitivo obtidos. Verificou-se que o campo coercitivo da manta é muito menor que aquele necessário para a polarização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos pelo estiramento de amostras originalmente na fase  $\alpha$ . As propriedades dielétricas (permissividade e índice de perdas) das mantas também foram determinadas e comparadas com aquelas obtidas para filmes de PVDF- $\beta$  processados por outras técnicas.



## **PROCESSING, CHARACTERIZATION OF ELECTROSPINNING NANOFIBERS IN THE POLY(VINYLDENE FLOURIDE)**

### **ABSTRACT**

In this work was developed a collector to process aligned uniaxially nanofibers mats and with low dimensions suitable for applications such as sensor or transducer. Such nanofibers mats may have applications where control of the orientation of these fibers is important, as membrane filtration, sensors, electrolytes for batteries, electronic or photonic devices, etc. Initially it was determined the minimum concentration of the solution of PVDF/DMF and a mixture of DMF/acetone that limits the processes of electro spray and electrospinning. It was found that in both cases  $\beta$  phase formation can not be attributed to the stretch suffered by the polymer during electrospinning. With the introduction of a circular collector of up to 5000 rpm was possible process aligned uniaxially PVDF- $\beta$  nanofibers mats. We changed the processing conditions resulting in randomly oriented fibers, homogeneous and without defects and collector speed resulting in aligned nanofibers mats as molecular alignment of polymer. FTIR, DSC and SEM were used to determine the crystalline phase, molecular orientation, percent crystallinity and morphology of the fibers. The hysteresis curve of aligned nanofibers mats was determined with remanent polarization and coercive field . It was found that the coercive field of nanofibers mats is much smaller than PVDF- $\beta$  samples obtained of stretch PVDF- $\alpha$  samples . The dielectric properties (permittivity and loss rate) of nanofibers mats were also obtained and compared with those for PVDF $\beta$  films produced with other techniques.



## PUBLICAÇÕES

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. S.; GREGÓRIO FILHO, R., *Effect of solution concentration on the electrospray/electrospinning transition and on the crystalline phase of poly(vinylidene fluoride)*, submetido e aceito para **Materials Sciences and Applications**, 2009.

COSTA, L. M. M.; GONÇALVES, V. C.; CARDOSO, M. R.; MENDONÇA, C. R., BALOGH, D. T., *Synthesis and characterization of copolymers of alkyl- and azo-thiophenes: Chromic properties and photoinduced birefringence*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 680-687, 2009.

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. S.; GREGÓRIO FILHO, R., *Caracterização de Filmes de PVDF- $\beta$  Obtidos por Diferentes Técnicas*. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 19, n<sup>o</sup>3, p. 183-189, 2009.

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. S.; GREGÓRIO FILHO, R., *Electrospinning of poly(vinylidene fluoride) nanofibers uniaxially aligned*. In: *Frontiers in Polymer Science/International Symposium Celebrating the 50<sup>th</sup> Anniversary of the Journal Polymer*, Germany, 2009. **Anais do Frontiers in Polymer Science 2009**.

COSTA, L. M. M.; OLYVEIRA, G. M.; PESSAN, L. A.; GREGÓRIO FILHO, R., *Eletrofição de Nanofibras de PVDF Contendo Nanopartículas de Prata e Nanopartículas de Prata/ Dióxido de Titânio Para Aplicações Antimicrobiais*. **10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

COSTA, L. M. M.; BRETAS, R. S.; GREGÓRIO FILHO, R., *Estudo Das Fases Alfa e Beta; do Poli (fluoreto de Vinilideno) no Processo de Eletrospray/Eletrofição*, **10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

COSTA, L. M. M.; GONÇALVES, V. C.; BALOGH, D. T., *Synthesis and Optical Properties of Copolymers of Alkyl-and azo-thiophenes*. In: V Encontro SBPMat/5th Brazilian MRS Meeting, Florianópolis-SC, 2006. **Anais do V SBPMat**.

COSTA, L. M. M.; GONÇALVES, V. C.; BALOGH, D. T., FERREIRA, M.; CARDOSO, M.R.; MENDONÇA, C. R., Langmuir and Langmuir-Blodgett films of Alkyl-and azo-thiophenes copolymers for optical storage devices. In: VI Encontro SBPMat/5th Brazilian MRS Meeting, Natal-RN, 2007. **Anais do VI SBPMat, 2007, v.1, p. A528**.

COSTA, L. M. M.; GONÇALVES, V. C.; BALOGH, D. T., *Síntese e propriedades crômicas de copolímeros contendo tiofenos azosubstituídos e alquilados*. In: Simpósio Internacional de Iniciação científica da USP, São Paulo-SP, 2006. **Anais 14° SIICUSP**.

## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
SUMÁRIO .....	XI
ÍNDICE DE TABELAS .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XVII
SÍMBO	
LOS E ABREVIACÕES .....	XXVV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
2 OBJETIVOS DA PESQUISA.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 POLI(FLUORETO DE VINILIDENO), PVDF.....	5
3.2 PROCESSAMENTO DO PVDF .....	8
3.3 PIEZOELETRICIDADE.....	10
3.4 ELETROSPRAY DE DEPOSIÇÃO.....	11
3.4.1 <i>Filmes de PVDF processados por Electrospray</i> .....	13
3.5 ELETROFIAÇÃO.....	13
3.6 ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS ALINHADAS.....	18
3.7 PARAMETROS PARA ELETROFIAÇÃO .....	21
3.7.1 <i>Propriedades da solução polimérica</i> .....	21
3.7.1.1 Viscosidade.....	22
3.7.1.2 Tensão Superficial.....	22
3.7.1.3 Condutividade.....	23

3.7.2	<i>Parâmetros de processo</i> .....	23
3.7.2.1	Tensão aplicada .....	23
3.7.2.2	Efeito do material coletor.....	24
3.7.2.3	Distância de trabalho entre agulha-coletor .....	24
3.7.3	<i>Fatores ambientais</i> .....	24
3.7.3.1	Umidade.....	25
3.7.3.2	Temperatura.....	25
3.8	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	25
3.8.1	<i>Aspectos teóricos da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	25
3.8.2	<i>Caracterização das fases do PVDF por FTIR</i> .....	26
3.8.3	Orientação das cadeias moleculares .....	28
3.8.3.1	<i>Medidas de orientação molecular por FTIR polarizado</i> .....	31
3.9	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	33
3.10	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR CALORIMETRIA EXPLORATORIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) .....	33
3.11	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FERROELÉTRICAS E DIELÉTRICAS ....	35
3.11.1	<i>Curva de histerese</i> .....	35
3.11.1.1	Método de rampa de tensão .....	36
3.11.2	<i>Permissividade elétrica relativa</i> .....	37
3.11.3	<i>Índice de perdas dielétricas</i> .....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	41
4.2	DISPOSITIVO DE ELETROFIAÇÃO.....	42
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.4	METODOLOGIA.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO.....	47
5.2	ELECTROSPRAY/ELETROFIAÇÃO.....	48

5.2.1	<i>Análise morfológica das mantas</i> .....	48
5.2.2	<i>Distribuição dos diâmetros das nanofibras</i> .....	51
5.2.3	<i>Estudo das fases cristalinas</i> .....	59
5.2.4	<i>Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	61
5.3	ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS ALEATORIAMENTE ORIENTADAS.....	64
5.3.1	<i>Influência da tensão</i> .....	65
5.3.2	<i>Influência da distância de trabalho</i> .....	72
5.3.3	<i>Estudo das fases cristalinas</i> .....	78
5.3.4	<i>Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	78
5.4	ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS ALINHADAS.....	85
5.4.1	<i>Análise da concentração da solução</i> .....	85
5.4.2	<i>Influência da velocidade do coletor no alinhamento das nanofibras</i> .....	88
5.4.3	<i>Influência da velocidade do coletor no alinhamento das cadeias moleculares do PVDF</i> .....	96
5.4.4	<i>Estudo das fases cristalinas</i> .....	101
5.4.5	<i>Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	101
5.5	CURVA DE HISTERESE.....	105
5.6	PROPRIEDADES DIELETRICAS.....	109
6	CONCLUSÕES.....	111
6.1	ELECTROSPRAY/ELETROFIAÇÃO.....	111
6.2	ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS ALEATORIAMENTE ORIENTADAS.....	111
6.3	ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS ALINHADAS.....	112
6.4	POLARIZAÇÃO E PROPRIEDADES DIELETRICAS DAS MANTAS.....	112
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	115
8	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	117



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 O tipo de simetria das células unitárias do PVDF e seus respectivos parâmetros de rede <sup>[2]</sup> .....	8
Tabela 3.2 Bandas de absorção no infravermelho características da fase $\alpha$ do PVDF <sup>[73]</sup> .....	27
Tabela 3.3 Bandas de absorção no infravermelho características da fase $\beta$ do PVDF <sup>[73]</sup> .....	27
Tabela 3.4 Bandas de absorção no infravermelho características da fase $\gamma$ do PVDF <sup>[73]</sup> .....	27
Tabela 3.5 Bandas de absorção no infravermelho do PVDF, com momentos de dipolo paralelo ou perpendicular a cadeia principal do polímero (c) e os modos vibracionais de cada banda. As simetrias de coordenação são: ( $\nu_s$ ) estiramento (stretching) simétrico e ( $\nu_a$ ) assimétrico; (r) balanço (rocking); ( $\omega$ ) vibração (wagging) e ( $\delta$ ) deformação (bending) <sup>[2]</sup> .....	32
Tabela 4.1 Propriedades dos solventes utilizados (20 <sup>0</sup> C) <sup>[2]</sup> .....	41
Tabela 4.2 Parâmetros de solubilidade do DMF e Acetona para o PVDF, onde $\delta_d$ = Parâmetro de solubilidade relativo às forças de dispersão; $\delta_p$ = interações dipolo-dipolo; $\delta_h$ =Forças de ponte de hidrogênio <sup>[2]</sup> .....	41
Tabela 5.1 Valores da condutividade elétrica e da tensão superficial da solução de PVDF em DMF/Acetona (3:1), nas concentrações 10 e 15%.. .....	48
Tabela 5.2 Diâmetros mínimo, máximo e médios das fibras das amostras preparadas com soluções de DMF e Acetona em distintas concentrações.. .....	55
Tabela 5.3 Diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras das amostras preparadas com soluções de DMF puro em diferentes concentrações ....	58
Tabela 5.4 Valores das temperaturas de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) entalpia de fusão do primeiro aquecimento ( $\Delta H_{m1}$ ) e entalpia de fusão do segundo aquecimento( $\Delta H_{m2}$ ) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras de 5% e 10% de PVDF com DMF e DMF/acetona, eletrofiadas com 5 cm de distância de trabalho e tensão 10kV.....	63

Tabela 5.5 Diâmetros mínimo, máximo e médio das nanofibras das amostras processadas com distância 5 cm e tensão variando entre 12 e 25 kV.....	70
Tabela 5.6 Diâmetros mínimo, máximo e médio das nanofibras das amostras processadas com tensão 20 kV e distintas distâncias de trabalho .....	77
Tabela 5.7 Valores das temperaturas de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_{m1}$ ) e porcentagem de cristalinidade (%C) no primeiro e segundo aquecimentos e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) de algumas amostras eletrofiadas com nanofibras aleatoriamente orientadas.....	84
Tabela 5.8 Diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras depositadas com o coletor em diferentes velocidades.....	93
Tabela 5.9 Diâmetros mínimo, máximos e médios das fibras depositadas no coletor com a placa para redução do vento e diferentes velocidades.....	96
Tabela 5.10 Valores de $\theta_\mu$ para as bandas de absorção: 471 e 510 $\text{cm}^{-1}$ e várias velocidades do coletor.....	100
Tabela 5.11 Valores das temperaturas de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) entalpia de fusão do primeiro aquecimento ( $\Delta H_{m1}$ ) e entalpia de fusão do segundo aquecimento ( $\Delta H_{m2}$ ) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras eletrofiadas com 1000, 3000 e 5000 rpm.....	103
Tabela 5.12 Tempo de curto, polarização remanescente, campo coercitivo e campo máximo aplicado para as amostras eletrofiada a 2000 rpm e fornecida pela Piezotech.....	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema mostrando a orientação das cadeias do PVDF- $\beta$ no processo de eletrofiação.....	2
Figura 3.1 Unidade química estrutural do PVDF <sup>[29]</sup> .....	5
Figura 3.2 Diagrama esquemático de uma estrutura esferulítica mostrando o crescimento radial das lamelas cristalinas e a localização dos componentes não cristalinos <sup>[30]</sup> .....	6
Figura 3.3 Conformações das fases $\alpha$ e $\beta$ do PVDF a) conformação TGTG' da fase $\alpha$ , não polar, com dipolos dispostos anti-parallelamente ao longo do eixo axial da cadeia, b) estrutura zig-zag planar da fase $\beta$ , polar, com dipolos perpendiculares ao eixo axial da cadeia polimérica <sup>[32]</sup> .....	7
Figura 3.4 Representação das células unitárias das fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ do PVDF <sup>[9]</sup> .....	8
Figura 3.5 As três fases de um material piezoelétrico (a) Não polarizado, (b) Durante a polarização, e (c) Polarizado <sup>[38]</sup> .....	11
Figura 3.6 Desenho esquemático do sistema utilizado nos processos de eletrospray e eletrofiação <sup>[40]</sup> .....	12
Figura 3.7 Ilustração esquemática da formação de gotículas no processo de eletrospray <sup>[41]</sup> .....	13
Figura 3.8 Esquema de um sistema convencional de eletrofiação. . . . .	16
Figura 3.9 Esquema da região de instabilidade do jacto na eletrofiação. (a) Descrição da evolução do enrolamento do jato e a consecutiva diminuição do diâmetro. (b) Foto estroboscópica de um jacto real <sup>[44]</sup> .....	17
Figura 3.10 Evolução da forma da gota da solução polimérica que se forma na ponta da agulha. O jato iniciou-se após 28 ms da aplicação do potencial, porém a gota assume uma forma cônica antes dele surgir. O tempo de formação do jato na eletrofiação depende do polímero utilizado, concentração da solução e da tensão aplicada <sup>[63]</sup> .....	17

Figura 3.11 (a) Esquema ilustrativo do sistema de eletrofiação utilizado para coletar nanofibras uniaxialmente alinhadas <sup>[65]</sup> . O coletor consiste de duas peças de silício aterradas separadas por uma lacuna. (b) Micrografia das nanofibras de PVP alinhadas uniaxialmente. ....	19
Figura 3.12 (a) Esquema ilustrativo do sistema de eletrofiação utilizado para coletar nanofibras uniaxialmente alinhadas <sup>[66]</sup> , (b) micrografia das nanofibras de poli (óxido de etileno) (PEO) obtidas por essa técnica. ....	20
Figura 3.13 Morfologia da fibra de POM (FCC) produzida com (a) o coletor parado, (b) a 630 m/min e (c) POM (ECC) produzida a 1890 m/min. A direita a conformação da estrutura helicoidal da cadeia de POM <sup>[67]</sup> .....	21
Figura 3.14 Ilustração esquemática do conceito de cadeia polimérica (PVDF- $\beta$ ) e de orientação molecular em uma amostra. A direção preferencial das cadeias é indicada pela seta . ....	29
Figura 3.15 Segmento da cadeia e coordenada do sistema. ....	30
Figura 3.16 Os valores da função orientação de Herman's para três casos simples. O eixo diretor $\mathbf{d}$ é indicado em cada caso . ....	30
Figura 3.17 Absorção da radiação no infravermelho para o campo elétrico da radiação polarizado nas direções paralela e perpendicular a direção do momento de transição $\mu$ . ....	31
Figura 3.18 Desenho esquemático do sistema utilizado na técnica de DSC ...	35
Figura 3.19 Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típica de um material ferroelétrico. $P_r$ é a polarização remanescente e $E_c$ é o campo coercitivo. ....	36
Figura 3.20 Variação esquemática da permissividade elétrica $\epsilon_r$ e do fator de perdas ( $\tan\delta$ ) com frequência da tensão aplicada, para três mecanismos de polarização. ....	38
Figura 3.21 Diagrama de um circuito representando um dielétrico real com uma tensão alternada senoidal aplicada . ....	38
Figura 3.22 Diagrama das impedâncias para o circuito R-C em série.....	39
Figura 4.1 Esquema do equipamento de eletrofiação. ....	42
Figura 4.2 Foto do protótipo do equipamento para eletrofiação. ....	43

Figura 4.3 Foto do coletor e da seringa. Em destaque a distância agulha-coletor (distância de trabalho).....	44
Figura 4.4 Fotografia do novo coletor giratório .....	45
Figura 4.5 Foto do equipamento de eletrofiação desenvolvido neste trabalho .....	45
Figura 4.6 Foto de uma manta de nanofibras produzida a velocidade de 4000 rpm. A seta em amarelo indica o sentido do alinhamento e a régua está em centímetro .....	47
Figura 5.2 Micrografias das amostras processadas a partir das soluções PVDF/DMF nas concentrações em peso: a) 3%, b) 5%, c) 7%, d) 10% e e) 15%.....	49
Figura 5.3 Micrografias das amostras processadas a partir das soluções de PVDF com DMF/acetona (3:1) nas concentrações em peso: a) 3%, b) 5%, c) 7%, d) 10% e e) 15%. .....	50
Figura 5.4 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras da amostra com concentração de 7% de PVDF em DMF e Acetona (3:1)).....	52
Figura 5.5 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras da amostra com concentração de 10% de PVDF em DMF e Acetona (3:1).....	53
Figura 5.6 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras da amostra com concentração de 15% de PVDF em DMF e Acetona (3:1).....	54
Figura 5.7 MEV e Curva Normal de Distribuição das Nanofibras da amostra 10% PVDF em DMF .....	56
Figura 5.8 MEV e Curva Normal de Distribuição das Nanofibras da amostra 15% PVDF em DMF. (3:1). .....	57
Figura 5.9 MEV da amostra 10% PVDF em DMF. As setas indicam alguns defeitos, tipo gota, existentes na amostra .....	59
Figura 5.10 Espectros FTIR das amostras com distintas concentrações em peso de PVDF em solução com DMF. As bandas características das fases $\alpha$ e $\beta$ estão em destaque na figura . .....	59

Figura 5.11 Espectros FTIR das amostras com distintas concentrações em peso de PVDF em solução com DMF/acetona (3:1). As bandas características das fases $\alpha$ e $\beta$ estão em destaque na figura .....	60
Figura 5.12 Curva de DSC das amostras 5% PVDF com DMF e DMF/Acetona ..	62
Figura 5.13 Curva de DSC das amostras 10% PVDF com DMF e DMF/Acetona .....	63
Figura 5.14 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra obtida com distância de trabalho 5 cm e tensão 12 kV .....	65
Figura 5.15 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra obtida com distância 5 cm e tensão 15 kV .....	66
Figura 5.16 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra com distância 5 cm e tensão 18 kV .....	67
Figura 5.17 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra com distância 5 cm e tensão 20 kV .....	68
Figura 5.18 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra com 5 cm e 25 kV .....	69
Figura 5.19 Micrografias (MEV) da amostra produzida com tensão de 25 kV. a) ampliação de 2500x; as setas indicam algumas formações de defeitos tipo gota; b) ampliação de 10000x; as setas mostram as junções de nanofibras.....	71
Figura 5.20 Variação do diâmetro médio das nanofibras com a tensão, para a concentração da solução de 10% e distância de trabalho 5 cm .....	72
Figura 5.21 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra eletrofiada a 5 cm .....	73
Figura 5.22 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra eletrofiada a 7,5 cm .....	74
Figura 5.23 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra eletrofiada a 10 cm .....	75
Figura 5.24 Micrografia (MEV) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras da amostra eletrofiada a 15 cm .....	76

Figura 5.25 Variação do diâmetro médio das nanofibras em função da distância de trabalho, mantendo-se fixa a tensão de 20 kV .....	77
Figura 5.26 Espectros FTIR das amostras produzidas com diferentes campos elétricos, mantendo fixa a distância de trabalho em 5 cm .....	79
Figura 5.27 Espectros FTIR das amostras produzidas com 20 kV e distintas distâncias de trabalho .....	79
Figura 5.28 Espectros FTIR dos filmes obtidos por diferentes técnicas .....	81
Figura 5.29 Curvas de DSC das mantas eletrofiadas em diferentes condições com nanofibras aleatoriamente orientadas .....	84
Figura 5.30 Micrografias (MEV) da amostra preparada com concentração 10%. Ampliação de 2.000 x (a) e 5.000x (b). .....	86
Figura 5.31 Micrografias (MEV) da amostra preparada com concentração de 12%. Ampliação de 5.000 x (a) e 10.000x (b). .....	86
Figura 5.32 Micrografia (MEV) da amostra preparada com concentração 15%. Ampliação de 5.000 x (a) e 10.000x (b). .....	86
Figura 5.33 . Micrografia (MEV) da amostra preparada com concentração de 18%. Ampliação de 40.000 x. ....	87
Figura 5.34 Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 1.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de freqüência dos diâmetros das fibras. ....	88
Figura 5.35 Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 2.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de freqüência dos diâmetros das fibras. ....	89
Figura 5.36 Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 3.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de freqüência dos diâmetros das fibras. ....	90

- Figura 5.37 Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 4.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras..... 91
- Figura 5.38 Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 5.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras..... 92
- Figura 5.39 Esquema do coletor de alta velocidade com o bloqueador de vento adicionado ..... 94
- Figura 5.40 Micrografias (MEV) e curva de distribuição dos diâmetros das fibras obtidas utilizando a placa para redução do vento. Velocidade do coletor: (a) 2.000; (b) 3.000; e (c) 4.000 rpm ..... 95
- Figura 5.41 Espectros FTIR polarizado, utilizando grades polarizadoras na posição 0°(paralela à direção preferencial das fibras) e a 90° (perpendicular a essa direção), das amostras produzidas com coletor nas velocidades: (a) 1.000; (b) 2.000; (c) 3.000; (d) 4.000 e (e) 5000 rpm sem o bloqueador de vento. A direita dos espectros nas velocidades de 2000, 3000 e 4000 rpm estão os respectivos espectros obtidos com o bloqueador de vento..... 98
- Figura 5.42 Raio dicróico (D), relacionado as bandas vibracionais com momento de dipolo paralelos (a) e perpendiculares (b) a cadeia polimérica do PVDF- $\beta$ , em função da velocidade do coletor ..... 99
- Figura 5.43 Fator de orientação de Herman's em função da velocidade do coletor, para as bandas 471, 1071 e 1398  $\text{cm}^{-1}$ . ..... 100
- Figura 5.44 Gráfico de infravermelho das amostras processadas com velocidades de 1000 à 5000 rpm .....101
- Figura 5.45 Curvas DSC das amostras eletrofiadas com diferentes velocidades do coletor. A direita resfriamento e a esquerda 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> aquecimentos ... 102
- Figura 5.46 Curvas de histerese para a amostra eletrofiada a 2.000 rpm, sem e com tempo de curto circuito de 24h. .... 105

Figura 5.47 Variação da permissividade elétrica com a frequência da tensão aplicada para a manta eletrofiada e para o filme da Piezotech.....	108
Figura 5.48 Variação do índice de perdas a frequência da tensão aplicada para a manta eletrofiada e para o filme da Piezotech .....	108



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

PVDF – poli (fluoreto de vinilideno)

$\alpha$  – fase cristalina apolar do PVDF

$\beta$  – fase cristalina polar do PVDF

$\gamma$  – fase cristalina polar do PVDF

$\delta$  – fase cristalina polar do PVDF

a – Parâmetro de rede da célula unitária do PVDF

b – Parâmetro de rede da célula unitária do PVDF

c - Parâmetro de rede da célula unitária do PVDF

LCD - Liquid Crystal Displays

FCC – Morfologia cristalina de cadeia dobrada

ECC – Morfologia cristalina de cadeia estendida

**d** – Eixo diretor

$I_{\parallel}$  – Intensidade de absorvância para o vetor campo elétrico da radiação polarizado na direção paralela a direção de deformação da amostra

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

D – Razão dicrónica

E – Campo elétrico

$E_c$  – Campo coercitivo

f – Função orientação de Herman's

k – Constante de Boltzmann

L – Espessura da amostra

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

n – número de unidades estruturais por unidade de volume

P – Polarização no material ferroelétrico

$P_r$  – Polarização remanescente ou espontânea

PVDF – Poli(floureto de vinilideno)

RT – Método de rampas de tensão

T – Temperatura

$t_c$  – tempo de curto circuito,

$t_R$  – tempo de aplicação da rampa,

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

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

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

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

$T_3G^+ T_3G^-$  – Conformação helicoidal da fase  $\gamma$

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

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

%C – Porcentagem de cristalinidade

$\sigma$  – Condutividade

$\sigma_{Total}$  – condutividade elétrica total

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

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

$\epsilon$  – Permissividade do dielétrico.

$\epsilon_0$  – Permissividade do vácuo

$\epsilon_r'$  – Permissividade relativa

$\epsilon_r''$  – índice de perdas dielétricas

$\theta_c$  – Temperatura de Curie

C – constante de Curie

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

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

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

$\phi$  – ângulo de Euler

$\psi$  – ângulo de Euler

$\theta$  – ângulo de Euler

$\theta_\mu$  – ângulo médio que os momentos de dipolo fazem com a direção da cadeia principal do polímero

$\chi$  – Susceptibilidade do material

$\tau_S$  tempo de chaveamento dipolar

$\Delta H_f$  – Entalpia de fusão

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

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

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

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

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Eletrofiação é uma simples e versátil técnica para produzir mantas constituídas por nanofibras a partir de uma solução polimérica<sup>[1]</sup>. Essa técnica normalmente produz nanofibras aleatoriamente orientadas e não entrelaçadas na forma de uma manta, porém com as cadeias do polímero preferencialmente orientadas na direção das fibras (Figura 1.0). Em algumas aplicações como a fabricação de dispositivos eletrônicos ou fotônicos o controle da orientação dessas fibras pode ser importante. A polarização e eletroatividade de polímeros ferroelétricos também podem ser influenciadas por essa orientação. Dentre os polímeros ferroelétricos o mais utilizado em aplicações tecnológicas é o poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, devido a intensa atividade piro e piezelétrica que apresenta, além da fácil processabilidade, resistência ao ataque químico e excelentes propriedades mecânicas. Esse polímero pode cristalizar-se em pelo menos quatro distintas fases cristalinas, conhecidas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ <sup>[2]</sup>. A fase  $\alpha$  é a mais facilmente obtida pela cristalização a partir do fundido, porém é a  $\beta$  que apresenta mais intensa eletroatividade, sendo por isso a mais desejada em aplicações como sensores e atuadores. Filmes orientados nessa fase são normalmente obtidos a partir do estiramento uni ou biaxial de filmes originalmente na fase  $\alpha$ <sup>[3-7]</sup>. A cristalização do PVDF a partir da solução com baixa taxa de evaporação do solvente também produz essa fase não orientada<sup>[8]</sup>. Porém, foi verificado que não só a fase cristalina, mas também a orientação das cadeias (paralelamente a superfície do filme), aumenta a polarização remanescente do PVDF<sup>[8]</sup> e, conseqüentemente, sua eletroatividade. Nos últimos anos o processo de eletrofiação vem sendo muito utilizado para obter mantas constituídas por nanofibras de PVDF<sup>[9-25]</sup>. Na maioria dos casos essas mantas são formadas por nanofibras aleatoriamente orientadas e predominantemente na fase  $\beta$  desse polímero. Até o presente não tinham sido determinadas as propriedades dielétricas nem a polarização remanescente e o campo coercitivo dessas mantas. A influência da nanoestrutura e da orientação das fibras nessas propriedades também era desconhecida. Portanto, seria

interessante obter mantas de PVDF formadas por nanofibras uniaxialmente alinhadas e não alinhadas e verificar o efeito da nanoestrutura e da orientação dessas fibras na curva de histerese e propriedades dielétricas desse polímero. Várias técnicas para obter mantas de PVDF por eletrofiação com nanofibras alinhadas foram testadas, sempre resultando em amostras com nanofibras não tão alinhadas ou com área muito reduzida para aplicações [24;26-28]. Além disso, as mantas sempre resultaram porosas, impedindo o processo de polarização. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma técnica que permitisse obter mantas de nanofibras de PVDF- $\beta$  com nanofibras uniaxialmente orientadas, que permitissem a polarização e com dimensões adequadas para aplicações como sensor ou transdutor.

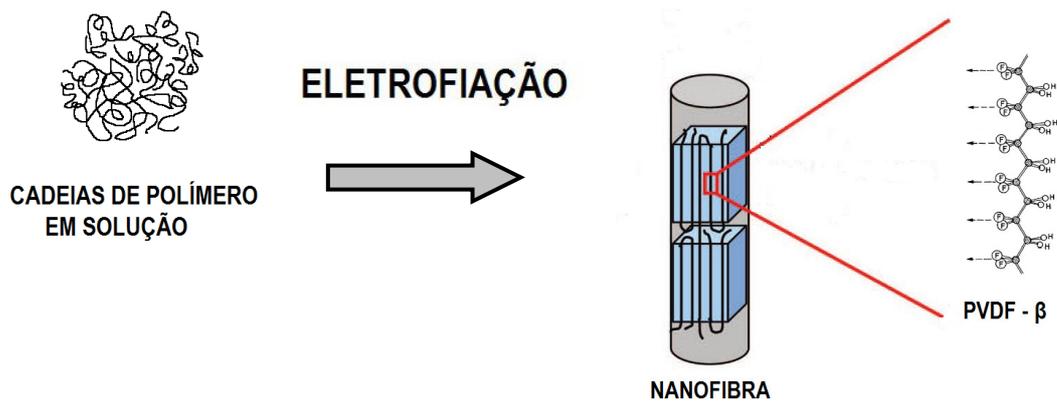


Figura 1.0 - Esquema mostrando a orientação das cadeias do PVDF- $\beta$  no processo de eletrofiação.

## 2 OBJETIVOS DA PESQUISA

Esta pesquisa teve como objetivo geral produzir e caracterizar mantas constituídas por nanofibras de PVDF- $\beta$  uniaxialmente orientadas e adequadas para aplicações tecnológicas. Para atingir esse objetivo as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- Construção e operação de um coletor que permitisse o processamento por eletrofiação de mantas constituídas por nanofibras de PVDF na fase  $\beta$ , uniaxialmente orientadas e com dimensões adequadas para aplicações tecnológicas.
- Determinar os parâmetros de processamento que resultam em mantas mais homogêneas e isentas de defeitos.
- Determinar a concentração da solução PVDF/DMF e PVDF/DMF-acetona que limita os processos eletrospray/eletrofiação e verificar a influência do estiramento sofrido pelo PVDF durante o processo de eletrofiação na formação da fase  $\beta$ .
- Caracterizar as mantas quanto a fase cristalina presente, orientação molecular, grau de cristalinidade e morfologia, utilizando as técnicas FTIR, DSC e MEV.
- Submeter as mantas a uma pressão uniaxial de 15 MPa a 50°C para reduzir a porosidade e permitir sua polarização.
- Determinar a curva de histerese das mantas e verificar a influência da nanoestrutura e orientação das nanofibras na polarização remanescente e no campo coercitivo.
- Determinar as propriedades dielétricas (permissividade e índice de perdas) das mantas com nanofibras orientadas.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

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

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino cuja unidade estrutural é  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$  (Figura 3.1). Cada cadeia molecular pode ter na média duas mil unidades repetidas. Possui alta massa molecular média (da ordem de  $10^5$  g/mol), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-34^\circ\text{C}$  e temperatura de fusão ( $T_m$ ) na faixa entre  $165$  a  $189^\circ\text{C}$ , dependendo da fase cristalina presente <sup>[29]</sup>.

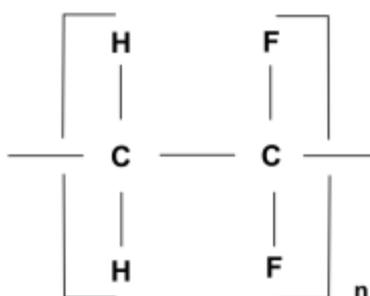


Figura 3.1 – Unidade química estrutural do PVDF <sup>[29]</sup>.

A porcentagem de cristalinidade do PVDF é de 45 a 60%, dependendo das condições de preparação da amostra. A cristalização do PVDF, a partir da fusão ou da solução, forma estruturas esferulíticas (figura 3.2), constituídas por lamelas que crescem radialmente a partir de um centro comum. A espessura de cada lamela é da ordem de  $100 \text{ \AA}$  <sup>[29]</sup>.

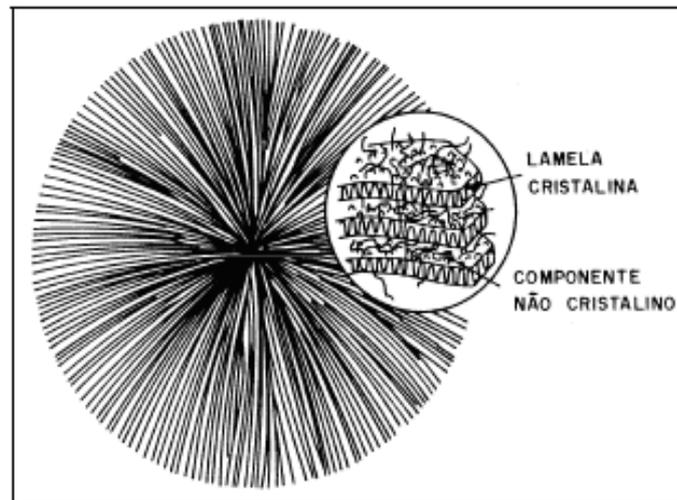


Figura 3.2 - Diagrama esquemático de uma estrutura esferulítica mostrando o crescimento radial das lamelas cristalinas e a localização dos componentes não cristalinos <sup>[30]</sup>.

Dependendo das condições de processo o PVDF pode cristalizar-se em pelo menos quatro fases, conhecidas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ , como já mencionado no item 1.1. As conformações das cadeias podem ser (1) zig-zag planar (TT, T sendo trans) para a fase  $\beta$ , (2) TGTG' (G sendo gauche) para as fases  $\alpha$  e  $\delta$  e (3) T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G' para a fase  $\gamma$  <sup>[5]</sup>. A figura 3.3 mostra as conformações das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

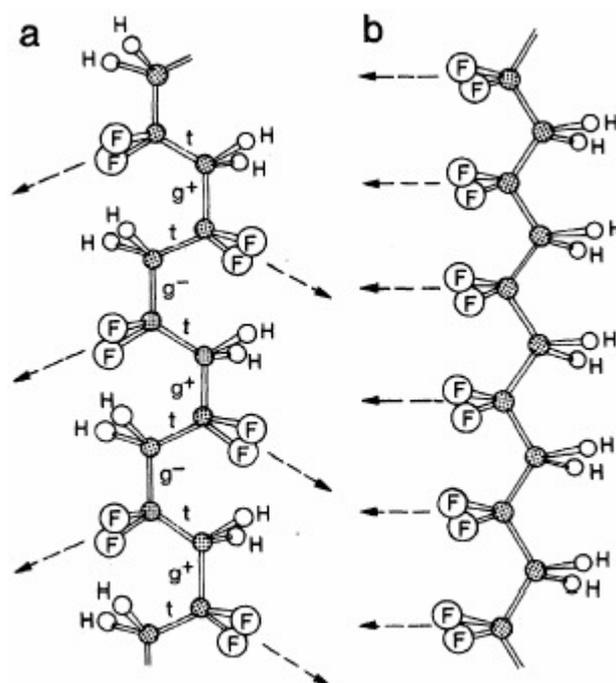


Figura 3.3 - Conformações das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF a) conformação TGTG' da fase  $\alpha$ , não polar, com dipolos dispostos anti-paralelamente ao longo do eixo axial da cadeia, b) estrutura zig-zag planar da fase  $\beta$ , polar, com dipolos perpendiculares ao eixo axial da cadeia polimérica <sup>[32]</sup>.

Em nível atômico as ligações C-F possuem um momento de dipolo com intensidade  $\mu = 1,92 \text{ D}$  <sup>[34]</sup>. Para o PVDF há três fases cristalinas polares, são elas  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . A fase  $\beta$  é a mais polar, devido ao alinhamento de todos os dipolos na mesma direção (Figura 3.3b). Nesta fase ocorre um maior valor da polarização espontânea por célula unitária. Por essa razão a fase  $\beta$  possui um grande interesse tecnológico, com aplicações como material piro ou piezelétrico em transdutores e atuadores. A ferroeletricidade dessa fase pode ser comprovada pela ocorrência de fenômenos típicos dos materiais ferroelétricos, como o ciclo de histerese e transição de Curie. A fase  $\alpha$  é a fase não polar, pois seus dipolos estão dispostos anti-paralelamente na célula unitária <sup>[2]</sup>, como mostra a figura 3.3a. A figura 3.4 mostra a estrutura da célula unitária das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e a tabela 3.1 apresenta o tipo de simetria de cada fase cristalina e os respectivos parâmetros de rede.

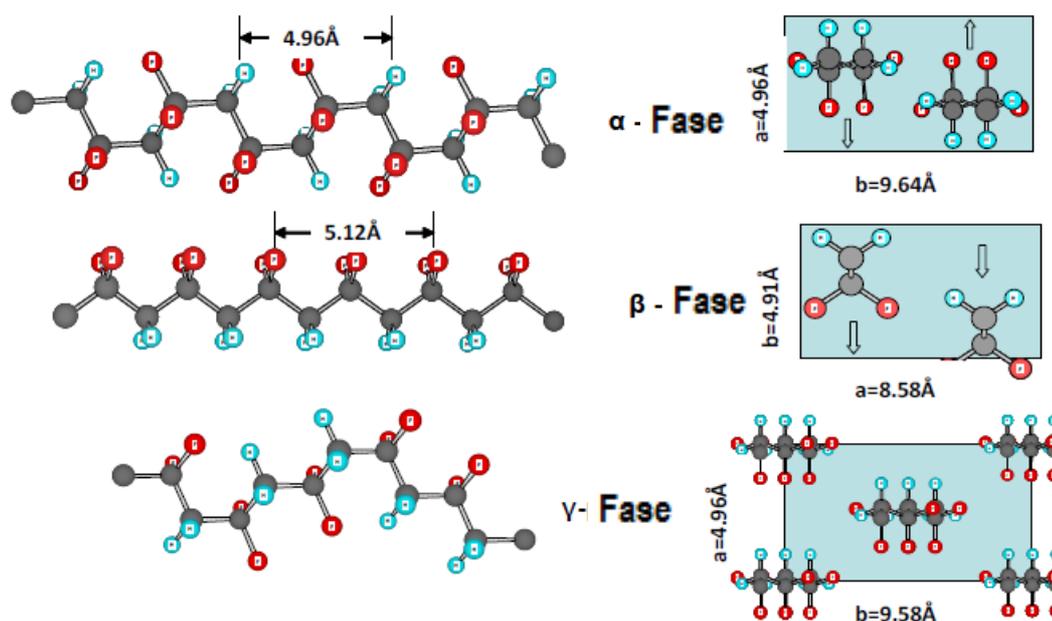


Figura 3.4 – Representação das células unitárias das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF [9].

Tabela 3.1 - O tipo de simetria das células unitárias do PVDF e seus respectivos parâmetros de rede [2].

Polimorfo	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Densidade (g/mL)
$\alpha$ (monoclínico)	4.96	8.64	4.62	1.925
$\beta$ (ortorrômbico)	8.58	4.91	2.56	1.972
$\gamma$ (monoclínico)	4.96	9.58	9.23	1.942
$\delta$ (tetragonal)	14.52	14.52	14.4	1.973

### 3.2 Processamento do PVDF

A fase  $\alpha$  é a mais facilmente obtida pela cristalização a partir do fundido. Na cristalização a partir da solução com dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA) essa fase é predominantemente formada se a evaporação do solvente ocorre acima de  $110^\circ\text{C}$  [9]. Temperaturas de evaporação entre  $70$  e  $110^\circ\text{C}$  resultam na mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e abaixo de

70°C exclusivamente na fase  $\beta$ . A fase  $\gamma$  pode ser obtida pela cristalização a partir da fusão a temperaturas próximas da temperatura de fusão ( $T_m$ ) da fase  $\alpha$  [34] que é 169°C ou pelo recozimento de uma amostra contendo essa fase a  $T > 160^\circ\text{C}$ .

A técnica mais comumente utilizada para obter filmes de PVDF na fase polar  $\beta$  é pela conversão  $\alpha \rightarrow \beta$  induzida pelo estiramento mecânico, uni ou biaxial, a temperatura abaixo de 100°C [3-7]. Tipicamente o filme é estirado entre 4 e 6 vezes o seu tamanho original a temperaturas entre 60 e 100°C e, em seguida, resfriado a uma taxa de aproximadamente 10-20°C/mim, ainda sob tensão. O efeito mecânico do alongamento da amostra é a destruição das estruturas esferulíticas e a orientação das cadeias moleculares na direção preferencial da força exercida. O estiramento também faz girar os grupos  $-\text{CF}_2-$  na direção da espessura do filme e induz a transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Mesmo na fase  $\beta$ , para tornar-se piezoeétrico o filme deve ser polarizado pela aplicação de um intenso campo elétrico [32].

Um processo mais simples para se obter membranas de PVDF na fase  $\beta$  é a eletrofiação. Este processo resulta diretamente na fase  $\beta$ , a partir de uma solução de PVDF em DMF ou DMA [21]. Além disso, a porcentagem cristalina da fase  $\beta$  em mantas de PVDF processadas por eletrofiação é superior a produzida pela técnica de estiramento, o que deve fornecer melhores resultados em aplicações piro e piezoeétricas [16]. Outras aplicações para as nanofibras de PVDF foram estudadas por diversos autores. Gopal [14] preparou nanofibras de PVDF a partir de solução de DMA/Acetona e um coletor de alumínio. Utilizando métodos para medidas de permeação, separação e porosidade, pode comprovar a utilização dessas mantas em micro-filtração, removendo partículas de 5-10  $\mu\text{m}$  sem nenhum dano a membrana. Tais mantas podem ser utilizadas em tratamento de água, como pré-filtros para minimizar possibilidades de contaminação por microorganismos ou micro-partículas, e na separação de células [14,35]. Outra aplicação de nanofibras de PVDF a partir da eletrofiação é como eletrólito em baterias de íons de lítio, sugerida por Kim e colaboradores em 2004 [36].

### 3.3 Piezoeletricidade

Piezoeletricidade é a propriedade que alguns materiais apresentam de gerar carga elétrica quando uma tensão mecânica externa é aplicada. Foi descoberta pela primeira vez em 1880 por Pierre e Jacque Curie, quando cargas superficiais foram medidas na turmalina (silicatos complexo de boro e alumínio) após a aplicação de uma tensão mecânica <sup>[37]</sup>. Mais tarde esses estudos foram estendidos a outros materiais, como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e o Sal de Rochelle ( $\text{KNaH}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). O efeito inverso foi desenvolvido matematicamente por Gabriel Lippman em 1881, utilizando os princípios fundamentais da termodinâmica e posteriormente confirmados experimentalmente pelos irmãos Curie. Assim, o fenômeno de geração de carga elétrica através da tensão mecânica aplicada é conhecido como efeito direto, enquanto a deformação devido a aplicação de um campo elétrico é conhecido como efeito inverso.

Os materiais naturais que apresentam piezoeletricidade são: Quartzo, sal de Rochelle e Turmalina. Os dois materiais piezoeletricos sintéticos mais populares são: a cerâmica titanato zirconato de chumbo (PZT) e o polímero PVDF.

Qualquer material ferroelétrico para exibir piezoeletricidade deve ser previamente polarizado. Isto pode ser feito através da aplicação de uma elevada tensão contínua (DC) ( $> 2000 \text{ V/mm}$ ) no material abaixo da sua temperatura de Curie. A temperatura de Curie é a temperatura acima da qual o material perde suas propriedades ferroelétricas <sup>[38]</sup>. Esta também é definida como a temperatura limite de funcionamento do material piezoeletrico.

A Figura 3.4 mostra a orientação dos dipolos nos três estágios: antes, durante e após a polarização de um material polar. Nos materiais ferroelétricos cerâmicos existem grupos de dipolos orientados que são conhecidos como domínios de Weiss. Estes dipolos permanecem alinhados mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Quando um campo elétrico é aplicado, os domínios cujos dipolos possuem a mesma orientação do campo aumentam e os domínios que apresentam dipolos em outras direções diminuem. Para uma

dada intensidade do campo elétrico todos os dipolos orientam-se na direção do campo e o material está polarizado. Essa polarização máxima atingida é conhecida como polarização de saturação. Retirado o campo externo o material permanece com uma polarização um pouco menor que a de saturação, denominada de polarização remanente. Nesta condição o material apresenta o fenômeno de piezeletricidade. Se o material for aquecido acima de sua temperatura de Curie perde a polarização, podendo novamente ser polarizado <sup>[38]</sup>.

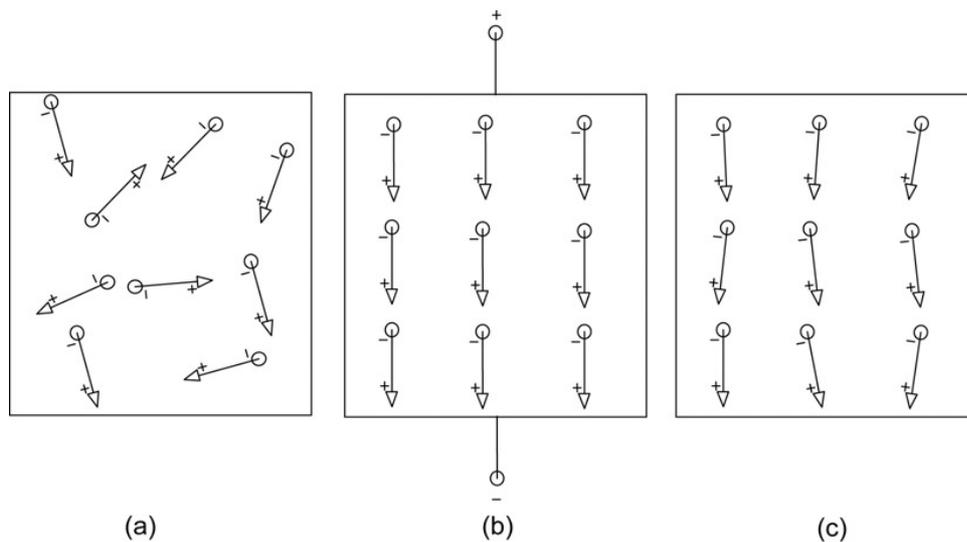


Figura 3.5 - As três fases de um material piezoelétrico (a) Não polarizado, (b) Durante a polarização, e (c) Polarizado <sup>[38]</sup>.

### 3.4 Electro spray de Deposição

Eletrospray de deposição (EDS – electro spray deposition) é uma variante do processo de eletrofação. A diferença fundamental entre esses dois processos está na concentração da solução utilizada. No processo de eletrospray a concentração da solução é suficientemente baixa para tornar instável o jato da solução carregada e este rompe-se em pequenas gotículas esféricas, que se solidificam durante o trajeto e são depositadas sobre o coletor. Ao aumentar a concentração de polímero obtém-se uma mistura de gotas e fibras, que caracteriza a transição entre os processos eletrospray e eletrofação. Acima de uma dada concentração tem-se a eletrofação, onde fibras uniformes e contínuas do polímero são formadas no coletor devido a

elevada viscosidade da solução <sup>[49-41]</sup>. A Figura 3.6 mostra que um mesmo equipamento pode ser utilizado para produção de filmes finos por eletrospray e de mantas de nanofibras por eletrofiação.

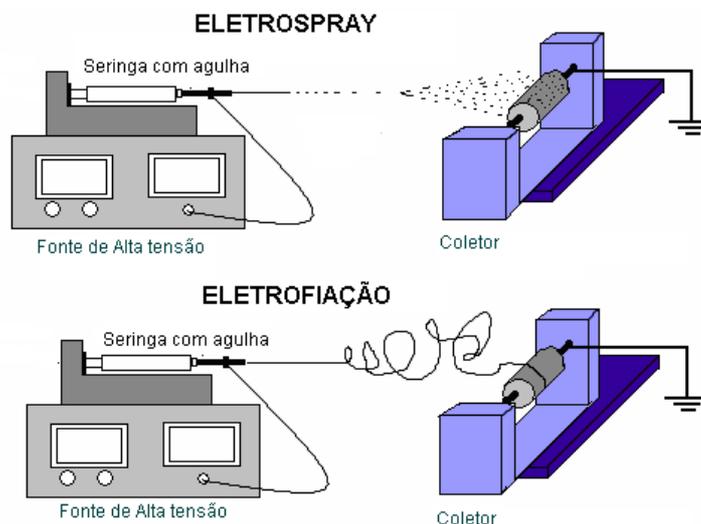


Figura 3.6 - Desenho esquemático do sistema utilizado nos processos de eletrospray e eletrofiação <sup>[40]</sup>.

A principal diferença entre um método e outro está no jato a partir do cone formado pela solução na extremidade da agulha, conhecido como cone de Taylor, que no processo de eletrospray torna-se instável e forma gotas carregadas. Essa instabilidade do jato é conhecida como instabilidade de Rayleigh <sup>[41]</sup>. A evaporação do solvente nessas gotas diminui seu volume, aumenta a densidade de cargas e provoca sua desintegração em minúsculas gotículas que são depositadas no coletor, como ilustram as figuras 3.6 e 3.7. Portanto, nesse processo a solução não sofre o violento estiramento que dá origem as nanofibras na eletrofiação.

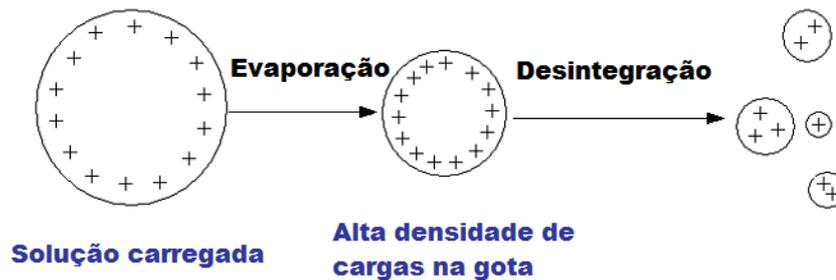


Figura 3.7 - Ilustração esquemática da formação de gotículas no processo de eletrospray <sup>[41]</sup>.

No processo de eletrospray tem-se a formação de filmes finos formados por esferas em nano-microescala <sup>[42]</sup>. Pode-se facilmente controlar a morfologia dos filmes através da variação das condições de deposição, como por exemplo, intensidade da voltagem, distância entre a agulha e o coletor, viscosidade da solução, entre outras. A espessura do filme pode ser controlada pela duração da deposição, como ocorre na eletrofiação.

A deposição por eletrospray foi pela primeira vez estudada na década de 50, para a formação de fontes radioativas finas e uniformes <sup>[43]</sup>. Outras aplicações do processo incluem a preparação de amostras de filmes de óxidos metálicos, polímeros para revestimento de eletrodos e modificação da superfície do silício com adição de polipeptídeo para melhorar a adesão celular <sup>[44]</sup>.

Muitos filmes poliméricos já foram processados utilizando esse método, como por exemplo: PS (poliestireno), PEO (poli(óxido de etileno)), PVP (polivinil pirrolidona), PMMA (polimetilmetacrilato) e PVDF <sup>[45-46,42]</sup>. Recentemente o processo de eletrospray de deposição despertou interesse em pesquisadores na área de biomateriais, para a formação de filmes de biopolímeros e proteínas biologicamente ativas, que podem ser utilizados em sensores de elementos bioespecíficos, ensaios e diagnósticos <sup>[47;28]</sup>.

### 3.4.1 Filmes de PVDF processados por Eletrospray

A utilização de eletrospray na preparação de filmes de PVDF despertou interesse por resultar em filmes muito finos e predominantemente na fase  $\beta$  [42]. Sakata et al. [49] foi o primeiro pesquisador a processar e estudar as fases do PVDF formada por eletrospray. Utilizando soluções com baixas concentrações do polímero em DMF, verificaram o aparecimento das fases cristalinas através das técnicas de FTIR e raio-x e confirmaram a presença da fase  $\beta$ .

Foi estudada também a adição de nanotubos de carbono em uma matriz polimérica de PVDF, com o objetivo de melhorar a condutividade térmica e elétrica do polímero. Nesse estudo, Abdelsayed [50] inicialmente preparou soluções de PVDF com baixas concentrações, utilizando como solventes DMF, DMA e uma mistura de DMF em acetona, e processou por eletrospray. Ele observou que em filmes produzidos a partir de soluções com DMF e DMA ocorria a formação das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , com maior quantidade da  $\alpha$ . Utilizando como solvente uma mistura de DMF e acetona houve a diminuição da formação da fase  $\alpha$  e um aumento da quantidade da  $\beta$ . Como neste caso houve a formação de algumas nanofibras, provavelmente devido a mais rápida evaporação da acetona e aumento da concentração da solução, os autores atribuíram ao estiramento sofrido pelo polímero a formação predominante da fase  $\beta$ . Ao adicionar nanotubos de carbono em ambas as soluções houve a formação exclusiva da fase  $\beta$ . O autor explica esse último resultado sugerindo que os nanotubos devem favorecer a formação dessa fase, atuando como agentes nucleantes.

### 3.5 Eletrofiação

Eletrofiação é uma técnica antiga de processamento de polímeros orgânicos e inorgânicos, blendas e compósitos poliméricos. Através dessa técnica é possível produzir fibras com diâmetros na escala nanométrica. As fibras com diâmetros dessa ordem possuem características surpreendentes, como elevada relação área superficial/volume (para uma nanofibra essa relação pode ser até  $10^3$  vezes maior do que para uma microfibras), flexibilidade

e desempenho mecânico superior (tenacidade e resistência a tração), quando comparado com materiais com dimensões convencionais. Estas propriedades tornam sem dúvida as nanofibras poliméricas ideais para as mais diversas aplicações <sup>[51]</sup>, tais como baterias de lítio <sup>[52]</sup>, filtros <sup>[53]</sup>, microfones, alto-falantes, transdutores ultrassônicos e eletromecânicos.

Outra aplicação de mantas de nanofibras são os tecidos de engenharia, uma nova área da engenharia biomédica. Nessa área são aplicados princípios e métodos de biologia, medicina e engenharia, na busca por substratos capazes de reparar ou regenerar as funções dos tecidos humanos danificados e que não conseguem a cura espontânea. Alguns polímeros eletrofiados tiveram sucesso nessas aplicações, como o poli(ácido láctico) (PLLA), já testados para tecidos neurais, e o poliuretanos, como curativos <sup>[54]</sup>.

A eletrofiação é um método versátil que emprega essencialmente forças electrostáticas para produzir fibras de polímeros com diâmetros entre alguns micrometros a dezenas de nanômetros. Essa técnica foi introduzida pela primeira vez por Zelency in 1914 <sup>[55]</sup>. Posteriormente Formhals <sup>[56]</sup> contribuiu muito para o desenvolvimento desse processo e obteve várias patentes nas décadas de 30 e 40. Inicialmente foi denominada de fiação electrostática e na década de 90 renomeada por eletrofiação. Foi nessa década que o interesse na área das nanociências e nanotecnologias fez alguns pesquisadores perceberem o enorme potencial do processo na produção de nanofibras <sup>[38]</sup>. Huang e colaboradores <sup>[58]</sup> publicaram um trabalho que mostra o considerável aumento nas publicações entre 1994 e 2002 que utilizam o processo de eletrofiação. Nesse trabalho são citadas também várias possíveis aplicações para as nanofibras, como na área de cosméticos, nano-sensores, proteção para roupas militares, dispositivos de LCD, filtros para gases, líquidos e moléculas, próteses medicas, entre outras.

Ao contrário da fiação convencional de fibras, tais como a fiação do fundido <sup>[59]</sup> e fiação via úmida e via seca, a eletrofiação faz uso de forças electrostáticas para esticar e solidificar a solução polimérica simultaneamente <sup>[40-41]</sup>. Um típico equipamento de eletrofiação é mostrado na figura 3.8. A solução é adicionada em uma seringa e uma alta voltagem é aplicada através de um

eletrodo nela imerso. Sob a ação da gravidade uma gota é formada na ponta da agulha. Carregada eletricamente pela ação da tensão essa gota alonga-se, formando um cone, conhecido como cone de Taylor <sup>[61]</sup>. Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da solução ocorre a formação de um jato no vértice do cone. O jato descreve um percurso inicialmente reto e diminui de diâmetro à medida que se afasta da ponta da agulha (figura 3.8). Após esse percurso forma-se uma zona de instabilidade, onde o jato deixa de ser visível a olho nu e descreve trajetórias tortuosas (Figura 3.9). É nesta zona que se formam as fibras, devido ao violento estiramento sofrido pela solução e simultânea evaporação do solvente. Fibras sucessivamente mais finas, atingindo a escala nanométrica, são projetadas em direção ao coletor, devido ao campo elétrico criado entre este e a agulha, formando uma manta de nanofibras <sup>[62]</sup>.

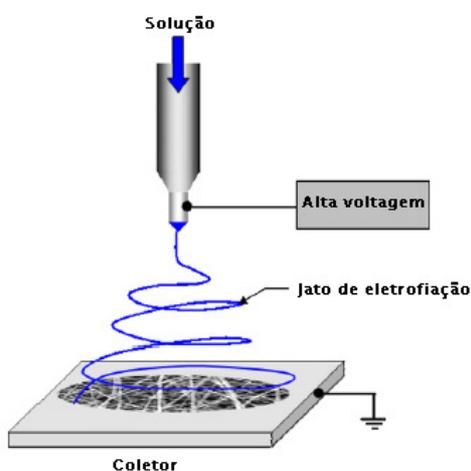


Figura 3.8 - Esquema de um sistema convencional de eletrofição.

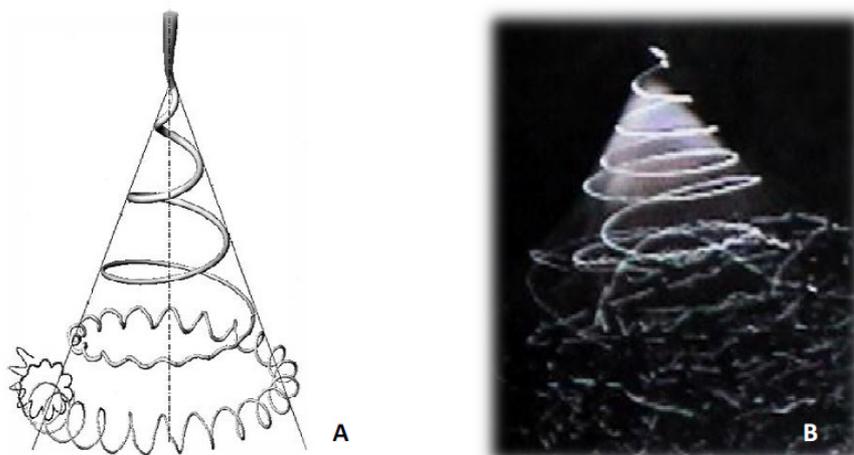


Figura 3.9 - Esquema da região de instabilidade do jacto na eletrospiação. (a) Descrição da evolução do enrolamento do jacto e a consecutiva diminuição do diâmetro. (b) Foto estroboscópica de um jacto real <sup>[44]</sup>.

Nos estudos de Taylor e colaboradores <sup>[39]</sup> foi verificado que a gota da solução polimérica adquire uma forma semelhante a de um cone quando carregada eletricamente por aplicação de um potencial suficientemente elevado. Esta forma cônica deve-se ao efeito de repulsão eletrostática entre as cargas na superfície da gota e a força coulombiana exercida pelo campo elétrico formado entre a agulha e o coletor como mostra a figura 3.10. Nesta figura o jato inicia após 28 ms da aplicação do potencial, porém a gota assume uma forma cônica antes dele surgir. O tempo de formação do jato na eletrospiação depende do polímero utilizado, concentração da solução e da tensão aplicada <sup>[63]</sup>.

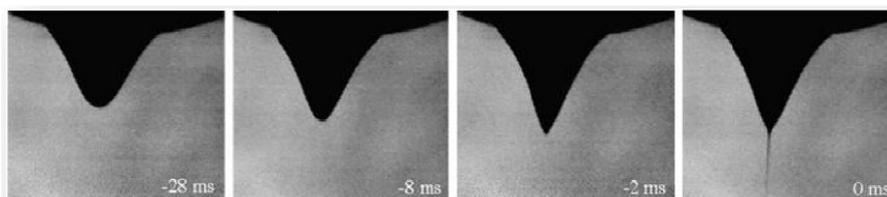


Figura 3.10 - Evolução da forma da gota da solução polimérica que se forma na ponta da agulha <sup>[63]</sup>.

O tipo de coletor influencia a disposição das fibras na manta. Coletores mais simples como uma chapa metálica aterrada produz nanofibras com orientações aleatórias na manta. Para que ocorra a orientação das nanofibras é necessário, por exemplo, a utilização de um coletor em forma de disco e com elevada velocidade de rotação <sup>[64-66]</sup>.

Diversos parâmetros, além da forma do coletor, podem influenciar na orientação das fibras, tais como a velocidade rotacional do disco, forma do eletrodo, concentração do polímero na solução, peso molecular do polímero, tensão superficial, condutividade e constante dielétrica da solução, intensidade do campo elétrico e as condições ambientes (umidade relativa e temperatura). A manipulação de alguns destes parâmetros é fundamental também na morfologia das fibras <sup>[64]</sup>.

### **3.6 Eletrofiação de nanofibras alinhadas**

A maneira mais simples de conseguir o alinhamento uniaxial das nanofibras é através do aumento da velocidade de rotação do coletor. Porém, o grau de orientação é limitado principalmente pelas dobras na região instável do jato polimérico. Além disso, a massa do coletor impede que rotações muito elevadas sejam alcançadas sem a perda da estabilidade. Li e colaboradores <sup>[65]</sup>, sugeriram um método diferente para a produção de nanofibras uniaxialmente alinhadas. O método consiste na coleta das nanofibras em um substrato constituído por dois pedaços de materiais semicondutores (silício) aterrados e separados por um espaço (lacuna), cuja largura pode variar de alguns micrômetros a milímetros, como ilustra a Figura 3.11a. Nessa lacuna são formadas as nanofibras alinhadas uniaxialmente. Ao aterrar os condutores a configuração das forças eletrostática que atuam sobre as nanofibras na lacuna se altera. Sob a ação dessas forças as nanofibras são esticadas e alinhadas perpendicularmente a lacuna. A figura 3.11b mostra a micrografia das nanofibras de poli(vinil pirrolidona) (PVP) orientadas coletadas nessa lacuna. Dois problemas surgem nesse processo: dificuldade para coletar as nanofibras e dimensão muito reduzida da manta.

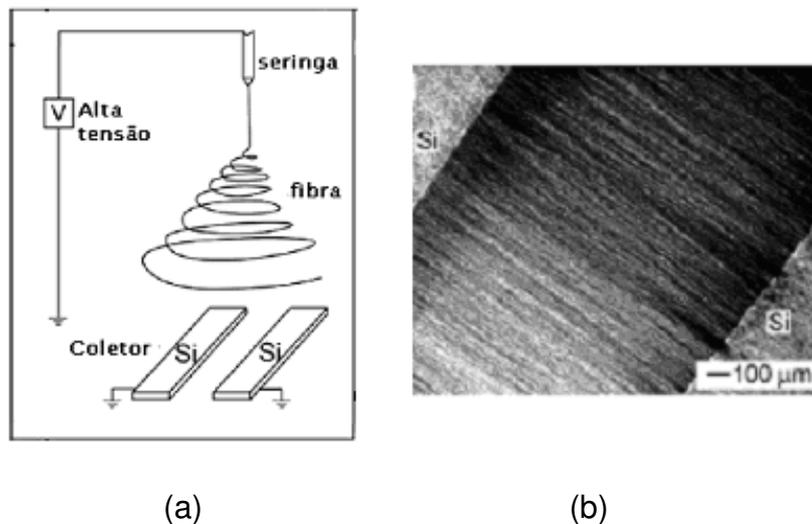


Figura 3.11 - (a) Esquema ilustrativo do sistema de eletrofição utilizado para coletar nanofibras uniaxialmente alinhadas <sup>[65]</sup>. O coletor consiste de duas peças de silício aterradas separadas por uma lacuna. (b) Micrografia das nanofibras de PVP alinhadas uniaxialmente.

Theron e colaboradores <sup>[66]</sup> processaram nanofibras alinhadas utilizando um disco rotativo com bordas afiadas como coletor. O esquema desse dispositivo está apresentado na figura 3.12. A velocidade do disco utilizada foi de 1070 rpm. As desvantagens desse método foram a incapacidade de manter um perfeito alinhamento das nanofibras quando depositadas em várias camadas e de resultar em amostras de área muito reduzida para a maioria das aplicações.

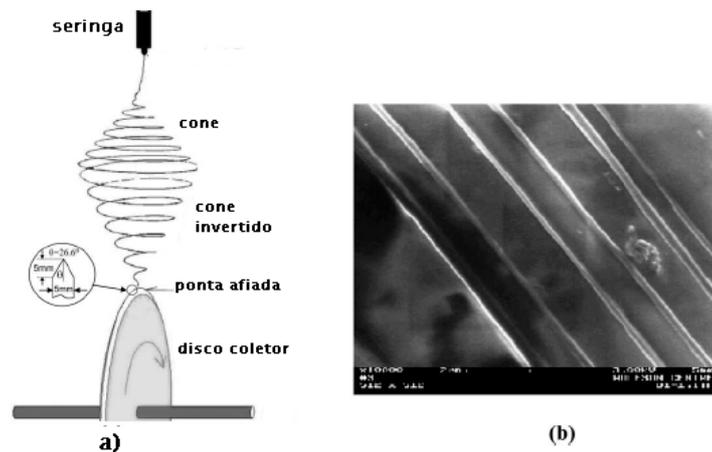


Figura 3.12 - (a) Esquema ilustrativo do sistema de eletrofiação utilizado para coletar nanofibras uniaxialmente alinhadas<sup>[66]</sup>, (b) micrografia das nanofibras de poli (óxido de etileno) (PEO) obtidas por essa técnica.

Kongkhleng e colaboradores<sup>[67]</sup>, estudaram a morfologia cristalina e a orientação molecular das nanofibras alinhadas de Polioximetileno (POM) obtidas pela rotação do coletor. Ao controlar a tensão e a velocidade do coletor utilizado notaram alterações da morfologia cristalina, de cadeia dobrada (FCC) para cadeia estendida (ECC), verificadas por difração de raios X e FTIR polarizado. Geralmente o POM é um polímero com estrutura de cadeia FCC, e o aumento da velocidade do coletor induziu a morfologia ECC no polímero, além de aumentar a extensão da cadeia na direção paralela a da fibra, como ilustra a figura 3.13. O valor da orientação de Herman's foi calculado para duas bandas de absorção no infravermelho do polímero. Ao aumentar a velocidade do coletor de 680 para 1890 m/min, houve um aumento na função orientação de Herman's. O máximo valor dessa função foi 0,9 e a relação dicróica máxima 8, ambos obtidos com o coletor a 1890 m/mim. Foram determinadas por DSC as temperaturas de fusão das mantas durante o primeiro e segundo aquecimento, e verificada a diminuição do  $\Delta H_m$  da primeira para a segunda fusão, indicando que as nanofibras obtidas apresentavam uma porcentagem de cristalinidade superior ao POM cristalizado a partir da fusão.

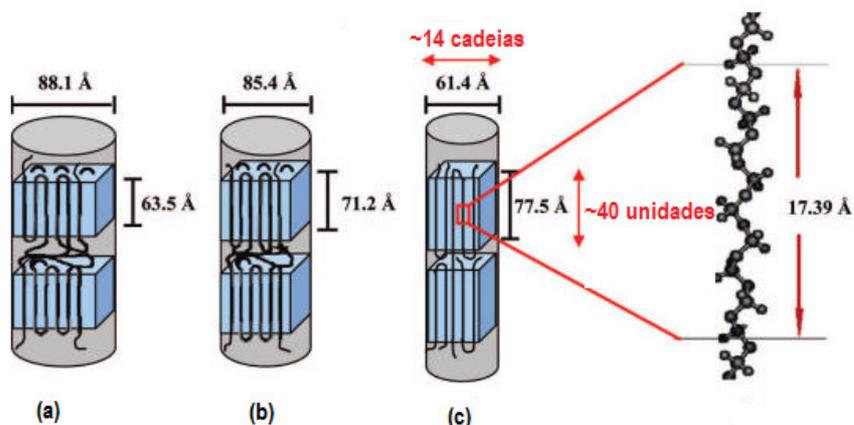


Figura 3.13 - Morfologia da fibra de POM (FCC) produzida com (a) o coletor parado, (b) a 630 m/min e (c) POM (ECC) produzida a 1890 m/min. À direita a conformação da estrutura helicoidal da cadeia de POM <sup>[67]</sup>.

### 3.7 Parâmetros envolvidos na eletrofiação

A complexidade do processo de eletrofiação está na influência dos parâmetros de processo, configuração do sistema e tipo de polímero e de solvente na morfologia e homogeneidade das nanofibras. As propriedades e morfologia das nanofibras podem variar drasticamente dado o vasto leque de variáveis envolvidas no processo: o polímero utilizado (tipo e massa molecular), o solvente (tipo, pressão de vapor e difusibilidade no ar), aditivos (surfactantes, sais), propriedades da solução (viscosidade, tensão superficial, permissividade e condutividade), campo elétrico (potencial aplicado e geometria), fluxo da solução, diâmetro do orifício da agulha, distância entre a agulha e o anteparo, fatores ambientais (umidade, temperatura e velocidade do ar), são algumas das variáveis que podem induzir alterações na morfologia e homogeneidade das fibras e, conseqüentemente, nas propriedades da manta <sup>[68]</sup>.

#### 3.7.1 Propriedades da solução polimérica

A concentração que influencia na viscosidade e a tensão superficial da solução são propriedades que influenciam decisivamente na formação das fibras por eletrofiação. O diâmetro das fibras e a ocorrência de defeitos tipo gotas estão intimamente relacionados a essas propriedades <sup>[69]</sup>. A massa

molecular do polímero, relacionada ao comprimento das cadeias, também influencia na viscosidade da solução.

### **3.7.1.1 Viscosidade**

A produção de nanofibras requer uma concentração da solução de um polímero com uma dada massa molecular que forneça uma viscosidade adequada. A solução polimérica que parte da extremidade do cone de Taylor sofre um estiramento durante o qual as forças viscoelásticas e o entrelaçamento das cadeias devem permitir um jato contínuo, sem interrupções [70]. Viscosidade demasiadamente baixa pode resultar em eletrospray, enquanto no outro extremo, uma viscosidade demasiado elevada, dificulta o estiramento e provoca a rápida evaporação do solvente, impedindo a formação de fibras ultra-finas.

### **3.7.1.2 Tensão superficial**

A tensão superficial é a medida da energia coesiva (em excesso) presente numa interface gás/líquido. As interações entre as moléculas no interior de uma gota de um líquido são equilibradas por forças atrativas iguais e em todas as direções. A unidade de tensão superficial é N/m. Líquidos polares como a água possuem interações intermoleculares fortes e deste modo elevada tensão superficial [71].

Para dar início ao processo de eletrofiação é necessário, como anteriormente mencionado, que a tensão superficial seja vencida pela repulsão eletrostática. Assim, para fluidos pouco viscosos ou quando a tensão superficial é elevada e a viscosidade reduzida, a razão área/volume diminui e surgem defeitos tipo gotas nas nanofibras. Por outro lado, para uma viscosidade mais elevada, a tendência das moléculas do solvente é de se disporem ao redor das moléculas de polímero, evitando a formação de aglomerados.

### **3.7.1.3 Condutividade**

Como já mencionado, a eletrofiação envolve o estiramento da solução polimérica devido às forças repulsivas entre as cargas elétricas transportadas pelo jato. Desta forma, a condutividade de uma solução polimérica afeta o estiramento das fibras. Uma elevada condutividade implica num maior transporte de cargas ao longo do jato, melhor estiramento, redução do diâmetro das fibras e aumento da área de deposição das mesmas no coletor. A condutividade de uma solução polimérica pode ser aumentada com a adição de íons <sup>[1]</sup> ou através de blendas com um polímero condutor.

## **3.7.2 Parâmetros de Processo**

Nesta seção serão descritos os parâmetros de processo envolvidos na eletrofiação e que influenciam as características das fibras produzidas, tais como tensão aplicada, fluxo da bomba, distância agulha-coletor e tipo e velocidade do coletor.

### **3.7.2.1 Tensão Aplicada**

A função da tensão aplicada é fornecer a carga necessária para a solução e produzir um campo elétrico entre a agulha e o anteparo, ambos responsáveis pela formação do cone de Taylor e início do processo de fiação. Essa tensão pode ser positiva ou negativa. Ela tem uma relação íntima com a morfologia das fibras, uma vez que o potencial aplicado e o respectivo campo elétrico determinam a aceleração e o estiramento das fibras. O aumento do potencial e da distância agulha-anteparo, mantendo-se o campo elétrico invariável, induz um maior estiramento da solução, devido ao aumento da corrente e das forças coulombianas repulsivas no jato e, como consequência, a uma diminuição do diâmetro das fibras. O aumento do campo elétrico, por sua vez, aumenta a aceleração do jato, diminuindo assim o tempo de vôo das fibras e, conseqüentemente, aumentando o diâmetro destas ou não permitindo a total evaporação do solvente <sup>[1]</sup>.

### **3.7.2.2 Efeito do material coletor**

O coletor é a superfície onde são depositadas as fibras. Este pode assumir diferentes formas e deve ser mantido a um potencial inferior em valor absoluto ao potencial da agulha. De fato, deve existir uma diferença de potencial entre o coletor e a agulha. Na sua grande maioria os coletores são compostos por um material condutor elétrico normalmente ligado a terra. O material deve ser condutor, caso contrário as cargas das primeiras fibras depositadas exerceriam uma força de repulsão sobre as fibras posteriores e estas não se depositariam no coletor. Num coletor condutor as cargas são dissipadas, facilitando a deposição contínua das fibras <sup>[1]</sup>.

### **3.7.2.3 Distância de trabalho agulha-coletor**

Como já mencionado, o campo elétrico e o tempo de vôo do jato exercem uma forte influência na morfologia das fibras. A distância agulha-coletor é um parâmetro que influencia diretamente essas duas grandezas. A formação de fibras livres de solvente só será possível se existir um tempo de evaporação adequado. Este tempo depende da distância entre agulha e o coletor e da aceleração causada pelo campo eletrostático. Se a distância for reduzida, a força exercida pelo campo elétrico será maior, para um mesmo potencial, e por sua vez também será a aceleração do jato para o coletor. Como consequência o tempo de evaporação de solvente poderá não ser suficiente e as fibras poderão fundir-se uma as outras no anteparo. De outra forma, o aumento da distância implica na diminuição do campo elétrico e da aceleração, resultando no aumento do tempo de vôo das fibras, porém na diminuição do estiramento destas <sup>[1]</sup>.

### **3.7.3 Fatores ambientais**

As condições ambientais, como umidade, temperatura e deslocamento do ar foram pouco estudados até o presente, mas que devem afetar de forma significativa a formação das nanofibras no processo de eletrospinning.

### 3.7.3.1 Umidade

A elevada umidade do ar dificulta a evaporação do solvente e pode contribuir para a condensação de água na superfície das fibras, formando nestas poros circulares. A diminuição da taxa de evaporação do solvente pode levar também a fusão das nanofibras, aumentando o diâmetro médio destas. A umidade do ar muito baixa pode causar uma rápida evaporação do solvente na ponta da agulha, dificultando a formação do jato <sup>[1]</sup>.

### 3.7.3.2 Temperatura

A temperatura tem efeito na taxa de evaporação do solvente e, conseqüentemente, na viscosidade da solução <sup>[1]</sup>.

## 3.8 Caracterização Estrutural

### 3.8.1 Aspectos teóricos da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e microondas (a região do infravermelho médio se localiza na faixa entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). A espectroscopia no infravermelho é utilizada para se obter informações sobre a estrutura, composição química e constituição estrutural. Porém, só interagem com esta radiação os modos vibracionais da molécula que apresentam variação no momento dipolar, ou seja, a molécula será ativa se apresentar variação no momento dipolar com a vibração.

A análise realizada por um espectrometro infravermelho é um registro da interação da radiação infravermelha com a amostra analisada. O aparelho detecta a intensidade e freqüência das radiações absorvidas descrevendo o sinal obtido em um gráfico bi-dimensional. Neste gráfico, têm-se a resposta da variação na intensidade da radiação (absorvida ou transmitida) versus o número de onda. A intensidade é tratada em termos de absorbância, ou a

quantidade de radiação absorvida por uma amostra, ou ainda por sua transmitância percentual, que é a porcentagem de luz transmitida pela amostra. Esta técnica é muito utilizada para caracterização de polímeros <sup>[72]</sup>.

### **3.8.2 Caracterização das fases do PVDF por FTIR**

A técnica mais comumente utilizada para caracterizar as distintas fases cristalinas do PVDF é a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica investiga a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com o polímero, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis energéticos relacionados aos movimentos vibracionais dos átomos que constituem a molécula. Como as fases cristalinas do PVDF possuem modos de vibração molecular característicos, devido as diferentes conformações das cadeias moleculares em cada fase, então existem bandas de absorção características que permitem a identificação de cada fase. As tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam as bandas características das fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do PVDF e as vibrações correspondentes no intervalo entre 400 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[73]</sup>.

Tabela 3.2 - Bandas de absorção no infravermelho características da fase  $\alpha$  do PVDF [73].

Banda Característica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assinalamento Vibracional
408	$r(\text{CF}_2) + r(\text{CH}_2)$
532	$\delta(\text{CF}_2)$
614	$\delta(\text{CF}_2) - \delta(\text{CCC})$
764	$\delta(\text{CF}_2) + \delta(\text{CCC})$
796	$r(\text{CH}_2)$
855	$r(\text{CH}_2)$
976	$r(\text{CH}_2)$

Tabela 3.3 - Bandas de absorção no infravermelho características da fase  $\beta$  do PVDF [73].

Banda Característica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assinalamento Vibracional
445	$r(\text{CF}_2) + r(\text{CH}_2)$
472	$\omega(\text{CF}_2)$
510	$\delta(\text{CF}_2)$
840	$r(\text{CH}_2) - \nu_a(\text{CF}_2)$

Tabela 3.4 - Bandas de absorção no infravermelho características da fase  $\gamma$  do PVDF [73].

Banda Característica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assinalamento Vibracional
431	$r(\text{CF}_2)$
512	$\delta(\text{CF}_2)$
776	$r(\text{CH}_2)$
812	$r(\text{CH}_2)$
833	$\nu_s(\text{CF}_2)$
840	$r(\text{CH}_2) - \nu_a(\text{CF}_2)$

Os índices  $r$ ,  $\delta$ ,  $\nu$ ,  $\omega$  e  $t$  indicam balanço (rocking), deformação (bending), estiramento (stretching), vibração (wagging) e torção (twisting), respectivamente. Os subíndices  $a$  e  $s$  indicam assimétrico e simétrico, respectivamente.

Podemos observar que algumas bandas da fase  $\beta$  são muito próximas das bandas da fase  $\gamma$ . A banda em  $840\text{ cm}^{-1}$  é comum as duas fases e a banda em  $512\text{ cm}^{-1}$  da fase  $\gamma$  é muito próxima da banda em  $510\text{ cm}^{-1}$  da fase  $\beta$ . Entretanto as bandas em  $431$ ,  $776$ ,  $812$  e  $833\text{ cm}^{-1}$  são exclusivas da fase  $\gamma$  e a banda em  $445\text{ cm}^{-1}$  é exclusiva da fase  $\beta$ . Essa proximidade entre as bandas levou alguns autores a determinar erroneamente as fases presentes na amostra. Como exemplo, podemos citar alguns autores que afirmam que filmes de PVDF produzidos através da solução com DMF ou DMA a baixas temperaturas ( $T < 70^\circ\text{C}$ ) resultam predominantemente na formação da fase  $\gamma$  [73], o que não é verdade, pois a essas temperaturas a fase predominante é a  $\beta$ , como comprovado por Gregorio [74]. Desta forma, a distinção inequívoca das fases  $\beta$  e  $\gamma$  deve ser feita pela observação das bandas em  $431$ ,  $776$ ,  $812$  e  $833\text{ cm}^{-1}$  exclusivas da fase  $\gamma$  e da banda em  $445\text{ cm}^{-1}$ , exclusiva da fase  $\beta$  [74].

### 3.8.3 Orientação das cadeias moleculares

A orientação das cadeias é possível para alguns polímeros. A natureza uni-dimensional das cadeias poliméricas lineares torna possível a obtenção de propriedades fortemente anisotrópica. A anisotropia ocorre quando as moléculas são alinhadas ao longo de uma direção comum (figura 3.14). As propriedades intrínsecas da cadeia polimérica são fortemente dependentes da direção. As fortes ligações covalentes ao longo do eixo das cadeias e as ligações secundárias mais fracas entre as cadeias (direção transversal) causam uma anisotropia significativa em uma dada direção. O conceito de orientação não teria sentido se as propriedades obtidas pelos polímeros (da cadeia molecular) fossem isotrópicas.

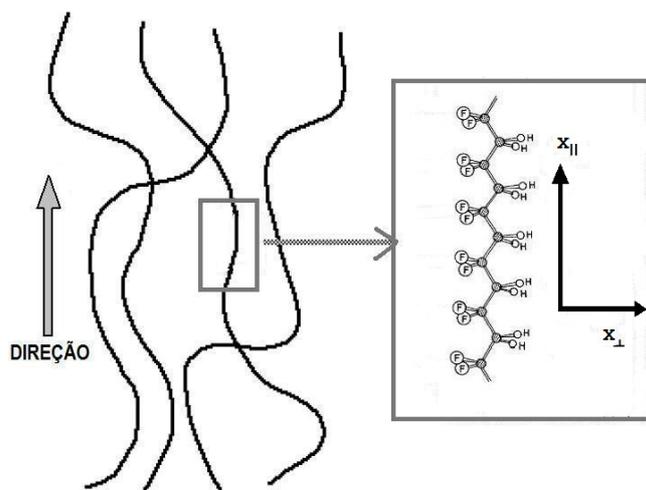


Figura 3.14 - Ilustração esquemática do conceito de cadeia polimérica (PVDF- $\beta$ ) e de orientação molecular em uma amostra. A direção preferencial das cadeias é indicada pela seta.

A função orientação de Herman's ( $f$ ) é provavelmente a função mais utilizada para caracterizar a orientação molecular. Esta função foi obtida pelo cientista holandês P.H. Herman's em 1946 e faz parte de uma equação que relaciona a birrefringência óptica para identificar uma orientação. A primeira suposição feita foi que a polarizabilidade associada a cada segmento da cadeia pode ser descrita por uma componente paralela ao eixo da cadeia ( $p_1$ ) e uma componente perpendicular ao mesmo eixo ( $p_2$ ). A orientação do segmento da cadeia em relação ao sistema de coordenadas está esquematizada na figura 3.15. Supõe-se que o vetor campo elétrico ( $E$ ) de propagação da radiação eletromagnética esteja ao longo do eixo  $z$ . A componente do campo elétrico paralela a cadeia é  $E_z \cos \phi$ , a polarização ao longo do segmento da cadeia é dada por  $p_1 E_z \cos \phi$  e a contribuição desta polarização para a polarização ao longo do eixo  $z$  é  $p_1 E_z \cos^2 \phi$  [75].

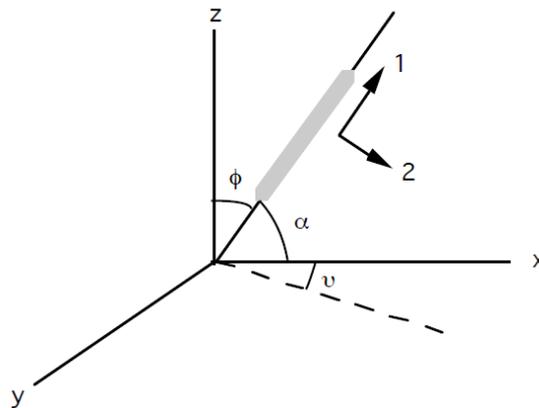


Figura 3.15 – Segmento da cadeia e coordenada do sistema.

Após uma série de cálculos, Herman's definiu a função orientação como:

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle}{2} \quad (3.1)$$

A função de orientação de Herman's ( $f$ ) assume o valor 1 para um sistema totalmente orientado paralelamente ao eixo diretor ( $\mathbf{d}$ ) (Figura 3.16), o valor  $-1/2$  para um sistema com eixo diretor perpendicular ao eixo das cadeias e o valor zero para um sistema não orientado.

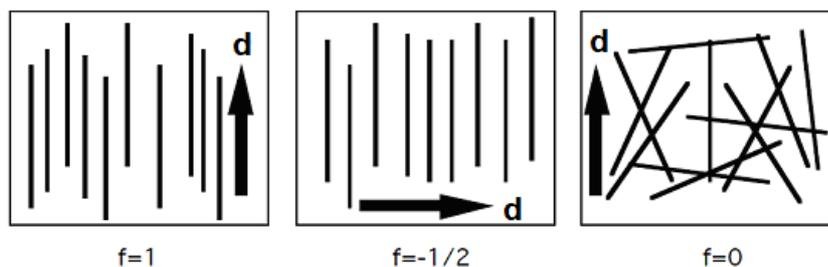


Figura 3.16 - Os valores da função orientação de Herman's para três casos simples. O eixo diretor  $\mathbf{d}$  é indicado em cada caso.

É possível obter estimativas da função  $f$  por vários métodos de medidas de birrefringência, como por exemplo, difração de raios X e espectroscopia no infravermelho. Neste trabalho iremos utilizar a espectroscopia no infravermelho (FTIR) para a determinação da função orientação.

### 3.8.3.1 Medidas de orientação molecular por FTIR polarizado

Espectroscopia no infravermelho é muito útil para a avaliação da orientação da cadeia, através de medidas de dicroísmo linear. Dicroísmo linear é simplesmente a propriedade dos materiais para absorverem radiação preferencialmente em uma direção, e de não absorverem nenhuma radiação no plano ortogonal a esta, como ilustra a figura 3.17. Quando um campo elétrico ( $E$ ) é aplicado paralelo ao eixo do momento de dipolo ( $\mu$ ) da amostra, ocorrerá absorção. Quando aplicado perpendicular a esse eixo não ocorrerá absorção. Para orientar a direção do campo elétrico da radiação infravermelha é utilizada uma grade polarizadora, acoplada ao espectrômetro no infravermelho e que permite variar o ângulo do eixo  $E$  da radiação.

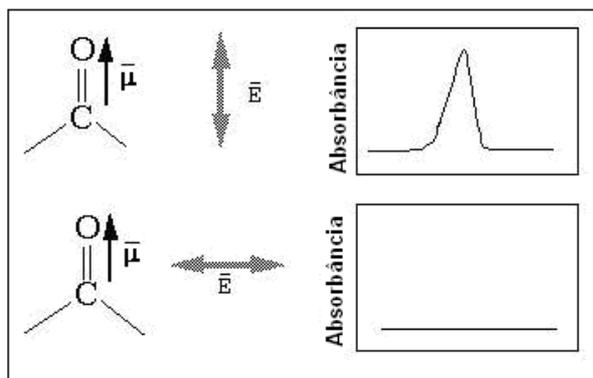


Figura 3.17 - Absorção da radiação no infravermelho para o campo elétrico da radiação polarizado nas direções paralela e perpendicular a direção do momento de transição  $\mu$ .

A orientação uniaxial completa raramente ocorre na prática e a típica situação é de uma orientação preferencial.

A razão entre a intensidade da absorção paralela ao momento de dipolo ( $I_{\parallel}$ ) e a intensidade da absorção perpendicular ao momento de dipolo ( $I_{\perp}$ ) é conhecida como a razão dicróica (D):

$$D = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} \quad 3.2$$

Se as bandas de absorção dos momentos de dipolos analisados forem perpendiculares a direção da cadeia e ocorrer completa orientação, a razão dicróica ou raio dicróico será zero. Se as bandas de absorção dos momentos de dipolos forem paralelos à direção da cadeia principal a razão dicróica para a máxima orientação da cadeia tenderá ao infinito. A tabela 3.5 apresenta as bandas de absorção e a direção dos momentos de dipolo associados a cada banda (paralela ou perpendicular à cadeia) que serão estudadas neste trabalho.

Tabela 3.5 - Bandas de absorção no infravermelho do PVDF, com momentos de dipolo paralelo ou perpendicular a cadeia principal do polímero (eixo c) e os modos vibracionais de cada banda. As simetrias de coordenação são: ( $\nu_s$ ) estiramento (stretching) simétrico e ( $\nu_a$ ) assimétrico; (r) balanço (rocking); ( $\omega$ ) vibração (wagging) e ( $\delta$ ) deformação (bending) [2].

	Número de onda	Modos vibracionais
<b>Bandas com polarização paralela a cadeia principal</b> ( $\mu \parallel c$ )	471 $\text{cm}^{-1}$	$w(\text{CF}_2)$
	1.071 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_a(\text{CC}) + w(\text{CH}_2) - w(\text{CF}_2)$
	1.398 $\text{cm}^{-1}$	$w(\text{CH}_2) - \nu_a(\text{CC})$
<b>Bandas com polarização perpendicular a cadeia principal</b> ( $\mu \perp c$ )	510 $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{CF}_2)$
	840 $\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{CF}_2) + \nu_s(\text{CC})$
	880 $\text{cm}^{-1}$	$r(\text{CH}_2) + \nu_a(\text{CF}_2) - r(\text{CF}_2)$

Pode-se demonstrar que a função de orientação de Herman's e a razão dicróica estão relacionadas pela expressão:

$$f = \frac{D-1}{D+1} \quad 3.3$$

Essa expressão pode ser utilizada para a determinação da função orientação de Herman's a partir dos raios dicróicos obtidos por FTIR polarizado.

### **3.9 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) baseia-se em um feixe de elétrons emitidos por um filamento e acelerado por uma voltagem, comumente na faixa entre 1 e 30 kV, direcionado por uma coluna óptica eletrônica consistindo de duas ou três lentes magnéticas. Essas lentes produzem um feixe fino de elétrons e o dirige sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronia com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície. Este tipo de investigação morfológica é utilizado para obter informações diretas sobre o formato de partículas, morfologia e textura da superfície do material <sup>[76]</sup>.

### **3.10 Caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Calorimetria exploratória de varredura (DSC) é uma análise térmica utilizada para o estudo das transições térmicas em polímeros, como o ponto de fusão,  $T_m$ , e a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , assim como para a determinação da porcentagem de cristalinidade. A técnica envolve a análise da variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Nessa modalidade de análise uma cápsula (que não sofra reação com o material de análise) com a amostra é colocada em uma posição determinada sobre uma plataforma de aquecimento, ao lado de outra cápsula vazia (figura 3.18). Esta é chamada de cápsula de referência (o material do qual é feito a

cápsula, não deve sofrer transição térmica na faixa de temperatura estipulada para estudar a amostra). Ambos recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programadas, juntamente com um conjunto de termopares fixos. Através deste conjunto de termopares é possível controlar as variações de temperaturas na placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exotérmica ou endotérmica uma energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando a temperatura através da placa sob a amostra. Desta forma, curvas de  $dH/dt$  ( $H$ =entalpia) em função do tempo são registradas pelo aparelho e transições de fase como transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização, fusão, perda de solvente, entre outras, podem ser observadas<sup>[77]</sup>.

A transição vítrea ( $T_g$ ) corresponde à uma transição de segunda ordem e é caracterizada pelo início da mobilidade das cadeias de polímeros amorfos ou semi-cristalinos.

A porcentagem de cristalinidade da amostra pode ser determinada por:

$$\Delta X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

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

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

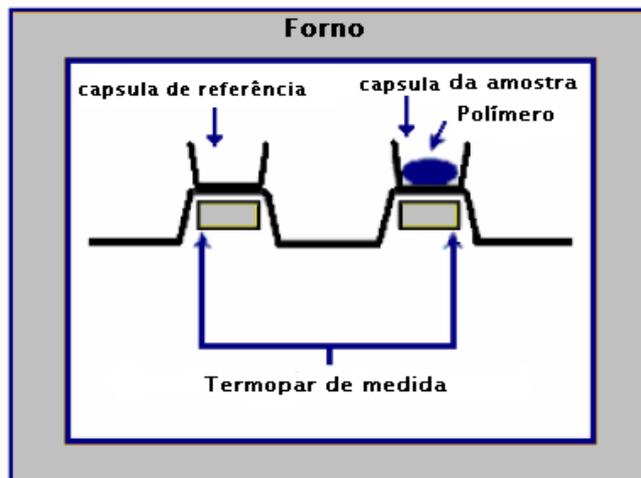


Figura 3.18 - Desenho esquemático do sistema utilizado na técnica de DSC de fluxo de calor.

### 3.11 Caracterização das propriedades ferroelétricas e dielétricas

#### 3.11.1 Curva de histerese

No estado ferroelétrico o material exibe uma polarização mesmo após a retirada do campo elétrico que o polarizou, ou seja, possui uma polarização espontânea. Os materiais ferroelétricos possuem a característica de poder alterar o sentido dessa polarização (chaveamento ferroelétrico), quando sujeitos a um campo elétrico contrário ao da polarização.

Uma característica de muitos materiais ferroelétricos é que perto de uma dada temperatura, conhecida por temperatura de Curie ( $T_c$ ), há uma forte dependência da permissividade elétrica ( $\epsilon'$ ) com a temperatura, de modo que acima de  $T_c$   $\epsilon'$  obedece a seguinte equação:

$$\epsilon' = \frac{C}{T - \theta_c} \quad (3.5)$$

Onde  $T$  é a temperatura,  $C$  a constante de Curie e  $\theta_c$  a temperatura de Curie-Weiss, que é próxima mas não necessariamente igual a  $T_c$ . O comportamento

descrito pela equação 3.5 é válido para  $T > T_c$ . Quando  $T = T_c$  ocorre uma transição de fase, da fase ferroelétrica para a paraelétrica.

A polarização remanescente ( $P_r$ ) distingue-se da polarização espontânea no sentido em que  $P_r$  é gerada pela polarização que o material ferroelétrico possui espontaneamente. Experimentalmente  $P_r$  é definida pela intersecção do ciclo de histerese com o eixo das ordenadas (figura 3.19). Para eliminar a polarização remanescente tem-se que aplicar um campo elétrico com direção oposta a essa polarização, denominado de campo coercitivo  $E_c$ .

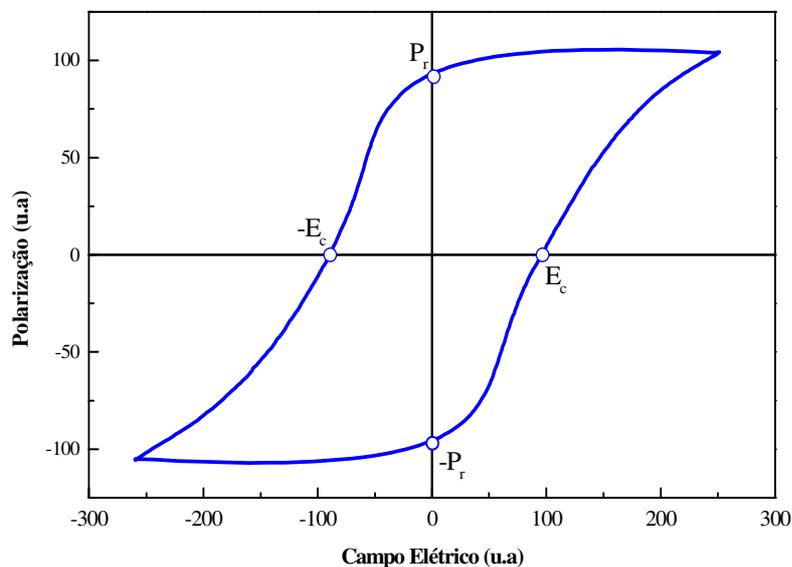


Figura 3.19 - Ciclo de histerese, em unidades arbitrárias, típica de um material ferroelétrico.  $P_r$  é a polarização remanescente e  $E_c$  é o campo coercitivo.

### 3.11.1.1 Método de Rampa de Tensão (RT)

O método de RT proposto por Wisniewski e colaboradores <sup>[78]</sup> consiste em uma variação do método de Sawyer-Tower <sup>[79]</sup>. Neste método a função de onda, ou o campo  $E(t)$ , é aplicada na forma de rampas de tensão, isto é, com a relação  $dE/dt$  constante ( $k$ ), embora um sinal senoidal ou outra função de onda possa ser aplicado. A grande vantagem desse método é a possibilidade da aplicação de rampas consecutivas, de mesma polaridade, que elimina a

influência da corrente residual que a amostra pode apresentar. Além disso, esse método permite fazer várias combinações entre o tempo de curto circuito,  $t_C$ , o tempo de aplicação da rampa,  $t_R$  (ou do valor da constante  $k$ ), e que permite separar a polarização estável da metaestável (que relaxa algumas horas após a polarização).

Foi utilizado em nosso trabalho o método de Rampas de Tensão (RT) para determinar a curva de histerese das mantas de nanofibras das amostras de PVDF- $\beta$ , através da medida da evolução da corrente elétrica que circula na amostra durante a polarização.

### 3.11.2 Permissividade elétrica relativa

A permissividade elétrica relativa ( $\epsilon'_r$ ) de um dielétrico é proporcional a capacidade que um dielétrico possui em armazenar cargas nos eletrodos de um capacitor que o contenha, quando sob a ação de uma diferença de potencial. É a relação entre capacitância de um sistema com um dielétrico e a capacitância do mesmo sistema no vácuo. O valor de  $\epsilon'_r$  está intrinsecamente relacionado as polarizações que podem ocorrer no material. Tais polarizações (eletrônica, iônica, dipolar e interfacial), dependem da frequência com que a tensão alternada é aplicada. Se essa frequência excede o tempo necessário para que uma dada polarização ocorra (tempo de relaxação da polarização), ela não ocorrerá. A figura 3.20 esquematiza a variação de  $\epsilon'_r$  com a frequência da tensão aplicada, destacando-se a contribuição de cada processo.

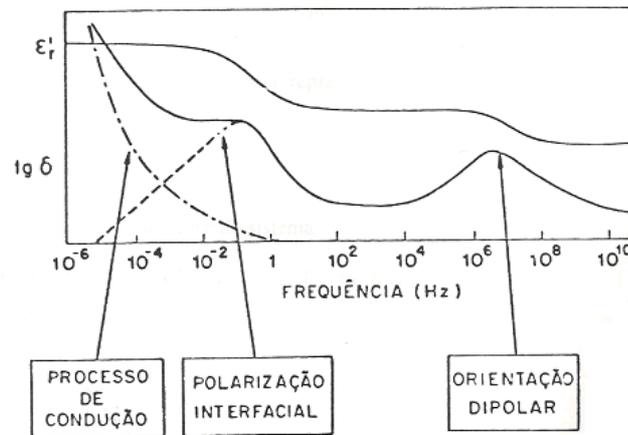


Figura 3.20 - Variação esquemática da permissividade elétrica  $\epsilon'_r$  e do fator de perdas ( $\tan \delta$ ) com a frequência da tensão aplicada, para três mecanismos de polarização.

### 3.11.3 Índice de Perdas Dielétricas

Durante o processo de polarização no interior de um dielétrico real, ocorre uma certa perda de energia (em forma de calor) a cada inversão de polaridade. Tal perda ocorre devido a movimentação das cargas elétricas no material, que se redistribuem a cada inversão de tensão. Essa perda é medida pelo ângulo de perda ou pela sua tangente (fator de dissipação).

Pode-se representar um dielétrico real pela combinação de um capacitor ideal C com um resistor em série, conforme ilustra a figura 3.21.

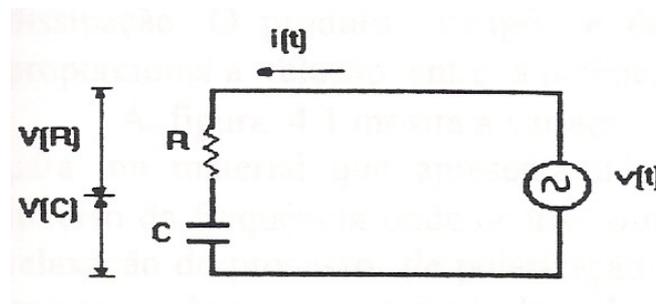


Figura 3.21 - Diagrama de um circuito representando um dielétrico real com uma tensão alternada senoidal aplicada.

O módulo da impedância do sistema representada na figura 3.21 é dado por:

$$|Z| = (R^2 + X_c^2)^{1/2}$$

onde:

$X_c$  é a reatância capacitiva do sistema.

O diagrama das impedâncias do sistema é ilustrado na figura 3.22.

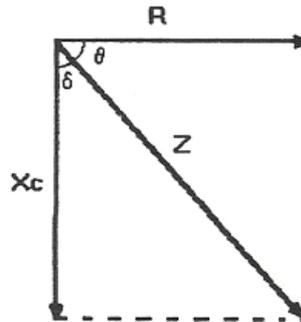


Figura 3.22 - Diagrama das impedâncias para o circuito R-C em série.

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

$$\delta = 90^\circ - \theta$$

A tangente de  $\delta$  é um valor conhecido como fator de perda ou de dissipação. O produto  $\epsilon' \tan \delta$  é denominado de índice de perda ( $\epsilon''$ ), sendo proporcional a relação entre a potência perdida e a armazenada no sistema.

A figura 3.20 mostra a variação de  $\tan \delta$  com a frequência da tensão aplicada para um material que apresenta três mecanismos responsáveis pela perda. O inverso da frequência onde ocorre o máximo valor de  $\tan \delta$  fornece o tempo de relaxação do processo de polarização observado experimentalmente. Frequências que coincidem com o tempo de relaxação de uma dada polarização causam um acentuado aumento no fator de perda. O número e intensidade dos processos de polarização apresentados por um material dependem da existência e concentração de dipolos, do momento e movimento cooperativo desses dipolos e da ocorrência de fases com diferentes condutividades elétricas. Quando o material apresenta portadores livres (íons ou elétrons), surge uma corrente de condução em fase com o campo elétrico aplicado, cujo valor é inversamente proporcional a frequência do campo. Isto

causa um aumento no valor de  $\text{tg}\bar{\delta}$ , com a diminuição da frequência, que pode sobrepor-se ao máximo causado pela polarização interfacial.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados:

O PVDF (Forafilon<sup>®</sup> 4000HD), adquirido da Elf Atochem em forma de grãos, foi utilizado sem qualquer purificação. A massa molecular média ( $M_w$ ) dessa resina fornecido pelo fabricante é de  $4,5 \times 10^5$  g/mol. Como solvente foi utilizado o N,N-dimetilformamida (DMF, Merck, 99,5%) e uma mistura DMF/acetona (Merck, 99,5%), na proporção em volume 3:1, para aumentar a volatilidade do solvente e facilitar a formação das nanofibras. Essa proporção é a que produz fibras mais finas e homogêneas<sup>[27]</sup>. As soluções foram preparadas a 70°C por uma hora sob agitação. A tabela 4.1 mostra algumas características dos solventes utilizados e a tabela 4.2 mostra os parâmetros de solubilidade desses solventes .

Tabela 4.1 - Propriedades dos solventes utilizados (20<sup>0</sup>C) <sup>[2]</sup>.

Solvente	Fórmula	Densidade a (g/mL)	Temperatura de Ebulição (°C)	Viscosidade (mPa.s)
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,786	56,5	0,326
DMF	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	0,944	153	0,820

Tabela 4.2 - Parâmetros de solubilidade do DMF e Acetona para o PVDF, onde  $\delta_d$ = Parâmetro de solubilidade relativo às forças de dispersão;  $\delta_p$ = interações dipolo-dipolo;  $\delta_h$ =Forças de ponte de hidrogênio <sup>[2]</sup>.

Solvente	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	<b>Classificação</b>
Acetona	15,5	10,4	7,0	<b>Bom agente inchador</b>
DMF	17,4	13,7	11,3	<b>Solvente</b>

## 4.2 Dispositivo de Eletrofiiação

A construção do dispositivo para eletrofiiação teve por objetivo obter mantas constituídas por nanofibras alinhadas. Esse dispositivo é formado por três partes: a fonte de alta tensão, uma seringa contendo a solução e um coletor circular que pode atingir elevada velocidade de rotação. A figura 4.1 mostra um esquema do aparato desenvolvido;

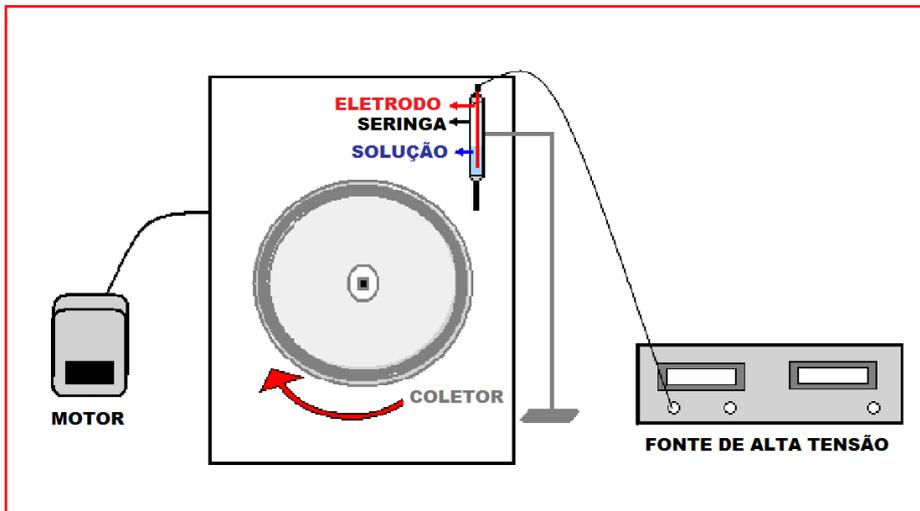


Figura 4.1- Esquema do equipamento de eletrofiiação.

Inicialmente foi construído um protótipo do equipamento (figura 4.2). As especificações desse protótipo são apresentadas a seguir:

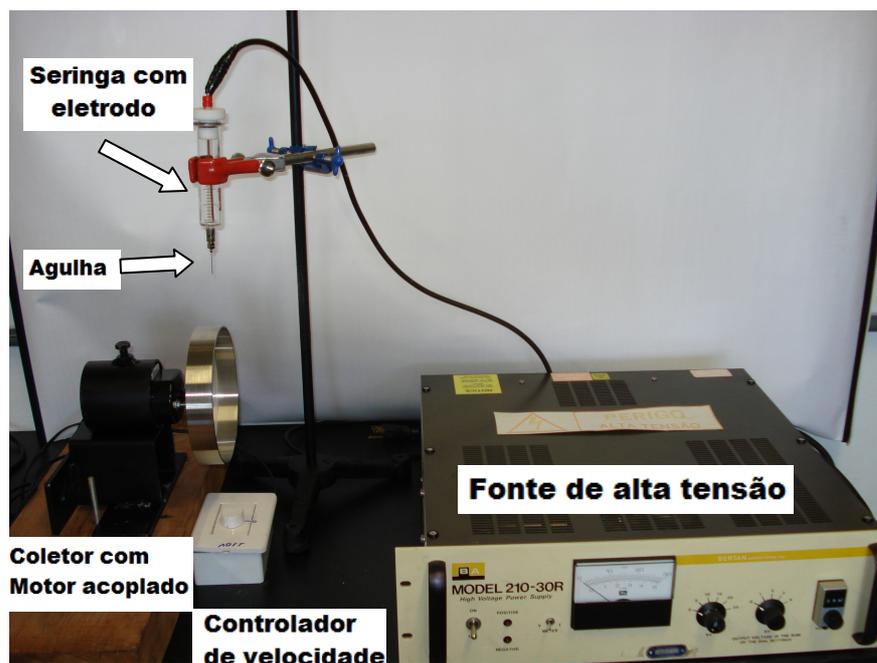


Figura 4.2 – Foto do protótipo do equipamento para eletrofição.

A fonte de alta tensão utilizada foi a Modelo 210 30R da Bertan (high-voltage dc power supply), que fornece tensões contínuas entre 0 e 30 kV. As tensões aplicadas foram sempre positivas. Foi utilizado um suporte universal metálico com garras cobertas de plástico, com o qual foi possível variar a distância entre o coletor e agulha (Figura 4.3). Nesse suporte foi fixada uma seringa de vidro de 20 mL (sem o êmbolo) com extremidade inferior de aço inox que possibilita travar a agulha (também de aço inox). Na extremidade superior da seringa foi encaixada uma rolha de borracha com 1,80 mm de diâmetro. Nessa rolha foi feito um furo com 4,65 mm de diâmetro onde foi introduzido um borne para pino banana conectado a uma barra de cobre de 18 cm por 2,10 mm de diâmetro. Esta barra de cobre foi submersa na solução do polímero e conectada ao pólo positivo da fonte de alta tensão (eletrodo positivo).

Um coletor circular de alumínio com 15 cm de diâmetro e 3 cm de largura foi acoplado a um motor por uma base de teflon. Um controlador de velocidade permite ao coletor atingir velocidade de até 3000 rpm. Essa velocidade foi determinada por um tacômetro da marca Minipa e modelo MDT-

2238A. O motor foi fixado em um suporte de madeira de 60 cm de comprimento, 20 cm de largura e 7 cm de altura, para reduzir as vibrações. A alta tensão é aplicada a barra de cobre imersa na solução e a manta formada é coletada diretamente no disco de aço inox aterrado. Apesar de produzir fibras relativamente bem alinhadas este protótipo não permite um controle adequado da velocidade, além de vibrar muito e estar limitado a 3000 rpm.

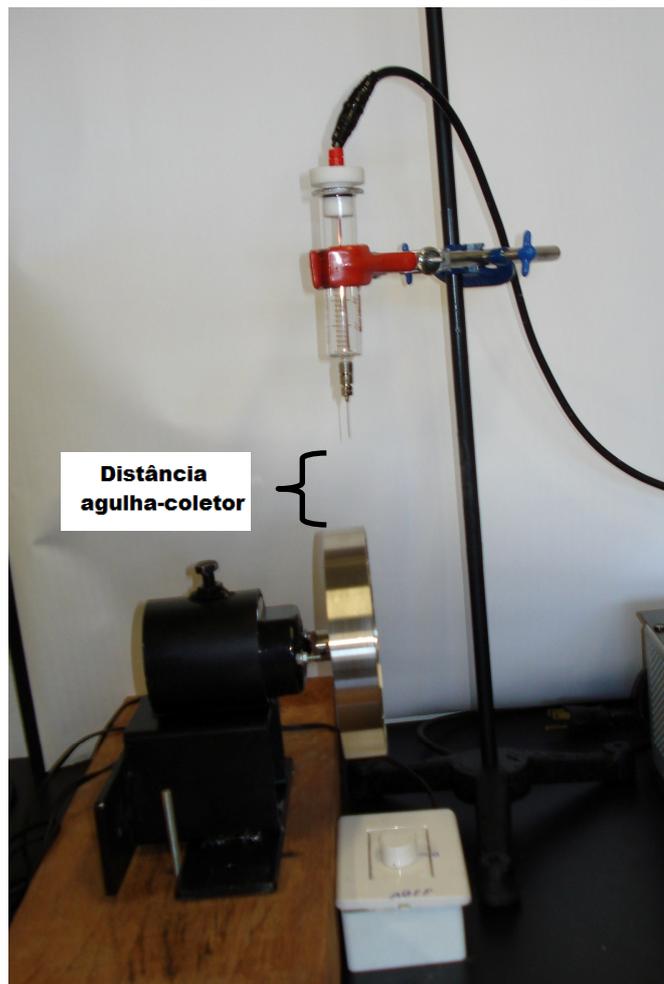


Figura 4.3 - Foto do coletor e da seringa. Em destaque a distância agulha-coletor (distância de trabalho).

Para sanar essas dificuldades outro coletor foi desenvolvido que permite um controle melhor da velocidade (variação menor que 2 rpm) e velocidade de até 5000 rpm. Além disso, esse novo coletor (Figura 4.4) é mais largo e utiliza polias entre o motor e o coletor, o que reduz as vibrações a altas velocidades.

O cilindro utilizado é todo de alumínio, com 4,5 cm de largura e 15 cm de diâmetro. Um suporte de acrílico retangular (26 x 30 cm) foi adicionado para isolar o coletor e não permitir o espalhamento das fibras fora dele. O coletor recebeu também uma base metálica recoberta com pintura e que manteve o sistema totalmente livre de vibrações.

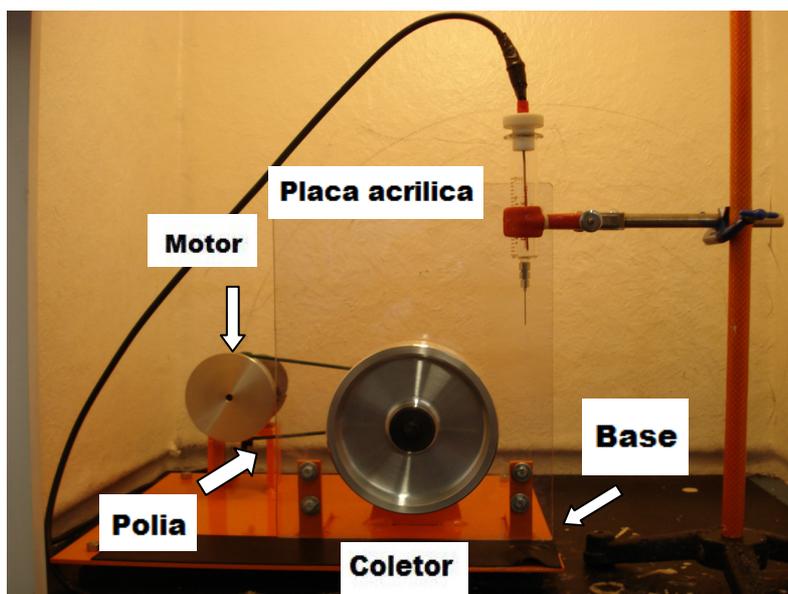


Figura 4.4 - Fotografia do novo coletor giratório.

A figura 4.5 apresenta uma fotografia do equipamento completo para eletrofição de nanofibras alinhadas utilizando o novo coletor.

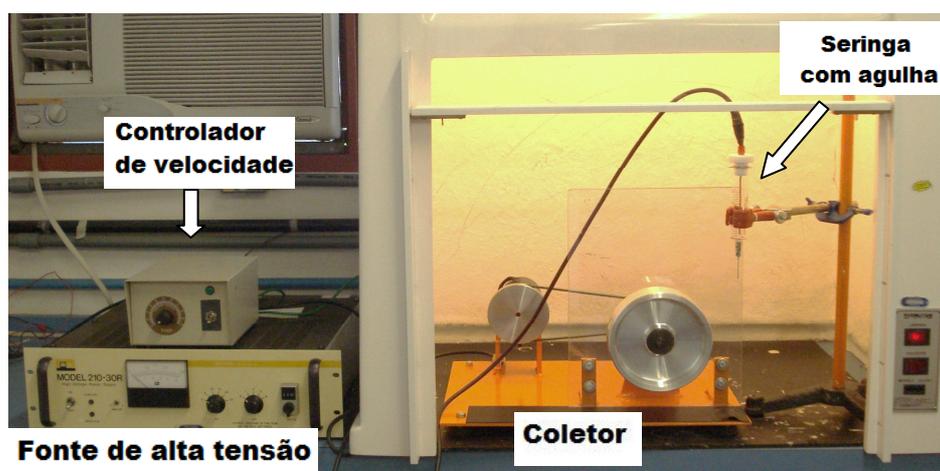


Figura 4.5 – Foto do equipamento de eletrofição desenvolvido neste trabalho.

### 4.3 Caracterização

Os filmes e mantas obtidos foram caracterizados quanto à fase cristalina por um espectrômetro (FTIR, transmissão) Perkin-Elmer Spectrum 1000, no intervalo entre 400 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Medidas calorimétricas (DSC, TA Instruments Q100), a uma taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/min, permitiram determinar a temperatura (pico da endoterma) e entalpia (área da endoterma acima da linha base) de fusão das amostras. A morfologia da superfície das amostras coberta com uma fina camada de ouro foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30-FEG operando a 15 kV. A espessura dos filmes e mantas foi determinada por um medidor por indução magnética Permascope MPO (Fischer), com resolução de  $\pm 0,5\mu\text{m}$ . A distribuição de frequência do diâmetro das fibras produzidas por eletrofiação foi determinada pelo processador de imagem "*Image J*", desenvolvido pelo National Institutes of Health, efetuando 100 medidas de cada amostra. A medida da tensão superficial das soluções foram realizadas através do método de du Nöy em um tensiômetro de marca Krüss, modelo K6 com anel de platina localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP-SP), no laboratório da Profa. Denise F. Petri. As medidas de condutividade elétrica das soluções foram feitas a 25° C utilizando um condutímetro da marca Atiorion modelo 170.

### 4.4 Metodologia

Inicialmente foram preparadas soluções de PVDF/DMF e PVDF/DMF-acetona (3:1) com diferentes concentrações. A solução polimérica foi adicionada à seringa e esta fechada com a rolha de borracha contendo o eletrodo de cobre. A distância de trabalho foi determinada e a temperatura e umidade relativa do ambiente (em todas os experimentos variou entre 35 e 50%) foram verificadas. Utilizando o controlador de velocidade do coletor uma dada velocidade de rotação foi escolhida e medida por um tacômetro. Com o novo coletor essa velocidade pode variar entre 60 e 5000 rpm. A fonte de tensão conectada ao eletrodo de cobre foi ligada e o processo de eletrofiação iniciado. A tensão elétrica aplicada variou entre 5 e 25 kV. Cada amostra foi

eletrofiada por 1 hora, porém um tempo maior pode ser adotado se amostras mais espessas são necessárias. Após esse procedimento, a tensão e o controlador de velocidade do coletor foram desligados e as mantas retiradas do coletor, embrulhadas em papel alumínio e mantidas no interior de um dessecador para posterior caracterização. Mantas de 15  $\mu\text{m}$  de espessura e 4 cm de largura foram obtidas, conforme mostra a fotografia da figura 4.6.



Figura 4.6 - Foto de uma manta de nanofibras produzida a velocidade de 4000 rpm. A seta em amarelo indica o sentido do alinhamento e a régua está em centímetro.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da solução

A condutividade elétrica e a tensão superficial das soluções de PVDF e DMF/acetona (3:1) com 10 e 15% em peso de concentração foram determinadas. A tabela 5.1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5.1 - Valores da condutividade elétrica e da tensão superficial da solução de PVDF em DMF/Acetona (3:1), nas concentrações 10 e 15%.

<b>Amostras</b>	<b>Condutividade (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>	<b>Tensão superficial (<math>\text{mN/m}</math>)</b>
Branco - DMF e Acetona	0,30	34,66
10% PVDF/ DMF e Acetona	2,20	35,50
15% PVDF/ DMF e Acetona	2,52	37,16

## **5.2 Eletrospray/Eletrofiação.**

Inicialmente foi realizado um estudo para verificar a concentração da solução que limita os processos de eletrospray e eletrofiação. Foram preparadas soluções com concentrações 3, 5, 7, 10 e 15% em peso de PVDF utilizando como solvente o DMF puro e uma mistura de DMF com acetona, na proporção em volume 3:1. Como já indicado no item 4.1, as soluções foram previamente solubilizadas a 70°C por uma hora sob agitação. Foi utilizado o sistema de eletrofiação novo com o anteparo a 60 rpm. Essa baixa velocidade foi escolhida porque neste caso não se estava interessado em obter nanofibras alinhadas. A distância agulha-coletor (distância de trabalho) foi de 3 cm e a tensão elétrica aplicada de 10 kV. Todo processo foi realizado a 25°C.

### **5.2.1 Análise morfológica das mantas**

As micrografias das figuras 5.2a-e e 5.3a-e apresentam as morfologias das amostras processadas com soluções de PVDF/DMF e PVDF/DMF/acetona, respectivamente, em distintas concentrações.

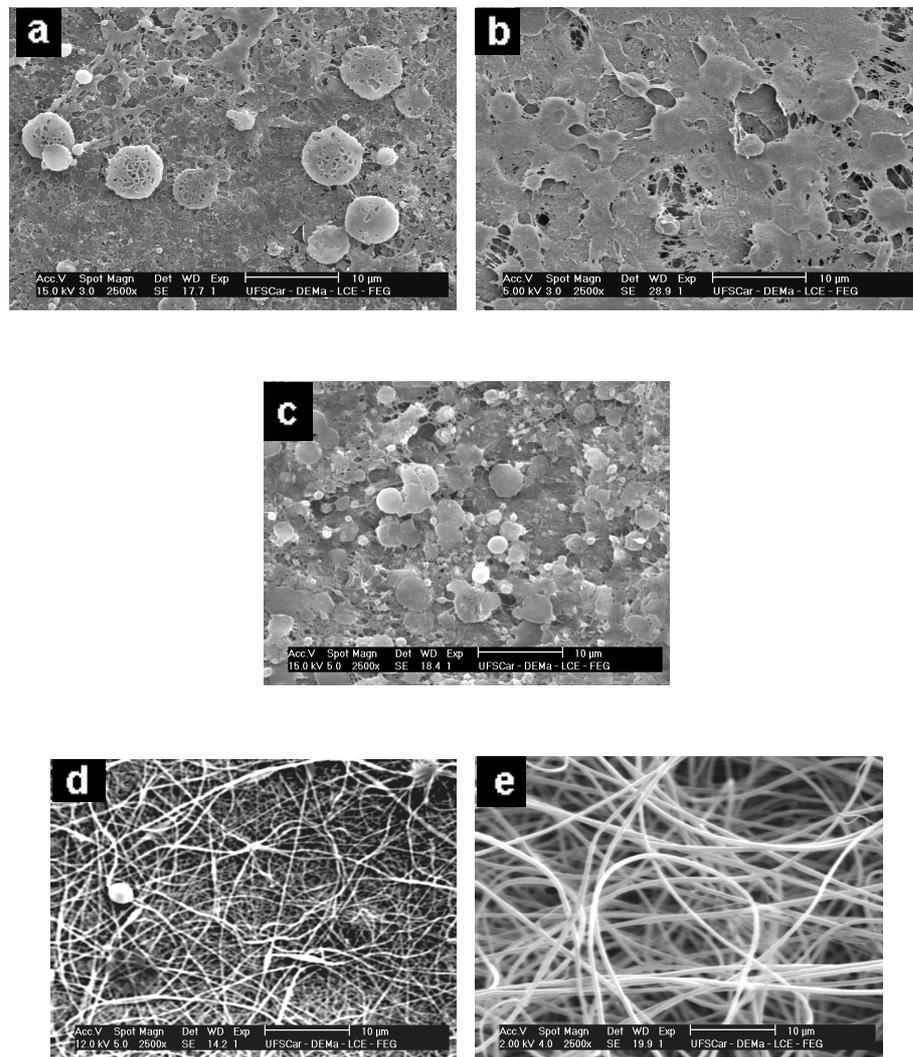


Figura 5.2 - Micrografias das amostras processadas a partir das soluções PVDF/DMF nas concentrações em peso: a) 3%, b) 5%, c) 7%, d) 10% e e) 15%.

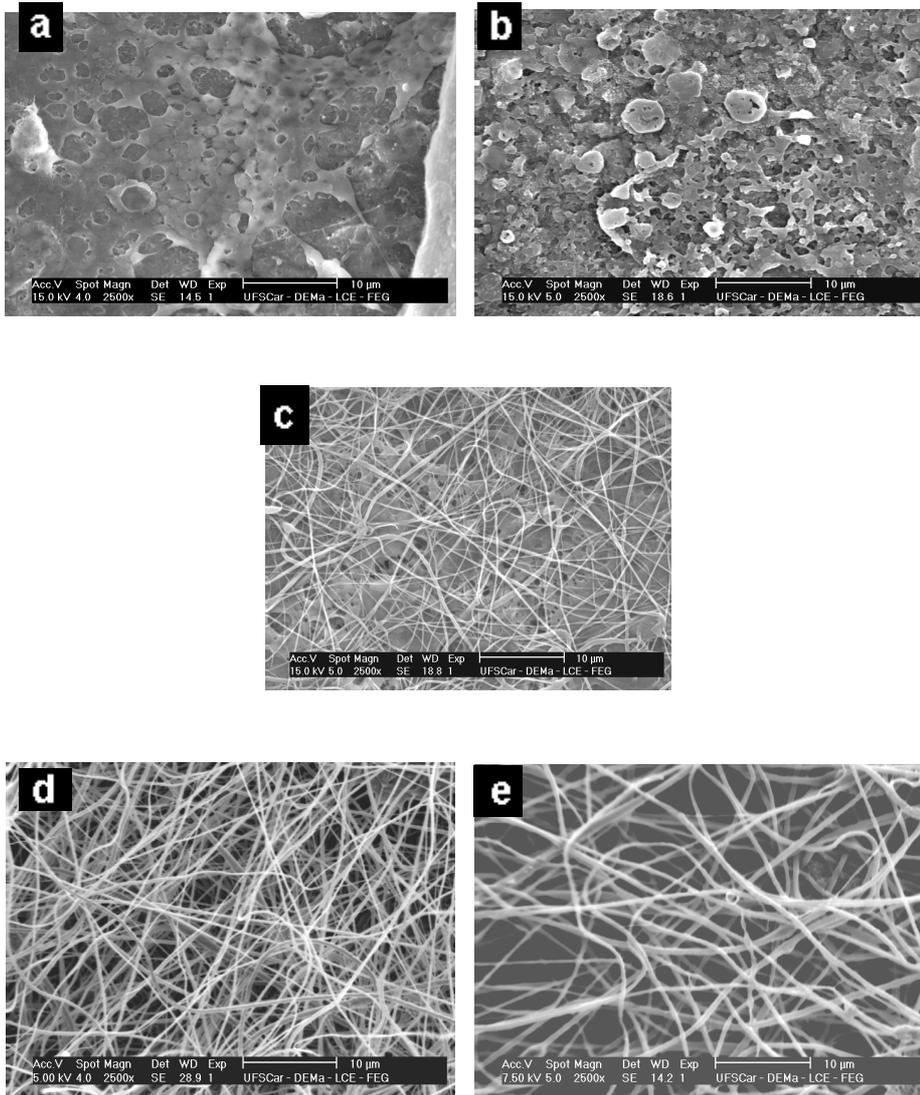


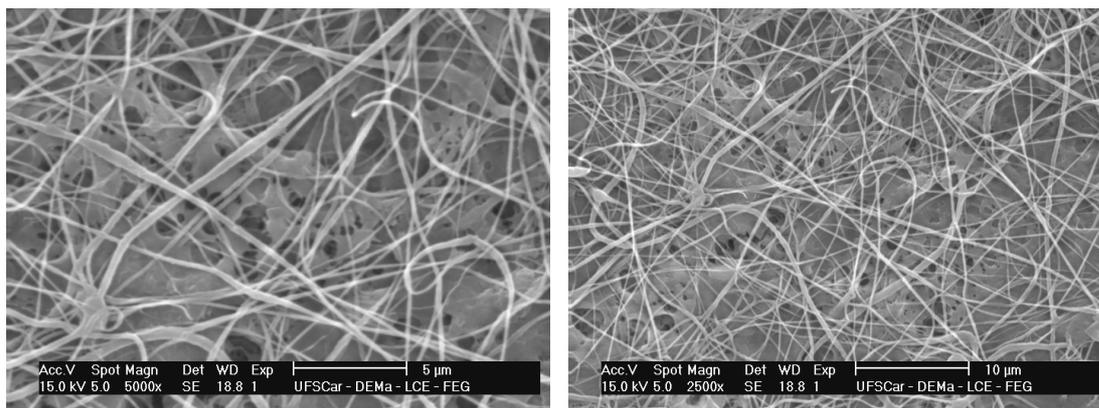
Figura 5.3 - Micrografias das amostras processadas a partir das soluções de PVDF com DMF/acetona (3:1) nas concentrações em peso: a) 3%, b) 5%, c) 7%, d) 10% e e) 15%.

Pode-se observar nas figuras 5.2a-c (concentrações 3, 5 e 7% em DMF) e 5.3a-b (3 e 5% em DMF/acetona) a formação de um filme constituído por pequenas gotas, característico do processo por eletrospray, cuja morfologia depende dentre outros fatores do volume da gota no impacto e da taxa de evaporação do solvente <sup>[80]</sup>. Nas figuras 5.2d-e (10, 15% em DMF) e 5.3c-e (7, 10 e 15% em DMF/acetona) pode-se notar a predominância de nanofibras,

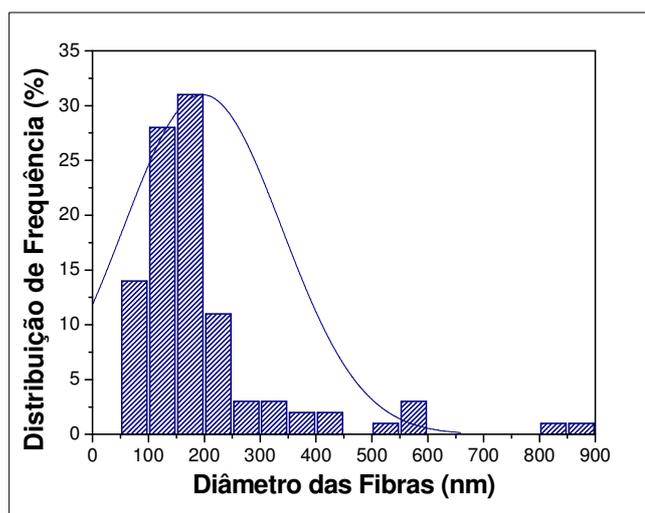
características da eletrofição. Nas micrografias 5.2d (10% em DMF) e 5.3c (7% em DMF/acetona) as mantas eletrofiadas apresentam algumas pequenas gotas, o que demonstra que a concentração ainda não é a ideal para a formação de nanofibras homogêneas. Esses resultados mostram que a concentração limite entre os processos de eletrospray e eletrofição, para o PVDF e nas condições de tensão e distância de trabalho aqui usadas, está entre 7 e 10% para a solução com DMF e entre 5 e 7% para a mistura DMF/acetona. As micrografias 5.2e (15% DMF) e 5.3d-e (10 e 15% DMF/acetona) mostram nanofibras mais homogêneas e sem a presença de gotas, o que demonstra serem essas as concentrações ótimas na produção de mantas eletrofiadas. Esses resultados mostram que a concentração limite entre os processos de eletrospray e eletrofição, para o PVDF e nas condições de tensão e distância agulha-coletor aqui usadas, está entre 7 e 10% para a solução com DMF e entre 5 e 7% para a mistura DMF/acetona. A solução com a acetona é menos viscosa que a com DMF puro e, portanto, deveria ter iniciado o processo de eletrofição a uma maior concentração. Porém, a elevada volatilidade da acetona deve ter aumentado rapidamente a concentração do jato durante o trajeto em direção ao coletor, evitando a formação de gotas e resultando em eletrofição a menor concentração inicial..

### **5.2.2 Distribuição dos diâmetros das nanofibras.**

As figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam os gráficos de distribuição dos diâmetros das fibras preparadas com 7, 10 e 15 % de PVDF em DMF e Acetona (3:1) e as respectivas micrografias.

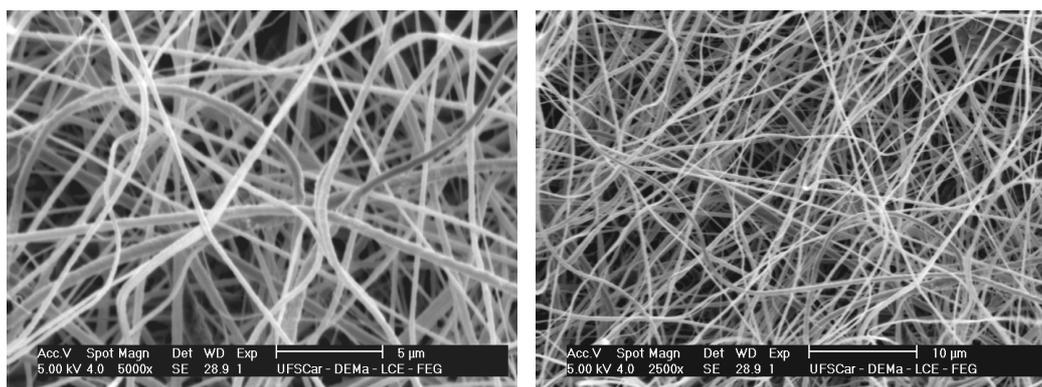


(a)

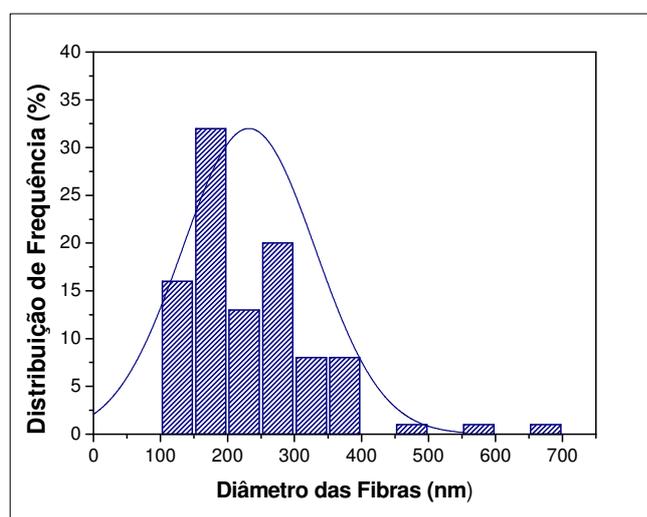


(b)

Figura 5.4 – (a) Micrografias (MEV) e (b) distribuição do diâmetro das fibras da amostra com concentração de 7% de PVDF em DMF e Acetona (3:1).

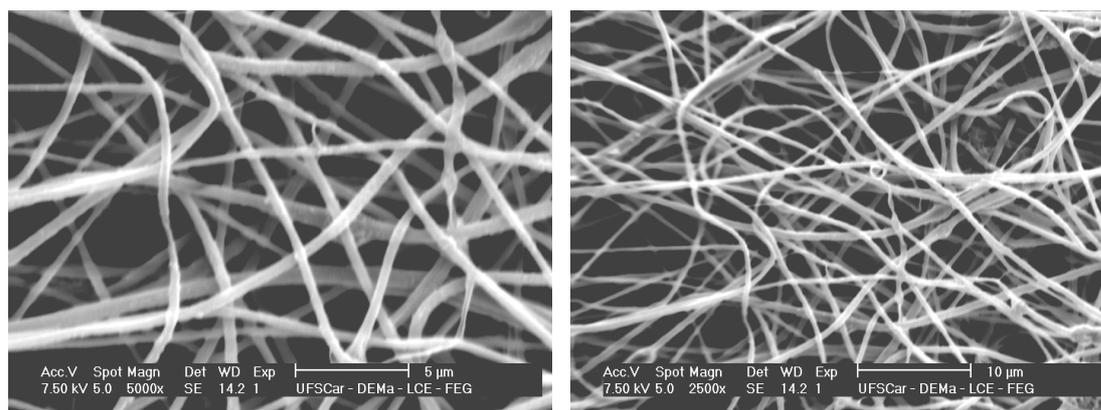


(a)

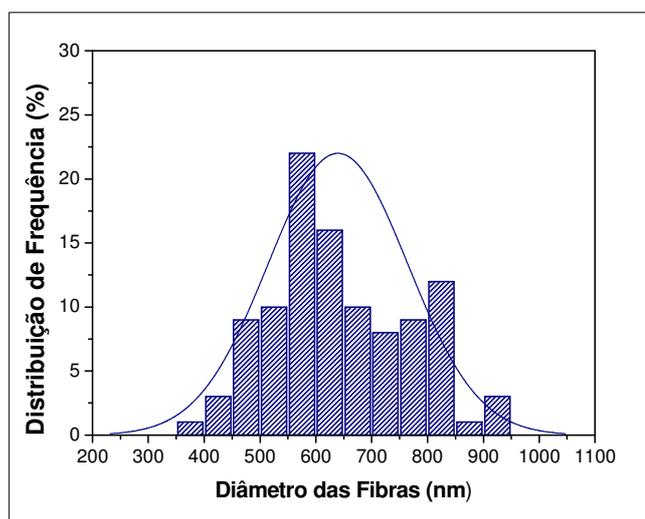


(b)

Figura 5.5. – (a) Micrografias (MEV) e (b) distribuição de diâmetro das fibras da amostra com concentração de 10% de PVDF em DMF e Acetona (3:1).



(a)



(b)

Figura 5.6 – (a) Micrografias (MEV) e (b) distribuição de diâmetro das fibras da amostra com concentração de 15% de PVDF em DMF e Acetona (3:1).

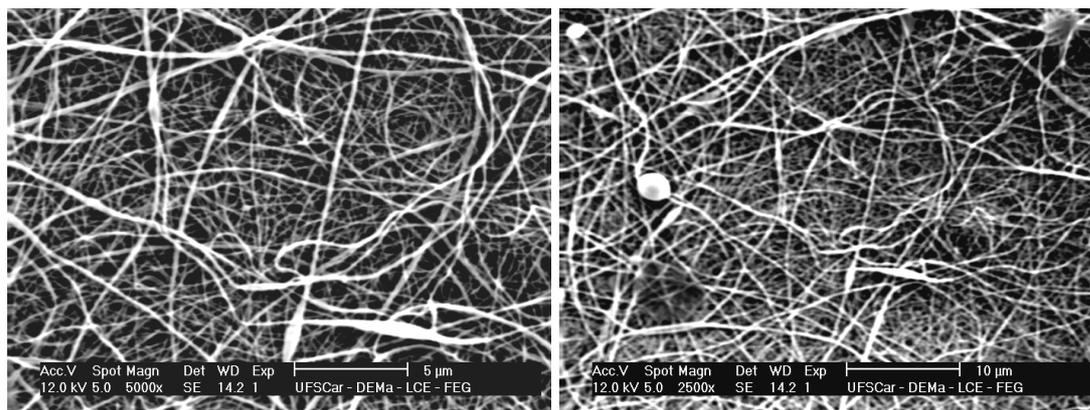
Na Tabela 5.2 são apresentados os diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras produzidas utilizando DMF e Acetona (3:1). Esses valores foram determinados pelo programa “*Image J*”.

Tabela 5.2- Diâmetros mínimo, máximo e médios das fibras das amostras preparadas com soluções de DMF e Acetona em distintas concentrações

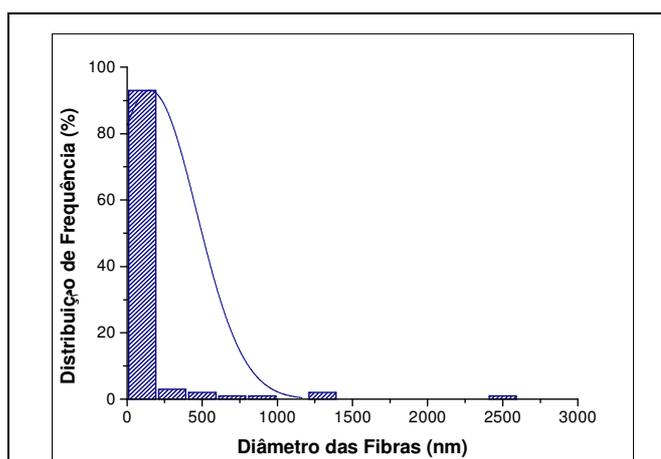
<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro Mínimo (nm)</b>	<b>Diâmetro Máximo (nm)</b>	<b>Diâmetro Médio (nm)</b>
7% PVDF/ DMF e Acetona	67,0	881,2	197,0
10% PVDF/ DMF e Acetona	100,7	690,3	231,8
15% PVDF/ DMF e Acetona	378,2	934,0	630,6

Observa-se na tabela 5.2 que o diâmetro médio das fibras aumenta com a concentração (ou viscosidade) da solução. Esse resultado concorda com aquele obtido por Nasir et al <sup>[81]</sup>. Observa-se também a diminuição da diferença entre diâmetros mínimos e máximos e o estreitamento da curva de distribuição de diâmetro das fibras para amostra com concentração 10%. Isto significa que essa concentração é a que resulta em fibras com diâmetros mais homogêneos.

As figuras 5.7 e 5.8 apresentam os gráficos de distribuição dos diâmetros das fibras preparadas com 10 e 15 % de PVDF em DMF e as respectivas micrografias.

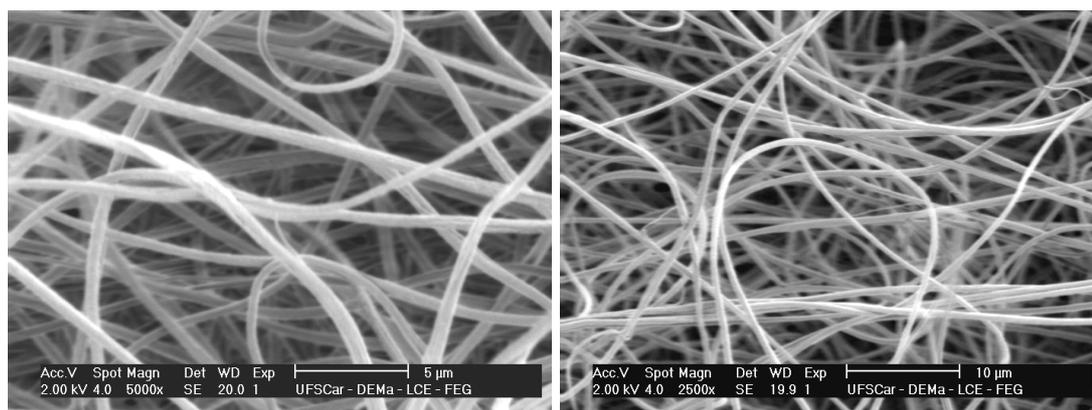


(a)

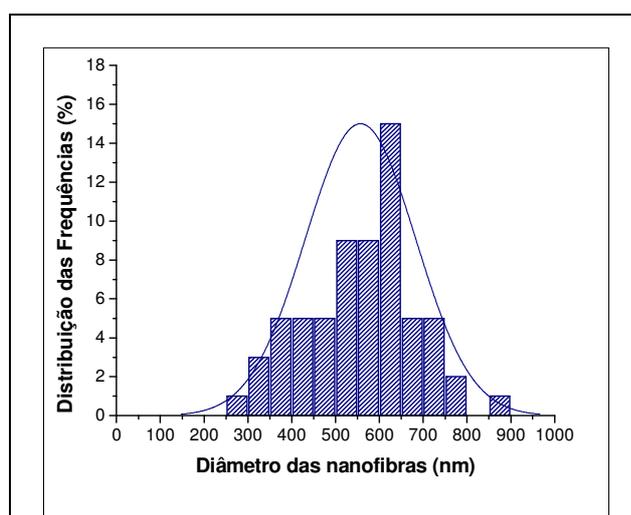


(b)

Figura 5.7 – (a) Micrografias (MEV) e (b) distribuição dos diâmetros das fibras da amostra com concentração 10% PVDF em DMF.



(a)



(b)

Figura 5.8 – (a) Micrografias (MEV) e (b) distribuição dos diâmetros das fibras da amostra com concentração de 15% PVDF em DMF. (3:1).

Na Tabela 5.3 estão os resultados referentes aos diâmetros das fibras produzidas utilizando apenas DMF como solvente.

Tabela 5.3 - Diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras das amostras preparadas com soluções de DMF puro em diferentes concentrações.

<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro Mínimo (nm)</b>	<b>Diâmetro Máximo (nm)</b>	<b>Diâmetro Médio (nm)</b>
10% PVDF/ DMF	30,2	2554,2	146,6
15% PVDF/ DMF	280,0	866,1	606,0

Observa-se novamente um aumento do diâmetro médio das fibras com a concentração da solução. O estreitamento da curva de distribuição dos diâmetros e a diminuição entre a diferença dos diâmetros mínimo e máximo das fibras mostram que estas quando produzidas na concentração 15% são mais homogêneas.

Pode-se observar também que para uma mesma concentração, os diâmetros médios das fibras produzidas com DMF puro são menores que as produzidas com a mistura DMF/Acetona. Porém, a homogeneidade dos diâmetros é maior nas mantas produzidas com a mistura. Este fator pode ser importante em determinadas aplicações, como, por exemplo, em filtros que necessitam de poros regulares. A amostra produzida com DMF puro e 10% de concentração ainda apresenta defeitos do tipo “gotas”, como pode ser observado na figura 5.9. Portanto, a melhor concentração para o processo de eletrofiação com DMF puro é a de 15%.

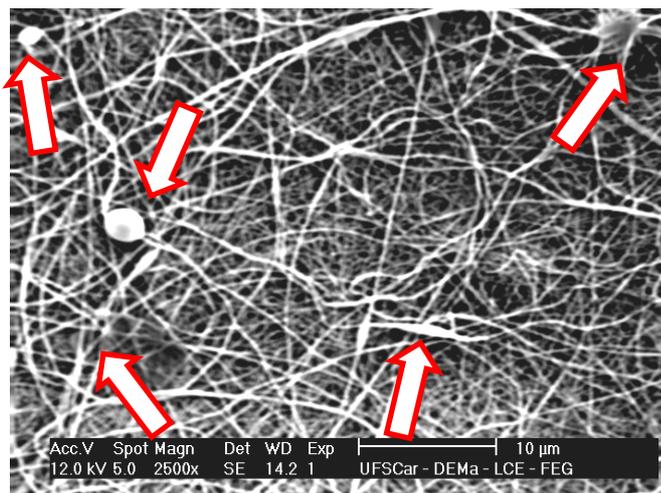


Figura 5.9 – Micrografia (MEV) da amostra com 10% PVDF em DMF. As setas indicam alguns defeitos, tipo gota, existentes na amostra.

### 5.2.3 Estudo das fases Cristalinas

As fases cristalinas presentes nas amostras obtidas foram analisadas por FTIR e os resultados são apresentados nas figuras 5.10 e 5.11 para o DMF e DMF/acetona, respectivamente, nas distintas concentrações.

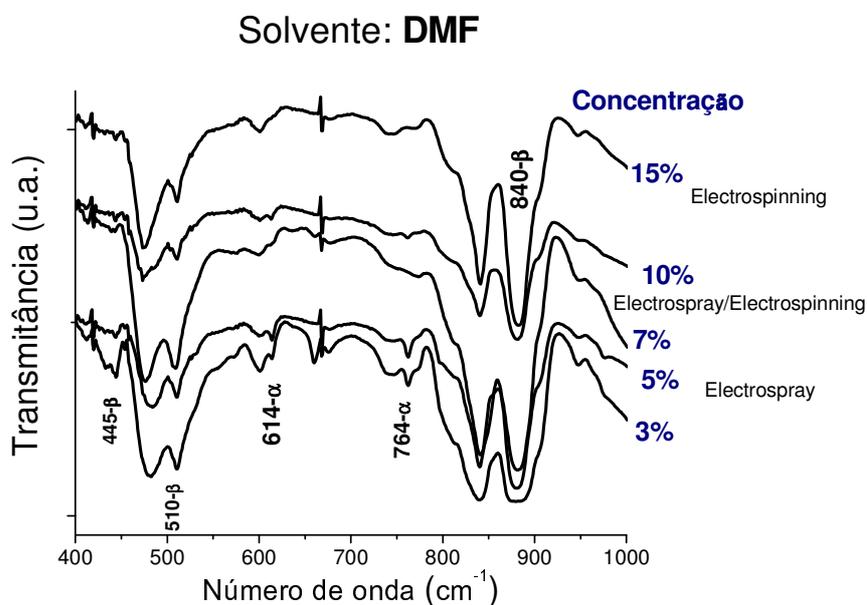


Figura 5.10 - Espectros FTIR das amostras com distintas concentrações em peso de PVDF em solução com DMF. As bandas características das fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão em destaque na figura.

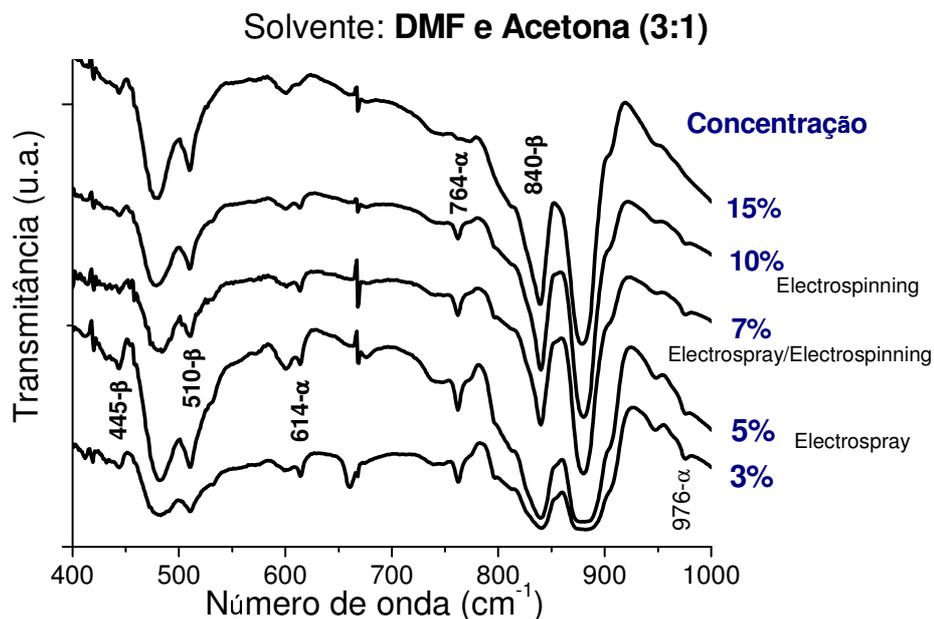


Figura 5.11 - Espectros FTIR das amostras com distintas concentrações em peso de PVDF em solução com DMF/acetona (3:1). As bandas características das fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão em destaque na figura.

Em todas as amostras pode-se observar as bandas em 445, 510 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , características da fase  $\beta$  do PVDF<sup>[73]</sup>. As bandas em 488, 600 e 880  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a fase amorfa do PVDF. Portanto, tem-se a presença predominante da fase  $\beta$  tanto nos filmes processados por eletrospray como nas mantas processadas por eletrofição. Como no processo de eletrospray não ocorre estiramento, podemos concluir que a formação dessa fase não pode ser atribuída ao estiramento sofrido pelo polímero durante o processo. As bandas pouco intensas em 614, 764 e 976  $\text{cm}^{-1}$  mostram a presença de uma pequena quantidade de fase  $\alpha$ <sup>[73]</sup>, observada nas concentrações de 3 a 10% na solução com DMF/acetona. Na solução com DMF puro a presença da fase  $\alpha$  só foi observada para 3 e 5%, porém com maior intensidade para 3%. Como a taxa de evaporação do solvente aumenta com a diminuição da concentração da solução, o aparecimento dessa fase pode estar relacionado a maior taxa de evaporação do solvente nas soluções com menores concentrações. Nas soluções onde foi adicionada acetona a taxa de evaporação dever ter

aumentado em relação a aquelas com DMF puro, uma vez que a temperatura de evaporação da acetona é menor, e isto resultou na formação de uma pequena quantidade de fase  $\alpha$  em quase todas as concentrações. Portanto, a formação da fase  $\beta$  nos processos de eletrofiacção/eletrospray deve estar relacionada principalmente a taxa de evaporação do solvente, como verificado em filmes por *casting* [82], e não ao estiramento sofrido pelo polímero durante o processo. Baixas taxas de evaporação resultam predominantemente na fase  $\beta$ , termodinamicamente mais favorável, taxas intermediárias na mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e elevadas taxas na fase  $\alpha$ , cineticamente mais favorável.

#### 5.2.4 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os resultados das análises térmicas (DSC) estão apresentados nas figuras 5.12 e 5.13 para as amostras processadas com 5% e 10% de concentração, respectivamente, com DMF e DMF/acetona. Todas as amostras foram estabilizadas a temperatura de 30°C e aquecidas com taxa de 10°C/min até 200°C (1ª corrida). Após o resfriamento, a amostra foi novamente estabilizada a 30°C e aquecida até 200°C com a mesma taxa de aquecimento (2ª corrida). A massa das amostras foi de aproximadamente 7 mg.

Através desta análise foram obtidas informações sobre a cristalinidade e temperaturas de fusão e cristalização das amostras. Na tabela 5.4 são apresentadas as temperaturas de fusão, para o 1º ( $T_{m1}$ ) e 2º ( $T_{m2}$ ) aquecimento, temperatura de cristalização ( $T_c$ ), entalpia de fusão do primeiro ( $\Delta H_{m1}$ ) e segundo ( $\Delta H_{m2}$ ) aquecimento e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras estudadas. A porcentagem de cristalinidade foi determinada pela expressão 3.4, utilizando  $\Delta H_{100} = 103,4 \text{ J/g}$  [2].

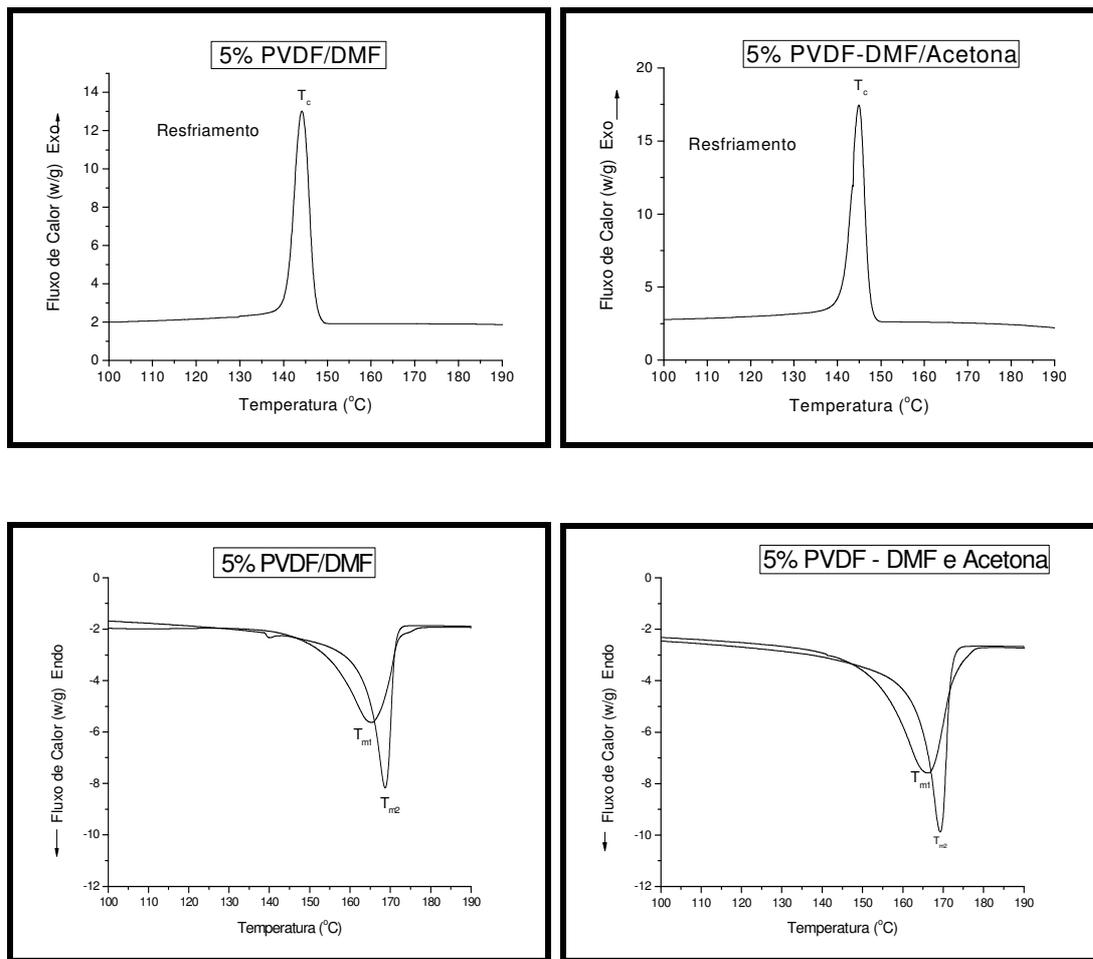


Figura 5.12 – Curvas DSC das amostras com 5% de PVDF /DMF (esquerda) e PVDF/DMF/Acetona (direita).

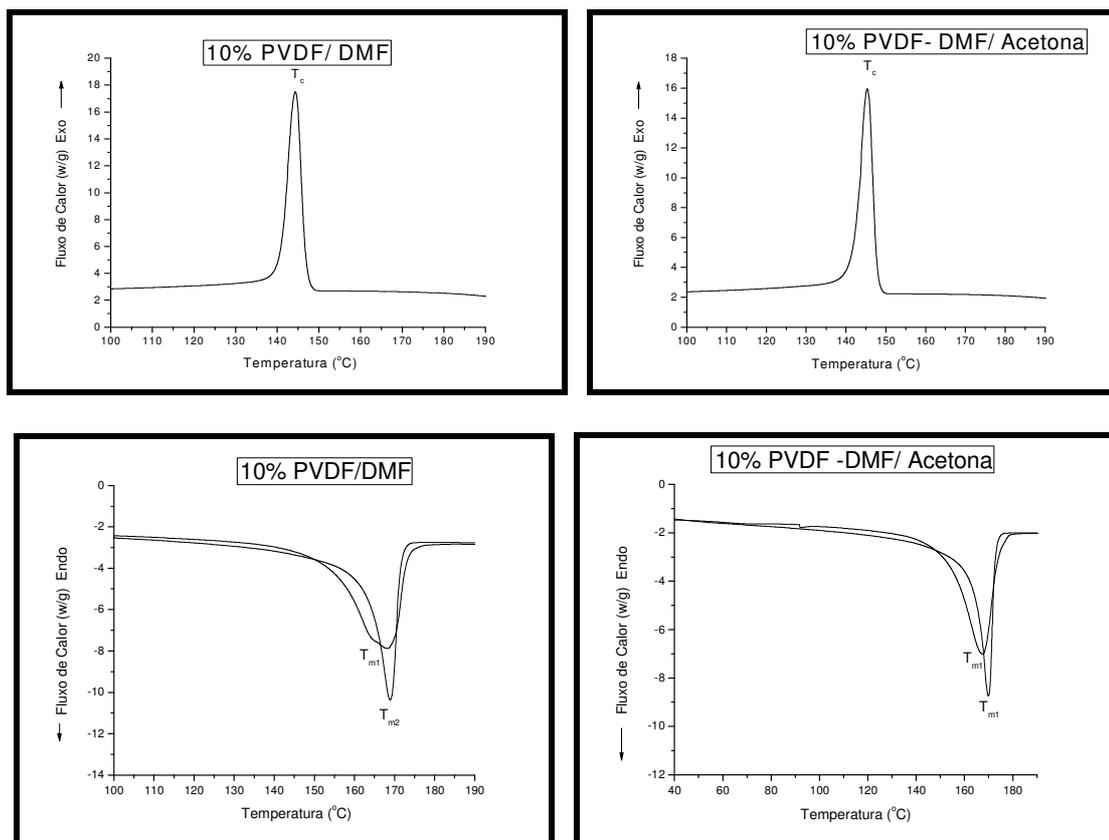


Figura 5.13 – Curvas DSC das amostras com 10% de PVDF/DMF (esquerda) e PVDF/DMF/Acetona (direita).

Tabela 5.4 – Valores das temperaturas de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) entalpia de fusão do primeiro ( $\Delta H_{m1}$ ) e segundo aquecimento ( $\Delta H_{m2}$ ) e porcentagem de cristalinidade ( $\%C$ ) das amostras de 5% e 10% de PVDF com DMF e DMF/acetona, eletrofiadas com 5 cm de distância de trabalho e tensão 10kV.

Amostras	Processo	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{m1}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$T_{m2}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	$\%C_1$	$\%C_2$
5% PVDF - DMF	Eletrospray	144,2	165,5	46,2	168,7	48,2	44,6	46,6
5% PVDF – DMF/Acetona		144,9	166,5	46,8	169,3	47,9	45,2	46,3
10% PVDF – DMF	Eletrofição	144,3	168,4	53,4	168,9	48,1	51,1	46,5
10% PVDF – DMF/Acetona		145,3	167,5	55,0	169,8	47,8	53,1	46,2

A temperatura de cristalização em todos os casos ficou entre 144 e 145<sup>o</sup>C, característica da resina utilizada.

Mantas produzidas por eletrofiação apresentaram maior grau de cristalinidade em relação às aquelas obtidas por eletrospray ou fundida e lentamente resfriada (%C<sub>2</sub>). No processo de eletrofiação, a adição de acetona aumentou ligeiramente o grau de cristalinidade da manta. O grau de cristalinidade das amostras fundidas e lentamente resfriadas (segundo aquecimento), foi de ~46% em todos os casos.

Podemos observar ainda que a temperatura de fusão das amostras processadas por eletrospray ou eletrofiação é ligeiramente inferior a da amostra fundida e resfriada lentamente, indicando que esta apresenta lamelas mais espessas. Importante observar também que a amostra fundida e resfriada lentamente cristaliza na fase  $\alpha$ , que possui temperatura de fusão muito próxima da  $\beta$ . A mais larga endoterma das amostras processadas em relação a resfriada lentamente indica também que a eletrofiação ou eletrospray produzem cristais menos homogêneos que amostras fundidas e lentamente resfriadas. A adição de acetona na eletrofiação diminuiu essa diferença.

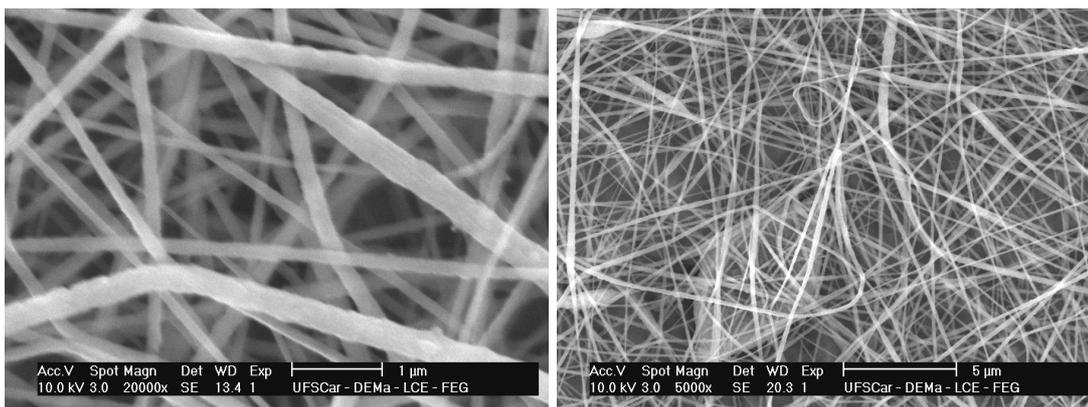
Os valores de temperatura de fusão em todos os casos correspondem a faixa de temperatura relacionada às fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF, confirmando os resultados obtidos por FTIR.

### **5.3 Eletrofiação de fibras aleatoriamente orientadas.**

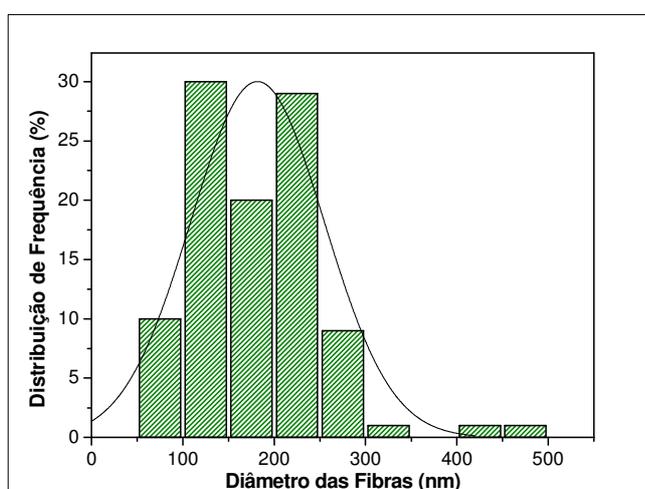
Foram processadas inicialmente fibras aleatoriamente orientadas utilizando o coletor novo com velocidade de 60 rpm. Foi utilizado como solvente a mistura de DMF/Acetona (3:1) e a concentração de 10% de PVDF, por terem sido essas as condições que resultaram em fibras mais homogêneas, como mostrado na seção 5.2.1. A influência dos parâmetros de processo (tensão e distância de trabalho) na morfologia foi verificada. O objetivo foi determinar as condições que resultam em fibras mais homogêneas, isentas de defeitos e com menores diâmetros.

### 5.3.1 Influência da Tensão.

Nas figuras 5.14 a 5.18 estão as micrografias e as respectivas curvas de distribuição dos diâmetros das fibras das amostras obtidas com diferentes tensões. A distância de trabalho foi mantida em 5 cm e a tensão variou entre 12 e 25 kV.

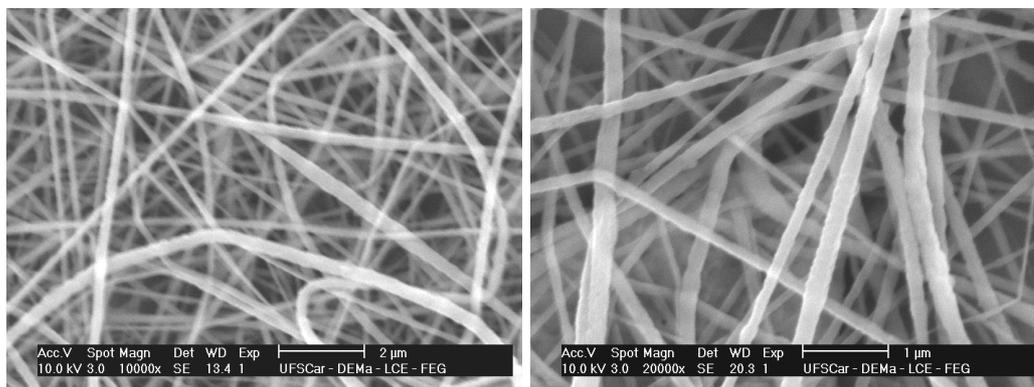


(a)

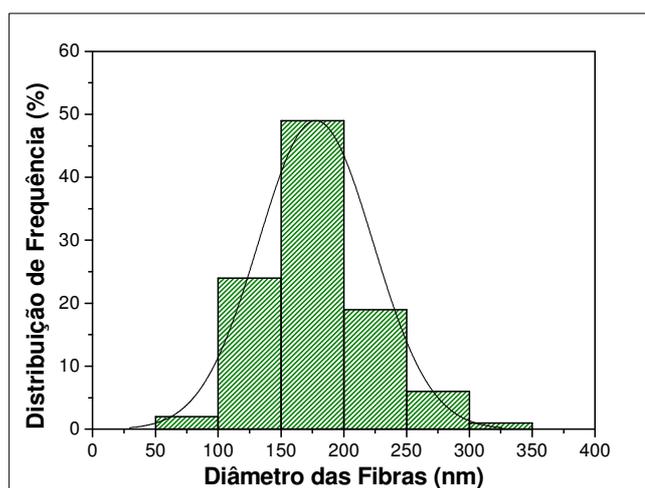


(b)

Figura 5.14 - Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra obtida com distância de trabalho 5 cm e tensão 12 kV.

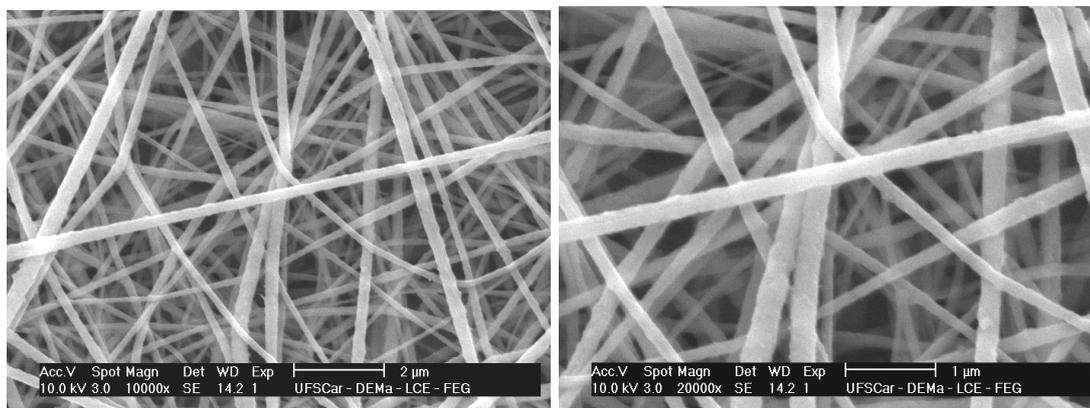


(a)

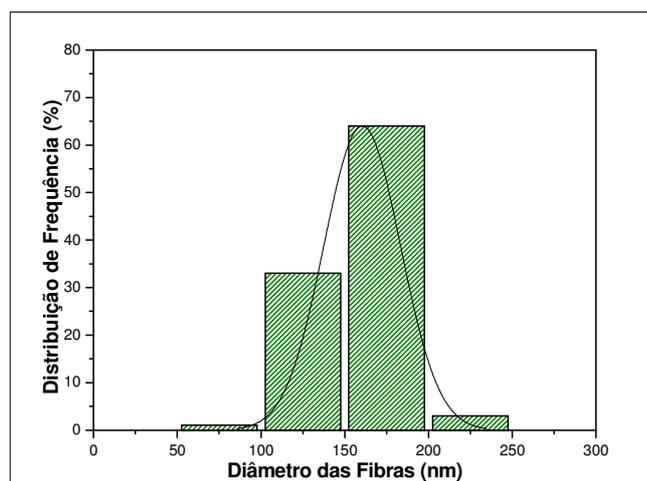


(b)

Figura 5.15 - Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das nanofibras (b) da amostra obtida com distância 5 cm e tensão 15 kV.

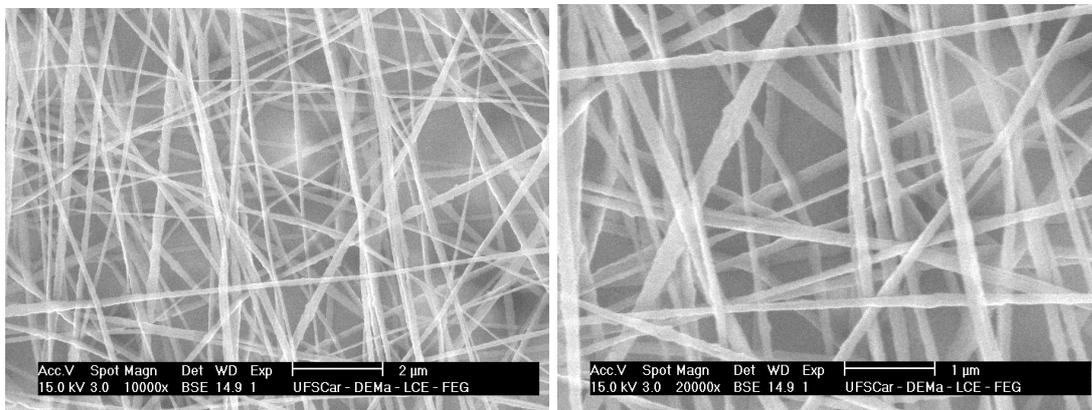


(a)

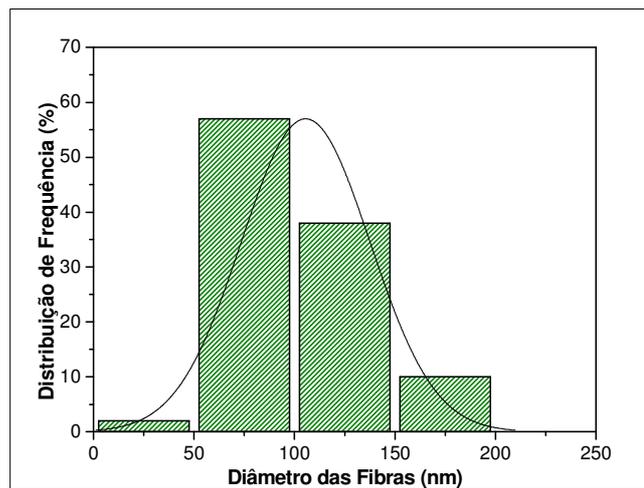


(b)

Figura 5.16 - Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra processada com distância 5 cm e tensão 18 kV.

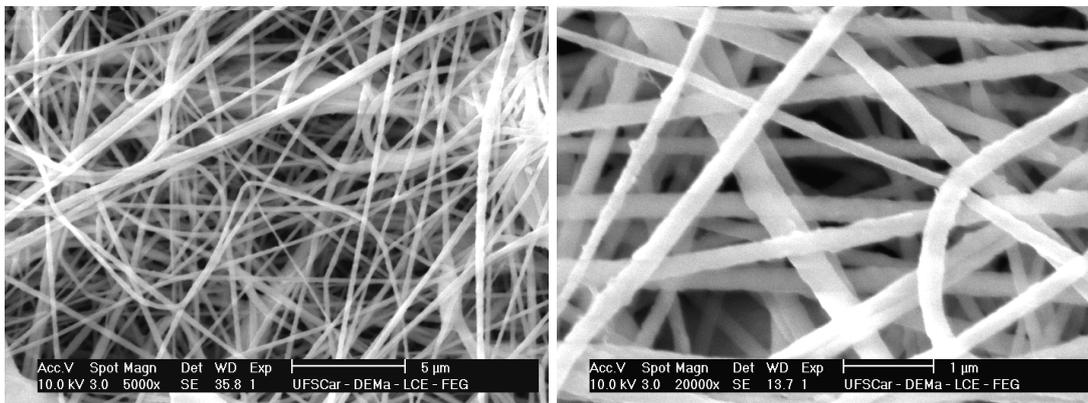


(a)

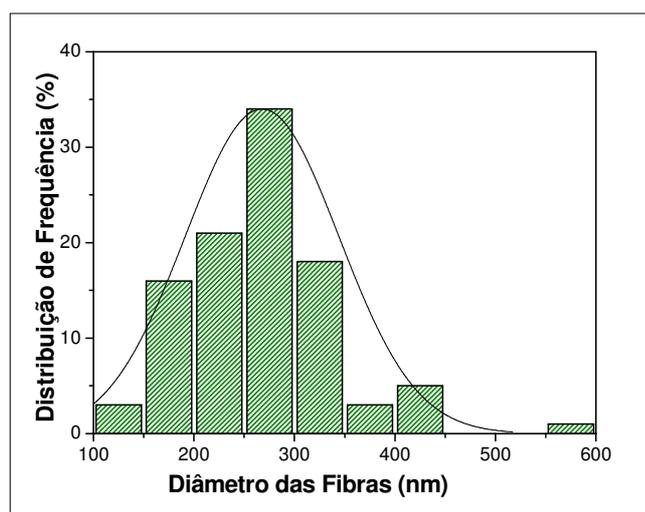


(b)

Figura 5.17 – Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra processada com distância 5 cm e tensão 20 kV.



(a)



(b)

Figura 5.18 – Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra processada com 5 cm e 25 kV.

O aumento da tensão de 12 para 20 kV provocou um estreitamento da curva de distribuições dos diâmetros e a diminuição entre a variação do diâmetro mínimo e máximo (Tabela 5.5), o que significa nanofibras com distribuição mais homogênea de diâmetros.

Tabela 5.5 - Diâmetros mínimo, máximo e médio das nanofibras das amostras processadas com distância 5 cm e tensão variando entre 12 e 25 kV.

<b>Tensão (kV)</b>	<b>Diâmetro Mínimo (nm)</b>	<b>Diâmetro Máximo (nm)</b>	<b>Diâmetro Médio (nm)</b>
12	51,4	476,9	181,6
15	62,8	338,4	177,7
18	90,2	212,5	160,4
20	45,4	169,3	105,5
25	143,0	581,8	267,6

A tabela 5.5 mostra uma diminuição do diâmetro médio e um aumento da homogeneidade das fibras com o aumento da tensão de 12 para 20 kV. Isto provavelmente ocorra pelo aumento das cargas acumuladas na solução e que resulta no aumento da força Coulombiana, causando uma maior aceleração e alongamento do jato formado com conseqüente redução do diâmetro das fibras. A tensão de 20 kV foi a que produziu fibras mais homogêneas e de menor diâmetro médio.

A tensão de 25 kV deve ter superado o limite necessário para a formação de fibras homogêneas, ocorrendo o aparecimento de defeitos, tipo esferas ou gotas, devido a uma instabilidade no cone de Taylor. O mais rápido estiramento da solução deve ter diminuído o tempo de percurso do jato e, conseqüentemente, a evaporação do solvente. As fibras atingiram o coletor não totalmente solidificadas, causando a junção entre elas e formando fibras mais espessas. Os defeitos causados pela elevada tensão (25 kV) podem ser vistos nas Figuras 5.19a e 5.19b. Na figura 5.19a pode-se observar vários defeitos tipo gota e a heterogeneidade dos diâmetros das nanofibras. Na Figura 5.19b pode-se observar a junção das nanofibras, produzindo fibras de maior diâmetro.

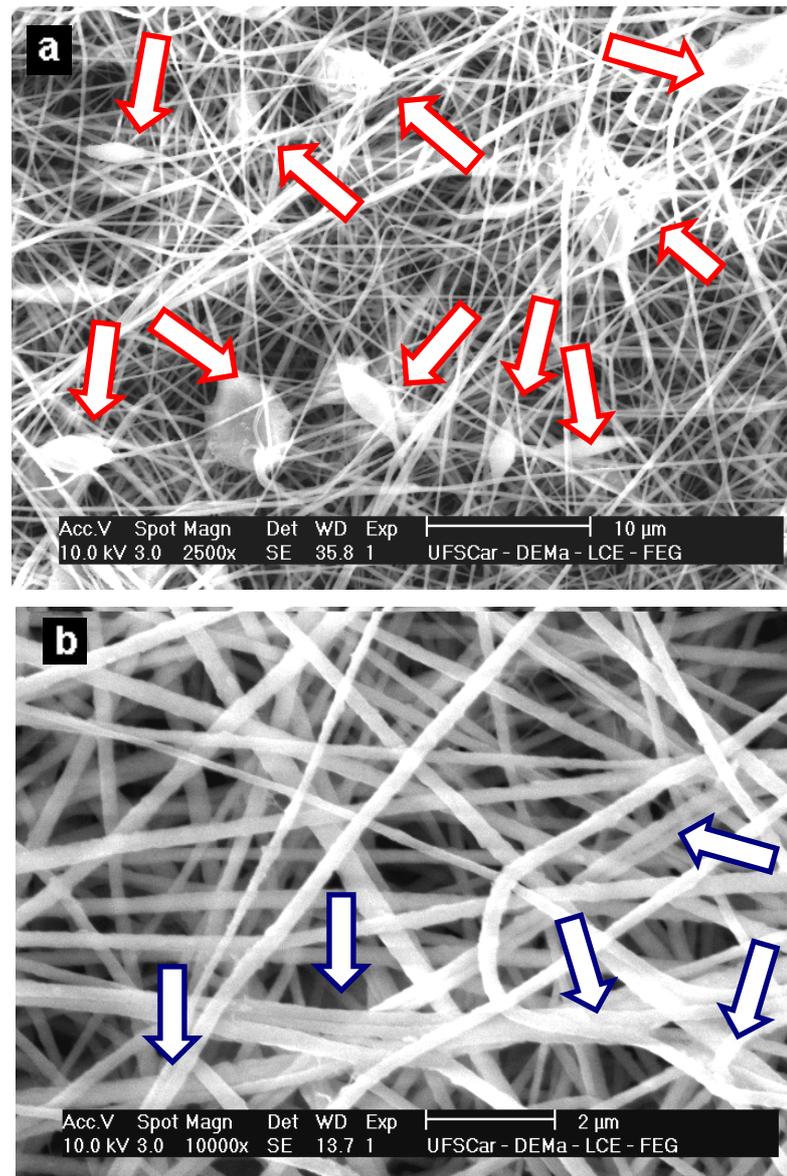


Figura 5.19 – Micrografias (MEV) da amostra produzida com tensão de 25 kV. a) ampliação de 2500x; as setas indicam algumas formações de defeitos tipo gota; b) ampliação de 10000x; as setas mostram as junções das fibras.

A Figura 5.20 mostra a variação do diâmetro médio das fibras em função da tensão aplicada.

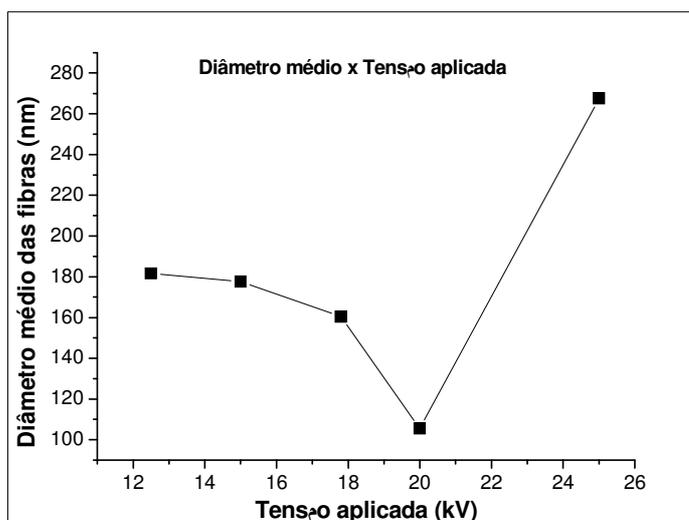
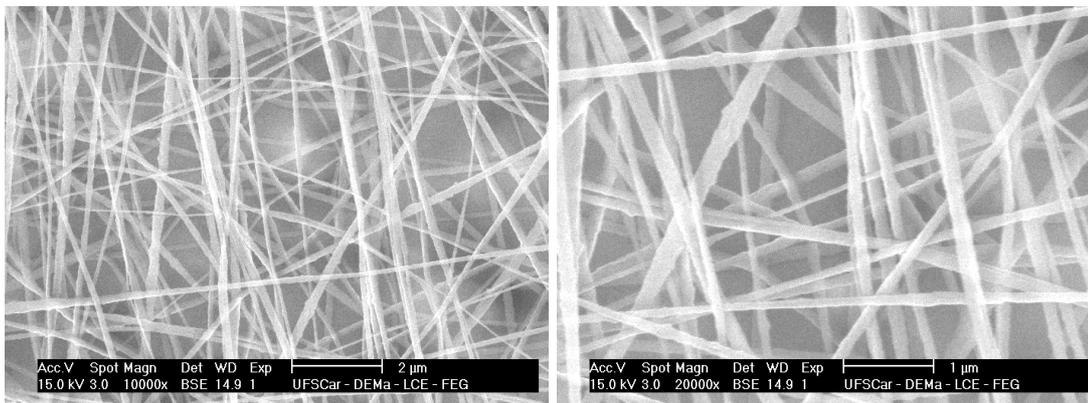


Figura 5.20 - Variação do diâmetro médio das nanofibras com a tensão, para a concentração da solução de 10% e distância de trabalho 5 cm.

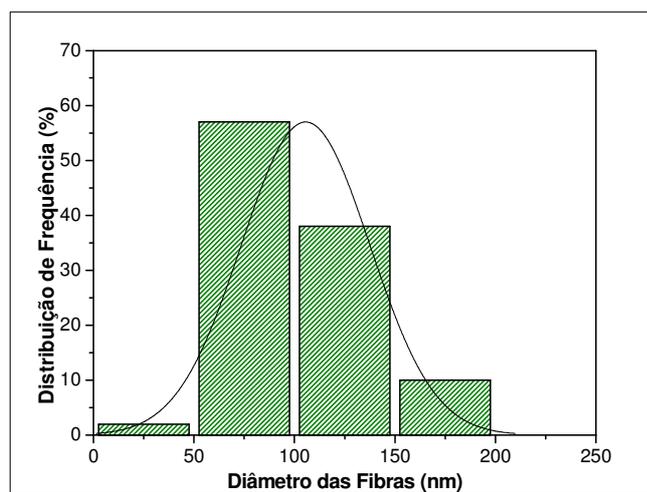
Podemos concluir que nas condições aqui utilizadas (10% de concentração de PVDF em DMF/Acetona (3:1) e 5 cm de distância agulha-anteparo), a tensão de 20 kV é a que produz nanofibras mais homogêneas e com menor diâmetro médio.

### 5.3.2 Influência da Distância de Trabalho.

As figuras 5.21 a 5.24 apresentam as micrografias e a curva de distribuição dos diâmetros das fibras para as amostras produzidas com distâncias de trabalho 5, 7, 5, 10 e 15 cm. A tensão foi mantida em 20 kV e a concentração da solução de PVDF e DMF/acetona em 10% em todos os casos, por ter sido essa a tensão que produziu as mais finas e homogêneas. O tempo de eletrofiação foi de 2 h em todos os casos.

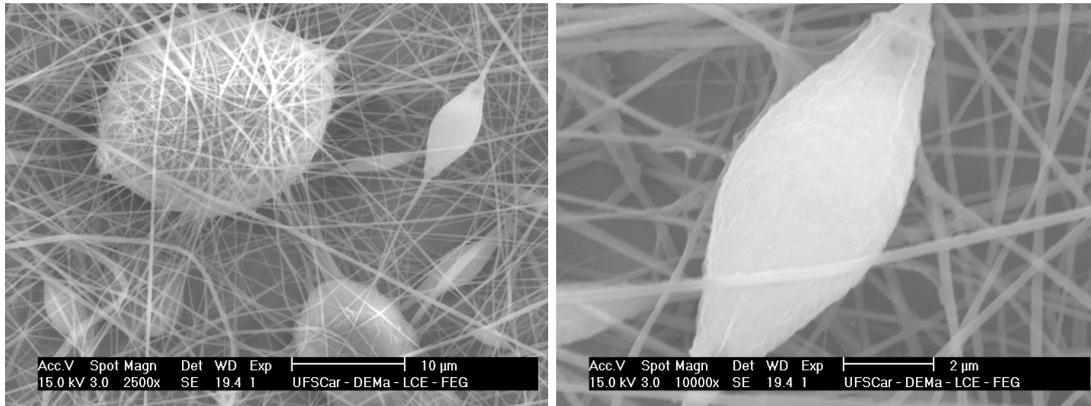


(a)

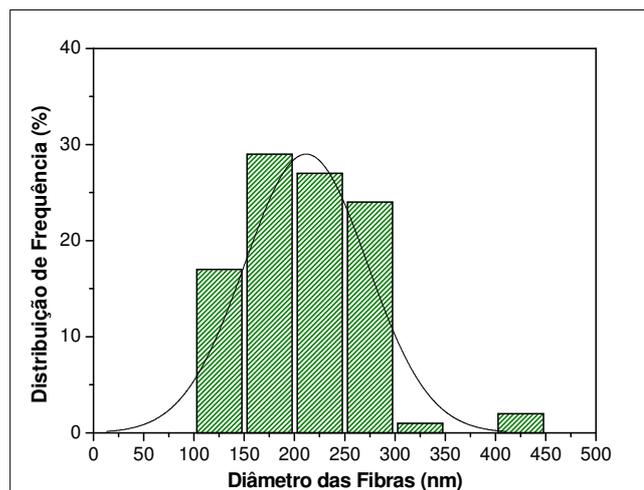


(b)

Figura 5.21 - Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra eletrofiada a 5 cm.

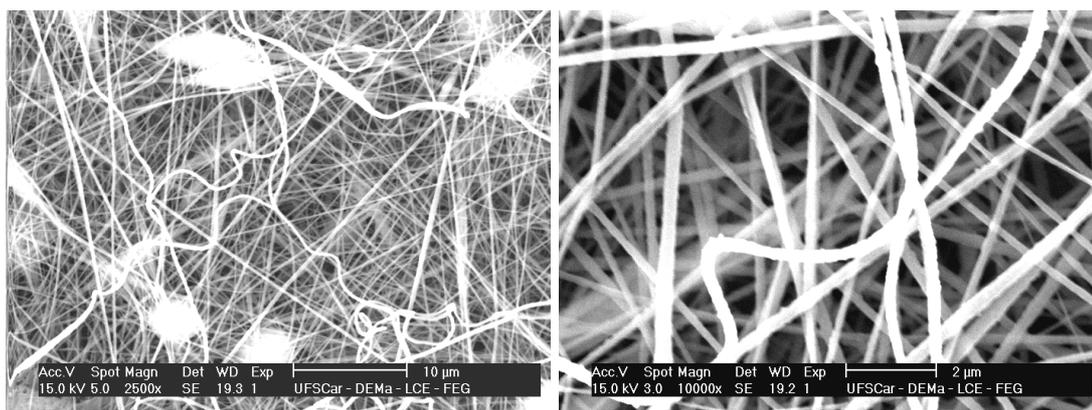


(a)

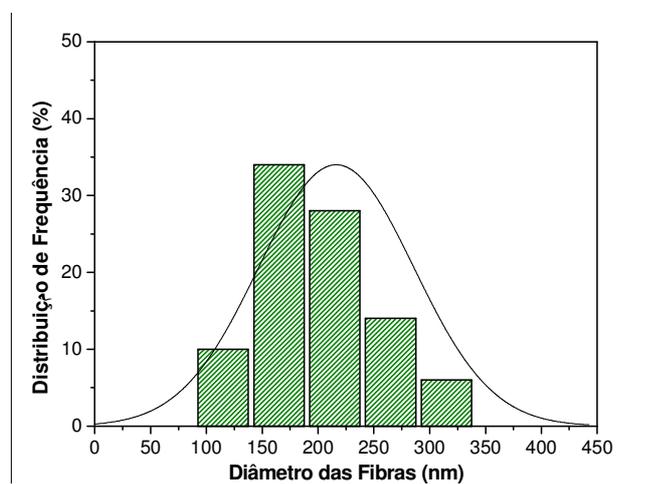


(b)

Figura 5.22 – Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra eletrofiada a 7,5 cm.

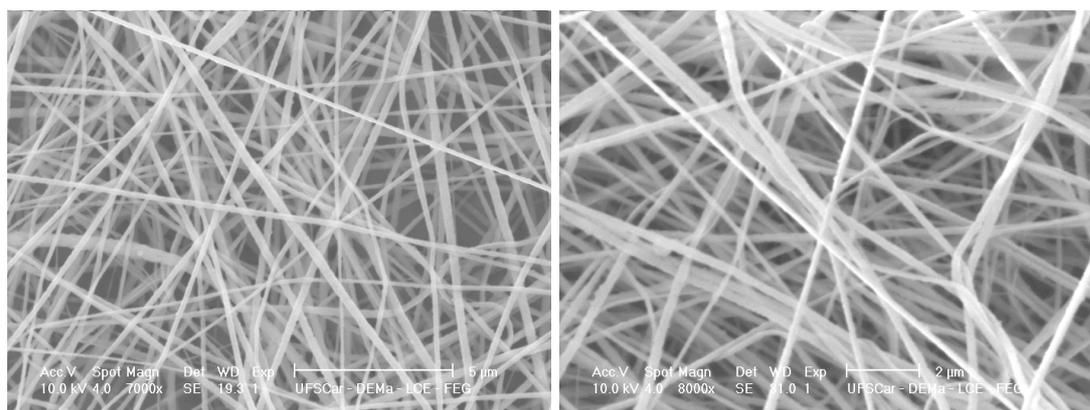


(a)

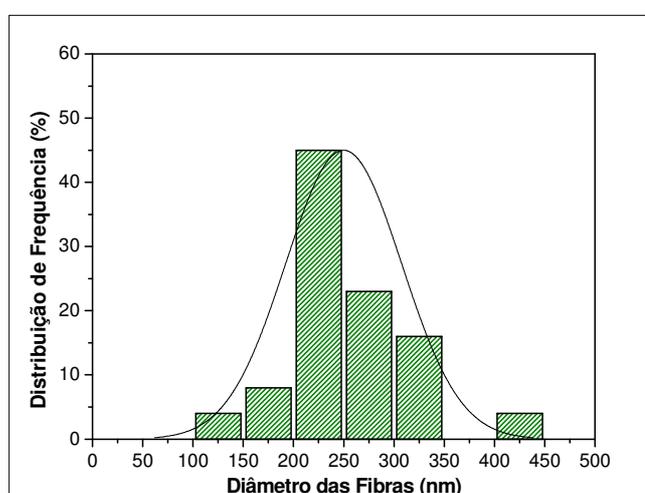


(b)

Figura 5.23 – Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra eletrofiada a 10 cm.



(a)



(b)

Figura 5.24 - Micrografias (MEV) (a) e curva normal de distribuição de diâmetro das fibras (b) da amostra eletrofiada a 15 cm.

A tabela 5.6 mostra os valores dos diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras formadas com 20 kV e diferentes distâncias de trabalho.

Tabela 5.6 - Diâmetros mínimo, máximo e médio das nanofibras das amostras processadas com tensão 20 kV e distintas distâncias de trabalho.

<b>Distância de trabalho (cm)</b>	<b>Diâmetro Mínimo (nm)</b>	<b>Diâmetro Máximo (nm)</b>	<b>Diâmetro Médio (nm)</b>
5	45,4	169,3	105,5
7,5	101,2	442,4	211,9
10	102,9	434,3	215,2
15	119,1	415,8	249,8

A figura 5.25 mostra a variação do diâmetro médio das fibras com a distância de trabalho.

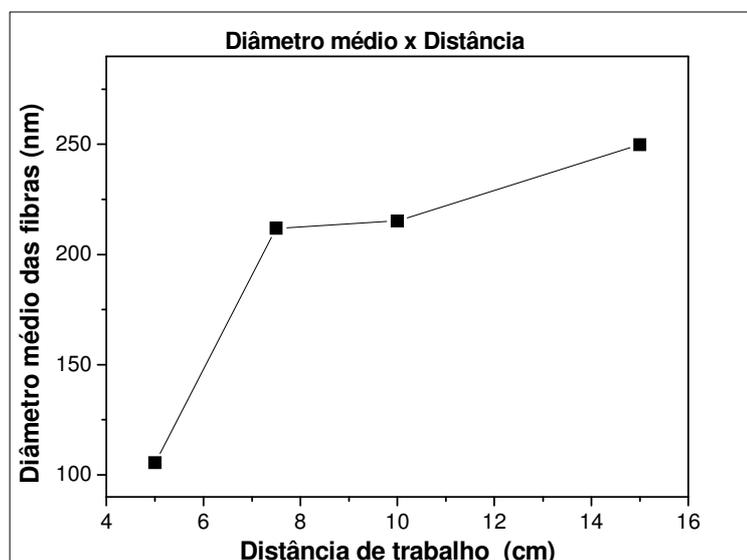


Figura 5.25 - Variação do diâmetro médio das fibras em função da distância de trabalho, mantendo-se fixa a tensão de 20 kV.

Observa-se na Figura 5.25 que o aumento da distância de trabalho resulta no aumento do diâmetro médio das fibras. Esse resultado pode estar relacionado a redução da intensidade do campo elétrico. Quando a distância de

trabalho aumenta, mantendo a tensão aplicada fixa, o campo aplicado diminui e, conseqüentemente, a força eletrostática aplicada a solução. Essa diminuição, que foi de 4000 V/cm para a amostra com 5 cm para 1333,3 V/cm para a amostra com 15 cm, resultou em um alongamento menor das fibras durante o processo de estiramento e, conseqüentemente, em fibras mais espessas.

Nas amostras com 7,5 cm e 10 cm houve a formação de vários defeitos tipo gota e junções entre fibras, como pode ser observado nas figuras 5.22 e 5.23. Na amostra com 10 cm também pode-se observar fibras tortuosas, que demonstram uma elevada instabilidade do jato.

Observando a tabela 5.6 e analisando as curvas de distribuição dos diâmetros das fibras, pode-se verificar que a amostra com 5 cm de distância de trabalho apresentou a menor diferença entre os diâmetros mínimo e máximo, (123,9 nm), um maior estreitamento da curva de distribuição, além do menor diâmetro médio. Portanto, nas condições do experimento, essa é a distância ideal para formação de fibras mais finas e homogêneas.

Comparando todos os resultados, a amostra formada com 5 cm de distância de trabalho e 20 kV de tensão foi a que apresentou os melhores resultados, tanto na homogeneidade como no menor diâmetro das fibras. Isto permite a formação de mantas com elevada área superficial e poros homogêneos, características importantes para algumas aplicações.

### **5.3.3 Estudo das fases cristalinas.**

Para observar a fase cristalina do PVDF predominante nas amostras obtidas com diferentes tensões, mantendo-se a distância de trabalho em 5 cm, foram feitas análises por FTIR. Os resultados para três valores de tensão estão apresentados na Figura 5.26.

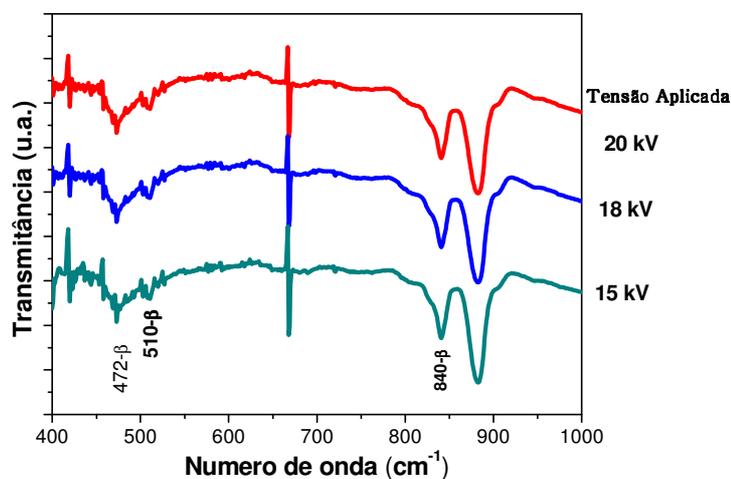


Figura 5.26 – Espectros FTIR das amostras produzidas com diferentes campos elétricos, mantendo fixa a distância de trabalho em 5 cm.

Pode-se observar na Figura 5.26 que em todas as amostras predominou a fase  $\beta$  do PVDF, evidenciada pela presença das bandas em 472, 510 e 840  $\text{cm}^{-1}$  [30]. As amostras produzidas a 5 cm e em todas as tensões ficaram muito finas e de difícil retirada do coletor. Por essa razão, as bandas em 472 e 510  $\text{cm}^{-1}$  resultaram pouco intensas e foram afetadas pelo ruído.

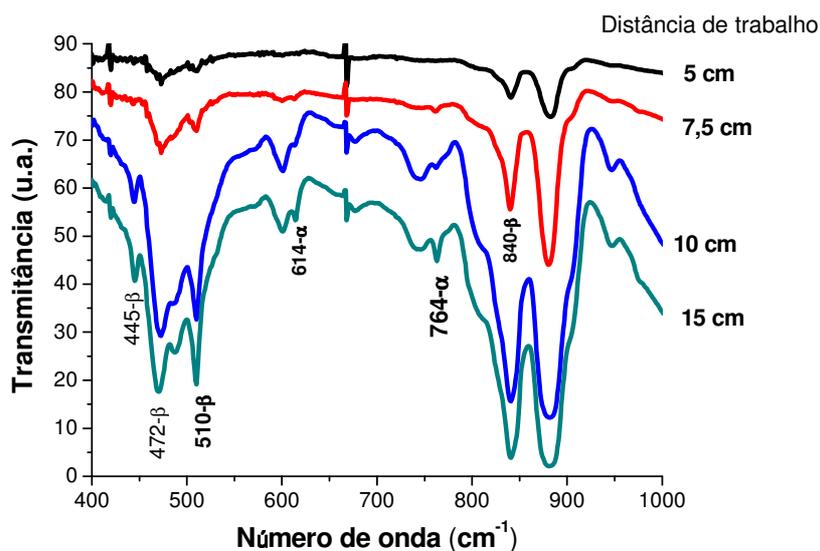


Figura 5.27 - Espectros FTIR das amostras produzidas com 20 kV e distintas distâncias de trabalho.

A figura 5.27 apresenta os espectros FTIR para as amostras produzidas com 20 kV e distintas distâncias de trabalho.

Em todos os casos também predominou a fase  $\beta$ . A amostra eletrofiada a 7,5 cm também resultou muito fina e difícil de destacar do coletor. O espectro dessa amostra apresenta as bandas em 472 e 510  $\text{cm}^{-1}$  pouco intensas, semelhante ao observado para 5 cm. As amostras eletrofiadas a 10 e 15 cm resultaram mais espessas e foram facilmente retiradas do coletor. As bandas dessas amostras em 472 e 510  $\text{cm}^{-1}$  ficaram bastante evidenciadas e pode-se notar ainda a presença da banda em 445  $\text{cm}^{-1}$ , também característica da fase  $\beta$ . Pode-se notar também que as amostras eletrofiadas a 10 e 15 cm apresentaram bandas pouco intensas em 614 e 764  $\text{cm}^{-1}$ , características da fase  $\alpha$ . Essas bandas foram mais intensas para a amostra eletrofiada a 15 cm. O aparecimento de uma pequena quantidade da fase  $\alpha$ , e que aumenta com a distância de trabalho, pode estar relacionado a redução do campo elétrico. É possível que a menor intensidade do campo elétrico resulte em um menor estiramento do jato da solução e, conseqüentemente, na formação da fase  $\alpha$ . Portanto, o estiramento sofrido pelo polímero durante o processo de eletrofiação não deve ser o responsável pela formação da fase  $\beta$  do PVDF, como já verificado, porém ele pode auxiliar essa formação, quando a taxa de evaporação do solvente está suficientemente elevada para iniciar a formação da fase  $\alpha$ .

Em um trabalho anterior <sup>[3]</sup> foi observado que as bandas em 445 e 472  $\text{cm}^{-1}$  só aparecem em amostras na fase  $\beta$  orientadas, obtidas pelo estiramento mecânico de filmes originalmente na fase  $\alpha$ , e sua intensidade aumenta com a razão de estiramento. A intensidade da banda em 510  $\text{cm}^{-1}$  também mostrou-se proporcional a razão de estiramento. Isto ocorre porque com o estiramento as estruturas esferulíticas do PVDF são destruídas e formam-se uma estrutura fibrilar na direção do estiramento, paralela a superfície do filme. Se as cadeias orientam-se preferencialmente na direção dessas fibras, os momentos de dipolos perpendiculares ou paralelos as cadeias ficam também paralelos a essa superfície. Como o campo elétrico da radiação IV incide na amostra também paralelamente a essa superfície, a absorção da radiação aumenta.

Para poder relacionar as bandas de absorção que aparecem em amostras de PVDF- $\beta$  não orientadas, uniaxialmente orientadas e obtidas por eletrospray e eletrofição, foram obtidos espectros de amostras processadas em diferentes condições. Uma amostra foi obtida pelo espalhamento de uma solução de PVDF em DMF, com concentração inicial de 20%, em um substrato de vidro. O solvente foi evaporado a 60°C por 1 hora e o filme obtido foi destacado do substrato e será denominado de filme cristalizado por solução a 60°C. Parte desse filme foi fundida e cristalizada sob lento resfriamento, dando origem a uma amostra predominantemente na fase  $\alpha$ . Essa amostra foi estirada mecanicamente com R=6 a 80°C, originando a amostra denominada de filme na fase  $\alpha$  estirado 6x a 80°C. Nesse filme predomina a fase  $\beta$  uniaxialmente orientada. Uma manta foi produzida por eletrospray, através da solução PVDF/DMF com 7% de concentração, 3 cm de distância de trabalho, 10 kV de tensão, 60 rpm e será denominada de manta por eletrospray. Outra manta foi eletrofiada, através de uma solução com 10% de concentração, 10 cm de distância agulha-coletor, 20 kV de tensão, 60 rpm e será denominada de manta eletrofiada. Os espectros dessas amostras são apresentados nos espectros FTIR dos filmes de PVDF -  $\beta$ .

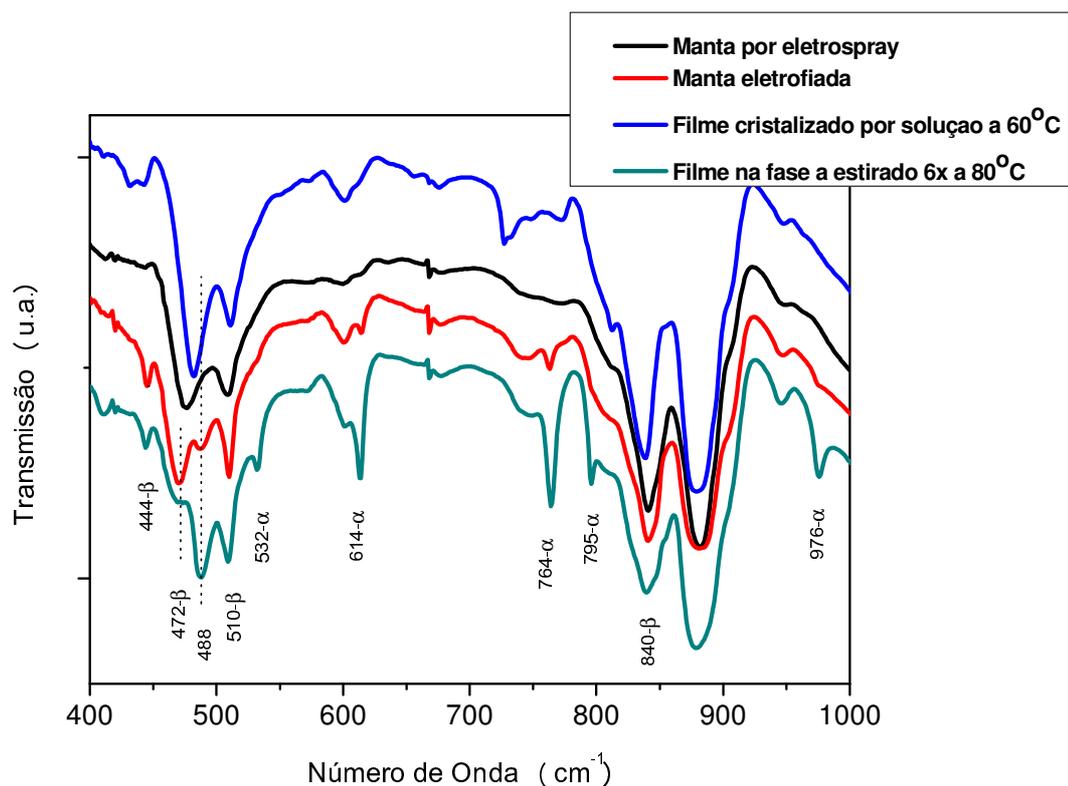


Figura 5.28 - Espectros FTIR dos filmes obtidos por diferentes técnicas.

A amostra cristalizada por solução apresenta exclusivamente a fase  $\beta$  não orientada, evidenciada pela presença das bandas em 444, 510 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , como já verificado em um trabalho anterior <sup>[74]</sup>. Essa amostra cristaliza-se em estruturas esferulíticas e, portanto, as cadeias não estão paralelas a superfície do filme. A amostra estirada, com as fibras orientadas paralelamente a sua superfície, apresenta uma mistura das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , uma vez que o estiramento não causa total transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Porém, essa amostra apresenta a banda em 444 e 510  $\text{cm}^{-1}$  mais intensas que as da amostra por solução, além da banda em 472  $\text{cm}^{-1}$ , ainda que pouco intensa. Essas diferenças distinguem uma amostra não orientada de uma orientada. A manta obtida por eletrospray não apresenta a banda em 444 e a banda em 472  $\text{cm}^{-1}$  é tão pouco intensa que apenas desloca a banda em 488  $\text{cm}^{-1}$ , característica da fase amorfa do PVDF, para um menor comprimento de onda. Isto caracteriza uma amostra não orientada. De fato essa amostra deve ter cristalizado em esferulitos, contidos nas gotas que atingiram o anteparo. A manta eletrofiada apresenta a banda em

444  $\text{cm}^{-1}$  intensa e as bandas em 472 e 510  $\text{cm}^{-1}$  muito intensas, que chegam a ultrapassar a intensidade da banda em 488  $\text{cm}^{-1}$ , referente a fase amorfa do polímero. Isto sugere que a manta eletrofiada apresenta as cadeias orientadas preferencialmente na direção paralela a superfície do filme, ou seja, na direção das fibras. Essa orientação deve ser bem superior a apresentada pelo filme mecanicamente estirado e deve ter sido causada pelo forte estiramento sofrido pelo jato durante o processo de eletrofição e que não ocorre no eletrospray. Portanto, o estiramento sofrido pelo polímero na eletrofição não é o responsável pela formação da fase  $\beta$  do PVDF, mas sim pela orientação das cadeias na direção preferencial das fibras, paralela a superfície da manta. A manta processada por eletrospray também resultou na fase  $\beta$ , porém sem orientação preferencial das cadeias.

#### **5.3.4 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).**

As transições térmicas e porcentagem de cristalinidade de algumas mantas eletrofiadas com fibras aleatoriamente orientadas foram determinadas por DSC. Foram escolhidas as amostras eletrofiadas a 5 cm com tensões 12 e 25 kV e aquelas eletrofiadas a 20 kV com distância 7,5 e 15 cm. As amostras foram aquecidas de 30 até 200 $^{\circ}\text{C}$  (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) e, em seguida, resfriadas na mesma taxa. Após permanecer 3 min a 30 $^{\circ}\text{C}$  as amostras foram novamente aquecidas até 200 $^{\circ}\text{C}$  a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As curvas DSC estão apresentados na figura 5.29.

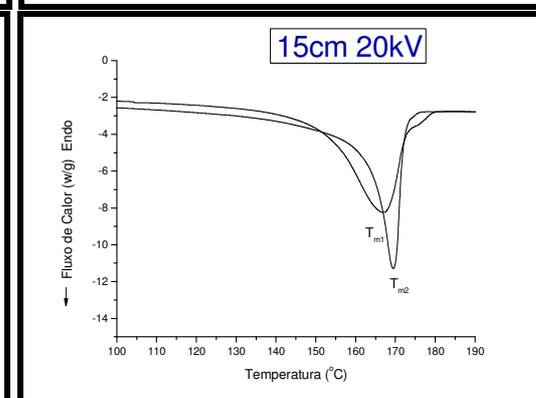
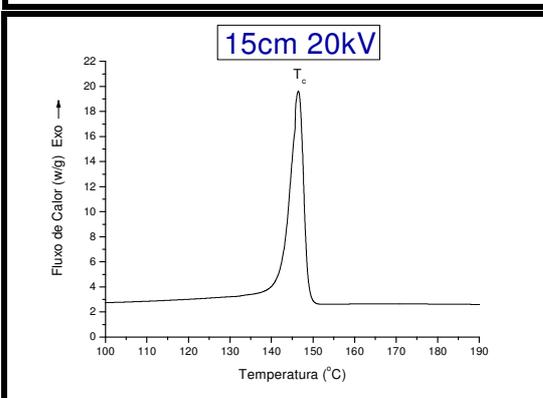
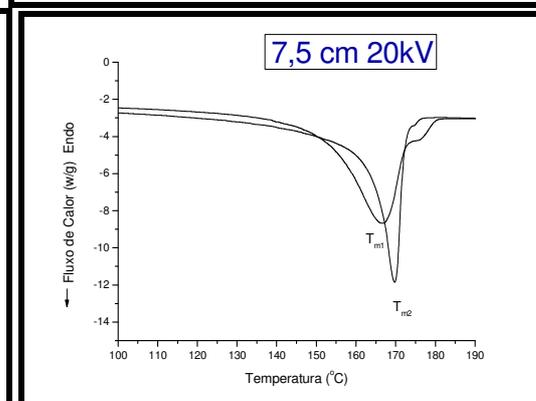
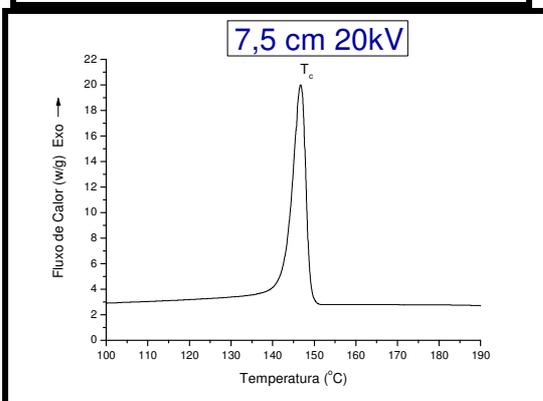
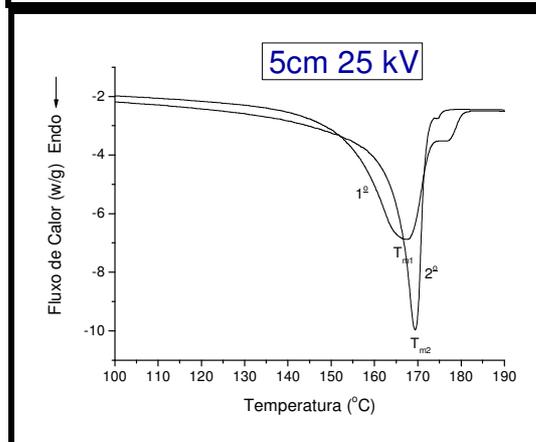
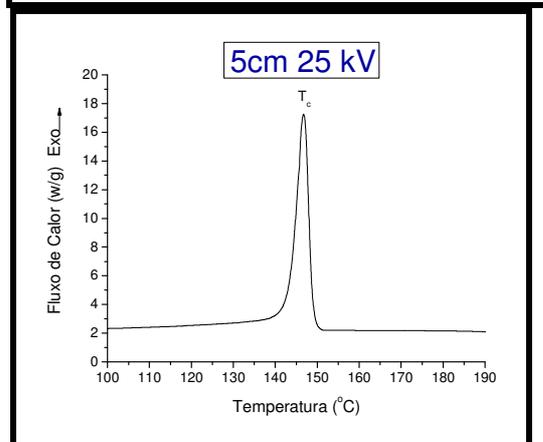
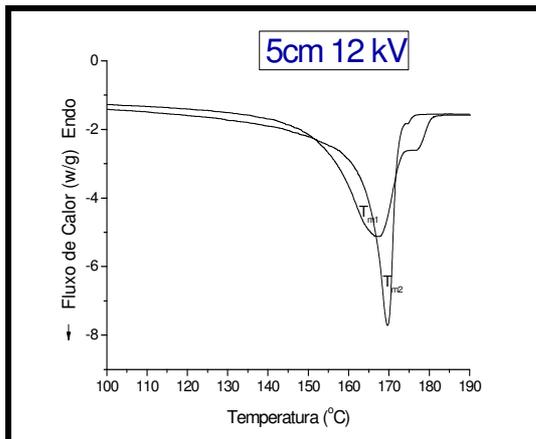
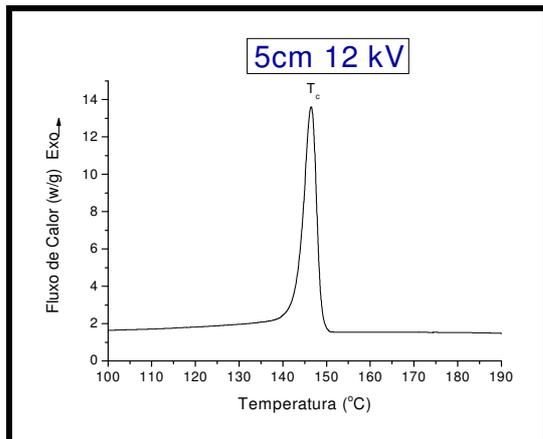


Figura 5.29 - Curvas DSC no resfriamento (esquerda) e no 1º e 2º aquecimento (direita) das mantas eletrofiadas em diferentes condições e com fibras aleatoriamente orientadas.

Tabela 5.7 - Valores das temperaturas de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e porcentagem de cristalinidade (%C) no primeiro e segundo aquecimento e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) de algumas amostras eletrofiadas em distintas condições e com fibras aleatoriamente orientadas.

Amostras	$T_c$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	%C <sub>1</sub>	%C <sub>2</sub>
5 cm _12 KV	146,4	167,3	54,8	169,6	48,1	53,0	46,5
5 cm _ 25KV	146,7	167,4	56,2	169,3	48,1	54,4	46,5
7,5 cm _20KV	146,7	166,7	56,2	169,7	48,5	54,4	46,9
15 cm _20KV	146,4	166,9	54,6	169,5	48,3	52,8	46,7

Como já observado anteriormente a eletrofiação produz amostra mais cristalina que filmes obtidos pela fusão e lento resfriamento, porém com cristais menos homogêneos e lamelas menos espessas. Além disso, é importante observar que a amostra obtida pela fusão é formada pela fase  $\alpha$ . O grau de cristalinidade da manta praticamente independe das condições de processo. Importante observar também que neste caso as amostras eletrofiadas apresentaram uma pequena endoterma a mais elevada temperatura, indicando a presença de lamelas mais espessas.

#### 5.4 Eletrofiação de nanofibras alinhadas

Utilizando o novo coletor com diferentes velocidades (1000 a 5000 rpm) mantas de fibras com diferentes graus de orientação foram processadas. A influência de alguns parâmetros de processo na homogeneidade e alinhamento das nanofibras foi estudada.

#### 5.4.1 Influência da concentração da solução.

Para verificar a influência da concentração da solução na orientação das fibras, foi utilizado o novo coletor e as seguintes condições: velocidade 1000 rpm, distância de trabalho 5 cm e tensão 20 kV. Essas condições foram escolhidas por terem sido as que apresentaram fibras mais homogêneas nas mantas com fibras aleatoriamente orientadas. As Figuras 5.30 a 5.33 mostram as micrografias das amostras preparadas com 4 diferentes concentrações de PVDF em DMF/Acetona (3:1).

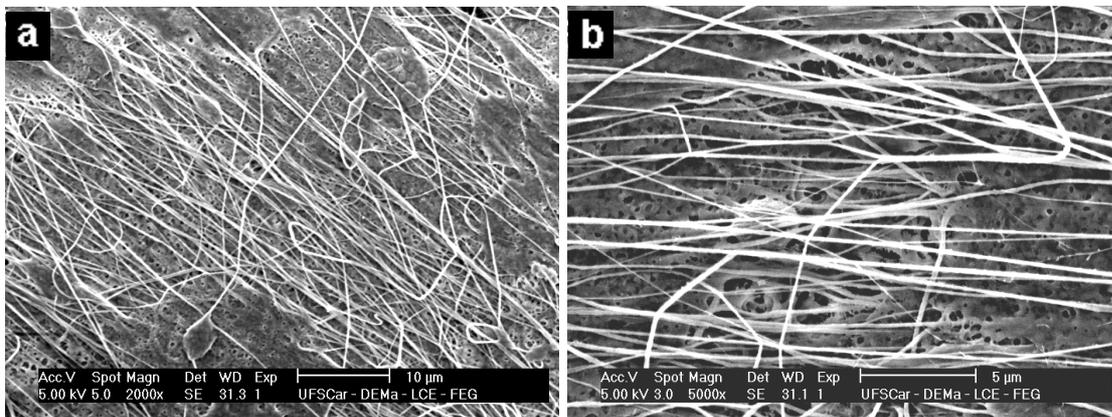


Figura 5.30 - Micrografias (MEV) da amostra preparada com concentração 10%. Ampliação de 2.000 x (a) e 5.000x (b).

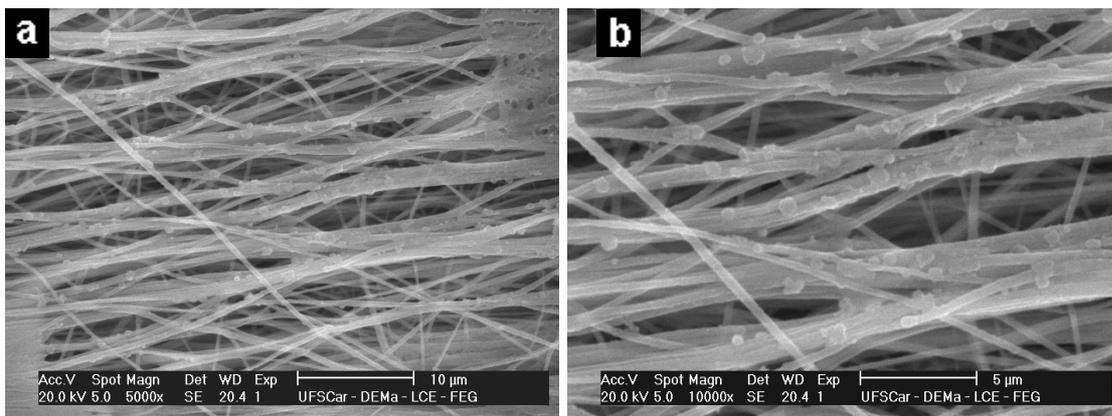


Figura 5.31 - Micrografias (MEV) da amostra preparada com concentração de 12%. Ampliação de 5.000 x (a) e 10.000x (b).

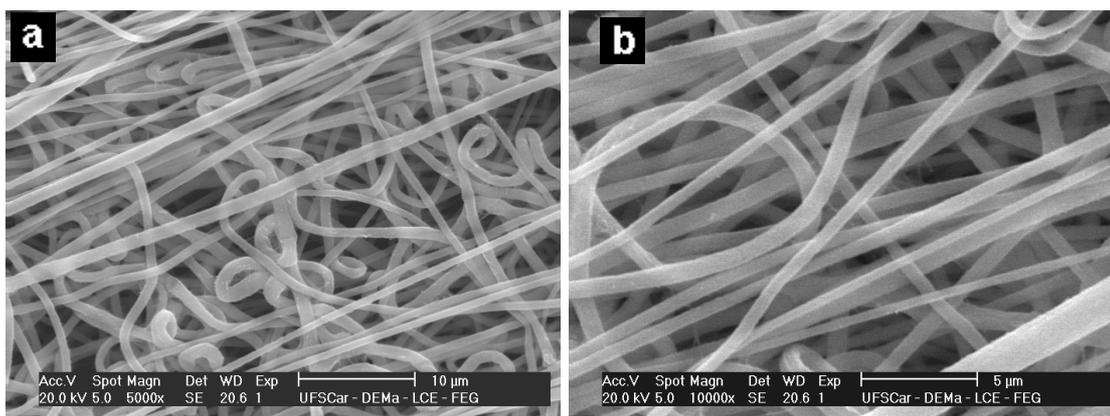


Figura 5.32 - Micrografia (MEV) da amostra preparada com concentração 15%. Ampliação de 5.000 x (a) e 10.000x (b).

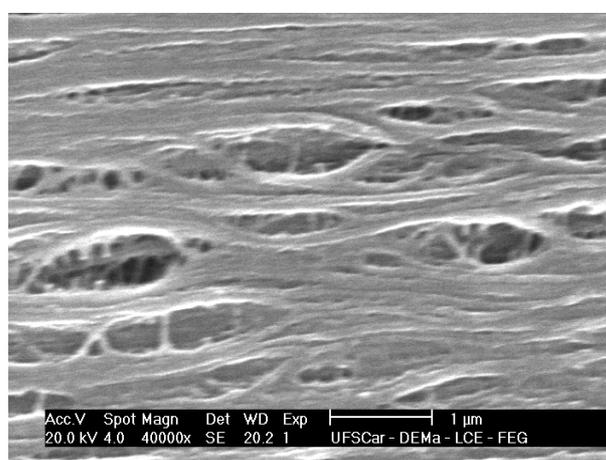


Figura 5.33. Micrografia (MEV) da amostra preparada com concentração de 18% PVDF. Ampliação de 40.000 x.

A figura 5.30 mostra que na manta produzida com concentração de 10% ocorre a formação de poucas fibras, interconectadas e aleatoriamente orientadas, e a presença de um filme característico da transição entre os processos eletrospray/eletrofiação. Portanto, esta concentração não é a ideal para a produção de nanofibras orientadas no coletor a alta velocidade.

Na micrografia da figura 5.31 foi observada a formação de mantas de fibras parcialmente orientadas, porém com defeitos sobre a superfície e a junção de algumas fibras formando fibras de maior diâmetro. Esta também não é a concentração ideal para o processo.

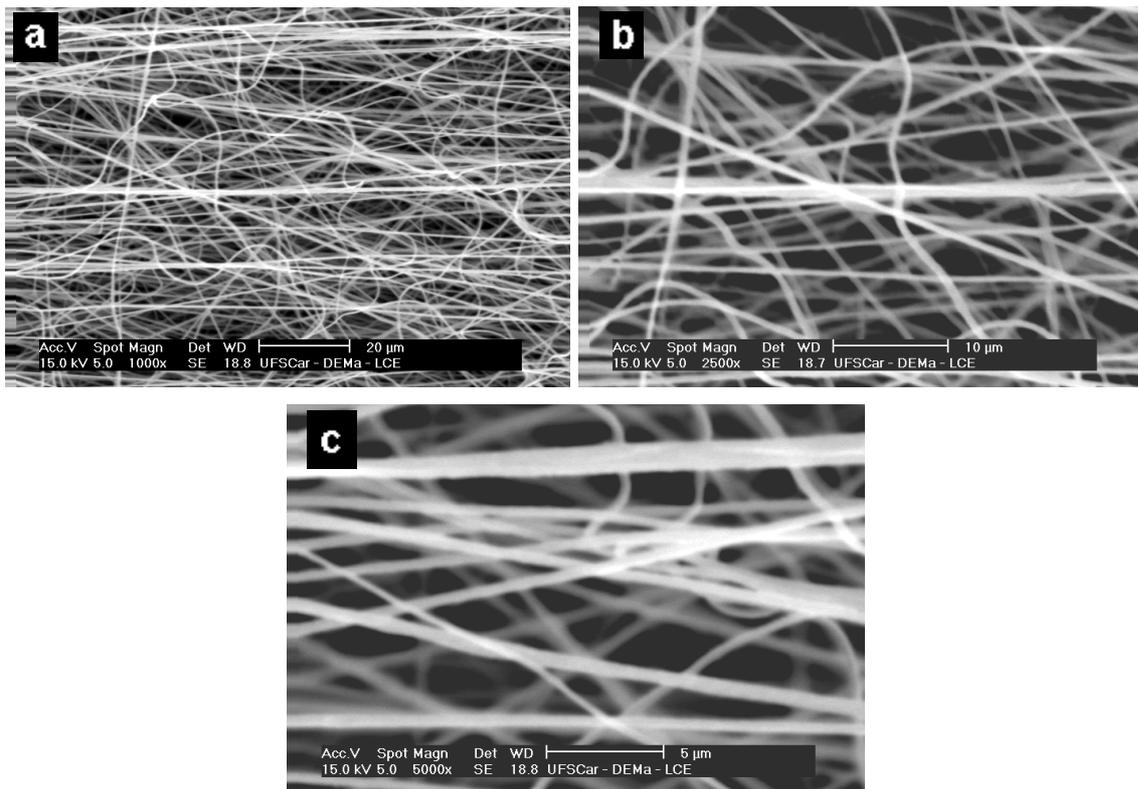
Na figura 5.32 foi observada a micrografia de uma manta de fibras homogêneas, parcialmente orientadas e sem a presença de defeitos ou

junções de fibras. Na micrografia da figura 5.33 observa-se fibras totalmente interconectadas. Portanto, a concentração de 15% foi a que apresentou os melhores resultados na formação de mantas com o coletor a elevada velocidade.

Concluimos que com o aumento da velocidade do coletor é necessária uma concentração maior da solução para se obter fibras homogêneas.

#### 5.4.2 Influência da velocidade do coletor no alinhamento das fibras.

Foram produzidas mantas utilizando a solução de PVDF com DMF e acetona (3:1) com concentração 15%, distância de 5 cm e tensão 20 kV, variando a velocidade do coletor de 1.000 a 5.000 rpm.



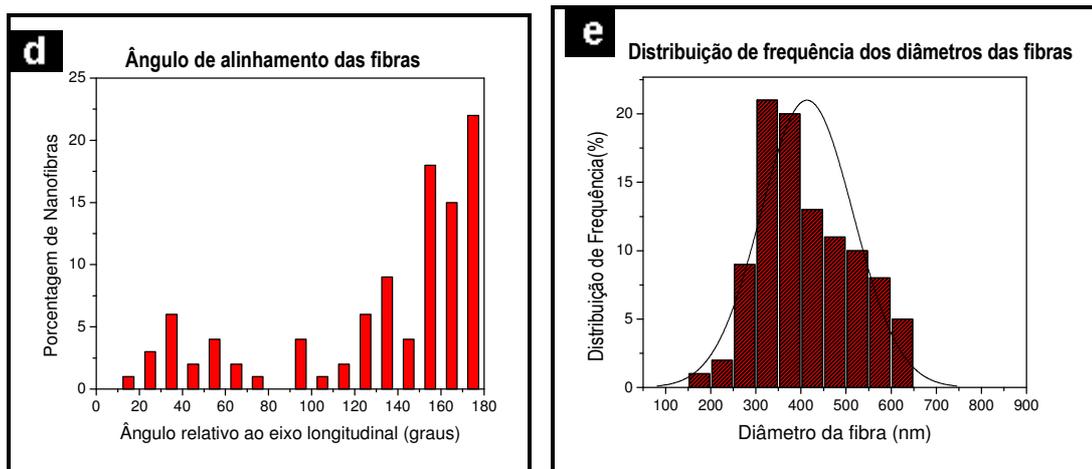
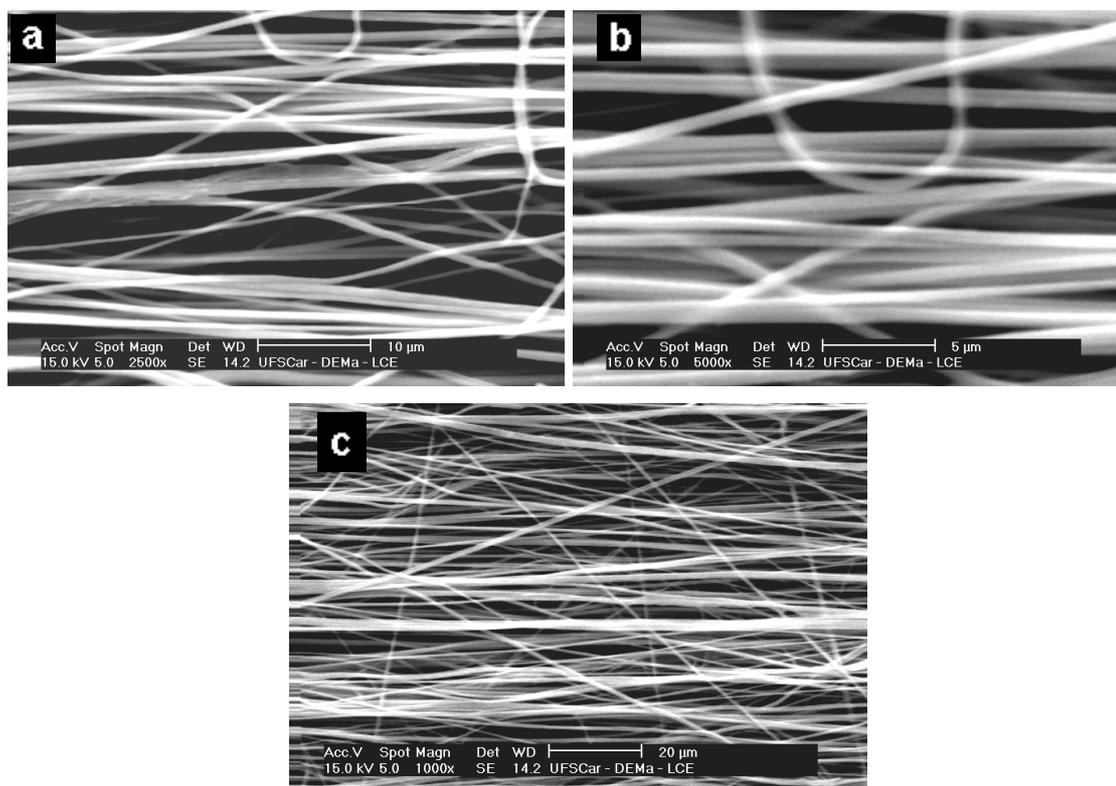


Figura 5.34- Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 1.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras.



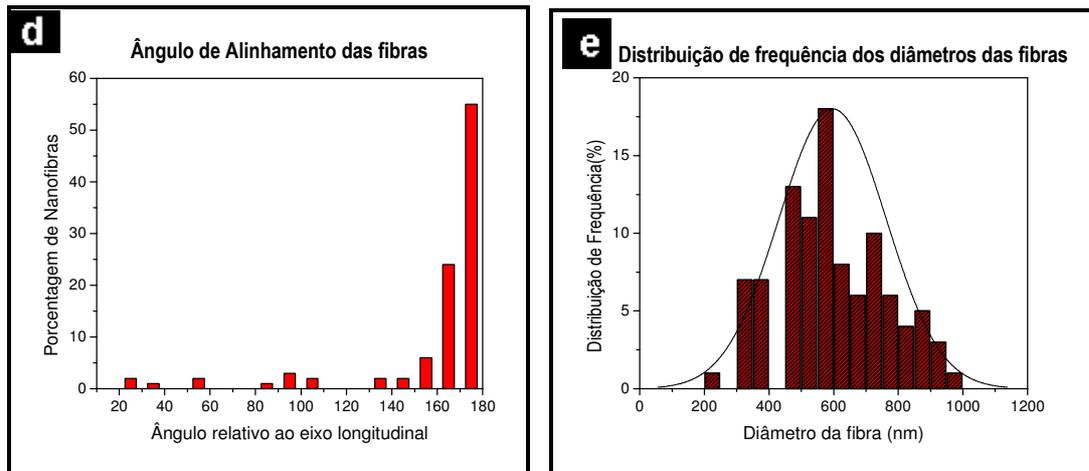
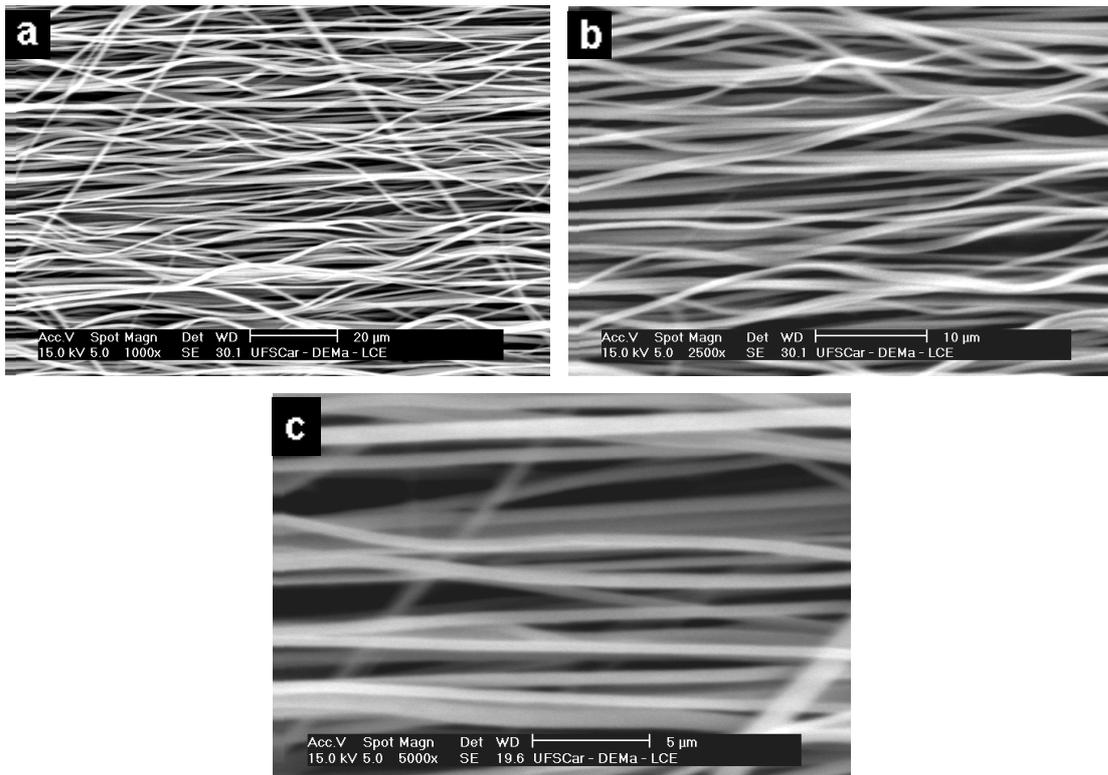


Figura 5.35 - Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 2.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras.



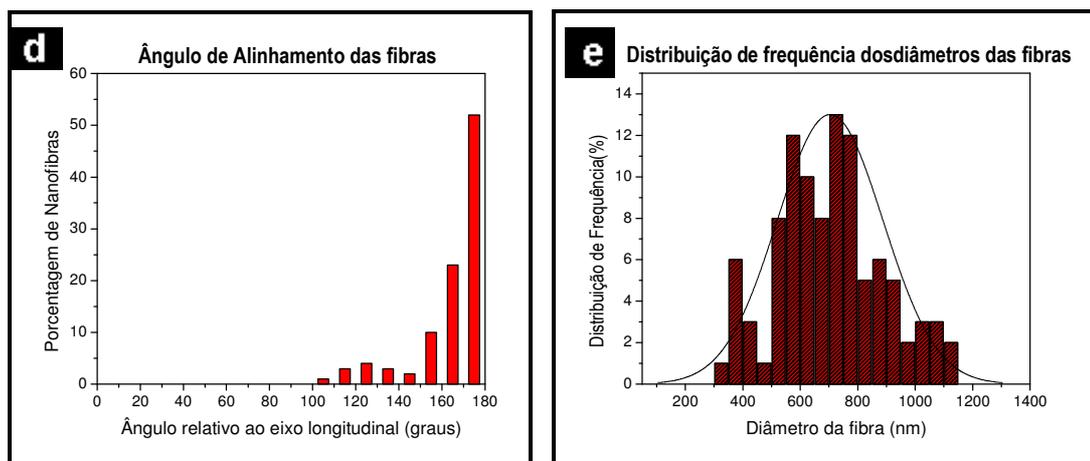
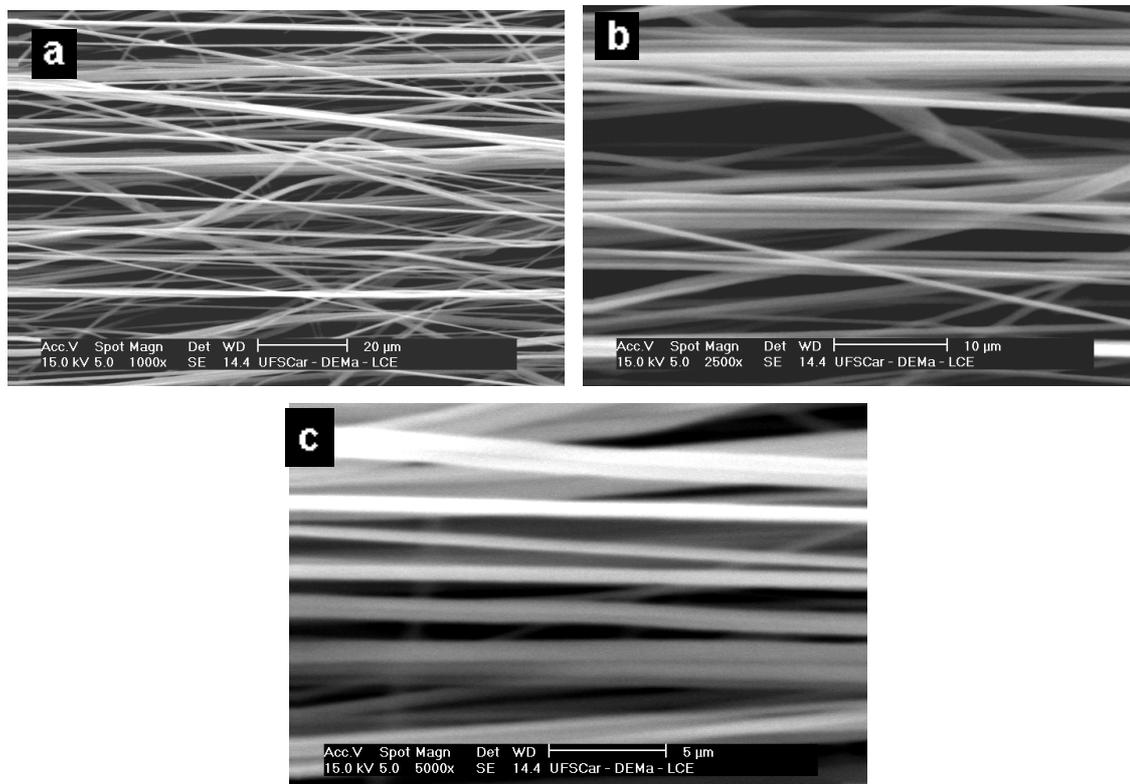


Figura 5.36 - Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 3.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras.



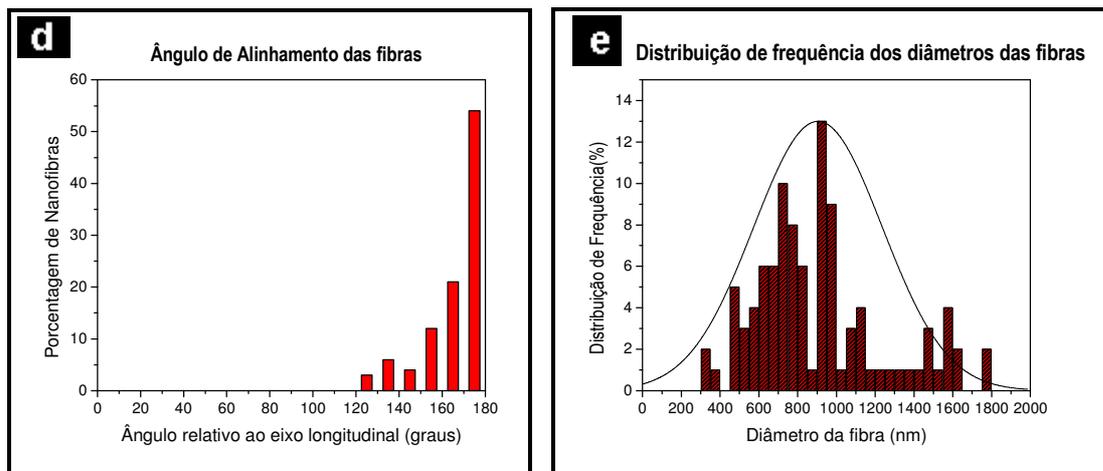
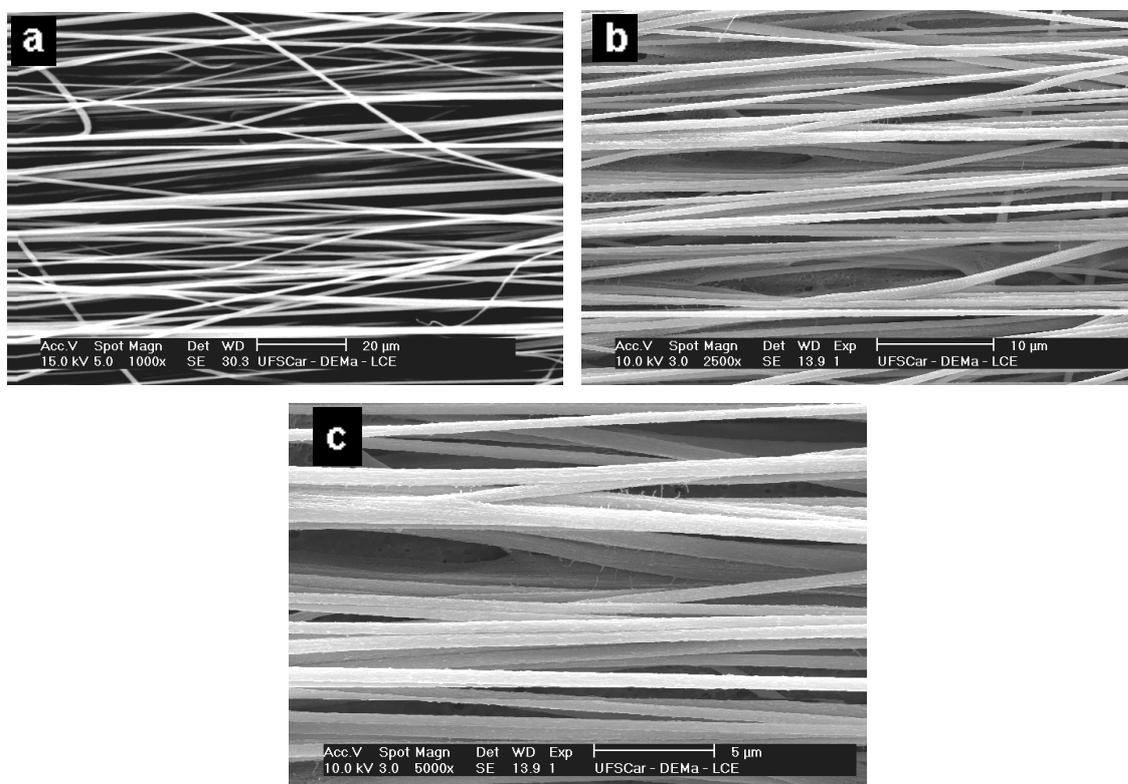


Figura 5.37 - Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 4.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras.



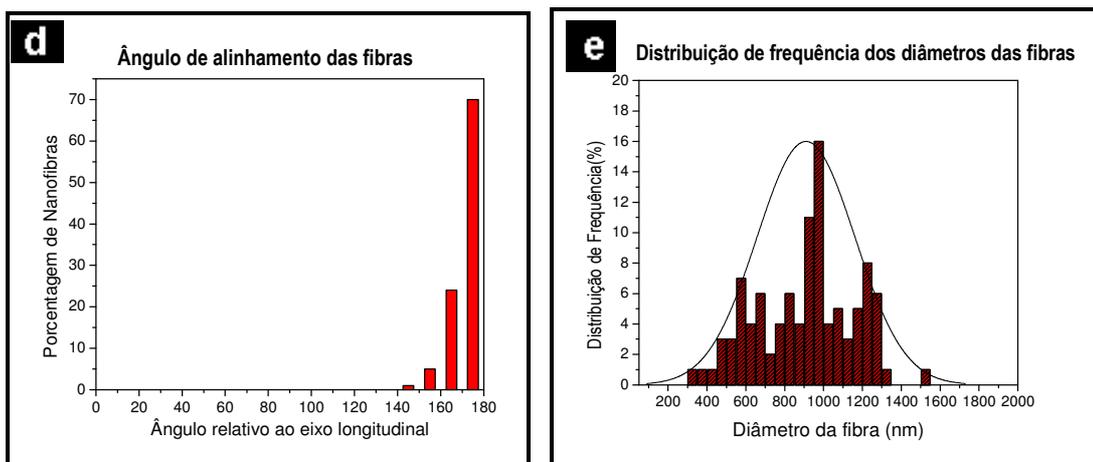


Figura 5.38 - Micrografias (MEV) das mantas produzidas a 5.000 rpm com ampliação (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x; (d) Gráfico do ângulo de alinhamento das fibras relativo ao eixo longitudinal; (e) Gráfico de distribuição de frequência dos diâmetros das fibras.

Observamos em todas as micrografias mantas constituídas por fibras homogêneas e sem a presença de defeitos. O aumento da velocidade do coletor resultou em fibras mais alinhadas. Essa é a técnica mais simples para obter o alinhamento das fibras formadas, usando forças mecânicas causadas pela velocidade do coletor. Porém, devido a extremamente elevada velocidade da solução quando ejetada da agulha pelo campo elétrico e da instabilidade do jato após percorrer poucos centímetros, o grau de alinhamento obtido por vários pesquisadores para velocidades de até 2000 rpm não foi muito satisfatório [64-65]. Velocidades maiores são difíceis de obter para coletores cilíndricos. O coletor desenvolvido neste trabalho permite velocidades de até 5.000 rpm, com boa estabilidade, permitindo um melhor alinhamento das fibras.

O processo de alinhamento ocorre após a formação do cone de Taylor onde a fibra, através da diferença de potencial, é atraída para o coletor que se encontra em movimento a alta velocidade. Esse movimento mecânico do coletor impulsiona a extremidade da fibra e faz com que ela seja “enrolada” no coletor, ocorrendo o processo de alinhamento das fibras. Através dos gráficos do ângulo de alinhamento das fibras foi observado que com o aumento da velocidade do coletor ocorre um aumento da porcentagem de fibras com direção do eixo longitudinal, ou seja, a 180°, o que indica um aumento no

alinhamento das fibras. Mantas produzidas a 5.000 rpm foram as que apresentaram melhor alinhamento das fibras. A Tabela 5.8 apresenta os diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras depositadas com o coletor em diferentes velocidades.

Tabela 5.8 - Diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras depositadas com o coletor a diferentes velocidades.

<b>Velocidade do coletor (rpm)</b>	<b>Diâmetro mínimo (nm)</b>	<b>Diâmetro máximo (nm)</b>	<b>Diâmetro médio (nm)</b>
1.000	192,9	648,2	413,3
2.000	202,2	967,0	596,7
3.000	322,6	1130,7	703,8
4.000	328,8	1757,4	904,6
5.000	345,1	1533,8	909,5

A tabela 5.8 mostra que houve um aumento no diâmetro médio das fibras com a velocidade do coletor. Este resultado não concorda com o obtido por Kongkhleng et.al <sup>[67]</sup>, que afirmam que com aumento da velocidade do coletor o diâmetro médio das fibras diminui, devido ao elevado estiramento e alongamento sofrido pelo jato no processo. Porém, nossos resultados devem estar associados ao aumento da viscosidade da solução. Como observado na secção 5.5.2 deste trabalho e demonstrado por Lagoudas et. al <sup>[83]</sup>, o aumento na concentração (ou viscosidade) da solução de PVDF/DMF forma fibras mais espessas, mantendo-se os outros parâmetros constantes. Em nosso sistema, o aumento da velocidade do coletor pode ter gerado o rápido deslocamento do ar (vento), causando uma mais rápida evaporação do solvente e conseqüente aumento da viscosidade do jato de solução. Porém, é importante observar que o aumento do diâmetro das fibras no processo não interferiu no alinhamento molecular das cadeias poliméricas do PVDF, como será mostrado na próxima secção.

O vento causado pela elevada velocidade de rotação do coletor poderia ter contribuído também para o alinhamento não tão perfeito das fibras. Para reduzir a influência desse vento um anteparo foi introduzido próximo a agulha, como mostra a Figura 5.39.

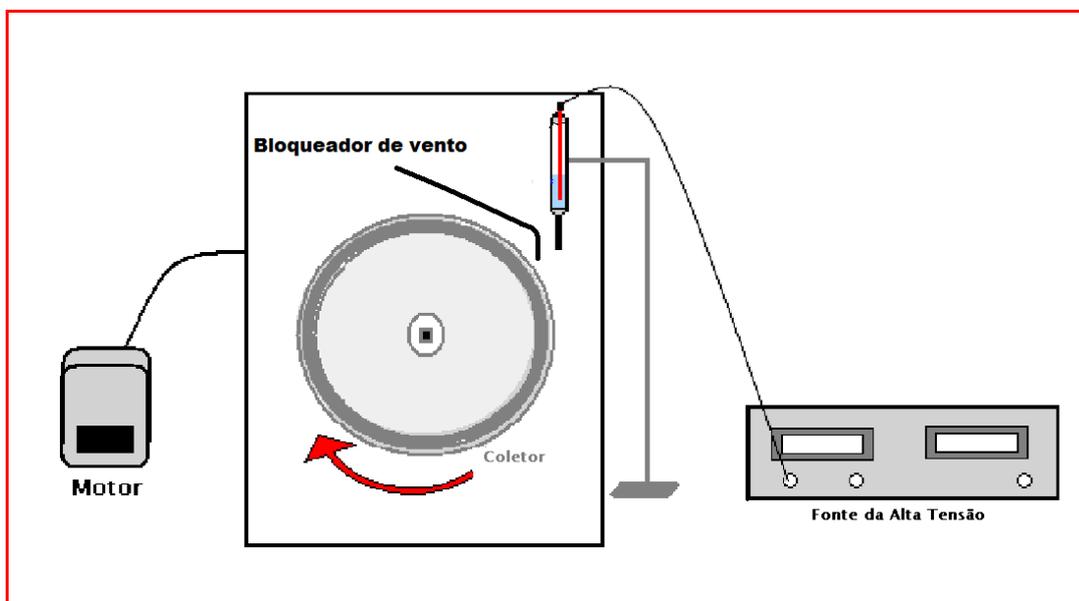
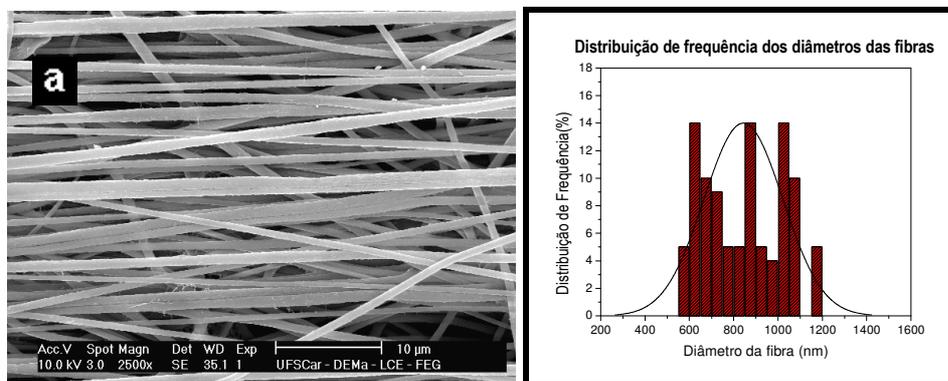


Figura 5.39 - Esquema do coletor de alta velocidade com o bloqueador de vento adicionado.

Foram realizados testes com o “bloqueador de vento”, uma placa feita de papelão de mesma largura do coletor, introduzida próximo da agulha, com o intuito de minimizar os efeitos do deslocamento do ar que atinge o jato da solução polimérica entre a agulha e o coletor. Foram realizados 3 testes com o bloqueador, nas mesmas condições anteriores (5 cm, 20 kV e concentração 15%) e com velocidades de 2.000, 3.000 e 4.000 rpm. A Figura 5.40 apresenta os resultados obtidos.



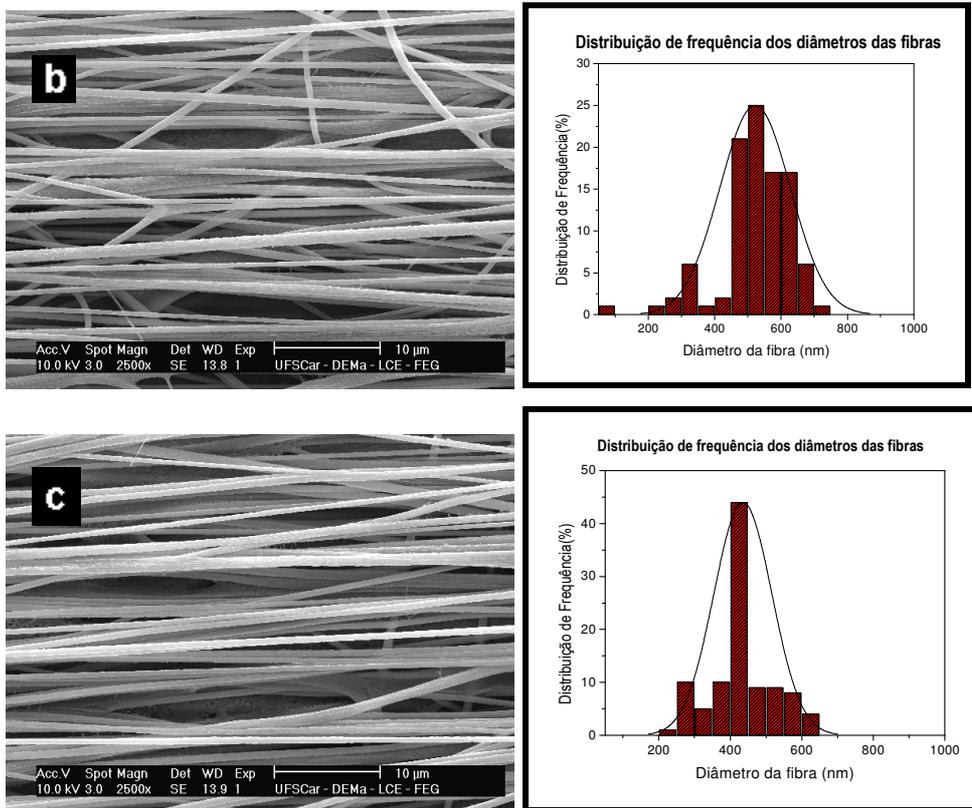


Figura 5.40 - Micrografias (MEV) e curva de distribuição dos diâmetros das fibras obtidas utilizando a placa para redução do vento. Velocidade do coletor: (a) 2.000; (b) 3.000; e (c) 4.000 rpm.

A tabela 5.9 apresenta os diâmetros mínimo, máximo e médio das fibras depositadas no coletor com o “bloqueador de vento” a diferentes velocidades.

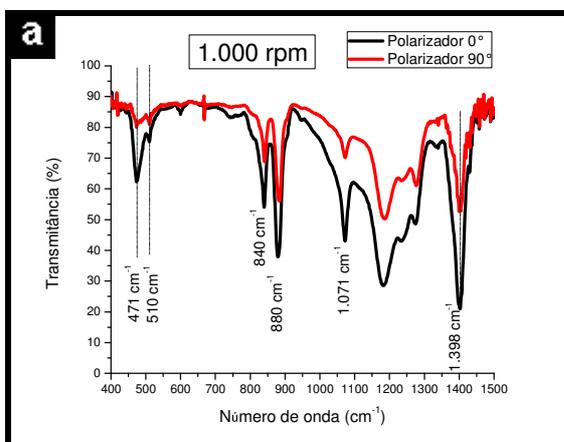
Tabela 5.9 - Diâmetros mínimo, máximos e médios das fibras depositadas no coletor com a placa para redução do vento e diferentes velocidades.

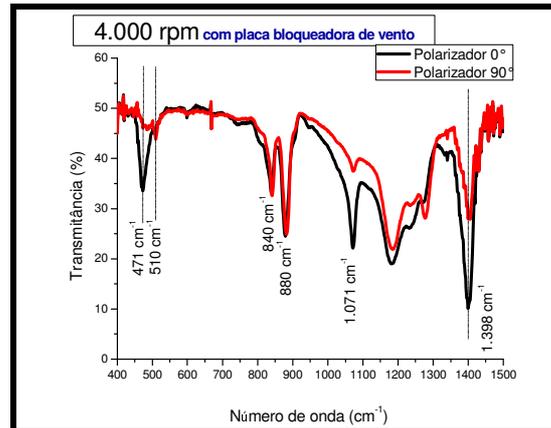
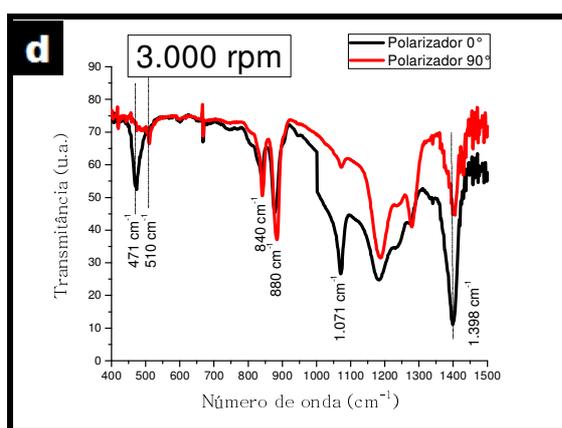
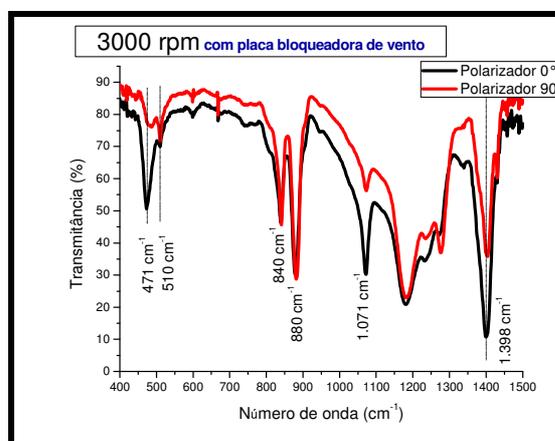
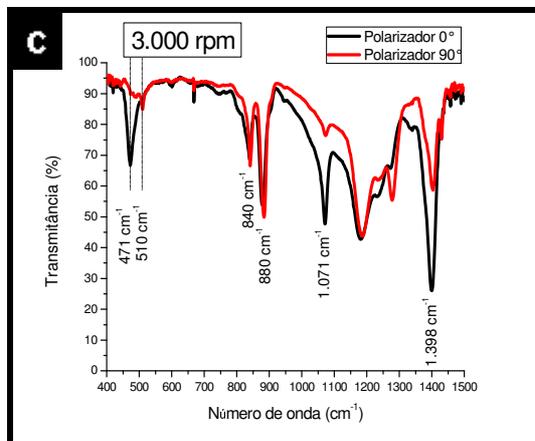
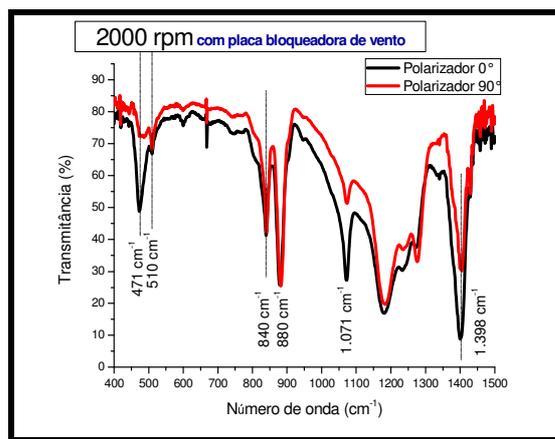
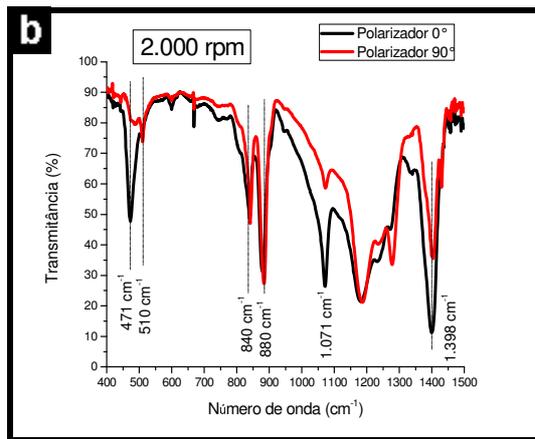
Velocidade (rpm)	Diâmetro mínimo (nm)	Diâmetro máximo (nm)	Diâmetro médio (nm)
2.000	557,0	1153,0	843,8
3.000	77,0	709,0	521,7
4.000	230,0	632,0	435,2

Pode-se observar que utilizando o aparato para minimizar a influência do deslocamento do ar houve uma diminuição do diâmetro das fibras com o aumento da velocidade. Esse resultado colabora nossa hipótese de que o deslocamento do ar gerado pela velocidade do coletor deve estar causando um aumento na taxa de evaporação do solvente e conseqüente aumento da viscosidade da solução. Com o aumento da velocidade de rotação do coletor o diâmetro médio das fibras deve diminuir, devido o maior estiramento sofrido pela solução. Porém, o vento produzido pela velocidade do coletor aumenta a taxa de evaporação do solvente e a solução torna-se mais viscosa, dificultando o estiramento. A colocação do bloqueador de vento reduziu esse efeito e as fibras resultaram mais finas.

#### 5.4.3 Influência da velocidade do coletor no alinhamento das cadeias moleculares do PVDF

Através da análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR), com a radiação polarizada nas direções paralela e perpendicular a direção preferencial das fibras, foi possível analisar qualitativamente o efeito da velocidade do coletor no alinhamento das cadeias da fase  $\beta$  do PVDF. A Figura 5.41 mostra os espectros obtidos das amostras eletrofiadas com diferentes velocidades do coletor, com e sem o “bloqueador de vento”.





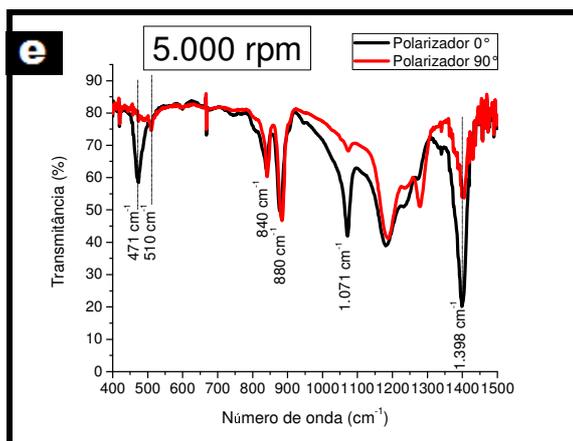


Figura 5.41 - Espectros FTIR polarizado, utilizando grades polarizadoras na posição 0°(paralela à direção preferencial das fibras) e a 90° (perpendicular a essa direção), das amostras produzidas com coletor nas velocidades: (a) 1.000; (b) 2.000; (c) 3.000; (d) 4.000 e (e) 5000 rpm, sem o bloqueador de vento. A direita dos espectros nas velocidades de 2000, 3000 e 4000 rpm estão os respectivos espectros obtidos com o bloqueador de vento.

Os espectros FTIR polarizado da figura 5.41 mostram que a colocação do bloqueador de vento não mudou significativamente a intensidade das bandas de absorção para as velocidades 2.000, 3.000 e 4.000 rpm. Portanto, a introdução desse aparato pouco afetou o alinhamento molecular das cadeias poliméricas do PVDF.

Dos espectros da Figura 5.41 (sem o bloqueador de vento), foram escolhidas seis bandas de vibrações moleculares do PVDF para o cálculo do raio dicróico (D) e análise da influência da velocidade na orientação molecular das cadeias poliméricas na direção preferencial de orientação das fibras. As seis bandas escolhidas foram: 471, 510, 840, 880, 1071 e 1398  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais dessas bandas estão apresentados na tabela 3.5.

**a**

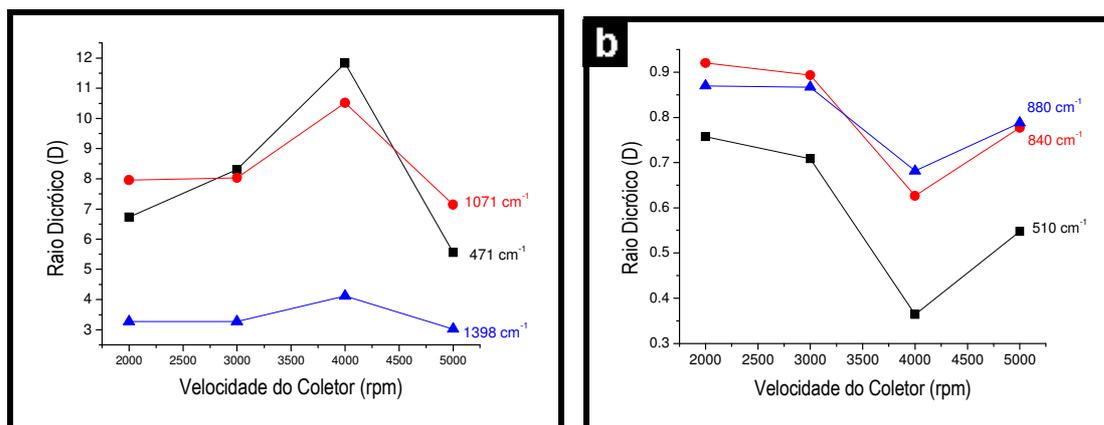


Figura 5.42 - Raio dicróico (D), relacionado às bandas vibracionais com momento de dipolo paralelos (a) e perpendiculares (b) a cadeia polimérica do PVDF-β, em função da velocidade do coletor.

O raio dicróico foi calculado utilizando a expressão 3.2. As bandas em 471, 1071 e 1398 cm<sup>-1</sup> referem-se a modos de vibrações cujos momentos de dipolos ( $\mu$ ) são paralelos a cadeia da fase  $\beta$  do PVDF. As bandas em 510, 840 e 880 cm<sup>-1</sup> correspondem a modos de vibrações com  $\mu$  perpendiculares a cadeia.

Observa-se da Figura 5.42a que para as três bandas com  $\mu$  paralelo as cadeias (471, 1071 e 1398 cm<sup>-1</sup>) o raio dicróico obteve o maior valor para a velocidade de 4000 rpm. Para as bandas correspondentes aos modos de vibração perpendiculares as cadeias, essa velocidade forneceu o menor raio dicróico. Ambos resultados indicam que essa é a velocidade que apresenta a melhor orientação das cadeias do PVDF-β na direção do alinhamento das fibras.

Utilizando a expressão  $\langle \cos^2 \theta_\mu \rangle = \frac{D}{D+2}$  pode-se calcular o ângulo

médio que os momentos de dipolo  $\mu$  fazem com a direção da cadeia polimérica, designado por  $\theta_\mu$ . Os valores de  $\theta_\mu$  para as bandas 471 e 510 cm<sup>-1</sup> estão apresentados na tabela 5.10. Observa-se que na velocidade de 4.000 rpm,  $\theta_\mu$  é mais próximo de 0° para a banda de 471 cm<sup>-1</sup> e de 90° para a banda de 510 cm<sup>-1</sup>, novamente indicando que essa velocidade é a que produz o melhor alinhamento das cadeias na direção das fibras.

Tabela 5.10 - Valores de  $\theta_\mu$  para as bandas de absorção: 471 e 510  $\text{cm}^{-1}$  e várias velocidades do coletor.

Banda	2.000 rpm	3.000 rpm	4.000 rpm	5.000 rpm
471 $\text{cm}^{-1}$	28,6°	25,5°	22,3°	30,9°
510 $\text{cm}^{-1}$	58,4°	59,3°	67,0°	62,5°

A figura 5.43 apresenta o fator orientação de Herman's (Expressão 3.3) em função da velocidade do coletor. Observamos que o valor máximo da função orientação ocorre para 4.000 rpm, utilizando as bandas com momento dipolar paralelo a direção preferencial das fibras.

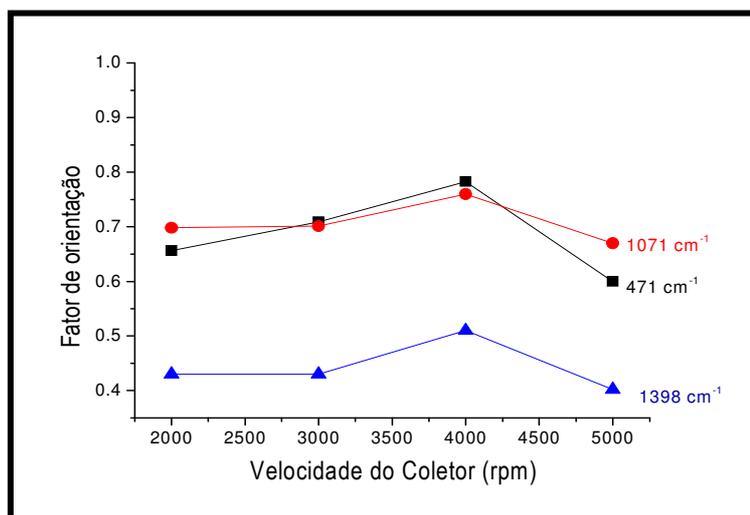


Figura 5.43 - Fator de orientação de Herman's em função da velocidade do coletor, para as bandas 471, 1071 e 1398  $\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados indicam que as cadeias do PVDF- $\beta$  apresentam uma orientação quase aleatória quando o coletor possui velocidade igual ou inferior a 1000 rpm. Com o aumento da velocidade as cadeias orientam-se preferencialmente na direção da velocidade tangencial do coletor, sendo que a máxima orientação é obtida para 4000 rpm. Acima dessa velocidade as cadeias tornam-se menos orientadas. Portanto, a velocidade de 5000 rpm fornece a melhor orientação das fibras, porém não a melhor orientação das

cadeias. Parece existir uma velocidade máxima do coletor que alinha as cadeias, no nosso caso 4000 rpm. Velocidades superiores alinham melhor as fibras, porém pioram a orientação das cadeias no interior delas.

#### 5.4.4 Estudo das fases cristalinas

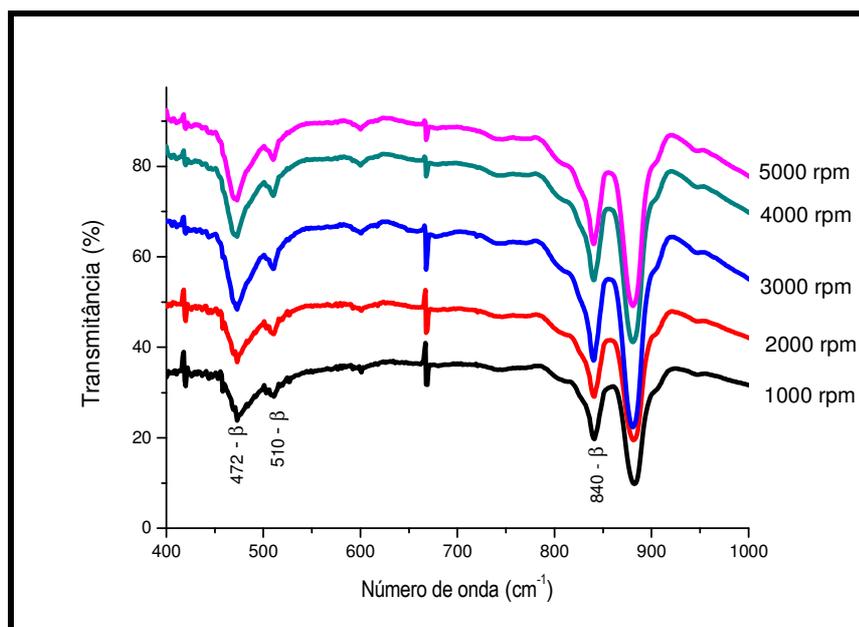


Figura 5.44 – Espectros FTIR das amostras processadas com velocidades de 1000 à 5000 rpm.

Pode-se observar na Figura 5.44 que em todas as amostras predominou a fase  $\beta$  orientada do PVDF. A presença da intensa banda em 472 cm<sup>-1</sup> e da banda em 510 cm<sup>-1</sup> são características dessa fase orientada.

#### 5.4.5 Análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Para verificar a influência da velocidade do coletor nas transições térmicas e cristalinidade das mantas, foram feitas análises por DSC das três amostras eletrofiadas a 1000, 3000 e 5000 rpm, sem o bloqueador de vento. A figura 5.45 apresenta os resultados.

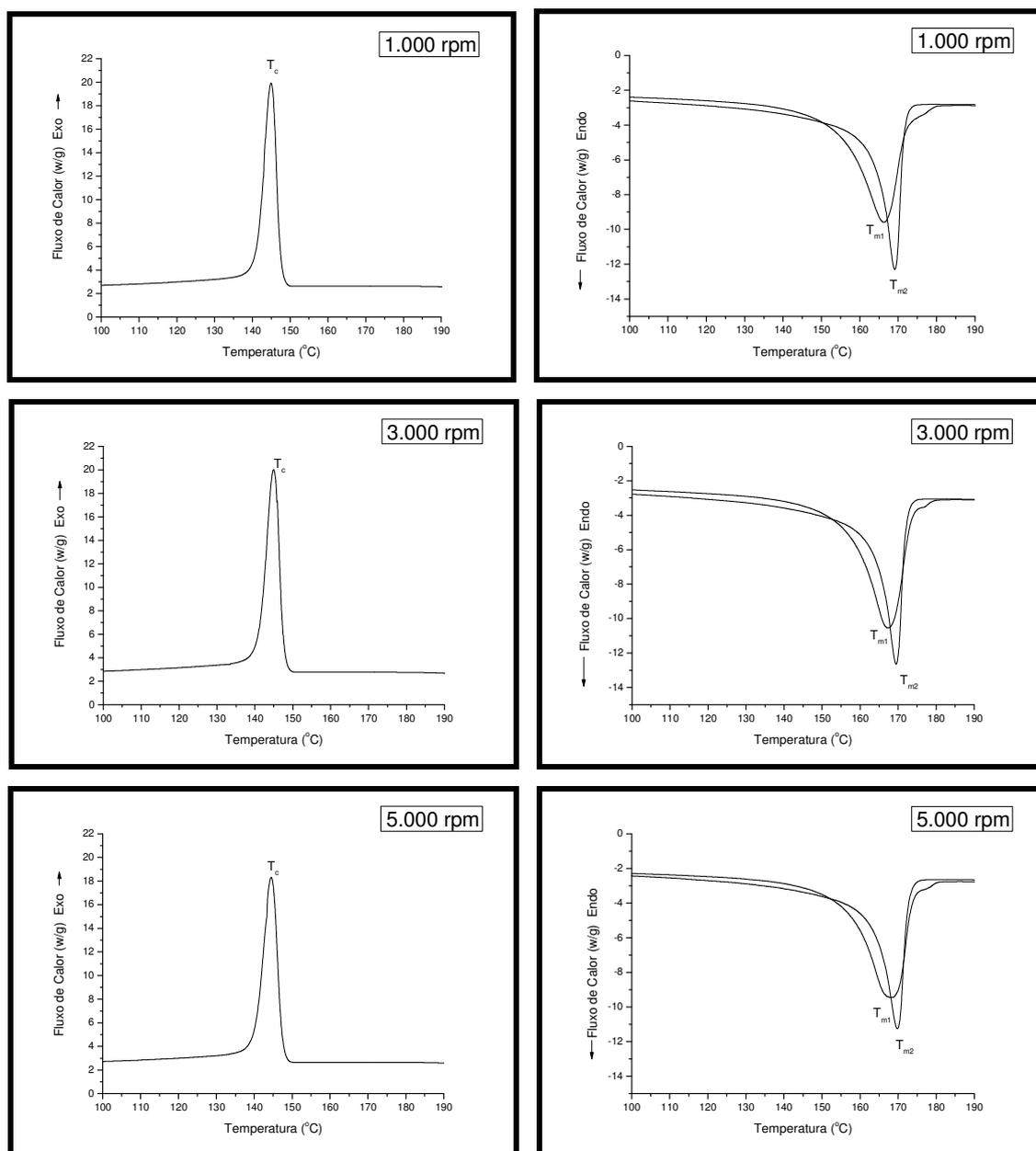


Figura 5.45 – Curvas DSC das amostras eletrofiadas com diferentes velocidades do coletor. A direita resfriamento e a esquerda 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> aquecimentos.

A Tabela 5.11 apresenta os valores da temperatura de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ), da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e da porcentagem de cristalinidade (%C) para as amostras processadas com diferentes velocidades do coletor.

Tabela 5.11 – Valores da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), das temperaturas de fusão no primeiro ( $T_{m1}$ ) e segundo ( $T_{m2}$ ) aquecimentos, entalpia de fusão do primeiro ( $\Delta H_{m1}$ ) e segundo aquecimentos ( $\Delta H_{m2}$ ) e porcentagem de cristalinidade (%C) das amostras eletrofiadas com 1000, 3000 e 5000 rpm.

Velocidade do coletor	$T_c$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	%C1 (1 <sup>o</sup> aquec.)	%C2 (2 <sup>o</sup> aquec.)
1000 rpm	145,0	166,3	59,0	169,1	47,9	57,0	46,3
3000 rpm	145,0	167,4	58,2	169,5	48,1	56,2	46,5
5000 rpm	144,4	167,9	57,4	169,8	48,2	55,5	46,6

A temperatura de cristalização foi a mesma para as três amostras e igual a  $T_c$  da resina utilizada. Isto já era esperado, uma vez que após a fusão no 1<sup>o</sup> aquecimento as características da técnica de preparação da amostra foram apagadas. Porém, isto mostra que não houve a inclusão de impurezas durante a eletrofição, que pudessem atuar como agente nucleante e alterar a  $T_c$ .

A temperatura de fusão no 1<sup>o</sup> aquecimento aumentou ligeiramente com a velocidade do coletor, indicando cristais com lamelas um pouco mais espessas. Porém esses valores ainda foram inferiores àqueles obtidos no 2<sup>o</sup> aquecimento, correspondente a amostra fundida e resfriada lentamente. Os valores de  $\Delta H_{m1}$  estão relacionados as porcentagens de cristalinidade das amostras e podemos ver que estas diminuem ligeiramente com o aumento da velocidade do coletor. Porém, este aumento é muito pequeno para se concluir que a velocidade do coletor dificulta o processo de cristalização. Portanto, pode-se concluir que a velocidade do coletor pouco influi na  $T_m$  e na porcentagem de cristalinidade das mantas. Porém, comparando o 1<sup>o</sup> e o 2<sup>o</sup> aquecimentos temos alterações mais significativas. A endoterma no 2<sup>o</sup> aquecimento foi mais estreita e a temperatura de fusão maior que no 1<sup>o</sup>, indicando que o processo de eletrofição produz cristais menos homogêneos e com lamelas menos espessas que a cristalização a partir da fusão. Esses resultados foi semelhantes aos obtidos para as mantas com nanofibras não orientadas.

## 5.5 Curva de histerese

Foram feitas amostras de mantas eletrofiadas a diferentes velocidades do coletor (1000 a 5000 rpm) para a determinação das curvas de histerese. As mantas apresentaram-se muito porosas e romperam durante a polarização. Para contornar esse problema as mantas foram prensadas com 15 MPa a 50°C em uma prensa hidráulica. Como resultado foram obtidas mantas com espessuras entre 20 e 30  $\mu\text{m}$  e menos porosas. Após esse procedimento as mantas foram polarizadas utilizando a técnica de rampa de tensão, desenvolvida por Wisniewski <sup>[78]</sup>, e o sistema montado e operado pela aluna Aline Bruna da Silva.

Várias tentativas foram realizadas para obter o perfil de polarização das mantas de PVDF eletrofiadas a diferentes velocidades. Com exceção da amostra eletrofiada a 2000 rpm todas as outras romperam durante a aplicação da rampa de tensão, cuja taxa de subida foi de 0,86 MV/s. Mesmo essa amostra só pode ser polarizada com um campo elétrico máximo de 86 MV/cm. A figura 5.46 mostra as curvas de histerese dessa amostra, com e sem um tempo de curto circuito de 24h (tempo entre duas rampas de tensão consecutivas em que a amostra permanece em curto).

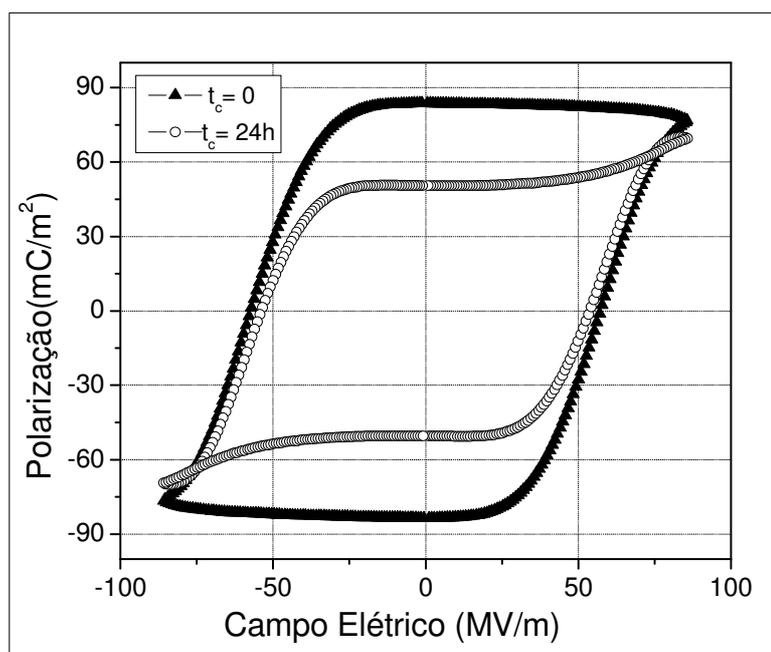


Figura 5.46 – Curvas de histerese para a amostra eletrofiada a 2.000 rpm, sem e com tempo de curto circuito de 24h.

No método de rampa de tensão, detalhado na referência 8, uma rampa de tensão triangular é aplicada a amostra e a corrente induzida registrada. Em seguida uma nova rampa é consecutivamente aplicada e a corrente induzida também registrada. Se entre as duas rampas a amostra permanecer mais de 18h em curto-circuito, as polarizações metaestáveis relaxam durante esse tempo e contribuem para a polarização da amostra quando a rampa consecutiva é aplicada. Se a segunda rampa for aplicada sem tempo de curto, nenhuma polarização ocorre durante a segunda rampa. Desta forma, é possível separar as polarizações estável e metaestável que ocorrem no PVDF. Pode-se observar que a polarização remanente estável obtida com tempo de curto de 24h foi de  $51 \text{ mC/m}^2$  e para a amostra não curto-circuitada  $83 \text{ mC/m}^2$  (polarização total=estável + metaestável). Portanto, a polarização metaestável foi de  $32 \text{ mC/m}^2$ . Para efeito de comparação, a Tabela 5.12 apresenta esses valores e aqueles obtidos para uma amostra uniaxialmente estirada, comercializada pela Piezotech S.A. para aplicações como sensores e atuadores. A última coluna apresenta o valor do campo elétrico máximo utilizado durante a polarização das amostras. A polarização total para a amostra da Piezotech foi de  $78 \text{ mC/m}^2$  [8], valor que coincidiu com aquele publicado pela fornecedora [85]. Esse valor é inferior ao obtido para a amostra eletrofiada ( $83 \text{ mC/m}^2$ ), apesar desta ter sido polarizada com um campo elétrico máximo bem inferior e, portanto, não apresentar sua máxima polarização.

Tabela 5.12 – Fases cristalinas predominantes, tempo de curto, polarização remanescente, campo coercitivo e campo máximo aplicado para as amostras eletrofiada a 2000 rpm e fornecida pela Piezotech.

Amostra	Fase predominante	Tempo de curto (horas)	$P_r$ (mC/m <sup>2</sup> )	$E_c$ (MV/m)	Campo máximo (MV/m)
Piezotech	$\alpha + \beta$	0	78	122	300
Piezotech	$\alpha + \beta$	24	73	132	300
Eletrofiada	$\beta$	0	83	58	86
Eletrofiada	$\beta$	24	51	54	86

Se a amostra eletrofiada tivesse sido polarizada com um campo da ordem de 300 MV/m, muito provavelmente teria apresentado uma polarização remanente estável bem superior a apresentada pela amostra da Piezotech. Isto se deve a predominância da fase cristalina  $\beta$  e a melhor orientação das cadeias da amostra eletrofiada. A amostra fornecida pela Piezotech é obtida a partir do estiramento uniaxial de uma amostra originalmente na fase  $\alpha$ , através da transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Essa transição nunca é completa e a amostra resulta em uma mistura das duas fases. Em um trabalho anterior [8] foi demonstrado que filmes da Piezotech apresentam 45% de fase  $\beta$  e 55% da  $\alpha$ .

Interessante notar também que a amostra eletrofiada parece ser mais facilmente polarizável que a adquirida da Piezotech. Com um campo elétrico muito baixo (86 MV/m) a polarização remanescente estável da amostra eletrofiada atingiu 51 mC/m<sup>2</sup>, que representa aproximadamente 70% do valor da polarização ferroelétrica estável da amostra da Piezotech (73 mC/m<sup>2</sup>), polarizada com um campo máximo de 300 MV/m ( $\approx 3,5$  vezes maior). Isto pode estar relacionado ao melhor alinhamento das cadeias poliméricas na região cristalina e, conseqüentemente, melhor orientação e mobilidade dos dipolos da amostra eletrofiada, e que resultou em um menor campo coercitivo.

Além disso, a amostra eletrofiada apresentou uma polarização metaestável de 32 mC/m<sup>2</sup>, bem superior a apresentada pela amostra da Piezotech (5 mC/m<sup>2</sup>). Em um trabalho anterior [8] foi demonstrado que a

polarização metaestável deve ser causada pela orientação dos dipolos na região de interfase cristalino-amorfa do polímero. De acordo com Flory <sup>[86]</sup>, nessa região de transição entre a região cristalina e a amorfa, existe uma certa ordem molecular, porém sem a rigidez da rede cristalina. As moléculas apresentam ordem e mobilidade intermediária entre as fases cristalina e amorfa. Quando um campo elétrico com intensidade superior ao campo coercitivo do PVDF é aplicado à amostra, os dipolos das regiões amorfa, cristalina e interfase orientam-se, causando a polarização de saturação. Com a retirada do campo, os dipolos da região amorfa, com elevada mobilidade, desorientam-se quase instantaneamente. Os dipolos da região cristalina permanecem orientados, uma vez que não possuem mobilidade suficiente para se desorientar, dando origem a polarização estável. Os dipolos da interfase, com mobilidade intermediária, permanecem orientados por um determinado tempo a temperatura ambiente, dando origem a polarização metaestável, que relaxa após algumas horas. Portanto, quanto maior a região de interfase cristalino-amorfa presente na amostra maior será a sua polarização metaestável. A amostra eletrofiada apresentou essa polarização bem mais intensa que a da Piezotech e, portanto, deve possuir uma região de interfase maior. Na análise por DSC das mantas eletrofiadas foi verificado que estas apresentam uma endoterma mais larga e uma maior cristalinidade que o PVDF cristalizado a partir do fundido sob lento aquecimento. Uma endoterma mais larga indica cristais menos homogêneos, provavelmente devido a existência dos cristais imperfeitos da região interfacial. Na determinação da porcentagem de cristalinidade por DSC a região de interfase é considerada, resultando em uma cristalinidade superior a real. Portanto, é provável que a amostra eletrofiada tenha uma região de interfase muito superior aquela do filme da Piezotech, e que resultou na maior polarização metaestável.

## 5.6 Propriedades dielétricas

A dependência com a frequência das componentes real ( $\epsilon_r'$ ) e imaginária ( $\epsilon_r''$ ) da permissividade relativa das amostras eletrofiada (2000 rpm) e da Piezotech é apresentada nas figuras 5.47 e 4.48, respectivamente.

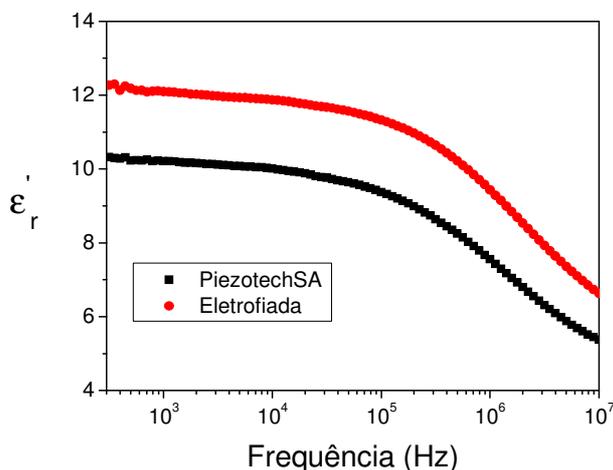


Figura 5.47 - Variação da permissividade elétrica com a frequência da tensão aplicada para a manta eletrofiada e para o filme da Piezotech,

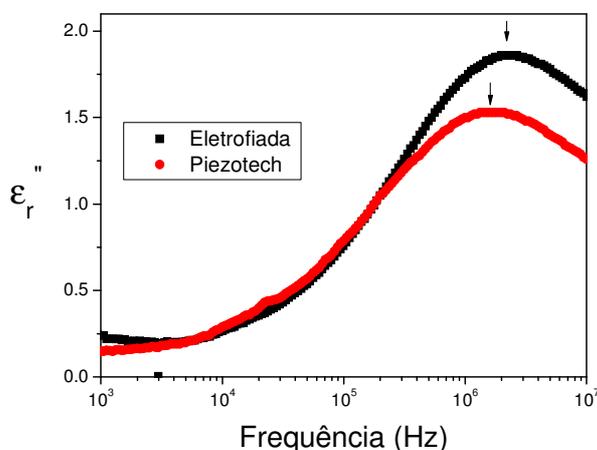


Figura 5.48 - Variação do índice de perdas com a frequência da tensão aplicada para a manta eletrofiada e para o filme da Piezotech. As setas indicam a frequência de relaxação.

A polarização responsável pelo valor de  $\epsilon_r'$  ocorre principalmente devido a orientação dos momentos de dipolo na região amorfa do polímero. Nessa região as cadeias são orientadas na direção das fibras na amostra eletrofiada e na direção do estiramento na amostra da Piezotech. Essa orientação das

cadeias, paralelamente a superfície da amostra, provoca uma maior ordenação das cadeias na fase amorfa, favorecendo o empacotamento das moléculas e diminuindo o volume livre. Isto causa o aumento da densidade de dipolos. Além disso, o alinhamento das cadeias favorece também a orientação dos momentos de dipolo, normais às cadeias, quando o campo elétrico externo é aplicado perpendicularmente à superfície da amostra. Como consequência temos o aumento de  $\epsilon_r'$  e  $\epsilon_r''$ . O maior valor da frequência de relaxação ( $f_r$ , máximo de  $\epsilon_r''$ ) indica que os dipolos da amostra eletrofiada são mais facilmente orientados pelo campo. A manta eletrofiada a 2000 rpm apresentou maior valor de  $\epsilon_r'$  e de  $f_r$  provavelmente devido a melhor orientação das cadeias causada pelo violento estiramento que o polímero foi submetido durante o processo de eletrofição. Portanto, a amostra eletrofiada tem uma maior capacitância e, conseqüentemente, um melhor desempenho como dielétrico para aplicações em capacitores.

## 6 CONCLUSÕES

### 6.1 Electropray/eletrofiação

Através do processamento de filmes de PVDF por eletrospray foi possível demonstrar que a formação da fase  $\beta$  em mantas produzidas por eletrofiação não está relacionada ao estiramento sofrido pelo polímero, mas sim a taxa de evaporação do solvente utilizado. Baixas taxas de evaporação do solvente resultam predominantemente na fase  $\beta$ . Com o aumento dessa taxa aumenta a formação da fase  $\alpha$ . O estiramento pode favorecer a formação da fase  $\beta$  quando a taxa de evaporação aumenta e tem início a formação da fase  $\alpha$ . Esse estudo mostrou ainda que a transição entre os processos eletrospray e eletrofiação ocorre, nas condições em que o experimento foi realizado, para concentração de 10% se o solvente for DMF puro e de 7% se for uma mistura de DMF e acetona. Portanto, podemos concluir que a adição de acetona, mesmo não sendo um bom solvente para o PVDF, foi benéfica, pois permite uma economia do polímero, além de fornecer fibras mais homogêneas. O aumento da concentração da solução resulta em fibras mais finas, porém menos homogêneas. A melhor concentração para a produção de fibras homogêneas com 230 nm de diâmetro médio foi 10% de PVDF em DMF/acetona, para uma distancia de trabalho de 5 cm e tensão de 10kV. Mantas eletrofiadas apresentam uma ligeiramente maior cristalinidade quando comparadas aos filmes obtidos por eletrospray ou pela cristalização a partir do fundido e lento resfriamento. Porém, os cristais são menos homogêneos e com lamelas menos espessas que aqueles obtidos na cristalização do PVDF a partir da fusão.

### 6.2 Eletrofiação de nanofibras aleatoriamente orientadas

Para mantas produzidas com concentração 10% de PVDF em DMF/acetona (3:1) e velocidade do coletor 60 rpm, foi verificado que: (a) O

aumenta da tensão (de 12 a 20 kV), mantendo a distância de trabalho fixa em 5 cm, melhora a homogeneidade e reduz o diâmetro médio das fibras. Tensão de 25 kV aumenta esse diâmetro, além de provocar o aparecimento de defeitos tipo gotas e a fusão entre as fibras. (b) O aumento da distância de trabalho (de 5 a 15 cm), mantendo-se a tensão fixa em 20 kV, resultou em fibras mais espessas. Ambos resultados estão relacionados a variação da intensidade do campo elétrico e, conseqüentemente, da força eletrostática aplicada a solução. Maior campo induz um maior alongamento das fibras, produzindo fibras mais finas. A condição que forneceu fibras mais homogêneas e com menor diâmetro médio foi 5 cm e 20 kV.

### **6.3 Eletrofiação de nanofibras alinhadas**

Foi desenvolvido um coletor que permitiu atingir velocidades de até 5000 rpm com excelente estabilidade. Com esse novo coletor foi possível produzir mantas com fibras uniaxialmente alinhadas e dimensões que permitem aplicações tecnológicas. Para concentração de 15% de PVDF em DMF/acetona (3:1), distância de trabalho 5 cm e tensão 20 kV, a orientação das fibras foi proporcional a velocidade do coletor. O deslocamento do ar provocado pela velocidade do coletor aumentou a taxa de evaporação do solvente, resultando no aumento do diâmetro médio das fibras com a velocidade. A inclusão de um bloqueador de vento no sistema reduziu esse efeito, resultando na diminuição do diâmetro médio das fibras com o aumento da velocidade do coletor. Foi verificado, utilizando o fator de orientação de Herman's e o raio difrativo, que a orientação molecular aumenta com a velocidade do coletor, até 4000 rpm. Acima dessa velocidade o alinhamento molecular é prejudicado. A velocidade do coletor pouco influi no valor da  $T_m$  e na porcentagem de cristalinidade das mantas. Análises por DSC demonstraram que as mantas de PVDF produzidas por eletrofiação apresentam cristalinidade superior a cristalização a partir da fusão e lento resfriamento. Porém os cristais são menos homogêneos e com lamelas menos espessas. A velocidade do coletor praticamente não altera esses resultados.

### **6.4 Polarização e propriedades dielétricas das mantas.**

A elevada porosidade das mantas impediu sua polarização. A prensagem com 15Mpa e 50°C reduziu essa porosidade e permitiu a polarização da manta eletrofiada a 2000 rpm. Mesmo assim, o máximo campo elétrico que pode ser aplicado sem a ruptura da amostra foi 86 MV/m. A curva de histerese da manta foi obtida, utilizando o método de rampa de tensão, e a polarização remanente e o campo coercitivo determinados. Esses valores foram comparados com aqueles obtidos para um filme comercial manufaturado pela Piezotech para aplicações como sensores e atuadores. A polarização remanente total da manta foi superior a do filme da Piezotech, apesar deste ter sido polarizado com uma tensão bem superior (300 MV/m). O campo coercitivo da manta foi bem inferior ao do filme da Piezotech, demonstrando que na manta os dipolos são mais facilmente polarizados, provavelmente devido a melhor orientação das cadeias da região cristalina paralelamente a superfície da amostra. Porém a polarização metaestável da manta foi superior a do filme, resultando em uma polarização remanente estável menor. Esse resultado pode estar associado a maior região interfacial cristalino-amorfa existente na manta, em comparação com o filme da Piezotech.

As propriedades dielétricas das mantas foram determinadas e também comparadas com aquelas obtidas para o filme da Piezotech. A permissividade elétrica e a frequência de relaxação da manta foi superior a do filme, indicando que a região amorfa da manta também deve ter cadeias melhor orientadas, paralelamente a superfície da amostra. Essa melhor ordenação das cadeias favorece o empacotamento das moléculas e aumentado a densidade e mobilidade dos dipolos. Esses resultados mostram que mantas obtidas por eletrofição podem apresentar melhor desempenho em aplicações dielétricas, piro ou piezelétricas, em relação aos filmes de PVDF atualmente comercializados.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O novo coletor desenvolvido neste trabalho permite obter mantas de nanofibras alinhadas e com dimensões convenientes para diversas aplicações. Portanto, poderá ser utilizado na produção de mantas poliméricas e estudar a influência do alinhamento em suas propriedades. Como exemplo podemos citar os polímeros condutores, como a POMA, PANi, POEA entre outros. Pode-se estudar a influência do alinhamento das nanofibras na condutividade elétrica desses polímeros, no sentido do alinhamento e perpendicular a ele. As propriedades mecânicas das mantas também devem depender fortemente do alinhamento das nanofibras. Para as mantas de PVDF alinhadas seria interessante efetuar análises complementares com raios-X de baixo ângulo (SAXS) para o estudo sobre as informações estruturais da molécula como alinhamento e estrutura cristalina. Também é necessário adotar uma nova metodologia que permita obter amostras menos porosas e mais facilmente polarizáveis. Com isto seria possível aplicar campos elétricos mais intensos e atingir sua máxima polarização. Poder-se-ia, ainda, verificar a influência da orientação nas propriedades dielétricas, polarização remanente e no campo coercitivo dessas mantas. Mantas dos copolímeros P(VDF-TrFE), também ferroelétricos, com diferentes alinhamentos das fibras também poderão ser estudadas.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W-E; MA, Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific**, London, 2005.
2. NALVA, H.S. In **Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications**, Marcel Dekker, Inc., New York, 895 p, 1995.
3. GREGORIO FILHO, R.; UENO, E. M.; Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF). **Journal of Material science** v.34, p.4489-4500,1999.
4. SENCADAS, V.; MOREIRA, V. M.; LANCEROS-MENDEZ, S.; POUZADA, A.S.; GREGÓRIO FILHO, R. Optimization of the  $\alpha$  to  $\beta$ -phase transformation of PVDF through an uniaxial stretching process. **Mat. Sci. Forum**, 2006.
5. SAKKIEWICZ, P.; WASIAK, A.; GOCLOWSKI, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). **European Polymer Journal**, v.35, p.423, 1999.
6. GRUBB, D. T.; KEARNEY F. R.; Zone drawing and mechanical relaxation of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v.28, p.2071-2078, 1990.
7. BRANCIFORTI, M. C. SENCADAS, V.; LANCEROS-MENDEZ, S. ; GREGORIO FILHO, R.; New technique of processing highly oriented poly(vinylidene fluoride) films exclusively in the  $\beta$  phase. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics** v.45, p. 2793-2801, 2007.

8. SILVA, A. B. **Processamento, caracterização e determinação do perfil de polarização do poli(fluoreto de vinilideno)**. Dissertação de mestrado PPG-CEM , UFSCar, São Carlos, 2009.
9. GREGORIO FILHO, R.; CESTARI, M.; Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science**, v.32, p.859, 1994.
10. CHOI, S. W.; JO, S.ML. LEE, W.S.; KIN,Y.; Na Electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membranes and its battery applications. **Adv. Mater**, v.15, p.2027-2032, 2003.
11. CHOI, S.; LEE, Y. S.; JOO, C. W.; LEE, S. G.; PARK, J. K.; HAN, K.; Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator. **Electrochim Acta**, v.50, p.339-442, 2004.
12. ZHAO, Z.; LI, J.; YUAN, X.; LI, X.; ZHANG, Y.; SHENG, J.; Preparation and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes. **J. Appl. Polym Sci.**, v.97, p.466-474, 2005.
13. GAO, K.; HU, X.; DAI, C.; YI, T.; Crystal structures of electrospun PVDF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells. **Mat. Sci. Engin B**, v.131, p.100-105, 2006.
14. GOPAL, R.; KAUR S.; MA, Z.; Electrospun nanofibrous filtration membrane . **J. Membrane Science**, v.281, p.581-586, 2006.
15. NASIR, M.; MATSUMOTO, H.; DANNO, T.; MINAGAWA, M.; IRISAWA, T.; SHIOYA, M.; TANIOKA, A., **J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys**, v. 44, p.779, 2006.

16. YEE, W.A.; MASA, Y. K.; LUI, Y. Morphology, polymorphisn, behavior ande molecular orientation of electrospun poly(vinilydene fluoride) fibers. **Polymer**, v.48, p. 512-521, 2007.
17. CHOI, S.W.; KIM, J. R.; AHN, Y. R.; JO, S. M.; CAIRNS E. J.; Characterization of Electrospun PVdF Fiber-Based Polymer Electrolytes, **Chem Mat**, v.19, p.104-115, 2007.
18. OGUT, E.; YORDEM, O. S.; MENCELOGLU, Y. Z.; PAPILA, M.; Poly(vinylidene fluoride)/zinc oxide smart composite material. **Processing SPIE**, 6526, 2007.
19. NASIR, M.; MATSUMOTO, H.; MINAGAWA, M.; TANIOKA, A.; DANNO, T.; HORIBE, H.; Formation of  $\beta$ -Phase Crystalline Structure of PVDF Nanofiber by Electro spray Deposition: Additive Effect of Ionic Fluorinated Surfactant. **Polymer Journal**, v.39, p.670-674, 2007.
20. ZHENG, J.; HE, A.; LI, J.; HAN, C.; Polymorphism Control of Poly(vinylidene fluoride) through Electrospinning. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 2159-2162, 2007.
21. ANDREW, J. S.; CLARKE D. R. Effect of electrospinning on the ferroelectric phase content of polyvinylene difluoride fibers. **Langmuir**, v.24, p.670-672, 2008.
22. DANNO, T.; MATSUMOTO, H.; NASIR, M.; HORIBE, H.; TANIOKA, A. PVDF/PMMA composite nanofiber fabricated by electro spray deposition **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p 1868-1872, 2009.
23. YEE, W. A.; NGUYEN, A. C.; LEE, P. S.; KOTAKI, M.; LIU, Y.; TAN, B. T.; MHAISALKAR, S.; LU, X.; Stress-induced structural changes in

electrospun polyvinylidene difluoride nanofibers collected using a modified rotating disk. **Polymer**, v.49, p. 4196-4203, 2008.

24. NA, H.; ZHAO, Y.; ZHAO, C.; YUAN, X.; Effect of hot-press on electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes. **Polymer Engineering & Science**, v.48, p. 934-940, 2008.

25. LAGOUDAS, N. C.; OUNAIES, Z.; Electrospinning of continuous piezoelectric yarns for composite application. **Processing SPIE**, 6929, 2008.

26. NA, H.; LI, Q.; SUN, H.; ZHAO, C.; YUAN, X.; Anisotropic mechanical properties of hot-pressed PVDF membranes with higher fiber alignments via electrospinning. **Polymer Engineering and Science**, v.49, p. 1291 – 1298, 2009.

27. YEE, W.A.; KOTAKI, M.; LIU, Y.; LU, X.; Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers. **Polymer**, v. 48, p. 512-521, 2007.

28. DANNO, T.; MATSUMOTO, H.; NASIR, M.; SHIMIZO, S.; MINAGAWA, M.; KAWAGUCHI, J.; HORIBE, H.; TANIOKA, A., Fine structure of PVDF nanofiber fabricated by electrospray deposition. **J. Polym. Sci. B: Polym. Phys**, v.46, p.558-563, 2008.

29. RIBEIRO, P. M. A.; Influencia da umidade nas propriedades elétricas do fluoreto de polivinilideno. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1994.

30. LOVINGER, A. J. in BASSET, D. C.; Developments in crystalline polymers London, **Applied Science Publishers Ltd.**, p.196 – 273, 1982.

31. FARIA, R. M.; Estudos de processos termicamente estimulados em PVDF e copolímeros. Universidade de São Paulo - Instituto de física e química de São Carlos, 106p. Dissertação, 1989.
32. ANDREW, J. LOVINGER, A.J.; Ferroelectric Polymer. **Science** v.220, p 1115-1121, 1983.
33. WANG, Z.; FAN H.; WEN, Z.; Structure and Piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) Studied by density functional theory. **Polymer**, v47, 7988-7996, 2006.
34. GREGORIO FILHO, R.; CAPITÃO, R. C.; Morphology and Phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Poly(vinylidene fluoride). **Journal of Material science**, v.35, p.299-306, 2000.
35. MORRIS, S.; KOSAR, P. W.; A function fluoropolymer powder coating for chemical process applications. **J. Coat. Technol. Res**, v4, 51-58, 2007.
36. KIM, J. R.; CHOI S. W.; JO, S. M.; Electrospun PVDF-based fibrous polymer electrolytes for lithium ion polymer batteries. **Electrochimica Acta**, v50, 69-75, 2004.
37. CADY, W.; **In Piezoelectricity**, McGraw Hill Book Co, 120-290 p, 1946
38. KAWAI, H.; The piezoelectricity of Poly (vinylidene fluoride) **Journal of Applied Polymer Science** v 8, 975-976, 1969.
39. TAYLOR, G. I.; Disintegration of Water Drops in an Electric **Field Proceedings of the Royal Society of London** v 280, p383-397, 1964.
40. MORA, J. F.; The effect of charge emission from electrified liquid cone. **Journa of Fluid Mechanics** v 243, p 561-574, 1992.

41. GAMERO-CASTANO, M.; HUBRY, V.; Electro spray as a source of nanoparticles for efficient colloid thrusters **Journal of Power and Propulsion** v 17, p 977- 987, 2001.
42. RIETVELD, I.B.; KOBAYASHI,K.; YAMADA, H.; MATSUSHIGE, K.; Electro spray Deposition, Model and Experiment: Toward General Control of film morphology **Journal of Physical Chemistry B** v 110, p 23351-23364, 2006.
43. MOROZOV, V.; YA, T.; Electro spray Deposition as a Method To Fabricate Functionally Active Protein Films **Analytical Chemistry**, v. 7, p.1415–1420, 1999.
44. CHEN, C.; KELDER,E. M.; SHOONMAN, J.; Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique **Journal Material Chemistry** v.6, p. 765-771, 1996.
45. SHENOYA, S. L.; BATESA, W.D.; FRISCHB, L. H.; WNEKA, E. G.; Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solution. **Polymer**, v. 46, p 3372–3384, 2005.
46. DANNO, T.; MATSUMOTO, H.; NASIR, M.; HORIBE, H.; TANIOKA, A.; PVDF/PMMA composite nanofiber fabricated by electro spray deposition. **Journal of Applied Polymer Science**, v 112, p 1868-1872, 2009.
47. UEMATSU, I.; MATSUMOTO, H.; MOROTA, K.; MINAGAWA, M.; INOUE, K.; Surface morphology and biological activity of protein the films produced by electro spray deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 336-340, 2004.

48. AVSEENKO, N.V.; MOROZOVA, T.Y.; ATAULLAKHANOV, F. I.; MOROZOV, N.; Immobilization of Proteins in Immunochemical microarrays fabricated by electrospray deposition **Analytical Chemistry**, v.73, p. 6047-6052, 2001.
49. SAKATA, J.; MOCHIZUKI, M.; Preparation of organic thin films by an electrospray technique. **Thin Solid Films**, v.195 p. 175, 1991.
50. ABDELSAYED, I.; Characterization of Electrospayed poly (vinylidene fluoride)/ CNT nanocomposite, School of Engineering Virginia Commonwealth University, Dissertação 2006.
51. HUANG Z.; ZHANG, Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S.; A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposites. **Composites Science and Techonoly**, v. 63, p. 2223-2253, 2003.
52. CHOI, S. W.; JO, S.ML. LEE, W.S.; KIN,Y.; Na Electrospun poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membranes and its battery applications. **Adv. Mater**, v. 15, p. 2027-2032, 2003.
53. GOPAL, R.; KAUR S.; MA, Z.; Electrospun nanofibrous filtration membrane . **J. Membrane Science**, v. 281, p. 581-586, 2006.
54. MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S.; Review: Design strategies of tissue engeneering scaffold with controlled fibers orientation. **Tissue engeneering**, v. 13, p.1845-1866, 2007.
55. ZELENY, J.; The electrical discharge from liquid points and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surface. **Journal Physical Rev**, v. 3, p. 69-91, 1914.

56. SCHREIBER-GASTELL, R., FORMHALS, A. Anton Formhals.; **Process and apparatus for preparing artificial threads**. US1,975,504, Dec. 7 1929, March 23, 1934.
57. DOSHI, J. RENEKER, D. H.; Electrospinning process and applications of electrospon fibers. **Journal Electrostatic**, v.35, p.151, 1995.
58. HUANG Z.; ZHANG, Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A Review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposites. **Composites Science and Techonoly**, v. 63, p.2223-2253, 2003.
59. MANO, E.; MENDES, L. C.; Introdução a polímeros, Rio de Janeiro, Edgar Blucher, 1998.
60. Fiber Source. Disponível em: [www.fibersource.com](http://www.fibersource.com) [Online], acessado em 10/07/09.
61. YARIN, A L.; RENEKER, D. H.; Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. **J. of Appl. Pys.**, v. 90, p. 4836-4846, 2001.
62. LI, D.; XIA, X.; Electrospinning of Nanofibers: Reinventind teh whee? **Advanced Material**, v.16, 2004.
63. RENEKER, D. H.; YARIN, A.L.; Electrospinning jets and polymer nanofibers **Polymer**, v. 49, 2008.
64. MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S.; Review: Design strategies of tissue engeneering scaffold with controlled fibers orientation. **Tissue engeneering**, v. 3, p.1845-1866, 2007.

65. LI, D.; WANG, Y.; XIA, Y.; Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned Arrays. **Nanoletters**, v.3, p. 1167-1171, 2003.
66. THERON, A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A. L.; Electrostatic field assisted alignment of electrospun nanofibres. **Nanotechnology**, v. 12, p. 384-390, 2001.
67. KONGKHLANG, T.; TASHIRO, K.; KOTAKI, M.; Electrospinning as a New Technique To Control the Crystal Morphology and Molecular Orientation of Polyoxymethylene Nanofibers **Journal of the American Chemical Society** v. 46, p. 15460-15466, 2008.
68. THOMPSON, C. J.; CHASE, G.G.; YARIN, A.L.; RENEKER, D.H.; Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. **Polymer**, v.48, 2007.
69. SON, K. W.; YOUK, H. J.; LEE, S. T.; PARK, H.W. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fiber. **Polymer**. V. 45, 2004.
70. InstrumentsTexas. <http://www.datasheetcatalog.org/datasheet/texasinstruments/lm317.pdf>. [Online], acessado em 10/07/09.
71. KSV. <http://www.ksvltd.com/content/index/keyst>. [Online], acessado em 10/07/09.
72. WHITE, J. L.; SPRIWELL, J. E.; Specification of biaxial orientation in amorphous and crystalline polymers. **Polymer engineering and Science**, v.21, 1981.

73. KOBAYASHI, M; THOMAS, E.L.; Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). **Macromolecules** v.8, p.158-171, 1975.
74. GREGORIO, R. Jr.; Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. **J. of App. Polym. Sci.**, v. 100, p. 3272-3279, 2006.
75. BOWER, D. I.; **An Introduction to polymer physics**. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
76. KANE, P.F.; LARRABEE, F. Characterization of solid surface. New York, Plenum Press 1974.
77. HATAKEYAMA, T.; QUIMM, F.X. Thermal analysis fundamentals and applications to polymer Science. Copyright by John Wiley & Son Ltda, 1994.
78. WISNIEWSKI, C.; **Caracterização de Polímeros Ferroelétricos: Metodologia e Resultados**. Tese de doutorado, IFSC-USP: São Carlos, 145p, 1999.
79. DICKENS, B et al. Hysteresis measurements of remanent polarization and coercive field in polymers **Journal of Applied Physics**, v. 72(9), p. 4258-64, 1992.
80. RIETVELD, I.B.; KOBAYASHI, K.; YAMADA, H.; MATSUSHIGE, K.; Model Supported Morphology Control of Electrospray Deposited Poly(vinylidene fluoride) Film. **Macromol. Symp.** v. 249, p. 322- 329, 2007.

81. NASIR, M.; MATSUMOTO, H.; DANNO, T.; MINAGAWA, M.; IRISAWA, T.; SHIOYA, M.; TANIOKA, A.; Control of diameter, morphology, and structure of PVDF nanofiber fabricated by electro spray deposition. **J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.**, v. 44, p. 779-786, 2006.
82. Gregorio Jr., R.; Borges, D. S.; Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly(vinylidene fluoride), **Polymer**, v.49, p.4009-4016, 2008.
83. LAGOUDAS, N. ZOUBEIDA, O.; Electrospinning of Continuous Piezoelectric yarns for composite application. **Behavior and Mechanics of multifunctional and Composite Materials**, v.6929, p. 69292-69297, 2008.
84. BOCCACCIO, T.; BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; PIAGGIO, P.; Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy, **J. Membrane Science**, v.20, p. 31-319, 2002.
85. Piezotec. [www.piezotech.fr](http://www.piezotech.fr) [Online], acessado em 10/07/09.
86. FLORY, P. J. Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents. **Journal of Chemical physics**, v.17, p. 223, 1949.