

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

O

D

1210001338



S

1338

N

Ilha Solteira - SP

unesp





UNESP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE FILMES DE
POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA**

FRANCISCO DE ASSIS ANDRADE

Dissertação para obtenção do grau de
Mestre em Ciência dos Materiais
apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Ciência dos Materiais

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Darcy H. Fujii Kanda

ILHA SOLTEIRA – SP
2002

BCpIS - FEIS • UNESP

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Andrade, Francisco de Assis
A553p Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona / Francisco de Assis Andrade. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2002
43 p.

Tese (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2002.

Orientador: Darcy H. Fujii Kanda

Bibliografia: p. 42-43

1. Polímeros. 2. Poliuretano de origem vegetal. 3. Corrente termicamente estimulada.

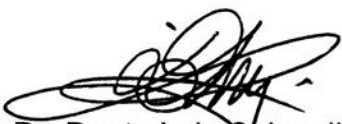
Preparação e Caracterização de Filmes de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona

Francisco de Assis Andrade

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA - UNESP - COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

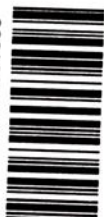
COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof.^a Dr.^a Darcy Hiroe Fujii Kanda – orientadora


Prof. Dr. Dante Luiz Chinaglia


Prof. Dr. Walter Katsumi Sakamoto

1210001338



UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
26.02.03	31.03.03
EXEMPLAR	TOMBO
Ailza	Te. 1338
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Ilustração Autor R\$ 10,00	A553p

Ilha Solteira-SP, novembro de 2002

sup. 186262
sup. 54796

BCPIS - FEIS • UNESP

unesp

cm 1 2 3 4 5 6 7 8 12 13 14 15 16 17 18 19

0601074 POLIMEROS E COLOIDES

“Aquele que ama a correção ama a ciência, mas
o que detesta a reprimenda é um insensato”.

(Provérbios: 12;1)



Aos meus pais, Antonio e Luzenira,
pela incansável luta em me educar.

Aos meus irmãos, Izido,
Fátima/Pedro Sérgio, Iramilton e José
Hamilton, pela ajuda e pela compreensão.

Às minhas sobrinhas, Patrícia,
Monise e Suelen, pelo incentivo.

Dedico este trabalho



AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Darcy H. Fujii Kanda, pela orientação, pela extrema atenção e pelo incansável apoio, durante todo andamento do trabalho.

Aos profs. Ednilton, Keizo, Joca, Darcy, J. A. Malmonge, Víctor e Jean, com os quais tive a oportunidade de conviver e dos quais tive a honra de ser aluno.

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge, por ter me auxiliado durante todo o curso, com suas valiosas sugestões e discussões, demonstrando sempre uma grande amizade.

Aos Profs. Drs. José Antonio Malmonge, Haroldo Naoyuki Nagashima, Walter Katsumi Sakamoto e Aparecido Augusto de Carvalho pelas sugestões dadas e que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Profs. Hermes, Cláudio, Eudes e aos demais professores do Departamento de Física e Química da FEIS/UNESP, pela atenção e pelo companheirismo.

A Nancy e a Mary, pela simpatia e pelo carinho com que elas nos atende, pessoas ímpares.

À D. Elza, também minha companheira de Igreja, pela dedicação e pela alegria com que presta seu trabalho.

Aos funcionários da Biblioteca da FEIS/UNESP, pelos ótimos serviços prestados.

À Lucilene Prette, por ter me incentivado a fazer o curso de mestrado.

• Aos amigos de curso, Célio, Terso, Marcos, Moisés, Ana Paula, Luís Henrique Joelson, Renato, Vábson, Reginaldo, Lalo, Lú e André, pela amizade.

Aos amigos, Sílvia, Patrícia, Daniela, Marcos, Cristiano e Élio, por terem me auxiliado na parte computacional e pela amizade.



Aos amigos iniciantes de curso de mestrado, Maria do Carmo, Mônica, Norberto e Alcione, pessoas com as quais vivi os encontros, os esforços e a vitória. Para mim, vocês são inesquecíveis.

A todos os amigos e parentes que, contribuíram para realização deste trabalho.

À CAPES, à FUNDUNESP e à FAPESP, pelo apoio financeiro.



SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	
GLOSSÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	
RESUMO	
ABSTRACT	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1. Polímeros.....	3
1.1.1. Polímeros naturais.....	3
1.1.2. Polímeros sintéticos.....	4
1.1.3. Polímeros isolantes	4
1.1.4. Polímeros condutores.....	4
1.2. Poliuretanos sintéticos.....	5
1.2.1. Termoplásticos	5
1.2.2. Termorrígidos	5
1.2.3. Elastômeros	6
1.3. Poliuretano derivado do óleo de mamona	6
CAPÍTULO 2	8
DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DO MÉTODO DE TSC	8
2.1. Corrente termo-estimulada (TSC)	8
2.1.1. Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) e corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC)	8
CAPÍTULO 3	11
CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO EM MATERIAIS DIELÉTRICOS.....	11
3.1 Polarização.....	11
3.2. Despolarização.....	13
3.3. Energia de ativação e mobilidade de portadores de corrente.....	16
3.4. Cargas Espaciais.....	17
3.5. Efeito Dipolar	18
3.6. Medida Carga/ Descarga.....	18
CAPÍTULO 4.....	20

MATERIAL E MÉTODOS.....	20
4.1. Material.....	20
4.2. Métodos.....	20
4.2.1. Preparação de Amostras	20
4.2.2. Caracterização elétrica dos filmes.....	21
4.2.2.1. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC).....	21
4.2.2.2. Corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC)	23
4.2.2.3. Medidas de carga/descarga	24
4.2.3 Caracterização por DSC, DMTA e FTIR.....	25
4.2.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura	25
4.2.3.2. Análise Térmica Dinâmica Mecânica.....	25
4.2.3.3. Espectroscopia no infravermelho – FTIR	25
CAPÍTULO 5.....	26
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
5.1. Medidas de TSDC, de TSPC e de carga/descarga	26
5.2 Medidas de DSC e DMTA.....	33
5.3. Medidas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	36
CAPÍTULO 6.....	39
CONCLUSÃO	39
SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	40
APÊNDICE 1.....	41
BIBLIOGRAFIA.....	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do sistema de medidas de TSDC. A é o amperímetro, S, a amostra, V, a fonte de tensão e C, a chave. Para polarizar, desloca-se C para a posição 1 e, para curto-circuitar, posição 2.	10
Figura 2. (a) Moléculas dotadas de momento de dipolo elétrico permanente aleatório. (b) Presença de campo elétrico produzindo/resultando alinhamento parcial dos dipolos e agitação térmica impedindo o alinhamento completo.	18
Figura 3. Sistema de TSC ^[27]	22
Figura 4. Diagrama do TSDC. E = intensidade de campo aplicado durante a polarização, a ordem de 10^4 V/cm. T_p = temperatura de polarização (90°C). T_o = temperatura inicial (ambiente). T_f = temperatura em que se inicia a medida TSDC (10°C).	23
Figura 5. Diagrama mostrando os passos usados durante o uso da técnica TSPC. E = intensidade do campo aplicado durante a polarização, na ordem de 10^4 V/cm. T_o = temperatura de início de polarização (10°C). T_p = temperatura final da medida.	24
Figura 6. Curvas de TSDC para diferentes composições E=20kV/cm, indicando deslocamento de picos de temperatura das composições, 10/05, 10/07, 10/09, 10/10, 10/11 e 10/12.....	27
Figura 7. Curvas obtidas pela técnica TSDC para composição 10/10, com intensidade de campos variando de E = 5kV/cm a E = 30kV/cm.	27
Figura 8. Intensidade máxima de corrente I_p no primeiro pico, indicando a linearidade com relação aos campos E (referente à figura 7). T=39°C. (composição 10/10).	28
Figura 9. Curvas obtidas pela técnica TSPC para a composição 10/10, com intensidade de campos variando entre 5kV/cm e 30kV/cm.	29
Figura 10. Intensidade máxima de corrente I_p no pico obtido pelo espectro TSPC, indicando a linearidade com relação aos campos E (referente à figura 9).	29
Figura 11. Intensidade máxima de corrente I_p no segundo pico, em função do campo aplicado, indicando a não-linearidade com os campos (Amostra 10/10, referente ao segundo pico da figura 7).....	30
Figura 12. Curvas de medidas de polarização e despolarização elétrica. E_p (polarização) e E_d (despolarização) da ordem de 10^4 V/cm. Amostra 10/10.	31

Figura 13. Curvas de TSDC indicando o deslocamento para a esquerda com o aumento de poliol. $E=20\text{kV/cm}$	32
Figura 14. Curvas de TSDC indicando deslocamento de picos para a esquerda com o aumento de poliol, para as composições que apresentam dois picos. $E=15\text{kV/cm}$	33
Figura 15. Termogramas de DSC dos filmes nas composições 10/10, 10/07 e 10/05.....	34
Figura 16. Curvas de DMTA do filme com composição 10/10.....	35
Figura 17. Curvas de DMTA do filme com composição 10/07.....	35
Figura 18. Espectros no infravermelho da PU 10/07 nas últimas 48 horas que antecedeu o processo de cura.	36
Figura 19. Espectro infravermelho obtido de filmes de PU curados das composições 10/05, 10/07 e 10/10.....	37
Figura 20. Espectro infravermelho obtido do pré-polímero com KBr (esquerda) e poliol com KBr (direita). Medidas de transmitância.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperatura de picos para as diferentes composições de Pré-polímero/poliol.33

Tabela 2. Valores da temperatura de transição vítrea pela técnica DSC, TSDC e DMTA, para as amostras de composição: 10/10, 10/07 e 10/05. ...36



GLOSSÁRIO

- Blenda:** designa mistura de componentes, ou segmentos, que irão compor o material. É um termo bastante usado em tecnologia de poliuretano.
- Cura:** define o processo de polimerização de um polímero, a partir de monômero ou pré-reativos, formando uma macro molécula com características previamente definidas.
- DSC:** sigla adotada internacionalmente para a Calorimetria Exploratória Diferencial, técnica de análise térmica que estuda variações de energias ligadas a eventos de composição térmica.
- DMTA:** sigla adotada internacionalmente para Análise Termodinâmica Mecânica. É capaz de fornecer informações a respeito do sistema viscoelástico, sendo a tensão ou a deformação funções oscilatórias, normalmente senoidais.
- E_a:** símbolo que representa "Energia de Ativação". Diz-se E_a a energia necessária para induzir a movimentação de portadores em um dielétrico.
- Elastômero:** espécie sólida de resina de poliuretano. Pode ser macia, resiliente ou dura e também termoplástica ou termorrígida.
- IR:** Espectroscopia no Infravermelho. A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o estudo de polímeros está situada entre 4000 e 500cm⁻¹.
- KBr:** Brometo de Potássio, substância química usada para elaboração de pastilhas, empregadas em máscaras, para colher resultados no IR de substâncias líquidas (poliol e prépolímero).
- MDI:** sigla do p-fenileno dimetil diisocianato, empregado puro ou prepolimerizado em reações uretanas.
- NOC:** radical isocianato, que faz parte de moléculas e compostos orgânicos mono, di, tri, e polifuncionais. Em tecnologia PU, são grupos reativos que relacionam aos grupos OH.

Polarização: é a migração de cargas elétricas de um dielétrico para os pólos dos eletrodos, na presença de um campo elétrico, os quais apresentam sinais opostos às mesmas. Quanto maior for a polarização, maior será a probabilidade de quebra de ligações, (polares), para uma dada energia.

Poliuretano: resina sintética, produto da reação de substâncias polihidroxiladas com isocianatos (mono, di, tri, ou poliisocianatos) orgânicos puros ou em pré-polímeros.

Polióis: substâncias polihidroxiladas, funcionalmente ativas, com funcionalidade 1, 2, 3 etc. São éteres ou ésteres com hidroxila n-terminal, cuja estrutura faz parte de resinas poliuretanos, constituindo o segmento flexível.

Pré-polímero: substância preparada pela reação de isocianatos orgânicos com polióis, apresentando um teor pré-determinado (estequiométrico) de $-NCO$ livre. O pré-polímero faz parte da estrutura de materiais poliuretanos, caracterizando o segmento rígido.

PVDF: é um polímero semicristalino e leva o nome de poli(fluoreto de vinilideno). Apresenta alto potencial em fabricação de dispositivos eletroacústicos.

T_g : Temperatura de Transição Vítrea. É uma transição de segunda ordem e está associada à região amorfa do polímero. Representa a temperatura crítica em que há ou não mobilidade das cadeias moleculares.

TSDC: sigla adotada internacionalmente para a Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada. Consiste basicamente de um aquecimento controlado do material polarizado com o registro da corrente durante a despolarização.

TSPC: sigla adotada internacionalmente para a Corrente de Polarização Termicamente Estimulada. Consiste em obter a corrente de polarização. O aquecimento ocorre com um campo elétrico aplicado.

RESUMO

Nesta dissertação foi apresentado um estudo sobre preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona. Inicialmente, foram preparadas as composições, desde 10/03 a 10/12, na proporção em gramas de pré-polímero/poliól, pelo método de centrifugação. A caracterização elétrica foi feita, usando a técnica de corrente termicamente estimulada, TSC. As curvas de corrente de despolarização termo-estimada relativas às proporções acima de 10/09 apresentaram dois picos, enquanto que as abaixo desse mesmo valor, apresentaram apenas um pico. A análise desses picos foram complementadas com as técnicas de DSC e DMTA, por meio das quais verificamos que um dos picos indica a temperatura de transição vítrea da composição e o outro, a presença de cargas espaciais. Foi notado também que o aumento da quantidade de poliól nas composições causou um deslocamento dos picos no sentido a baixas temperaturas, indicando que ocorreu alteração na sua temperatura de transição vítrea, tornando-as mais flexíveis e transparentes. Por meio da espectroscopia no Infra-vermelho, foi verificado que o tempo de cura das composições foi em torno de 17 dias e que reação de isocianato no poliuretano foi total para as amostras de proporção acima de 10/09.



ABSTRACT

Thin films of vegetable-based polyurethane (PU) were obtained by spin-coating technique with different rate of polyol and pre-polymer, (pre-polymer/polyol). Using thermally stimulated discharge current (TSDC) technique, the influence of pre-polymer/polyol rate on electrical properties of the sample was studied. Gold electrodes were deposited on to both side of the electrodes for electrical contact and they were poled with 10^6V/m electric field. In the temperature range of 10°C to 90°C two peak observed in TSDC measurement to some rate of pre-polymer/polyol. The first peak might be due to a dipolar process and was shifted to lower temperatures as the polyol contents was increased. The second one could be attributed to space charges which also was shifted to lower temperatures with polyol contents. The glass transition temperature of the each different rate of pre-polymer/polyol were measurements by DSC and DMTA. The changes in positions and magnitude of the peaks indicate that the electrical properties of PU can be changed by pre-polymer/polyol relation.

INTRODUÇÃO

O mercado mundial de polímeros tem crescido acentuadamente nos últimos tempos. Entre plásticos, blendas e ligas poliméricas, os polímeros tem se destacado, representando mais de 30% do consumo. A taxa anual de crescimento no consumo desses materiais é por volta de 9% e tendo sido constante nos últimos dez anos. Além disso, o volume anual de patentes de blendas poliméricas continua aumentando, fato que mostra a versatilidade desses materiais, quando se deseja compatibilizar propriedades de polímeros variados^[1].

Polímeros que apresentam grande versatilidade são os poliuretanos (PUs). Os PUs possuem grandes potencialidades de aplicação como produtos alternativos na fabricação de borrachas, tintas, adesivos, revestimentos, poltronas de avião etc^[2].

O PU estudado neste trabalho é derivado do óleo de mamona, compostos hidroxilado (poliol) com o pré-polímero, resultado da reação de uma quantidade relativamente pequena de poliol e diisocianato. O grande interesse na utilização desse material deve-se ao fato de ele poder substituir isolantes de porcelana usados em redes de alta tensão, além de sua aplicação na área médica, por ser um material biocompatível^[2,3].

Existem vários trabalhos que tratam da caracterização mecânica de PUs^[4,5]. O presente trabalho, entretanto, é o primeiro a preocupar-se com a caracterização elétrica desse material.

Em vista dessa preocupação, o objetivo principal deste trabalho foi o de obter e caracterizar eletricamente, pela técnica de corrente termo estimulada (TSC), filmes de poliuretano (PU), derivado do óleo de mamona. Para isso, foram estudados filmes com diferentes composições de pré-polímero e poliol, visando a obter um material com propriedade elétrica otimizada em função de sua composição.



O presente trabalho encontra-se estruturado da seguinte forma: no capítulo 1, apresentamos uma fundamentação teórica sobre polímeros em geral. Fazemos, no capítulo 2, uma descrição da técnica de corrente termoestimulada, TSC. As considerações teóricas sobre o processo de polarização e despolarização em materiais dielétricos, bem como mecanismos envolvidos nesses processos, encontram-se no capítulo 3. Apresentamos, no capítulo 4, os materiais utilizados na preparação dos filmes, bem como a descrição das suas condições de caracterização. Os resultados dessas caracterizações encontram-se no capítulo 5. No capítulo 6, são apresentadas as principais conclusões do trabalho. Incluímos, no final dessa dissertação, apresentamos algumas sugestões para futuros trabalhos e um apêndice constando a dedução da equação de Debye para um tempo único de relaxação.



CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão mostradas algumas comparações entre polímeros naturais, sintéticos e condutores, comentando-se os principais tipos de PUs: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros, dando ênfase ao PU derivado do óleo de mamona.

1.1. Polímeros

Polímeros são compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos, naturais ou sintéticos, de alto peso molecular. Constituem-se de partes repetitivas em sua molécula, propriedade expressa na sua própria denominação **poli** = vários e **mero** = unidades.

1.1.1. Polímeros naturais

Os polímeros naturais têm sido utilizados desde os tempos remotos. Desde o início, o homem tem dependido da matéria animal e vegetal para seu sustento, proteção, calefação e outras necessidades. Há milhares de anos que as resinas e as gomas naturais vem sendo usadas. Por exemplo, o asfalto já era utilizado nos tempos pré-bíblicos; o âmbar era conhecido dos antigos gregos; e a goma de mascar já era usada pelos romanos. Podemos citar, como compostos poliméricos naturais, os esteróides (colesterol), os polissacarídeos (celulose, amido), os terpenos (existentes nos óleos essenciais de muitas plantas), as proteínas (ácidos nucleicos) e os poliisopreno (borracha natural)^[6,7].



1.1.2. Polímeros sintéticos

Os polímeros sintéticos podem ser obtidos por meio de uma reação química denominada **polimerização**, e a substância que lhe dá origem é chamada de **monômero**.

A idéia inicial dos químicos era a de produzir polímeros artificiais, baseando-se nas propriedades dos polímeros naturais. A partir da segunda guerra mundial, veio então a descoberta do *nylon* como substituto da seda. Foi o surgimento da borracha e couros sintéticos. Com essas descobertas, o uso de materiais poliméricos se expandiu, originando vários outros produtos, como, por exemplo: fibras para tecidos, mobiliários, utensílios plásticos, tintas à base de látex, brinquedos, escovas de dente, bacias de plásticos, borrachas sintéticas para pneus, bolas e muitos outros objetos^[2,7].

1.1.3. Polímeros isolantes

São polímeros isolantes aqueles que são maus condutores de eletricidade, devido à falta de disponibilidade de grandes números de elétrons livres para participar do processo de condução. Podemos citar, como exemplo, o polietileno, cuja condutividade está entre 10^{-15} a 10^{-17} S/cm. A aplicação de polímeros isolantes é muito ampla, abrangendo desde o uso em equipamentos eletro-eletrônicos até o emprego na fabricação de capacitores.

1.1.4. Polímeros condutores

A faixa de condutividade observada em materiais poliméricos abrange uma faixa de 25 ordens de grandeza^[8], é uma das maiores variações em propriedades de materiais. Embora a tendência seja a de considerar os polímeros inicialmente como isolantes, esse conceito tem mudado nos últimos anos, devido às variadas técnicas introduzidas para aumentar a sua condutividade, como, por exemplo, a técnica de exposição a agentes químicos. É conhecido, na literatura especializada sobre o assunto,



que, quanto a sua condutividade, o poliacetileno, ao ser exposto ao iodo, torna-se um condutor elétrico intrínseco, com condutividade da ordem de $10^2 \text{ S/cm}^{[8,9]}$.

1.2. Poliuretanos sintéticos

Desenvolvido na Alemanha há mais de meio século, os poliuretanos sintéticos constituem uma importante família de polímeros sintéticos que apresentam grupos uretanos em sua cadeia. Os PUs são divididos em: termoplásticos, termorrígidos e elastômeros.

1.2.1. Termoplásticos

Os PUs termosplásticos são obtidos pela reação aditiva de diálcool com diisocianato ou, secundariamente, pela reação condensada de aminas com ésteres de ácidos clorados. Com pesos moleculares da ordem de 8.000 g/mol , apresentam cadeias lineares e elevada tendência à cristalização em relação às poliamidas, o que lhes confere elevada resistência mecânica. Encontram aplicação como alternativa para as poliamidas, na moldagem por injeção, extrusão e na produção de fibras, *lycra*, cerdas e espumas, estas em larga faixa de densidade e flexibilidade, para aplicação em embalagens e estofamentos^[10]. Os PUs termoplásticos possuem a propriedade de se tornar mole, quando aquecido, e a de se tornar duro, quando resfriado. Esse processo é reversível e repetitivo, mas apresenta tendência à fragilização, amarelecimento, e há deterioração geral das propriedades com a exposição à radiação ultravioleta da luz^[11].

1.2.2. Termorrígidos

Os PUs termorrígidos são aqueles que apresentam ligações cruzadas em suas cadeias e resultam das reações aditivas de di ou triisocianato sobre resinas poliésteres ou sobre produtos com poli-hidroxilificações.



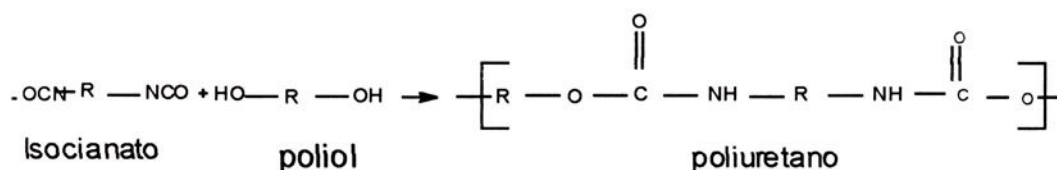
A reação de diisocianato com pré-poliésteres estabelece ligações entre as moléculas destes, permitindo a obtenção de produtos cujas propriedades variam num amplo espectro, dependendo do grau de interligação estabelecido, resultando daí colas, lacas de cobertura e massas para prensagem. Tornam-se permanentemente duros quando submetidos à aplicação de calor. O excesso de diisocianato promove uma reação mais complexa, e ao liberar CO₂, atua como agente de formação de espuma, ao mesmo tempo em que sofre reação de cura^[12].

1.2.3. Elastômeros

Os elastômeros são PUs amorfos que apresentam cadeias moleculares altamente torcidas, dobradas e espiraladas, propriedades que lhe conferem elasticidade semelhante à da borracha. Em outras palavras, os elastômeros possuem a propriedade de se deformar segundo níveis de deformação muito grandes e, em seguida, retornar, tais como molas, à sua forma original.

1.3. Poliuretano derivado do óleo de mamona

O poliuretano derivado do óleo de mamona é um polímero constituído de isocianato e poliol. Para obtê-lo, usa-se resina derivada do óleo de mamona, cuja fórmula estrutural é:



O pré-polímero é um material constituído de isocianato com um percentual relativamente pequeno de poliol com uma prévia polimerização, o que leva ao aumento da massa molecular. Assim, a substância pré-polimérica continua apresentando radicais livres para eventuais ligações.

Dependendo do tipo de resultado pretendido para o poliuretano do óleo de mamona, consegue-se uma estrutura molecular de cadeias diferenciadas. Quando o diisocianato reage com o pré-polímero podem ser



gerados materiais com propriedades físico-químicas diferentes.

PUs derivados do óleo de mamona podem ser biodegradáveis, o que potencializa sua aplicação no campo médico e odontológico ^[2]. Os PUs possuem posição de destaque entre outros polímeros de uso industrial, pois quando elastômero, tem aplicabilidade como “plásticos de engenharia”, cooperando na obtenção de materiais nobres, mais leves e de alta resistência, no campo tecnológico. Por serem materiais tenazes, resistentes à abrasão e ao impacto, e também por apresentarem excelente resistência química à maioria dos líquidos orgânicos na forma de óleos e fluídos, os PUs derivados do óleo de mamona encontram-se em posição privilegiada frente a outros polímeros. ^[13]



CAPÍTULO 2

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DO MÉTODO DE TSC

2.1. Corrente termo-estimulada (TSC)

A técnica de TSC é uma ferramenta importante para analisar os materiais dielétricos, em curto intervalo de tempo. Essa técnica indica os mecanismos responsáveis pelo decaimento de cargas de dielétricos^[14] assim como dados sobre o carregamento de cargas. A TSC é extensivamente utilizada nos estudos e nas formações e agregação de impurezas, dipolos, vacâncias em cristais iônicos.

A análise de TSC pode ser usada nos estudos de baixa frequência para relaxação dielétrica em sólidos e líquidos super congelados^[15]. Esse emprego é interessante devido ao comportamento dielétrico da maioria dos sólidos, que, por serem complexos, necessitam ainda de investigações mais aprofundadas. Estendendo para o lado de pesquisas em dielétricos, a TSC mostra diferenças entre relaxações dipolares e carga espacial.

A pureza de um material pode ser estudada através da técnica TSC, pois as impurezas geram um aumento do número de portadores ionizáveis e contribuem, temporariamente, para a permanência de cargas armazenadas.

A técnica de TSC pode ser dividida em duas outras: corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) e corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC).

2.1.1. Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) e corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC)



A técnica TSDC é de grande valor nos estudos de propriedades elétricas e de mudanças no movimento molecular, devido ao comportamento térmico de dielétricos. A corrente de despolarização é registrada e analisada em função da temperatura. Os picos registrados nos gráficos resultantes da variação da temperatura são originários de um ou mais processo de relaxação e dependem também da natureza do eletrodo^[16].

Essa técnica aplicada em polímeros sólidos tornou-se reconhecida rapidamente como uma rica fonte para obtenção de informações sobre mecanismos de condução. As análises TSDC envolvem as seguintes medidas quantitativas: concentrações de impurezas, larga variedade de possíveis movimentos moleculares, caracterização dos estados de macromolécula e efeitos químicos (estado de cura, degradação química).

A análise TSDC é realizada, basicamente, considerando a amostra como um capacitor de placas paralelas preenchido com um dielétrico, como ilustrado na figura 1. Um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos (ligando-se a chave na posição 1), de forma a ocorrer a polarização do dielétrico. Esse estado de polarização induz cargas nos eletrodos adjacentes, iguais em intensidade e de sinais opostos aos das superfícies da amostra. Essas cargas são chamadas de **cargas imagem**. Os eletrodos externos são, então, curto-circuitados (mudando-se a chave para a posição 2) e, através de um amperímetro de alta sensibilidade (A), pode-se medir a corrente elétrica. A fase TSDC desse processo começa com o estabelecimento de uma taxa constante de aquecimento. Como resultado, obtém-se uma resposta de corrente em função da temperatura, representada em um termograma de corrente de despolarização termicamente estimulada. Durante experimentos de TSDC, os dielétricos são utilizados na forma de filmes finos, o que permite obter altos valores de campo elétrico para baixos valores de potenciais aplicados externamente^[13]. A técnica TSPC apresenta em um processo mais curto que a técnica TSDC, evidencia a mobilidade molecular, que pode ser proveniente de impurezas do material, de dipolos induzidos em materiais ou migração de vacância iônica.



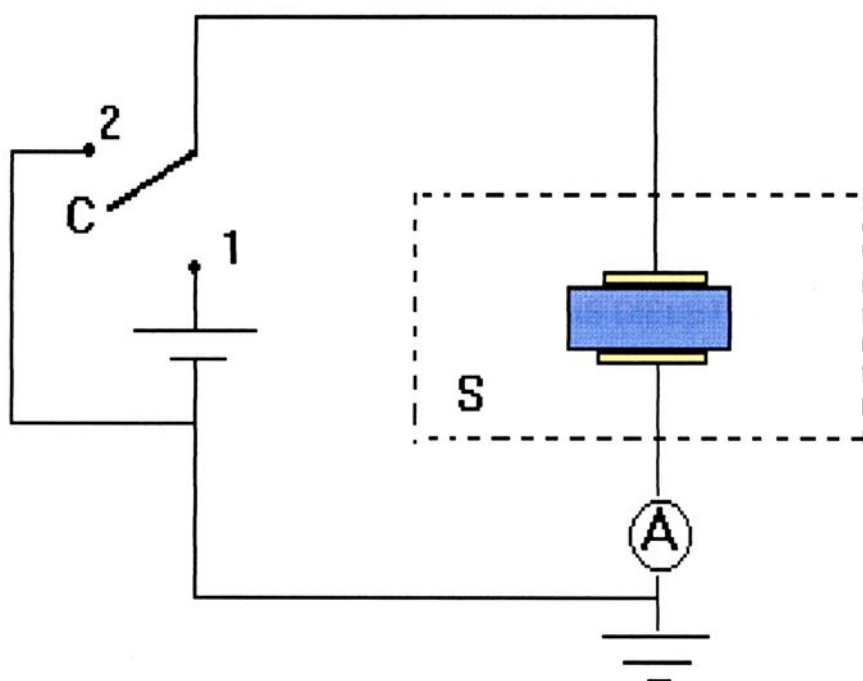


Figura 1. Esquema do sistema de medidas de TSDC. A é o amperímetro, S, a amostra, V, a fonte de tensão e C, a chave. Para polarizar, desloca-se C para a posição 1 e, para curto-circuitar, posição 2.

CAPÍTULO 3

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE POLARIZAÇÃO E DESPOLARIZAÇÃO EM MATERIAIS DIELÉTRICOS

3.1 Polarização

A polarização é um fenômeno que ocorre quando a aplicação de um campo elétrico em um dielétrico provoca um deslocamento macroscópico ou microscópico de cargas no seu interior. Várias são as formas da ocorrência de polarizações, tais como: a) polarização dipolar (resultante da orientação de dipolos permanentes); b) polarização devido à translação parcial de cargas intrínsecas perto dos eletrodos; c) polarização devido a defeitos estruturais (impurezas) e outras.

Ao nos referirmos à polarização dipolar, lembramos do modelo de Debye, que está relacionado com a rotação livres de dipolos^[17] e é baseado numa barreira simétrica de potencial, que depende do campo aplicado. A polarização sofrida pela presença de carga espacial, por outro lado, se comporta como os modelos de Debye e Fröhlich, conforme foram mostrados em experimentos de TSPC e TSDC, apresentando comportamento linear com o campo aplicado^[18]. Esses mecanismos, que originam polarizações envolvidas pela evolução temporal, registram competição entre a ação orientadora do campo e a ação desorientadora, devido ao movimento térmico.

Considerando que, se o equilíbrio for caracterizado por um tempo de relaxação único, de acordo com o modelo de Debye, a evolução temporal da polarização dipolar em um polímero submetido à ação de um campo elétrico E_p é descrito pela equação:



$$\frac{dP}{dt} = \frac{\alpha \cdot E_p}{\tau} - \frac{P}{\tau} \quad (01)$$

onde, τ é o tempo de relaxação; α é igual a $\epsilon_0 \chi$, com ϵ_0 sendo a permissividade do vácuo e χ , a susceptibilidade elétrica.

Considerando uma temperatura de polarização constante e as condições de contorno $P = 0$, para $t = 0$ e $P = \alpha E_p$, quando $t \rightarrow \infty$, e integrando a equação (01), temos

$$P = P_o \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (02)$$

onde, da equação de Langevin^[19,20], tem-se que

$$P_o = \frac{s \cdot N \cdot \mu^2 \cdot E_p}{K \cdot T_p} \quad (03)$$

sendo N , a densidade de dipolos; μ , o momento dipolar; E_p , o campo aplicado; T_p , a temperatura de polarização; K , a constante de Boltzmann e s , o fator geométrico que depende do comportamento espacial dos dipolos (no modelo de Debye, $s=1/3$ (tridimensional)).

O tempo de relaxação, τ , descrito por Arrhenius, é, de acordo com o modelo de Debye^[21], dado por:

$$\tau = \tau_o \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (04)$$

sendo, E_a , a energia de ativação dos dipolos; τ_o , a frequência de vibração dos dipolos; e T , a temperatura absoluta.

Da equação (01) e (02), determina-se a densidade de corrente de polarização J_c (corrente de condução) ou J_p (corrente anômala), que fica assim:

$$J_p = \frac{dP}{dt} = \frac{P_o}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (05)$$

Considerando, agora, a existência da corrente de condução, a densidade de corrente total fica assim:

$$J = J_p + J_c \quad (06)$$

sendo J a densidade de corrente total e J_c , a densidade de corrente de condução.

Quando o material alcança a polarização de equilíbrio P_o , significa que a intensidade de J_p adquiriu corrente isotérmica J_c . Se t_p for suficientemente grande para completar o equilíbrio do dielétrico, teremos a imagem da densidade de corrente $J_d(t, \infty)$ durante a carga

$$-J_p(t) = J_d(t, \infty) \quad (07)$$

sendo J_p o resultado do movimento de orientação de dipolos dentro do material, devido a sua interação com o campo elétrico. De forma análoga à equação (05), podemos relacionar a despolarização isotérmica J_d como:

$$J_d = -\frac{P_o}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (08)$$

onde J_d é a densidade de corrente de despolarização.

3.2. Despolarização

Quando um dielétrico for polarizado em uma temperatura T_p e resfriado até a temperatura T_o e, em seguida, colocado em curto circuito e então aquecido a uma taxa constante β , de modo que:

$$T = T_o + \beta \cdot t \quad (09)$$



a despolarização é mostrada pela parte homogênea da equação (01)

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} = -\frac{P}{\tau_o} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (10)$$

ou

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau_o} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (11)$$

Derivando a equação (09), em relação ao tempo t , e substituindo em (11), e depois integrando-a, temos:

$$\int_{P_o}^P \frac{dP'}{P'} = -\frac{1}{\tau_o \cdot \beta} \int_{T_o}^T e^{-\frac{E_a}{KT}} dT' \quad (12)$$

$$P = P_o \cdot e^{-\frac{1}{\tau_o \cdot \beta} \int_{T_o}^T e^{-\frac{E_a}{KT}} dT} \quad (13)$$

Para chegar à equação de despolarização termo estimulada, a corrente

$J_d = -\frac{dP}{dt}$, escreve-se;

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \beta \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\beta \cdot d}{dT} \left[P_o \cdot e^{-\frac{1}{\tau \cdot \beta} \int_{T_o}^T e^{-\frac{E_a}{KT}} dT'} \right] = \\ &= \left[\beta \cdot P_o \cdot e^{-\frac{1}{\tau \cdot \beta} \int_{T_o}^T e^{-\frac{E_a}{KT}} dT} \cdot \left(-\frac{1}{\tau_o \cdot \beta} e^{-\frac{E_a}{KT}} \right) \right] = \\ &= -\frac{P_o}{\tau_o} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \cdot e^{-\frac{1}{\tau \cdot \beta} \int_{T_o}^T e^{-\frac{E_a}{KT}} dT'}, \end{aligned}$$

$$J_d = -\frac{P_o}{\tau_o} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \cdot e^{\left[-\frac{1}{\tau_o \cdot \beta} \int_{T_o}^T e^{-\frac{E}{KT}} dT' \right]} \quad (14)$$

A equação (14) apresenta um pico de corrente em função da temperatura, que fica caracterizada pelo decaimento exponencial do tempo de relaxação. A posição deste pico será dada quando se deriva a equação (14) em relação à temperatura.

$$J_d = -\frac{P_o}{\tau_o} e^{-\frac{E_a}{KT}} e^{-U}$$

$$\frac{dJ_d}{dT} = -\frac{P_o}{\tau_o} e^{-\frac{E_a}{KT}} \left(-\frac{E_a}{KT^2} \right) - \frac{P_o}{\tau_o} e^{-\frac{E_a}{KT}} \frac{de^{-U}}{dT} \Rightarrow$$

$$\frac{dJ_d}{dT} = -\frac{P_o}{\tau_o} e^{-\frac{E_a}{KT}} \left(-\frac{E_a}{KT^2} \right) - \frac{P_o}{\tau_o} e^{-\frac{E_a}{KT}} \left(-\frac{1}{\tau_o \beta} e^{-\frac{E_a}{KT}} \right) = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{P_o}{\tau_o} e^{-\frac{E_a}{KT}} \left[\left(-\frac{E_a}{KT^2} \right) + \left(-\frac{1}{\tau_o \beta} e^{-\frac{E_a}{KT}} \right) \right] = 0$$

e, fazendo o termo entre colchetes igual a zero, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{E_a}{KT_{Max}^2} &= \frac{1}{\tau_o \cdot \beta} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT_{Max}}} \\ \frac{KT_{Max}^2}{\tau_o \cdot \beta \cdot E_a} &= e^{-\frac{E_a}{KT_{Max}}} \end{aligned} \quad (15)$$

onde T_{Max} é a temperatura de pico máximo, que apresenta a maior intensidade de corrente.

A polarização P_o consiste na área envolvida pela curva da corrente, dado obtido pela curva de TSDC. Assim:

$$\begin{aligned}
 J_d &= \frac{dq}{dt} \Rightarrow J_d = -\frac{dP}{dt} = \frac{I}{A} \\
 -dP &= \frac{I}{A}(t) \cdot dt \\
 P_o &= \int_0^{\infty} \frac{I}{A}(t) \frac{dT}{\beta}
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

sendo A a área dos eletrodos da amostra e foi utilizada a polarização P tendendo a zero, para tempos infinitos.

3.3. Energia de ativação e mobilidade de portadores de corrente

Considera-se energia de ativação a energia necessária para estimular o movimento de portadores de cargas. Medidas de TSDC obtidas com a variação da temperatura em materiais poliméricos levam a algumas considerações que estão relacionadas com o movimento dos portadores de carga.

A despolarização ocorrida em função da variação de temperatura em materiais poliméricos atenua as considerações relacionadas diretamente com o movimento dos portadores livres, quando estes estiverem previamente armadilhados dentro do material sob a ação de um campo elétrico interno. A diferença entre portadores que são liberados a baixas temperaturas e os que são liberados a altas temperaturas reside no fato de o primeiro tipo estar preso em armadilhas rasas e o segundo estar preso em armadilhas profundas. A energia de ativação necessária aos portadores que se encontram em níveis de armadilhamento rasos ou profundos pode ser determinada por recurso à análise da corrente de despolarização em função da temperatura

O método para determinar a mobilidade de portadores foi criado por Sessler e West^[22], que caracterizam melhor o dielétrico, por meio do espectro TSDC, e fizeram as medidas com o circuito aberto.



A mobilidade de portadores armadilhados pode ser determinada também usando medidas de TSDC e cargas $q(t)$ induzidas sob o eletrodo. A dependência de temperatura resulta na dependência da mobilidade de portadores de correntes positivas e negativas. Em alguns polímeros, a inclinação do segmento da linha é dada por $u = f(1/T)$, podendo-se, então, encontrar a energia de ativação dos portadores por este método, denominado **Método do cálculo da energia de ativação pela subida inicial** (*initial rise*)^[22]. Como a energia de ativação e o fator exponencial de relaxação τ_0 caracterizam o tempo de relaxação do processo, pode ser demonstrada através da equação de Arrhenius,

$$I = I_0 e^{-\frac{E_a}{KT}}, \quad (17)$$

que a energia de ativação, E_a , é dada por^[22]:

$$E_a = KT \ln \frac{I}{I_0} \quad (18)$$

onde K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, I é a intensidade de corrente de relaxação e I_0 é a corrente ôhmica.

3.4. Cargas Espaciais

Sabe-se que cargas espaciais nos materiais poliméricos estão associadas ao campo elétrico aplicado, o qual causará campo interno maior ou menor que o campo externo. As medições de cargas espaciais servem para registrar correntes geradas durante o aquecimento de uma amostra previamente polarizada, a uma taxa de aquecimento constante. Esse tipo de medição permite dimensionar a carga espacial presente na amostra ou verificar se a quantidade de carga espacial acumulada é considerável ou não. A intensidade de corrente obtida pela técnica TSDC resulta da reorientação dipolar e de distribuição de cargas espaciais^[23].



Medidas de TSDC mostram que cargas espaciais são liberadas em temperaturas maiores do que a relaxação dipolar. Por exemplo, no poli(fluoreto de vinilideno) PVDF, a relaxação dipolar ocorre a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a relaxação referente à carga espacial ocorre a uma temperatura em torno da temperatura ambiente^[24].

3.5. Efeito Dipolar

Aplicando campo elétrico sobre um material polimérico que contenha momentos de dipolos elétrico permanente, a tendência a de é acontecer um alinhamento dos dipolos, que varia com a agitação térmica, se for um dielétrico polar. Assim, a orientação desses dipolos aumenta com a intensidade do campo aplicado e diminui com o aumento da temperatura, como se observa na figura 2, sendo difícil haver uma orientação perfeita.^[25]

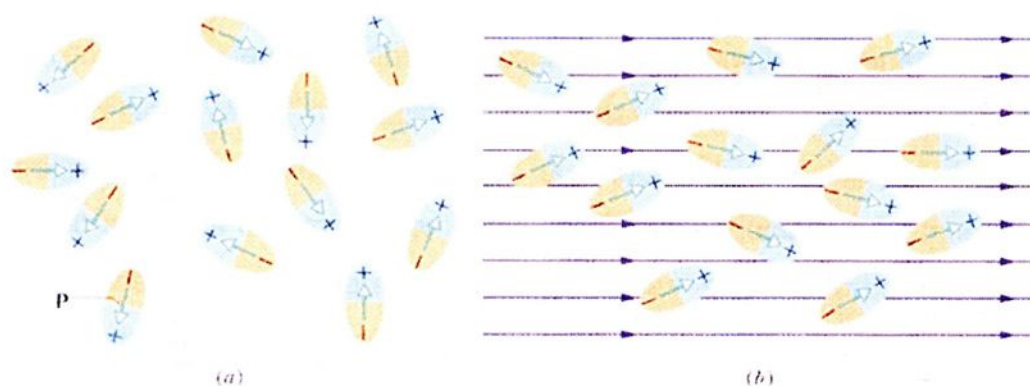


Figura 2. (a) Moléculas dotadas de momento de dipolo elétrico permanente aleatório. (b) Presença de campo elétrico produzindo/resultando alinhamento parcial dos dipolos e agitação térmica impedindo o alinhamento completo.

3.6. Medida Carga/ Descarga

De modo geral, a corrente de decaimento é obtida por meio de um processo físico referente ao movimento de cargas reais ou induzidas armazenadas no dielétrico. O movimento de cargas armazenadas em polímeros está relacionado ao aumento do campo interno do dielétrico.

Durante esse fluxo, as cargas podem sofrer recombinação de sinais opostos uma com as outras, e esta recombinação pode, por sua vez, recombinar-se com cargas compensadas^[26]. Recombinação de cargas dentro do dielétrico ou próximo aos eletrodos não produzem corrente elétrica no circuito externo.

Os estudos sobre o decaimento de corrente com o tempo mostram que, tanto na polarização como na despolarização, a intensidade de corrente cai em algumas ordens de grandezas a partir dos primeiros segundos de medida (corrente transiente). Essa corrente obedece à seguinte equação:

$$I(t) = A(T)t^{-n} \quad (21)$$

Essa relação mostra o decaimento observado nos casos de correntes transientes, nos quais: $A(T)$ é um fator dependente da temperatura; n é o fator que determina qual o tipo de contribuição para a formação do pico; I é a corrente e t é o tempo depois da aplicação ou remoção do campo.

Existem vários mecanismos que justificam esses comportamentos, entre eles: polarização de eletrodos; orientação dipolar; injeção de carga levando a efeitos de armadilhamentos de cargas espaciais; tunelamento de cargas dos eletrodos para armadilhas vazias e portadores de cargas saltando de um estado localizado para outro.



CAPÍTULO 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

O pré-polímero (F329) usado neste trabalho foi obtido a partir do difenilmetano diisocianato (MDI) e do poliol trifuncional, derivado do óleo de mamona, que contém 89% de triglicéride do ácido ricinoleico (poliol-P21L). Esse material foi fornecido pelo Grupo de Química Analítica e Tecnológica de Polímeros, do Instituto de Química de São Carlos/USP, e usado como recebido.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação de Amostras

Preparamos as amostras em forma de filmes, usando o pré-polímero e a triglicéride do ácido ricinoleico (poliol), rotulados como F-329 e P21L, respectivamente.

Fixamos uma quantidade de pré-polímero para todas as amostras e variamos a quantidade de poliol.

A pesagem do material foi feita em uma balança de precisão eletrônica ER-180A. Primeiramente, pesamos o pré-polímero e o colocamos em uma dessecadora, sob vácuo durante, 10 a 20 minutos, tempo necessário para as bolhas de ar serem eliminadas. Em seguida, misturamos



manualmente o pré-polímero ao polioli na proporção desejada, utilizando um bastão de vidro para auxiliar e acelerar o processo de polimerização. Colocamos essa mistura no dissecador sob vácuo, para eliminar novas bolhas de ar. Após um período de 5 a 10 minutos, retiramos a mistura do dissecador e a esparramamos sobre um substrato de vidro de 8 cm de diâmetro, para, então, ser conduzida à centrifuga (*spin-coating*), a uma rotação de 1100 rpm. O substrato contendo a solução foi colocado em ambiente limpo e deixado por uma semana para completa polimerização (verificada pela análise de infravermelho apresentada no item 5.3, figura19, página 37. Preparamos oito tipos diferentes de filmes, pré/polioli: 10/03, 10/05, 10/06, 10/07, 10/09, 10/10, 10/11 e 10/12. Retiramos os filmes dos substratos, usando água destilada em temperatura ambiente, para facilitar a remoção. Após a retirada, procedemos à secagem do filme, envolvendo-o em papel de algodão.

4.2.2. Caracterização elétrica dos filmes

Para as medidas elétricas, depositamos eletrodos de ouro em ambas as faces dos filmes para contatos elétricos. Os eletrodos possuíam uma área circular de 1cm de diâmetro e foram depositados sob alto vácuo.

4.2.2.1. Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (TSDC)

As medidas de TSDC foram feitas em um sistema de TSC da TOYO SEIKI com uma fonte de tensão da KEITHLEY-MOD.247 e um eletrômetro 610 C da KEITHELY.

A figura 3 apresenta um perfil do instrumento TSC. Nessa figura, podemos observar o porta amostras, indicando a posição da amostra entre o eletrodo superior e inferior, *specimen(film)*. O aquecimento da amostra é feito com a resistência (*heater*) encaixada ao porta amostras (*quick joint for heater*) e envolvida por uma capa (*shield cover*) que fica presa na parte superior (*quick catch*). O resfriamento pode ser feito com nitrogênio líquido,



usando o reservatório (*liquid nitrogen*). O termopar (*thermo couple*) utilizado é o cromel-alummel. O sistema de vácuo deve ser acoplado ao canal indicado à esquerda (*vacuum or gas charge*). No nosso sistema foi acoplada uma bomba mecânica. O eletrômetro e a fonte de tensão foram conectados na parte inferior, indicada na figura 3 como *electrode connector* – *upper* e *lower*.

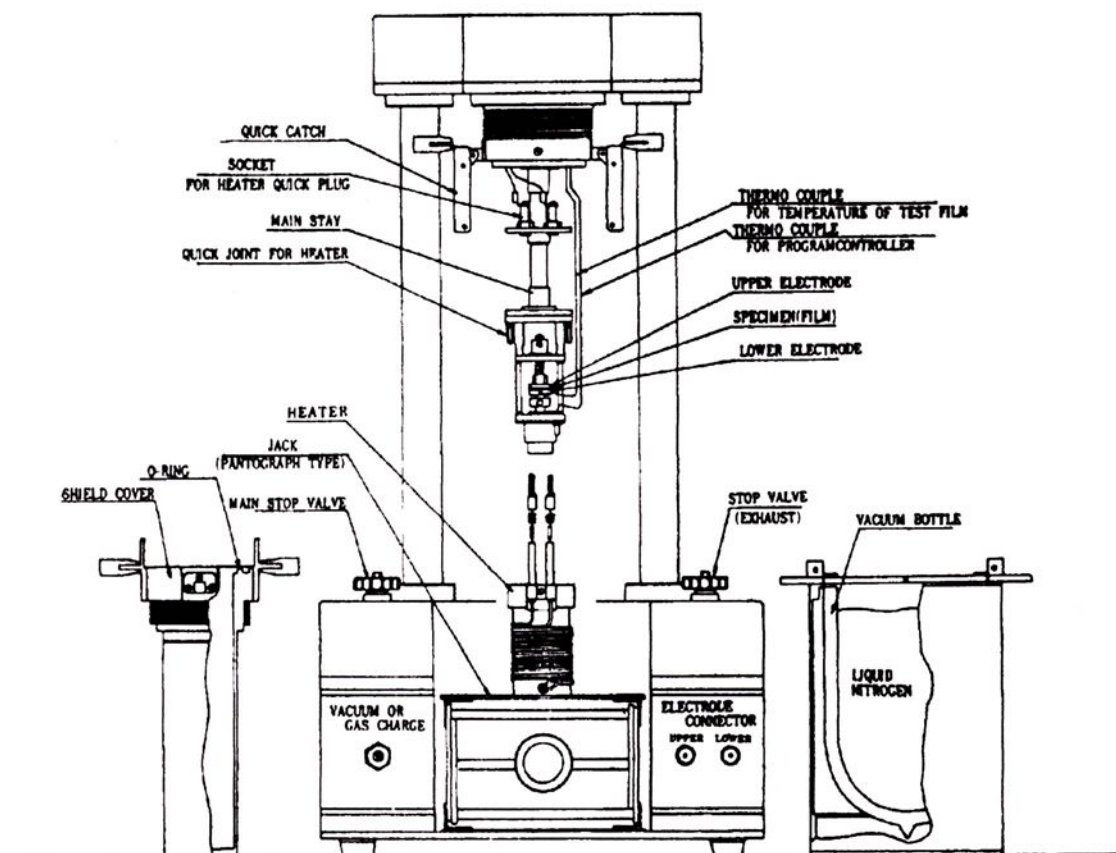


Figura 3. Sistema de TSC^[27]

O procedimento seguido para as medidas de TSDC está esquematizado na figura 4.

Primeiramente, eleva-se a temperatura do sistema contendo a amostra até T_p (temperatura de polarização). Após atingir T_p , aplica-se o campo elétrico E_p (campo de polarização), por um tempo de t_p (tempo de polarização). Após ter decorrido t_p , resfria-se o sistema, mantendo-se o

campo elétrico aplicado, até T_f (temperatura final desejada). Ao atingir T_f , retira-se o campo e coloca-se a amostra em curto-circuito, por um tempo igual a t_p . Por último, mantendo-se a amostra em curto, aquece-se o sistema a uma taxa constante e registra-se a corrente em função de temperatura. Os dados de corrente e temperatura são coletados e armazenados em microcomputador, acoplado ao sistema TSC. As medidas todas são feitas sob vácuo dinâmico.

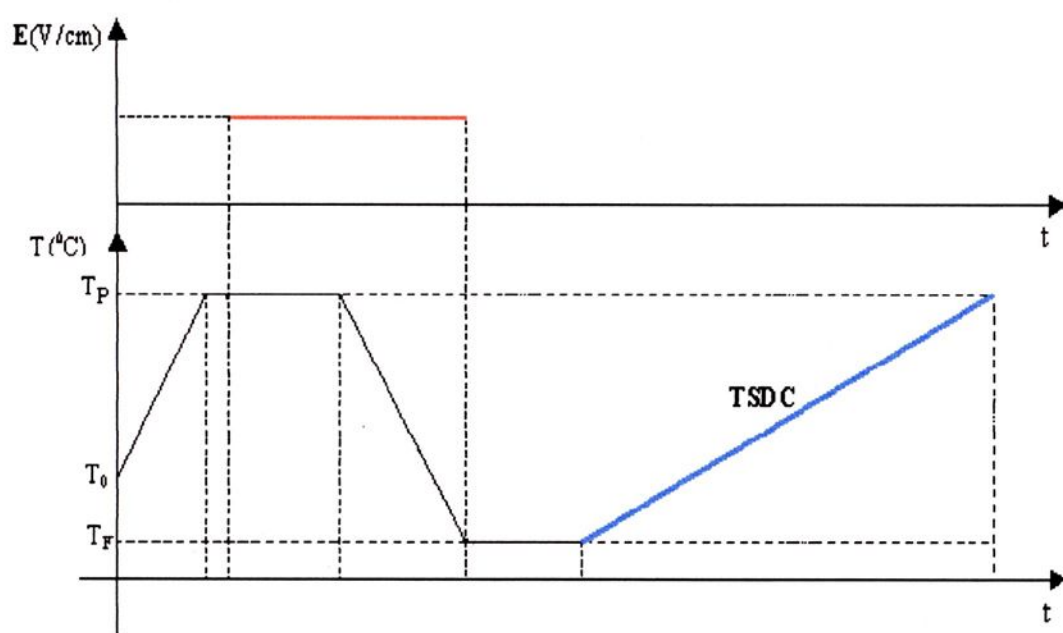


Figura 4. Diagrama do TSDC. E = intensidade de campo aplicado durante a polarização, a ordem de 10^4 V/cm. T_P = temperatura de polarização (90°C). T_0 = temperatura inicial (ambiente). T_F = temperatura em que se inicia a medida TSDC (10°C).

4.2.2.2. Corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC)

Para efetuar as medidas de TSPC, usamos o mesmo sistema utilizado para medidas de TSDC. No entanto, nesta técnica TSPC, usamos apenas um passo na programação. Procedemos a aplicação de um campo elétrico constante na amostra, aquecida a uma taxa constante de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, até $T_P = 90^\circ\text{C}$. Registramos os resultados através do sistema de aquisição de dados, mencionado anteriormente.

O procedimento seguido para essas medidas está esquematizado na figura 5.

Inicialmente, coloca-se o sistema contendo a amostra na temperatura inicial desejada (T_o), mantendo-a, nessas condições, por um determinado tempo (t_o), para estabilização de temperatura. Em seguida, aplica-se o campo elétrico, aquece-se o sistema, a uma taxa constante até a temperatura desejada, e registra-se a corrente em função de temperatura durante o aquecimento.

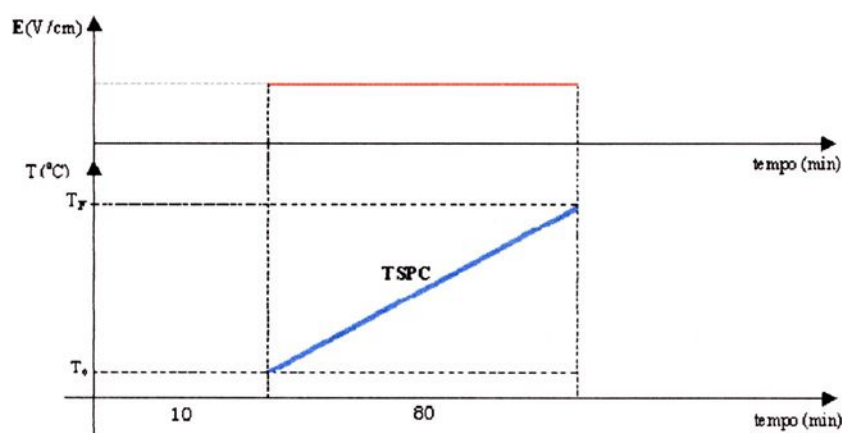


Figura 5. Diagrama mostrando os passos usados durante o uso da técnica TSPC. E = intensidade do campo aplicado durante a polarização, na ordem de 10^4 V/cm. T_o = temperatura de início de polarização (10°C). T_F = temperatura final da medida.

4.2.2.3. Medidas de carga/descarga

As medidas de carga/descarga foram feitas à temperatura constante e sob vácuo. Primeiramente, a amostra foi polarizada com um campo elétrico constante durante 3 horas e 10 minutos, período em que a corrente de polarização foi registrada. Na sequência, o campo elétrico ficou aplicado por mais 24 horas. Após esse período de tempo, a amostra foi curto-circuitada e a corrente de despolarização foi registrada por mais 3 horas e 10 minutos.

4.2.3 Caracterização por DSC, DMTA e FTIR

4.2.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

As análises de DSC foram realizadas em um sistema da TA INSTRUMENT, MODELO MDS2920, na faixa de temperatura de 0 a 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio. Nosso objetivo com esses resultados foi comparar os valores obtidos por meio dessa técnica com os valores da temperatura de transição vítrea obtidos por meio da técnica TSDC.

4.2.3.2. Análise Térmica Dinâmica Mecânica

As análises de DMTA foram realizadas em um sistema da NET ZSCH DMA 242, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min e a uma frequência de 10Hz. Nosso objetivo com os resultados obtidos por esta foram: mostrar que os valores de temperatura de transição vítrea T_g estão correlacionados à região de temperatura de picos de contribuição dipolar, e comparar esses valores com aqueles obtidos por meio da técnica TSDC.

4.2.3.3. Espectroscopia no infravermelho – FTIR

Para efetuarmos as análises espectrais no Infravermelho, utilizamos o equipamento FTIR NEXUS™ 670 da NICOLET com resolução de 4 cm⁻¹, e software OMNIC®. Foram analisadas amostras na forma de filme e de líquido. As amostras na forma de filmes foram colocadas numa máscara para sustentação e, em seguida, foram conduzidas ao porta amostra para receberem o feixe emitido pela fonte. No entanto, a técnica que usamos para medir a absorção no Infravermelho de substâncias líquidas foi a técnica de pastilhamento com KBr. Utilizamos 200mg de KBr para uma gota bem reduzida de cada um dos líquidos (poliol e pré-polímero) em almofarizes diferentes. Misturamos e maceramos o conteúdo de cada almofariz durante 30 minutos. Após esse período de tempo, os conteúdo



dos almofarizes foram levados à estufa, a 90 °C, por 10 minutos. As amostras foram então prensadas à pressão de 10 MPa. A faixa de análise foi de 4000 a 500 cm^{-1} , tanto para amostras na forma de filmes como na de líquidos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Medidas de TSDC, de TSPC e de carga/descarga

A figura 6 ilustra as curvas de TSDC para filmes de PUs nas composições 10/05, 10/07, 10/09, 10/10, 10/11 e 10/12. Essas medidas foram feitas para um campo constante de 20kV/cm. Observa-se, nessa figura, a presença de um pico de corrente para as composições 10/05, 10/07, 10/09, e de dois picos para as composições 10/10, 10/11 e 10/12. As análises destas curvas serão feitas separadamente.

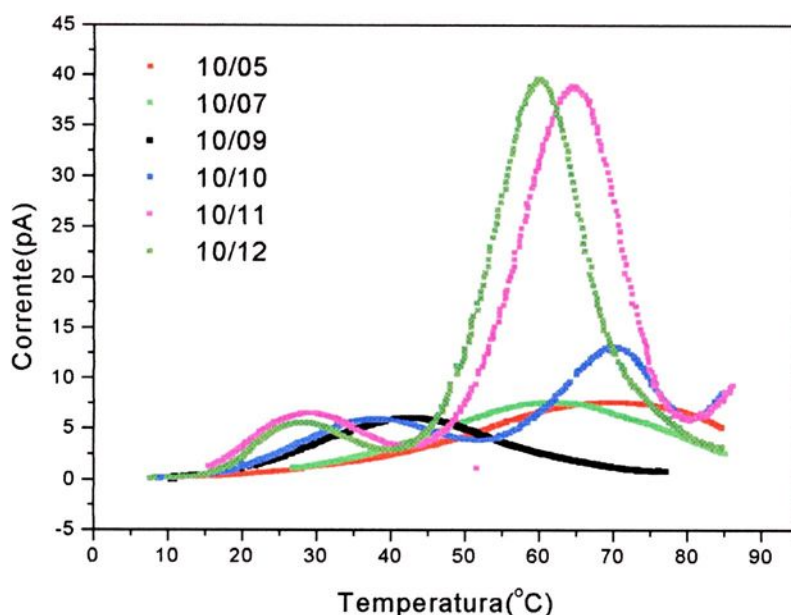


Figura 6. Curvas de TSDC para diferentes composições E=20kV/cm, indicando deslocamento de picos de temperatura das composições, 10/05, 10/07, 10/09, 10/10, 10/11 e 10/12.

A curva de TSDC para a amostra 10/10 (figura 7) apresenta dois picos de corrente: o primeiro, em 39°C, e segundo, em torno 70°C. Para uma análise do 1º pico, foram realizadas medidas de TSDC, variando a intensidade do campo elétrico de 5 a 30 kV/cm. Verificamos um movimento na intensidade do pico com o aumento do campo. Esse aumento mostrou ser linear com o campo elétrico, como pode ser observado no gráfico da figura 8, no qual é plotado o aumento da intensidade de corrente do pico em função do campo elétrico. Outro fato observado é o não deslocamento do pico em relação à temperatura, o que pode indicar que o processo responsável pelo aparecimento desse pico é o da relaxação dipolar.

Para a confirmação dessa hipótese, foram realizadas medidas de corrente de polarização termoestimuladas, TSPC, para a mesma amostra. A figura 9 ilustra os resultados obtidos de TSPC, para a amostra 10/10, com campos de 5 a 30kV/cm.

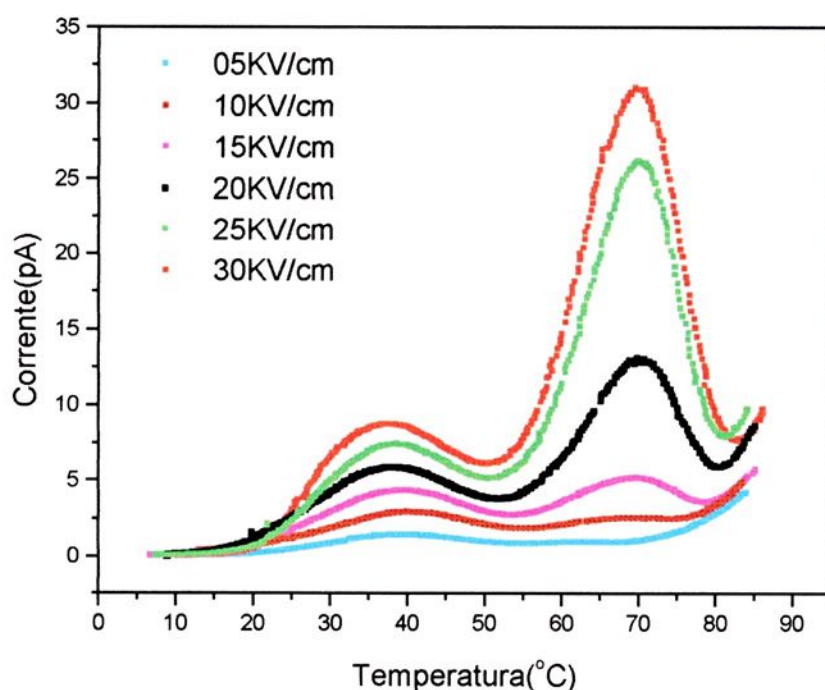


Figura 7. Curvas obtidas pela técnica TSDC para composição 10/10, com intensidade de campos variando de E = 5kV/cm a E = 30kV/cm.

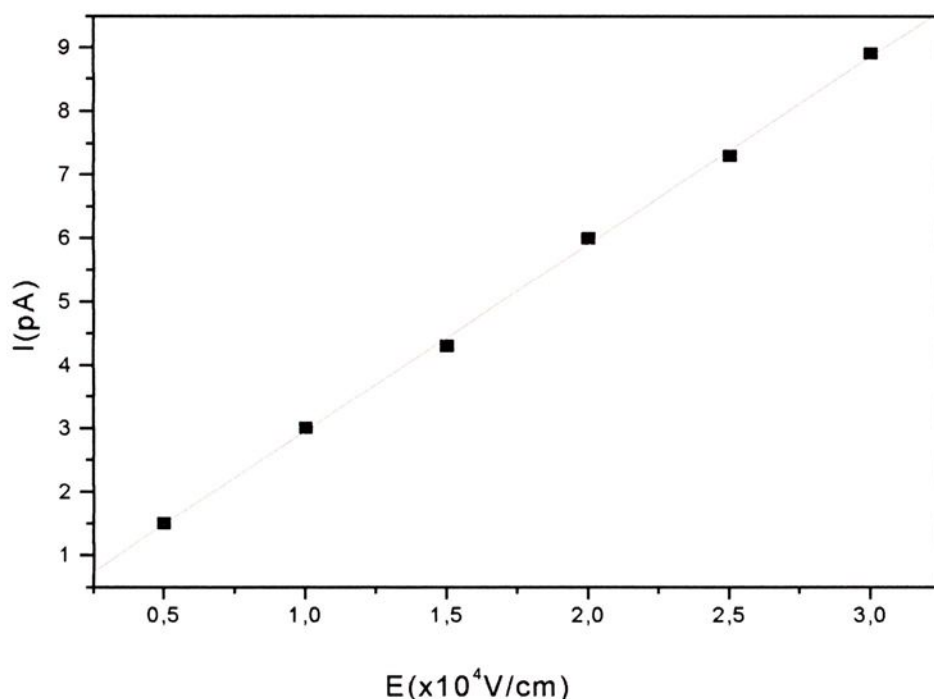


Figura 8. Intensidade máxima de corrente I_p no primeiro pico, indicando a linearidade com relação aos campos E (referente à figura 7). $T=39^\circ\text{C}$. (composição 10/10).

Nota-se, na figura 7, a presença do pico de corrente em 39°C e seu aumento com o campo elétrico. Verificamos também a linearidade deste pico com o campo elétrico como está ilustrado na figura 8.

Esses resultados evidenciam a contribuição de dipolos para a formação do primeiro pico, como mencionado anteriormente nas curvas de TSDC (figura 7).

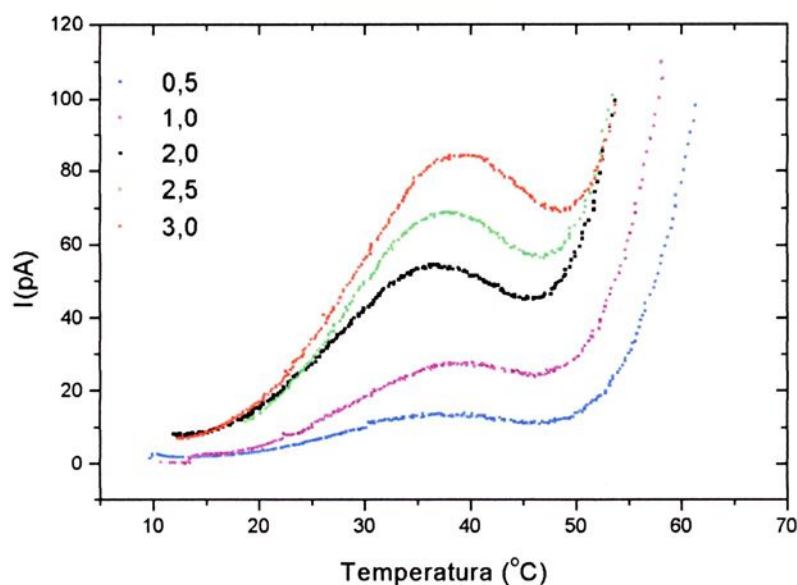


Figura 9. Curvas obtidas pela técnica TSPC para a composição 10/10, com intensidade de campos variando entre 5kV/cm e 30kV/cm.

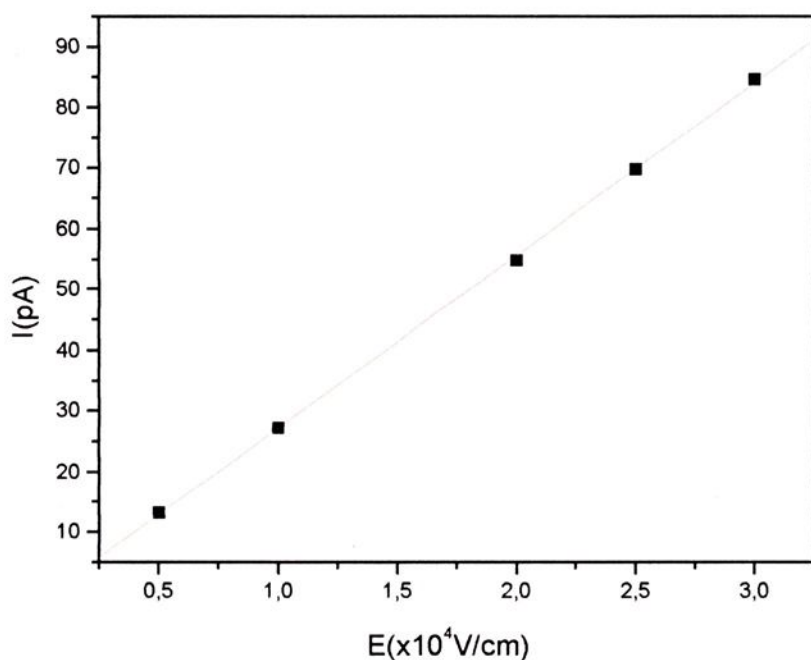


Figura 10. Intensidade máxima de corrente I_p no pico obtido pelo espectro TSPC, indicando a linearidade com relação aos campos E (referente à figura 9).

Pelo teste da linearidade, observamos também a intensidade de corrente máxima de pico em função da variação do campo aplicado, para o espectro TSPC, evidenciando, assim, a contribuição de dipolos para a formação do primeiro pico, conforme mostra a figura 10.

O fato de a linearidade mostrada na figura 8 e o fato de o efeito da corrente de polarização mostrada figura 10 acontecerem na mesma temperatura são fortes indícios de que a formação do primeiro pico nos PUs, das composições que apresentam picos definidos por essa técnica, é de contribuição dipolar^[28].

Analisando a intensidade de corrente do 2º pico presente nas curvas de TSDC. (figura 7), para amostra 10/10, em função do campo elétrico, verificamos sua não linearidade. Pode-se observar, na figura 11, que o valor do pico de corrente tende a uma saturação para valores altos de campo. Esta saturação indica a presença de cargas espaciais.

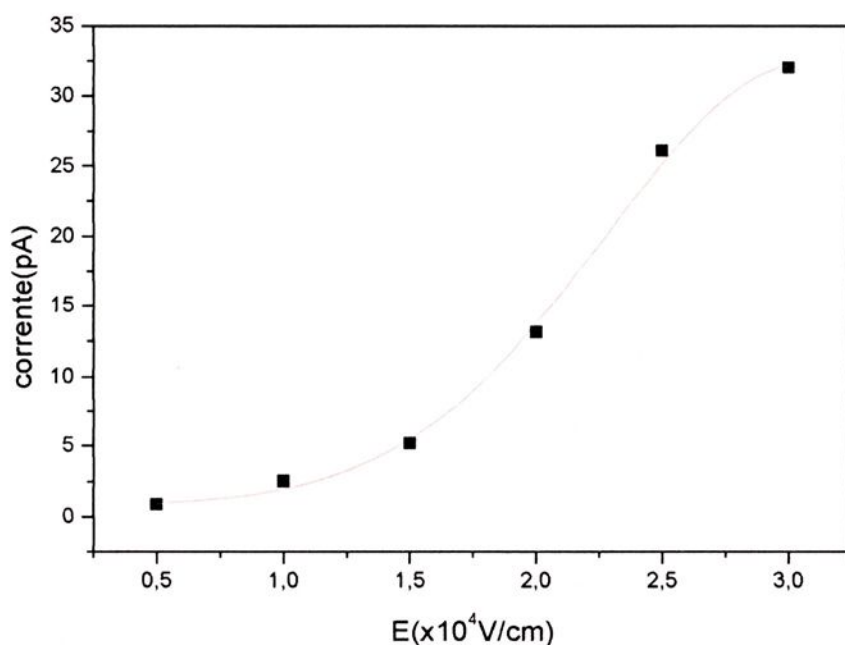


Figura 11. Intensidade máxima de corrente I_p no segundo pico, em função do campo aplicado, indicando a não-linearidade com os campos (Amostra 10/10, referente ao segundo pico da figura 7).

Para verificação dos processos responsáveis pelo aparecimento do 2º pico foram feitas medidas de corrente de carga e descarga elétrica em função do tempo, por meio da técnica de polarização e despolarização à temperatura e a campo constante.

A figura 12 ilustra os resultados obtidos, para campos de 20, 30 e 40kV/cm e à temperatura ambiente.

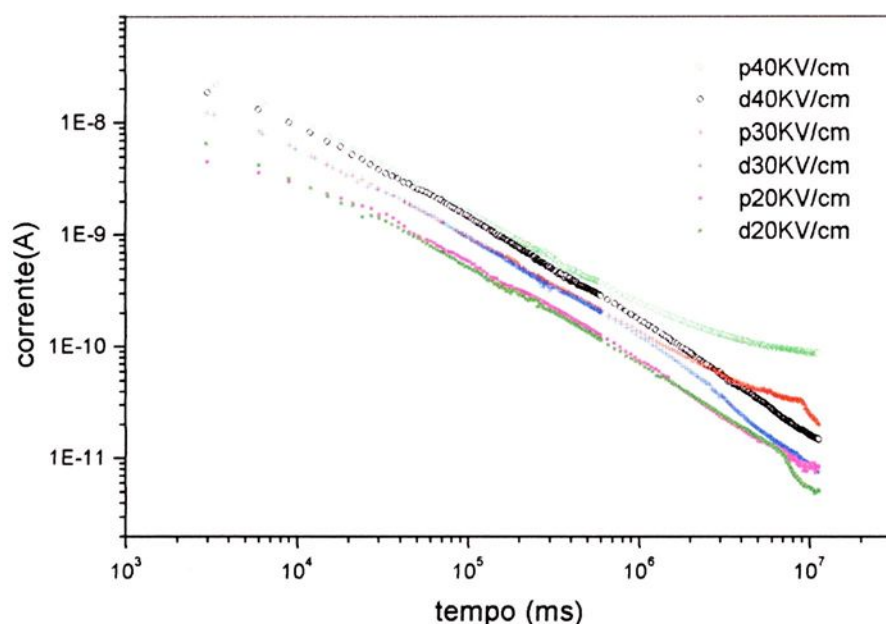


Figura 12. Curvas de medidas de polarização e despolarização elétrica. E_p (polarização) e E_d (despolarização) da ordem de 10^4 V/cm. Amostra 10/10.

Observamos na figura 12 que a separação, ou bifurcação, das curvas ocorreu em diferentes tempos em função da intensidade do campo, ou seja, para campos de maior intensidade a região de espelho foi menor do que para a curva de menor campo. Evidencia-se, assim, que as medidas de despolarização mostraram comportamentos diferentes da polarização. Esse comportamento deve-se à presença de cargas injetadas durante o longo tempo de medida, concordando com os resultados apresentados por Das Gupta^[24].

Esses resultados e a não-linearidade apresentada na curva da figura 7, nas medidas de TSDC, são indícios de que o aparecimento do 2º pico deve-se à presença de cargas espaciais.

Considerando agora as composições 10/05, 10/07 e 10/09, que apresentaram, cada uma, apenas um pico na curva de TSDC, mostramos, na figura 13, que seus respectivos picos ocorrem em valores de temperatura menores, quanto maior a quantidade de poliol. Esse mesmo comportamento foi também observado para os filmes com composições 10/10, 10/11 e 10/12, tanto para o primeiro como para o segundo pico, como ilustrado na

figura 14. Os valores da temperatura em que ocorrem os picos para as diferentes composições se encontram na tabela 1.

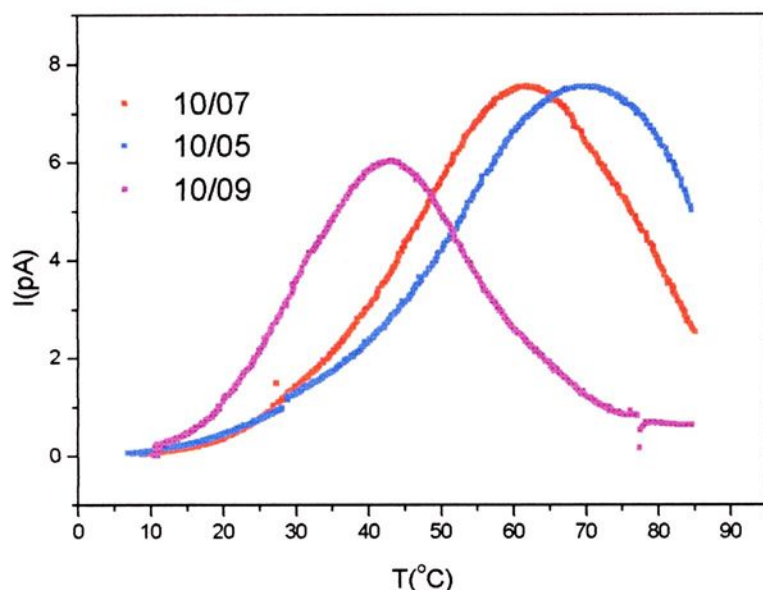


Figura 13. Curvas de TSDC indicando o deslocamento para a esquerda com o aumento de poliálcool. $E=20\text{kV/cm}$.

A flexibilidade e a transparência dos filmes são diretamente afetadas pela quantidade de poliálcool na amostra. Quanto maior a quantidade de poliálcool, mais transparente e flexível torna-se o filme. De acordo com Peplis^[4], o entrecruzamento de cadeias poliméricas é o responsável pelas propriedades básicas dos PUs, o que significa que, para amostras mais flexíveis (moles), o número de entrecruzamento de cadeias diminui.

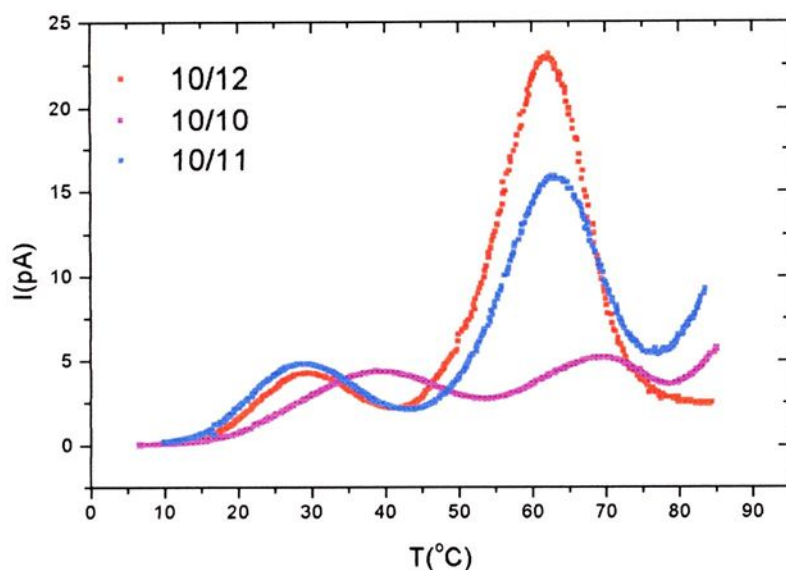


Figura 14. Curvas de TSDC indicando deslocamento de picos para a esquerda com o aumento de polioli, para as composições que apresentam dois picos. E=15kV/cm.

Tabela 1. Temperatura de picos para as diferentes composições de Pré-polímero/polioli. (TSDC)

PU	1º Pico (°C)	2º Pico (°C)
10/ 05	73	-
10/ 07	62	-
10/ 09	45	-
10/ 10	39	70
10/ 11	30	65
10/ 12	28	60

5.2 Medidas de DSC e DMTA

Sabemos que, em materiais poliméricos, o processo de relaxação de origem dipolar está diretamente relacionado com a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Por essa razão, foram feitas análises de DSC e DMTA dos filmes, para complementar os dados de TSDC.

Os termogramas de DSC, para os filmes com diferentes composições, são ilustrados na figura 15. Como podemos observar, os termogramas apresentam valores de T_g em torno de 35, 58 e 66°C, para filmes das composições 10/05, 10/07 e 10/09, respectivamente.

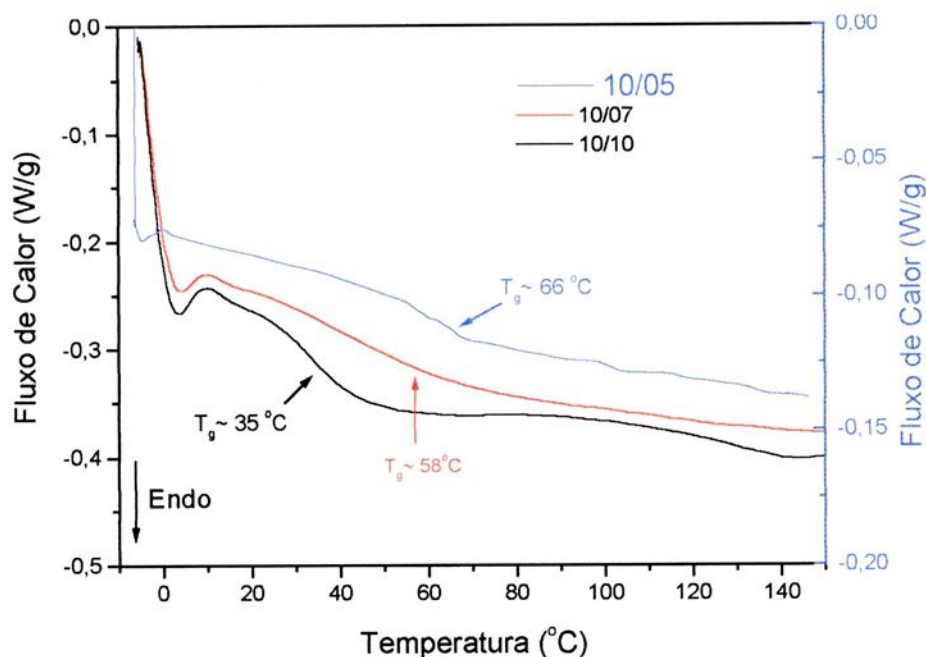


Figura 15. Termogramas de DSC dos filmes nas composições 10/10, 10/07 e 10/05.

As figuras 16 e 17 ilustram as curvas de DMTA dos filmes com composições 10/10 e 10/07. As mesmas representam módulos de perda E'' , às quais indicam picos nas regiões de temperaturas $38,5^{\circ}\text{C}$ e $57,8^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Comparando os valores de T_g obtidos por DSC e DMTA com os valores das temperaturas obtidas para o primeiro pico das curvas de TSDC, podemos dizer que esses picos são devido a relaxação dipolar, que está relacionada ao T_g do material, como dito anteriormente.

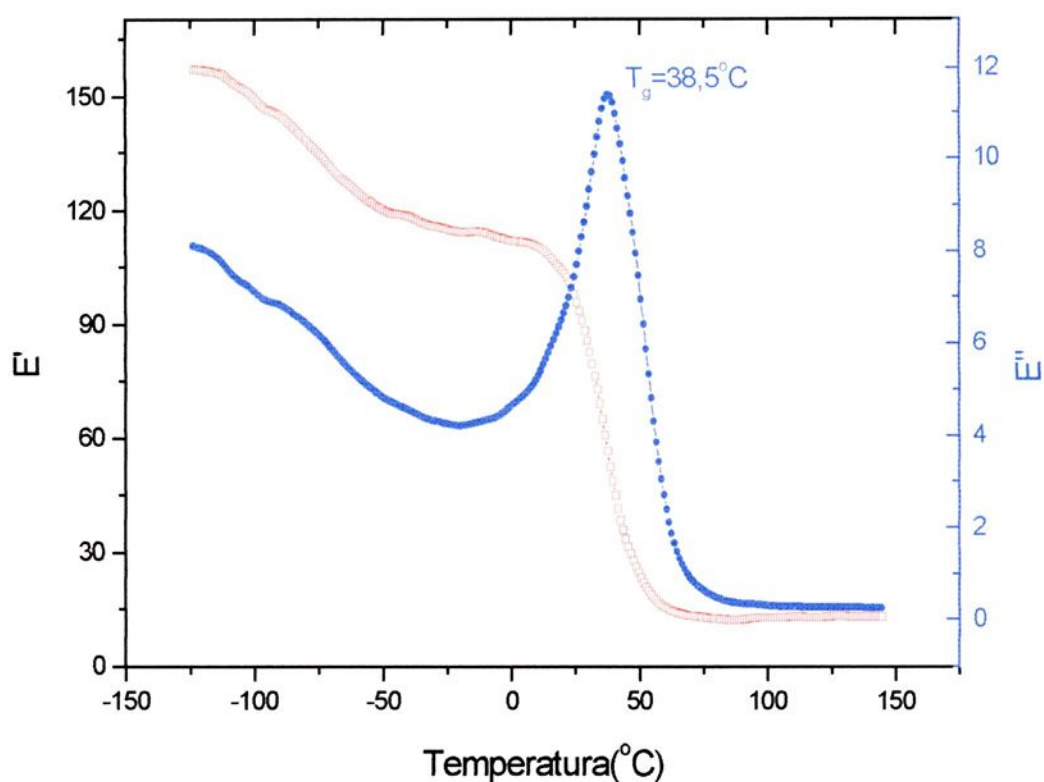


Figura 16. Curvas de DMTA do filme com composição 10/10.

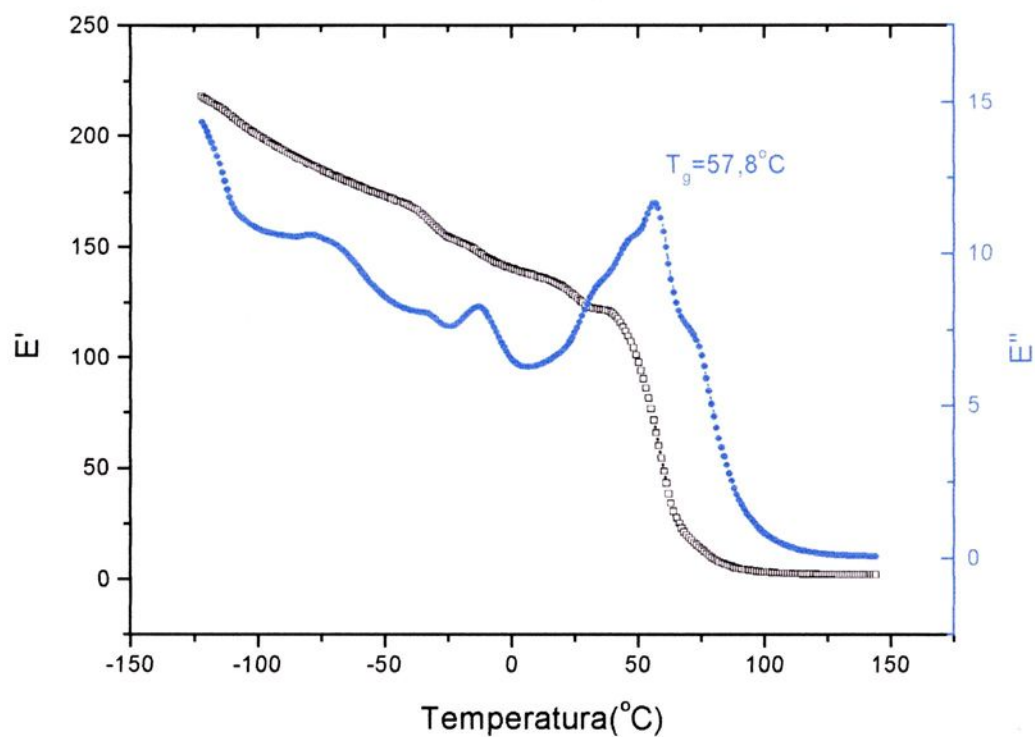


Figura 17. Curvas de DMTA do filme com composição 10/07.

A tabela 2 traz os valores de T_g obtidos pelas técnicas de TSDC, DSC e DMTA, para as diferentes composições

Tabela 2. Valores da temperatura de transição vítrea pela técnica DSC, TSDC e DMTA, para as amostras de composição: 10/10, 10/07 e 10/05.

PU	DSC (°C)	TSDC (°C)	DMTA (E'')
10/10	35	39	38,5
10/07	58	62	57,8
10/05	85	73	-

5.3. Medidas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada, para a verificação do processo de cura (polimerização) e também da presença de resíduos de isocianato nos filmes.

Na figura 18, encontram-se os espectros dos filmes de PU na composição 10/07, para diferentes tempos de cura. Foi observada a cura, quando a banda $-NCO$ (2270cm^{-1}) parou de reagir, enquanto a banda OH (3420cm^{-1}) sofreu um pequeno estiramento, em razão de o material ter absorvido água durante a polimerização.

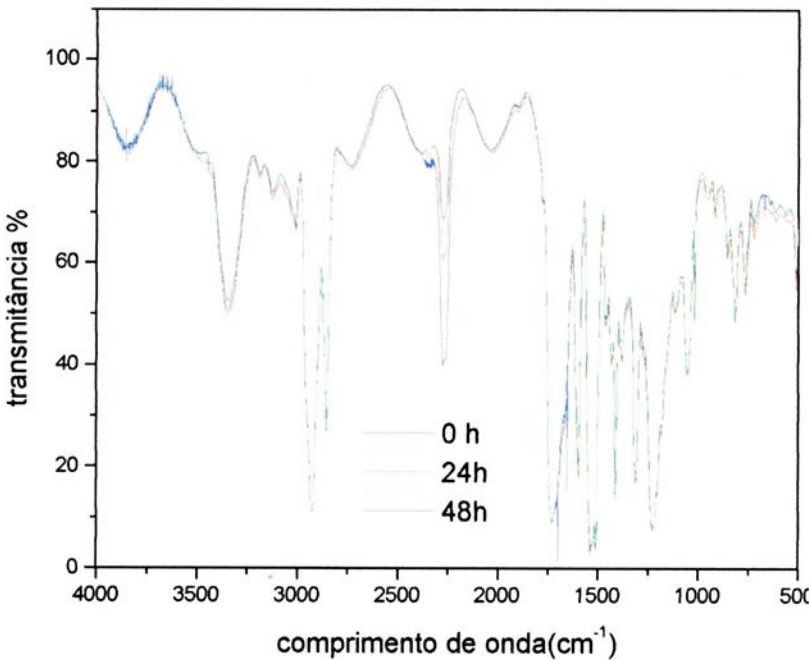


Figura 18. Espectros no infravermelho da PU 10/07 nas últimas 48 horas que antecedeu o processo de cura.

Observamos que o desaparecimento total da banda -NCO só ocorreu para as composições que apresentavam igual ou maior proporção de polioliol (10/10, 10/11 e 10/12).

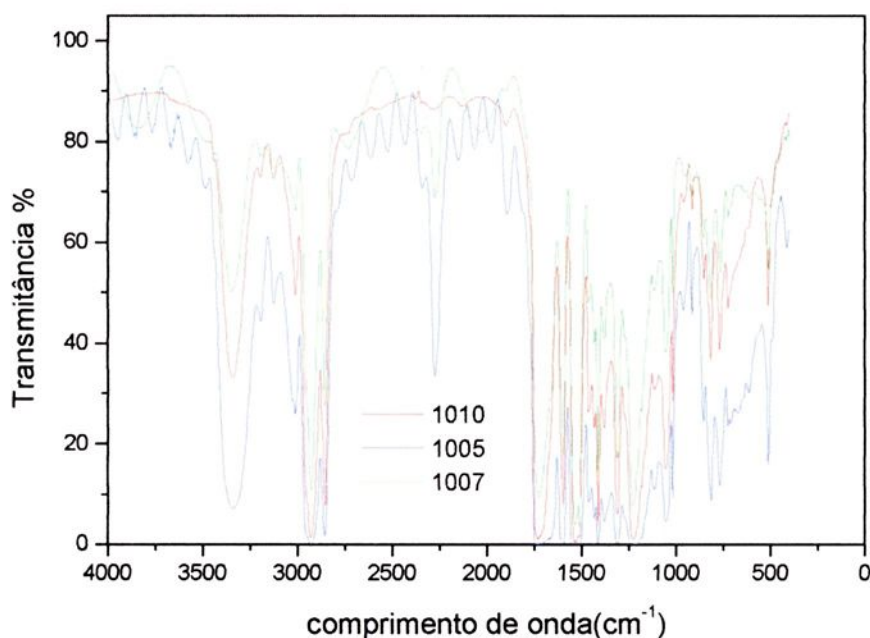


Figura 19. Espectro infravermelho obtido de filmes de PU curados das composições 10/05, 10/07 e 10/10.

Para composições com proporções de polioliol inferiores a 10/10, observamos que mesmo depois de curada, elas ainda apresentavam banda de isocianato (figura 19).

A figura 20 ilustra os espectros de absorção no infravermelho do polioliol e pré-polímero. No espectro do polioliol, aparece uma banda característica por volta de 3430 cm^{-1} , indicando a presença de OH^- , enquanto, no espectro do pré-polímero, aparece uma banda característica por volta de 2275 cm^{-1} , indicando a presença de grupos OCN , e uma banda de menor intensidade e mais estreita, que a banda do polioliol, em 3350 cm^{-1} . Isso deve ao fato de, no pré-polímero, a quantidade de polioliol presente ser relativamente menor.

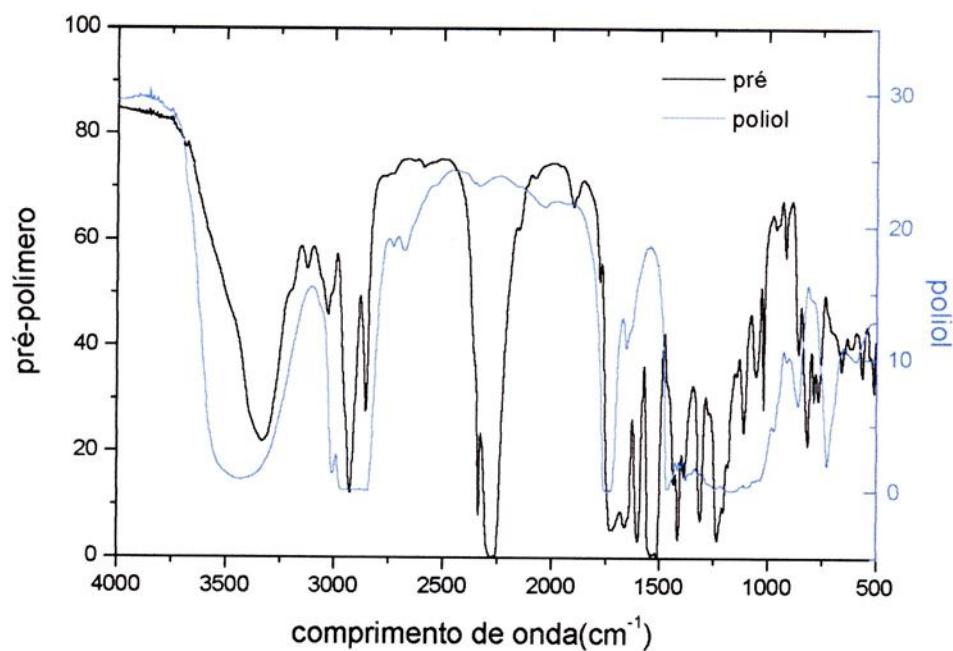


Figura 20. Espectro infravermelho obtido do pré-polímero com KBr (esquerda) e poliol com KBr (direita). Medidas de transmitância.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos para as várias composições de poliuretanos, podemos concluir que:

- as composições apresentaram aumento de flexibilidade e transparência com o aumento de polioli;
- o uso da técnica TSDC nos permitiu analisar os tipos de relaxações que ocasionaram a formação de picos. Para as composições que apresentam apenas um pico, ficou evidenciado, pela “linearidade” e pela técnica “TSPC”, que a relaxação deve-se à reorientação dipolar. Já para as composições que apresentaram segundo pico, ficou evidenciado, mediante os processos carga/descarga e a “não- linearidade”, que a relaxação é decorrente da contribuição de cargas espaciais;
- os resultados obtidos pelas técnicas DSC e DMTA nos mostraram que os picos de corrente obtidos pela técnica TSDC estão associados à T_g , do material. Concluimos que o polioli é o responsável pelo deslocamento dos picos de contribuição dipolar em materiais poliméricos, cujo picos coincidem com a T_g ;
- a análise na espectroscopia do Infravermelho nos permitiu observar o tempo de cura e descobrir as composições que absorveram todo o isocianato existente na reação durante a polimerização;
- a composição 10/10 apresentou todo isocianato absorvido, boa flexibilidade e transparência. Pode, portanto, ser um filme adequado para confeccionar utensílios de uso doméstico, confecção de determinados compósitos e blendas etc.



SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

A técnica de TSDC poderá ser usada para um estudo mais detalhado nas caracterizações dos PUs, por exemplo, nas composições que apresentaram apenas um só tipo de relaxação, que poderá apresentar contribuição de outras relaxações, neste caso, cargas espaciais. Um TSDC parcial, ou janelado, poderia visualizar melhor a presença de outro pico, diante de um gráfico de intensidade de corrente em função da temperatura. Para se ampliar as possíveis caracterizações em PU, seria interessante investigar a rigidez dielétrica para analisar a quantidade de cargas que as composições acumulariam na superfície. O método sugerido é o do “pequena duração de tempo”, por meio do qual, aplica-se uma voltagem entre os eletrodos, variando-a a uma taxa constante, até alcançar a ruptura do material.

Para melhor compreensão dos picos de corrente encontrados pela técnica TSDC, seria útil a realização de medidas de impedância a baixas frequências, para se fazerem comparações e estudos sobre a condutividade, e para se obter a constante dielétrica de cada composição.



APÊNDICE 1

Demonstração da equação de Debye e Fröhlich para um tempo único de relaxação

$$dP = \left(\frac{\alpha \cdot E_p - P}{\tau} \right) \cdot dt$$

$$\frac{dP}{\alpha \cdot E_p - P} = \frac{dt}{\tau}$$

$$\int_0^P \frac{dP}{\alpha \cdot E_p - P} = \int_0^t \frac{dt}{\tau}$$

$$-\ln(\alpha \cdot E_p - P) \Big|_0^P = \frac{t}{\tau}$$

$$\ln(\alpha \cdot E_p - P) - \ln(\alpha \cdot E_p - 0) = -\frac{t}{\tau}$$

$$\ln\left(\frac{\alpha \cdot E_p - P}{\alpha \cdot E_p}\right) = -\frac{t}{\tau}$$

$$\frac{\alpha \cdot E_p - P}{\alpha \cdot E_p} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\alpha \cdot E_p - P = \alpha \cdot E_p \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$-P = \alpha \cdot E_p \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} - \alpha \cdot E_p \quad , \text{ se } P_0 = \alpha \cdot E_p$$

$$P = \alpha \cdot E_p \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$P = P_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

onde, τ é o tempo de relaxação; α é igual a $\epsilon_0 \chi$, com ϵ_0 sendo a permissividade do vácuo e χ , a susceptibilidade elétrica. E_p é o campo de polarização e t é o tempo de polarização.



BIBLIOGRAFIA

- [1] MANTOVANI, L.G.; "Blendas Condutoras Elétricas de Borracha Termoplástica e Polianilina" Tese de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais; Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996
- [2] PRATA, R. "Uso da Técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimulada para o Controle da Qualidade de Filmes Plásticos Contendo Aditivo Anti-Estático", Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Ciências apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1995
- [3] CLARO NETO, S.; "Caracterização Térmica e Viscoelástica de Resinas Poliuretanas Derivadas de Óleo de Mamona" Tese de Doutorado; Instituto de Química de São Carlos - USP, 1997
- [4] PEPLIS, A. M. G. "Caracterização Térmica e Viscoelástica de resinas poliuretanos derivados do óleo de mamona". Tese de doutorado, IFQSC. (1991)
- [5] IONE, P. C. "Propriedades de Transporte e Morfologia de Filmes de Poliuretano". Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais. IFQSC. (1991)
- [6] BILLMEYER F. W., JR., "Ciência de Los Polímeros" Editora Reperté S. A. Edicion en español - 1975
- [7] ALINGER, CAVA, DE JONGH, JONSON, LEBEL, STEVENS. "Química Orgânica", segunda edição. LTC- Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A. Rio de Janeiro, RJ
- [8] SEANOR, D. A., "Electrical Properties of Polymers". Edited by Reprographics Business, Group Xerox Corporation, Joseph C. Wilson Center For Tecnology Rochester, New York
- [9] CAMPOLI, C. S., "Preparação e Caracterização de Blendas Condutoras de Polianilina com Poliuretano", Tese de Mestrado em Ciência dos Materiais – UNESP – Ilha Solteira, 2001
- [10] ARAUJO, L.C.R., "Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Poliuretanas Elastoméricas Baseadas em Materiais Óleo Químicos" Tese de Mestrado em Química Analítica. Universidade de São Paulo, IFQSC, 1992
- [11] MATTOSO, L.H.C., "Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina e seus Derivados", Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos - São Carlos, 1993.
- [12] JÚNIOR C. D. W., "Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, editora LTC, Quinta edição. 2002
- [13] ARAUJO, L.C.R., "Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Poliuretanas Elastoméricas Baseadas em Materiais Óleo



Químicos" Tese de Mestrado em Química Analítica. Universidade de São Paulo, IFQSC, 1992

- [14] TURNHOUT, VAN J. "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets (Elsevier, Amsterdam. 1975)
- [15] DAVIES, P. JHAINS, WILLIAMS: J. Chem. Soc. Faraday Trns. 2 – 69, 1785 – 1792 1973)
- [16] MUDARRA, M. e BELANA, J. "Study of poly(methacrylate) space charge relaxation by TSDC" Department Física i Enginyeria Nuclear (ETSEIT),11 08222 Terrarsa, Barcelona, Spain. (January 1997)
- [17] CAVALCANTE, E. M. , "Propriedades Elétricas e Caracterização do Poli (Sulfeto de P-Fenileno) PPS", Tese de Doutorado; Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, 1993.
- [18] H. FRÖHLICH – "Theory of Dielectrics", 62 Clarendon Press, Oxford (1958).
- [19] STEVENSON, J. L. AND SKAPSK, A . C ., J. Phys. C. : Solids States Physics 5, 1233 (1972)
- [20] HEIDELBERG, B., V., "Topics in Applied Physics", V. 37, 135 Springer, Braunlich Editor. (1979)
- [21] DUREIKO, R. D., SHUELE, E. D., and SINGER, K., D. "Modeling Relaxation Processes in Poled Electro-Optic Polymer Films" Department of Physics, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 44106-7079. 1997
- [22] SESSLER, G.M., "Topics in Applied Physics", Electrets, Second Enlarged Edition. Edited by G. M. Sessler with Contributions by M. G. Broadhurst G.T. Davis. R. Gerhard-Multhaupt B. Gross S. Mascarenhas. G. M. Sessler J. van Turnhout. J. E. West
- [23] TURNHOUT, J V., "Polymer", v. 2, p. 173, 1971
- [24] NAGASHIMA, H. N., "Migração de Carga Espacial em Copolímeros p(UDF/TrFE) em sua fase Paraelétrica." Tese de Mestrado Apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo. 1992
- [25] HALLIDAY, RESNICK AND WALKER, "Fundamentos de Física" v. 3 4ª Edição. Editora J.C.
- [26] GUPTA, D. K., AND JOYNER, K. "On the nature of absorption currents in polyethylene therephthalate (PET)". J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 9, 1976. Printed in Great Britain
- [27] Manual de Operação do Sistema de TSC, Toyo Seiki
- [28]] SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H. F.; ANDRADE, F. de A e GUPTA, D. K. das (In Memoriam) "Dielectric Relaxation of Vegetable – Base do Polyurethane". (submetido para Journal of Material Science)



unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Av. Brasil, 56 Centro

15385-000 Ilha Solteira - SP

www.fqm.feis.unesp.br

