Miscibilidade em Blendas Ternárias de Copolímeros Cristalinos Ferroelétricos

Cezar Welter[1] (PQ), Edna C. Silva[2] (PQ) e Luiz O. Faria[2 *] (PQ)

* farialo@cdtn.br

[1]*Depto. de Física, ICEx, UFMG, CP 702, 30123-970 Belo Horizonte, MG*
[2]*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CP 941, 31270-901 Belo Horizonte, MG*

Palavras Chave: *Blendas Ternárias, PVDF, Polímeros Ferroelétricos, Co-cristalização*

Introdução

O interesse no comportamento de equilíbrio de fases de misturas de multicomponentes poliméricos é cada vez maior graças aos recentes avanços na tecnologia de blendas poliméricas. Muito embora a maioria das misturas de polímeros seja incompatível, a miscibilidade entre dois polímeros amorfos, e também entre polímeros cristalinos e amorfos, tem sido demonstrada por muitos pesquisadores.(1) A grande dificuldade em obter misturas verdadeiras é atribuída à pequena entropia de mixagem resultante do grande grau de liberdade das cadeias poliméricas. Este campo de pesquisas continua a atrair a atenção do ponto de vista teórico e experimental.

A formação de blendas cristalinas ternárias é um evento raro, uma vez que dois pré-requisitos devem ser preenchidos: miscibilidade na fusão e similaridade de estruturas cristalinas. A co-cristalização isomórfica é favorecida quando os polímeros constituintes já contêm alguma desordem cristalina. Esta característica adicional deve fornecer à estrutura cristalina resultante uma capacidade maior de acomodar as pequenas diferenças das estruturas cristalinas individuais.

Os melhores candidatos para a formação de blendas ternárias cristalinas verdadeiras parecem ser os copolímeros ferroelétricos poli(fluoreto de vinilideno – trifluoretileno) [P(VDF-TrFE], cujas estruturas cristalinas similares são conhecidas por já conter algum grau de desordem molecular, advindas da seqüência aleatória de unidades VF_2 e F_3E.(2)

Resultados e Discussão

Neste trabalho, as temperaturas de transição de fase de fusão e ferro-paraelétrica (Curie) serão utilizadas para caracterizar o comportamento da co-cristalização ternária nos copolímeros do P(VDF-TrFE) com 28, 37 e 50 mol% de conteúdo de TrFE, através de medidas de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e difração de Raios X. As blendas ternárias foram preparadas a partir de evaporação de solução (casting) em DMAc.

Os termogramas DSC dos 3 componentes individuais (A, B e C) e de suas blendas ternárias com 10%-80%-10%, 25%-50%-25% e 40%-20%-40% de A-B-C, respectivamente, são mostrados na Figura 1. As anomalias em baixa temperatura se referem as três transições de

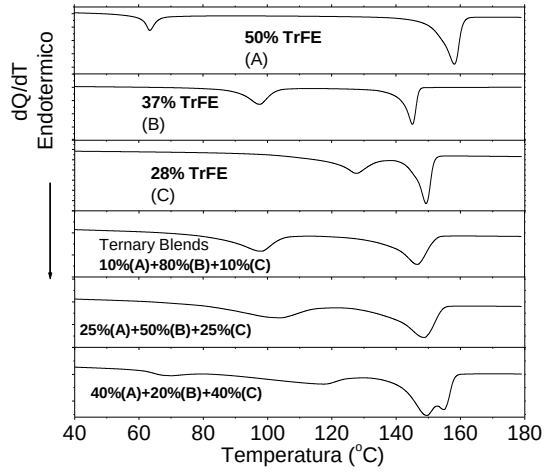

Figura 1. Termogramas DSC dos copolímeros P(VDF-TrFE) com 28 (A), 37 (B) e 50 (C) mol% de conteúdo de TrFE e suas misturas ternárias com percentuais de 10%-80%-10%, 25%-50%-25% e 40%-20%-40% de A-B-C, respectivamente.

Curie (T_C, fase ferroelétrica para fase paraelétrica) e as de alta temperatura se referem às transições de fusão (TF) da parte cristalina dos copolímeros. É possível observar que para as blendas ternárias com percentuais de 10%-80%-10% e 25%-50%-25%, tanto T_C quanto T_F apresentam valores intermediários entre as respectivas temperaturas dos componentes individuais. Isto significa que houve co-cristalização, formando uma blenda verdadeira. A terceira blenda, com 40%-20%-40% apresenta duas temperaturas de Curie e de Fusão, indicando que houve segregação de fase.

As medidas de difração de Raios X também apresentaram resultados semelhantes, confirmando os dados de DSC. A soma dos picos de reflexão de Bragg em (200) e (110) dos copolímeros individuais estão centrados entre 19,1° e 20,7° (2θ) enquanto que para as blendas ternárias eles estão entre 19,4° e 19,8°. Entretanto, o pico relativo à blenda com segregação de fase parece ser a soma dos picos dos polímeros individuais, demonstrando existir pelo menos duas estruturas cristalinas diferentes. Os picos relativos às blendas ternárias verdadeiras indicam a presença de apenas uma estrutura cristalina.

[1] Ho, C. H.; Wang, C. H.; Lin, C. I. e Lee, Y. D. *Polymer* **2008**, 49, 3902
[2] Tanaka, H. e Lovinger, A. J. *Macromolecules.* **1987**, *20*, 2640.