

Relaxação dielétrica em Polímeros

JOSÉ MANUEL PEREIRA CARMELO e LUIZ ANTÓNIO F. M. DIAS CARLOS

Departamento de Física, Universidade de Évora, Ap. 94, 7001 Évora Codex

O presente artigo esboça alguns dos aspectos elementares da relaxação dielétrica em polímeros.

O estudo dos polímeros através das respectivas propriedades eléctricas tem a vantagem do acesso a um amplo domínio de frequências inerentes às medidas eléctricas, bem como o elevado grau de precisão destas.

1. Introdução

O presente artigo pretende introduzir alguns conceitos elementares sobre a relaxação dielétrica em polímeros baseando-se num texto dos mesmos autores cuja feitura foi solicitada pela empresa FINICISA — Fibras Sintéticas S.A. de Portalegre. Daí que os exemplos da secção 5 tenham recaído sobre poliésteres.

Nas secções 2 e 3 introduziremos algumas ideias básicas sobre o comportamento dielétrico dos polímeros, enquanto na secção 4 se relaciona o fenómeno da relaxação dielétrica com a mobilidade e estrutura das cadeias moleculares dos materiais poliméricos.

Após uma curta referência às propriedades dielétricas dos polímeros de Acrilato e Metacrilato (secção 5), passamos à conclusão na secção 6.

2. Comportamento dielétrico de polímeros: Ideias básicas

A maioria dos polímeros pertence à classe dos materiais dielétricos, isto é, dos materiais isoladores eléctricos, cuja resistividade típica é maior que $10^8 \Omega \cdot m$.

Os materiais dielétricos apresentam duas características importantes: a possibilidade de armazenarem carga eléctrica e de utilizarem parte da energia armazenada para produzir calor. As propriedades eléctricas de muitos destes materiais podem ser descritas satisfatoriamente por uma constante dielétrica complexa, $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$. Um tratamento mais rigo-

roso exige a utilização dum tensor. A parte real ϵ' desta constantes está associada ao poder de armazenamento de carga eléctrica no meio, variando entre 1 para o vácuo (unidades de vácuo) e vários milhares no caso dos materiais ferroeléctricos. O poder de armazenamento de carga dos polímeros é relativamente baixo, variando ϵ' entre 1 e 2 para os polímeros não polares e entre 2 e 20 para os polares, isto é, aqueles em que alguns dos segmentos das cadeias moleculares funcionam como pequenos dipolos microscópicos.

Por outro lado, a parte imaginária da constante dielétrica, ϵ'' , caracteriza o material relativamente à taxa de energia dissipada sob a forma de calor. O quociente ϵ''/ϵ' denomina-se factor de dissipação. ϵ''/ϵ' varia entre cerca de 10^{-4} para os materiais de baixa perda e 1 no caso de meios caacterizados por perdas de energia consideráveis.

A constante dielétrica caracteriza a resposta dos materiais dielétricos à aplicação de campos eléctricos alternados. No caso do campo ser estático, as propriedades eléctricas podem ser caracterizadas por uma constante dielétrica real, isto é, $\epsilon'' = 0$. No instante em que se aplica um campo eléctrico estático, para além dos dipolos moleculares, que na ausência de campo, e devido à agitação térmica, estão orientados aleatoriamente em todas as direcções do espaço, formam-se dipolos electrónicos e atómicos associados à deformação das nuvens electrónicas dos átomos relativamente aos núcleos, e desvios dos próprios núcleos relativamente uns aos outros, respectivamente.

Enquanto os dipolos de origem electrónica e atómica se alinham quase instantaneamente com o campo estático aplicado, o que origina o aparecimento duma polarização no meio correspondendo a uma constante dieléctrica real de origem exclusivamente electrónica e atómica que denominaremos ϵ_∞ , os dipolos moleculares, devido aos significativos momentos de inércia associados às suas massas elevadas, demoram um tempo apreciável a alinharem-se com o campo. A este tempo de resposta chama-se tempo de relaxação τ . Aquando da conclusão do processo de alinhamento dos dipolos moleculares com o campo, à polarização electrónica e atómica vem juntar-se uma nova polarização denominada de orientação. Este alinhamento vem também provocar um acréscimo na constante dieléctrica. Ao valor final da constante dieléctrica, quando medida após um intervalo de tempo (relativo à aplicação do campo) superior ao tempo de relaxação, denominaremos ϵ_e . É claro que $\epsilon_e > \epsilon_\infty$.

No caso da aplicação dum campo eléctrico alternado, isto é, de radiação electromagnética em que o campo eléctrico executa um movimento de precessão de frequência ω (número de radianos por unidade de tempo) ou equivalentemente f (número de ciclos por unidade de tempo) em torno da direcção de propagação, a resposta do meio vai ser função da frequência do campo ω e da temperatura. O caso do campo estático corresponde ao limite $\omega = 0$.

Para frequências superiores a 10^2 Hz (temperatura ambiente), os períodos de rotação do campo alternado são inferiores aos tempos de relaxação típicos dos polímeros, e apenas os dipolos de origem eléctrica e atómica acompanham o movimento de precessão do campo. Nesta zona de frequências $\epsilon'(\omega)$ é constante ou levemente decrescente com o aumento de ω para largos domínios de frequências, enquanto $\epsilon''(\omega)$ se mantém perto de zero. Contudo, quando a frequência do campo aplicado ω coincide ou se aproxima das frequências naturais de vibração dos átomos das moléculas (o que ocorre tipicamente na região infravermelha do espectro) ou com frequências características de transições entre os níveis electrónicos dos

átomos (regiões visível, ultravioleta e raio-X), $\epsilon'(\omega)$ mostra apreciáveis «degraus» descendentes acompanhados de descontinuidades e $\epsilon''(\omega)$ picos de absorção associados a dissipação de energia sob a forma de calor. No presente contexto não são estes picos, denominados picos de ressonância, os que assumem maior interesse.

3. Relaxação dieléctrica: sua dependência da frequência e temperatura

No caso da frequência do campo alternado ser suficientemente baixa, isto é, se o período característico da precessão do campo for maior que o tempo ou tempos de relaxação τ característicos dos diplos moleculares do material, estes conseguem acompanhar, embora com um certo atraso, o movimento do campo (diferença de fase). Nesta zona de frequências $\epsilon'(\omega)$ decresce levemente e $\epsilon''(\omega)$ mantém-se perto de zero. Contudo, quando f se aproxima de $1/\tau$ os elevados momentos de inércia dos dipolos moleculares impedem que estes continuem a acompanhar os movimentos do campo. A esta frequência $\epsilon'(\omega)$ sofre uma quebra considerável e $\epsilon''(\omega)$ exhibe um pico de absorção centrado em $f = 1/\tau$, associado às perdas de energia por dissipação de calor. É a esta quebra de $\epsilon'(\omega)$ associada a perda de energia que se chama relaxação dieléctrica. Os picos de relação apresentam «vertentes» menos abruptas que os de ressonância (Fig. 1).

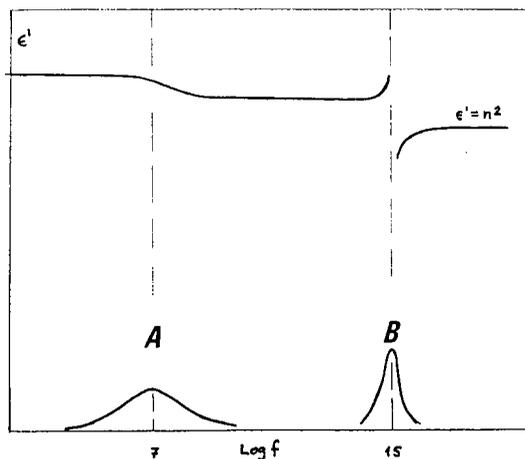


Fig. 1 — (A): Picos de relaxação; (B): Picos de ressonância electrónica.

No caso dum meio dieléctrico constituído por moléculas pequenas e com um único tipo de dipolo molecular, apenas existe um pico de relaxação. Debye [1, 2], o grande iniciador do estudo de relaxação dieléctrica, construiu um modelo aplicável a este caso.

Deste modelo decorre que a dependência em frequência de $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega)$ é da forma:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_e - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_e - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad (1b)$$

onde ϵ_e e ϵ_∞ foram definidas anteriormente no contexto do campo estático ($\omega=0$). $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ estão representadas na Fig. 2 em função de $\ln(\omega\tau)$ (para uma certa temperatura).

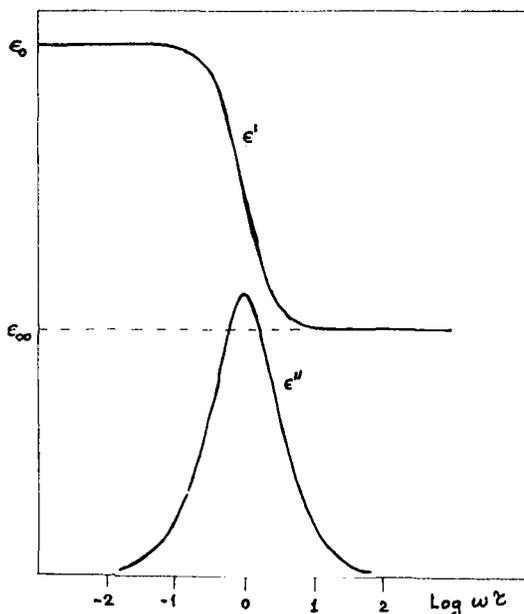


Fig. 2 — Comportamento típico de $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ em torno duma frequência de relaxação.

A localização do pico depende da temperatura através da dependência relativamente à mesma do tempo de relaxação τ . Da teoria de Debye obtém-se:

$$\tau = A \exp(\Delta H^*/RT) \quad (2a)$$

onde A é uma constante numérica e ΔH^* a variação de entalpia de activação por mole (entalpia de Arrhenius) associada ao processo de relaxação dieléctrica. A equação (2a) implica que:

$$\frac{d(\ln \tau)}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^*}{R} \quad (2b)$$

isto é, se se representar graficamente $\ln \tau$ em função de $1/T$ obtém-se uma linha recta cujo declive fornece o valor da entalpia de Arrhenius.

As cadeias moleculares dos polímeros podem, devido à liberdade de movimentos em torno de segmentos de cadeia individuais, apresentar um sem fim de configurações. No caso dos polímeros polares, os momentos de inércia dos dipolos cujos movimentos impliquem movimentos da cadeia central, são muito superiores aos dos dipolos correspondentes a segmentos de cadeia laterais. Esta diversidade na mobilidade dos dipolos dos materiais poliméricos implica que, ao contrário dos meios dieléctricos constituídos por moléculas pequenas e simples, os respectivos espectros $\epsilon''(\omega)$ apresentem mais que um pico de relaxação dieléctrica. Estes picos correspondem a sucessivas perdas de energia associadas à cessação do acompanhamento dos movimentos de precessão do campo eléctrico aplicado por parte dos diferentes tipos de dipolos. É devido ao facto da posição e forma dos picos de relaxação estar intimamente relacionada com a estrutura das cadeias moleculares e respectiva mobilidade, que estudos de relaxação dieléctrica podem ser utilizados para recolher informação sobre as propriedades estruturais e mecânicas dos polímeros.

Há essencialmente duas maneiras de estudar as variações da constante dieléctrica e das posições dos diferentes picos de relaxação: ou se fixa a temperatura e se faz variar a frequência do campo aplicado, a partir de $\omega = 0$, registando-se os valores de $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ e a presença dos vários picos de relaxação nesta última função, ou se fixa a frequência e, tomando como ponto de partida uma temperatura de

referência em que todos os dipolos moleculares ainda acompanhem os movimentos do campo aplicado, estuda-se a variação de $\epsilon'(T)$ e $\epsilon''(T)$ à medida que se vai baixando a temperatura.

Note-se que baixar a temperatura tem um efeito semelhante ao de aumentar a frequência do campo eléctrico aplicado. De facto, altas temperaturas favorecem a agitação térmica, logo a mobilidade dos dipolos e a possibilidade destes melhor acompanharem os movimentos do campo, tal como baixas frequências facilitam igualmente o acompanhamento desses movimentos. Em geral pode-se pois dizer que a diminuição da frequência do campo aplicado conjugada com o incremento da temperatura tendem a aumentar a polarização dos materiais dieléctricos, enquanto que o aumento dessa frequência e o decréscimo da temperatura tendem a diminuir a polarização desses materiais e a favorecer pois perdas de energia e a ocorrência de relaxação dieléctrica.

Quer variando a frequência a partir de $\omega = 0$ (mantendo a temperatura constante), quer diminuindo a temperatura a partir de uma temperatura suficientemente elevada (mantendo-se constante a frequência do campo) se vão obtendo picos de absorção nas funções $\epsilon''(\omega)$ e $\epsilon''(T)$, respectivamente. Esses picos são vulgarmente denominados, segundo a nomenclatura introduzida por Deutsch [3], de picos α , β , γ , etc., por ordem crescente das frequências ou decrescente das temperaturas a que vão sucessivamente aparecendo.

4. Relação entre a relaxação e a mobilidade e estrutura das cadeias

Nestes polímeros amorfos a relaxação α está normalmente associada à transição vítrea (transição «borracha-vidro»). O pico surge devido à imobilização dos movimentos da cadeia principal do polímero, que deixa de poder acompanhar os movimentos do campo aplicado. Os picos secundários β , γ , etc., que

surtem a frequências mais altas (ou temperaturas mais baixas), são devidos à imobilização das cadeias laterais ou de segmentos «locais» da cadeia principal, os quais possuem momentos de inércia menores que a cadeia principal, e logo maior mobilidade.

A mobilidade dos segmentos moleculares e respectivos dipolos pode ser modificada, para além da acção das variações de temperatura e frequência do campo aplicado, pela adição de substâncias plastificantes que vão alterar os tempos de relaxação e as posições dos picos. A adição de plastificantes é uma técnica vulgarmente empregue no controlo das propriedades físicas dos materiais poliméricos.

A posição e conformação dos segmentos laterais da cadeia central jogam um papel determinante na mobilidade das cadeias poliméricas, pois determinam o seu tipo de empacotamento. A conformação polimérica pode em casos particulares facilitar a formação de ligações de hidrogénio intermoleculares, contribuindo assim para uma diminuição da mobilidade da cadeia central. Pode também facilitar a formação de ligações de hidrogénio intramoleculares, o que implica uma redução da mobilidade dos segmentos laterais.

A geometria dos dipolos moleculares pode ser de vários tipos conforme a localização do dipolo:

- numa cadeia lateral flexível;
- numa cadeia rígida perpendicular à cadeia central;
- numa cadeia rígida paralela à cadeia central;
- combinação dos casos anteriores.

Na Fig. 3 representam-se alguns exemplos destas geometrias dipolares.

Terminamos o presente comentário com uma referência a dados relativos a um caso particular: os poliésteres de Acrilato e Metacrilato. Pretendemos assim concretizar as ideias que acabamos de introduzir.

Polímero	Geometria Dipolar	Estrutura
Polimetil Acrilato	Dipolo de cadeia lateral flexível e dipolo de cadeia perpendicular rígida	$-\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n -$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH} \end{array}$
Cloreto de Polivinil	Dipolo de cadeia perpendicular rígida	$-\left[\text{CH}_2 - \text{CH} \right]_n -$ $\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
Óxido de Polietileno	Dipolo de cadeia perpendicular rígida	$-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2-$
Poliésteres	Dipolo de cadeia perpendicular rígida e dipolo de cadeia paralela rígida	$-\left[\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O-R} \end{array} \right]_n -$
Poli (P-Clorofenil Acetileno)	Dipolo de cadeia perpendicular rígida e dipolo de cadeia paralela rígida	$-\left[\text{CH}=\text{C} \right]_n -$

Fig. 3 — Diferentes geometrias dipolares.

5. Comportamento dielétrico de alguns poliésteres: polímeros de acrilato e metacrilato

Neste tipo de materiais poliméricos a unidade que se repete na cadeia central tem a

estrutura representada na Fig. 4. Alguns exemplos desta classe de poliésteres estão reunidos na Tabela 1, onde se especifica o tipo de radicais R e R' (ver Fig. 4).

Na Fig. 5 representa-se a variação de ϵ' e ϵ'' com a temperatura obtida através de estu-

dos de Ishida [4] (PMA com $f = 10^2$ Hz) e Mikhailov e Borisova [5] (PMMA com $f = 10^2$ Hz e PM α CIA com $f = 4 \times 10^2$ Hz).

Duas relaxações são observadas neste tipo de materiais: um pico α associado a um movimento de cadeia central e um pico associado à cessação da rotação do grupo $-\text{COOR}$ em torno da ligação C-C, imobilizando-o relativamente à cadeia principal. As temperaturas

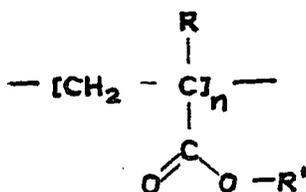


Fig. 4 — Unidade estrutural característica dos polímeros de acrilato e metacrilato.

centrais dos picos da Fig. 5 podem ser modificadas se fizermos variar as frequências do campo aplicado.

Como para uma dada temperatura os tempos de relaxação τ são iguais ao inverso das frequências de relaxação f , no caso ideal dos movimentos dos dipolos moleculares serem independentes a equação (2b) implica que a relação entre $\ln f$ e $1/T$ deva ser linear (f e T frequências e temperaturas de relaxação).

TABELA 1

R	R'	Poliéster
H	CH ₃	Metacrilato de polimetil (PMMA)
CH ₃	CH ₃	Acrilato de polimetil (PMA)
Cl	CH	Cloroacrilato de polimetil (PM α CIA)

TABELA 2

Polímero	ΔH^*_{α} (KJ/mole)	ΔH^*_{β} (KJ/mole)
PMA	238	63
PMMA	460	84
PM α CIA	544	109

Entalpias de activação (ΔH^*) de alguns materiais poliméricos (KJ/mole)

Na Fig. 6 representam-se os diagramas f - T das relaxações α e β do PMA [4], PMMA [5] e PM α CIA [3]. Os declives das funções obtidas fornecem valores das entalpias de activação associadas aos diferentes processos de relaxação.

A substituição de CH₃ (no PMMA) por H (no PMA) leva a que a entalpia de activação seja muito superior quer para a relaxação α quer para a β , ao mesmo tempo que a temperatura de relaxação se revela mais elevada.

No caso da substituição do átomo de cloro (no PM α hIA) pelo grupo metil (no PMMA), o raio de Van Der Waals do Cloro é $1,8 \times 10^{-10}$ m, um valor muito próximo do do grupo metil. O facto de as relaxações α e β e as entalpias de activação serem superiores no PM α CIA deriva neste caso das intensas forças inter e intramoleculares resultantes da polaridade da ligação C-Cl.

Na Tabela 2 reúnem-se os valores das entalpias de activação calculadas a partir dos dados da Fig. 6.

As propriedades dieléctricas dos polímeros de Acrilato e Metacrilato que acabámos de referir ilustram bem a dependência do comportamento dieléctrico dos polímeros face a variações de temperatura e frequência do campo aplicado, de acordo com as ideias introduzidas nas secções 2 e 3. Confirmam também a relação existente entre a relaxação dieléctrica e a mobilidade e propriedades estruturais das cadeias poliméricas referidas na secção 4.

6. Conclusão

A relaxação dieléctrica, estando intimamente relacionada com a mobilidade das cadeias e subcadeias poliméricas, do seu empacotamento, estrutura e geometria, dá acesso a uma série de dados cuja interpretação pode conduzir à recolha de informação preciosa sobre as propriedades físicas dos materiais poliméricos.

No presente artigo pretendeu-se introduzir o cenário e os conceitos necessários à compreensão do fenómeno da relaxação dieléctrica.

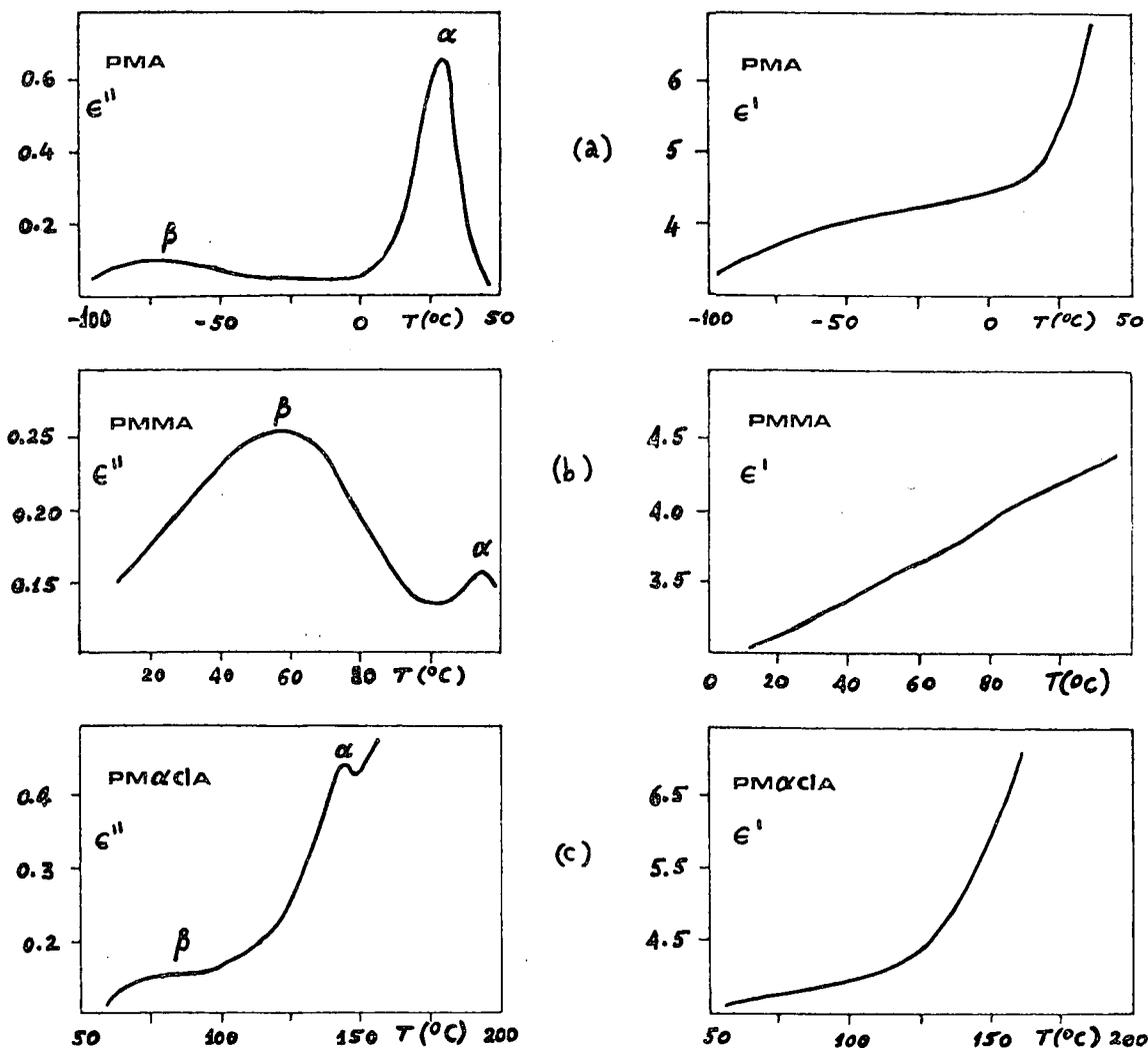


Fig. 5 — Dependência de ϵ' e ϵ'' com a frequência para o PMA (a), PMMA (b) e PM α CIA (c).

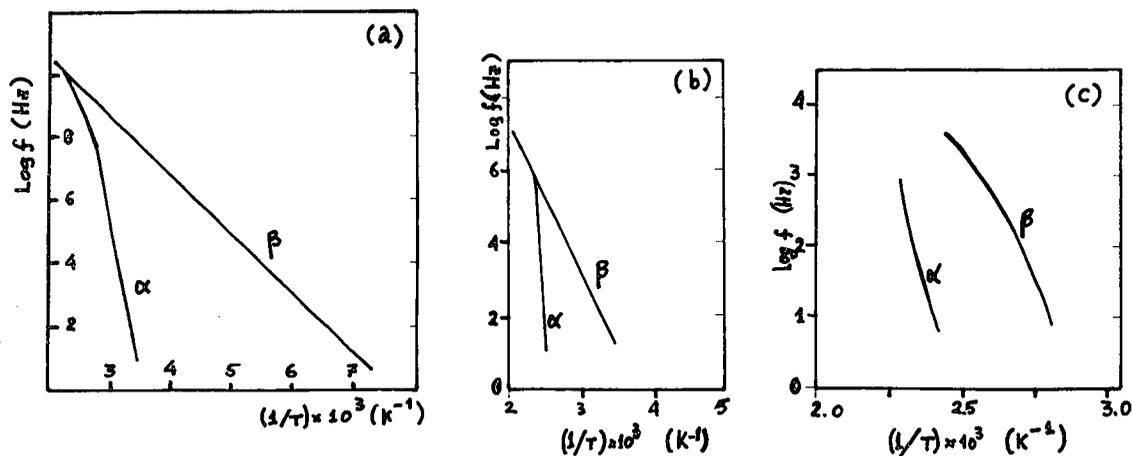


Fig. 6 — Diagrama f - T das relaxações α e β do PMA (a), do PMMA (b) e do PM α CIA (c).

Uma vantagem clara da utilização de estudos baseados nas propriedades dieléctricas destes materiais, decorre do facto das medições eléctricas poderem ser efectuadas numa larga região de frequências e com um notável grau de precisão. Por isso a constante dieléctrica e as perdas em polímeros sólidos podem ser estudadas desde 10^{-4} Hz até às frequências ópticas. Juntando este facto às possibilidades de variação da temperatura e pressão, a profundidade e possibilidade deste tipo de técnica experimental é impressionante, sendo largamente utilizada no estudo do comportamento molecular [2, 6].

A teoria da relaxação dieléctrica foi criada por Debye [1] e Fröhlich [7]. Como bons trabalhos de revisão sobre o assunto recomenda-se os livros de Smyth [8] e de Hill e co-autores [9].

Quanto à aplicação da relaxação dieléctrica ao estudo de polímeros recomenda-se os livros de McGrum e co-autores [10], de Hedvig [11], de Blythe [2], bem como o trabalho de Ngai e Rendell [12].

REFERÊNCIAS

- [1] P. DEBYE — Polar Molecules, *Chemical Catalog Co.* (1929) (reeditado por Dover Publications).
- [2] A. BLYTHE — «Electrical Properties of Polymers», Cambridge University Press (1979).
- [3] K. DEUTSCH, E. HOFF e W. REDDISCH — *J. Polymer Sci.*, **13**, 565 (1954).
- [4] Y. ISHIDA — *Kolloid Z.*, **174**, 124, (1961).
- [5] G. MIKHAILOV e T. BOISOVA — *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 120 (1958); *Vysokomolekul. Soedin.*, **2**, 1772 (1960).
- [6] K. NGAI, ed. — «Relaxations in Disordered Systems», Naval Research Laboratory, Washington, D. G., (1985).
- [7] H. FRÖHLICH — «Theory of Dielectrics», Oxford University Press, (1949).
- [8] J. SMITH — «Electric Dipole Moments», Butterworths, Londres, (1955).
- [9] N. HILL, W. VAUGHAN, A. PRICE e M. DAVIES — «Dielectric Properties and Molecular Behaviour», Van Nostrand, Londres, (1969).

- [10] N. MCGRUM, B. READ e G. WILLIAMS — «Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids», Wiley, N. Y., (1967).
- [11] P. HEDVIG — «Dielectric Spectroscopy of Polymers», Adam Hilger, Bristol (1977).
- [12] K. NGAI e R. RENDELL — «Dielectric and Conductivity Relaxations in Conducting Polymers», páginas 967 a 1039 do «Handbook of Conducting Polymers», ed. por T. Skotheim, M. Dekker, inc., N.Y. (1986).

EXPERIÊNCIAS DE ENSINO ASSISTIDAS POR COMPUTADOR

CRIAÇÃO DE UM GRUPO DE TRABALHO

A Comissão Directiva da Sociedade Portuguesa de Física aprovou no passado dia 18 de Dezembro a criação de um Grupo de Trabalho para o Desenvolvimento de Experiências de Ensino Assistidas por Computador (GT/DEAC), por proposta de um grupo de sócios pertencentes a diversas instituições.

Este Grupo tem por missão coordenar os esforços individuais, no sentido de desenvolver a ligação de meios informáticos a equipamentos laboratoriais e a meios audiovisuais, assim como elaborar metodologias de ensino que apliquem tais meios.

O Grupo promoverá igualmente estudos tendentes a testar os resultados obtidos no ensino com aplicação destas novas tecnologias. Apela-se assim, aos sócios interessados em colaborar neste Grupo de Trabalho, que contactem com:

Prof. Doutor António Almeida Melo
Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Univ. de Lisboa
Campo Grande, Edifício C1, Piso 4
1700 Lisboa