

Caracterização de Filmes de PVDF- β Obtidos por Diferentes Técnicas

Lígia M. M. Costa, Rosário E. S. Bretas, Rinaldo Gregorio Filho
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Filmes de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, na fase ferroelétrica β foram produzidos por diferentes técnicas: cristalização a partir da solução, estiramento mecânico e eletrospinning. Foi verificado por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) que filmes obtidos a partir da cristalização por solução com dimetilformamida (DMF) a 60 °C apresentam exclusivamente a fase β não orientada. Filmes produzidos pelo estiramento uniaxial de filmes originalmente na fase α resultam predominantemente na fase β orientada, porém com uma pequena porcentagem da α . Mantas produzidas por eletrospinning são constituídas por nanofibras exclusivamente na fase β e com o eixo das cadeias preferencialmente orientados ao longo das fibras, paralelamente à superfície da manta. Medidas calorimétricas (DSC) verificaram que a porcentagem de cristalinidade e a temperatura de fusão foram pouco influenciadas pela técnica utilizada.

Palavras-chave: PVDF, eletrospinning, morfologia, fase cristalina, nanofibras.

Characterization of β -PVDF Films Prepared at Different Conditions

Abstract: Poly(vinylidene fluoride) films, in the ferroelectric β phase, were prepared with different techniques: crystallization by solution, mechanical stretching and electrospinning. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), we observed that films obtained from crystallization in dimethylformamide (DMF) solution at 60 °C contain only non-oriented β phase. Films obtained by uniaxial stretching at 80 °C and draw ratio 4, of samples originally in the α phase, result predominantly in the oriented β phase, though with still a small amount of the α phase. Membranes prepared by electrospinning method are constituted by nanofibers exclusively in the β phase and with the chain axis preferably aligned along the fibers, parallel to the membrane surface. The crystallinity percentage and the melting temperature, both inferred from calorimetric measurements (DSC), were little influenced by the techniques employed.

Keywords: PVDF, electrospinning, morphology, crystalline phase, nanofibers.

Introdução

Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, tem sido extensivamente estudado devido as suas atrativas propriedades piro e piezelétrica, bem como por sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química e resistência mecânica. Esse polímero pode cristalizar-se em pelo menos 4 distintas fases cristalinas, conhecidas como α , β , γ e δ . A estrutura cristalina e conformação molecular dessas fases estão bem descritas na literatura^[1]. Cada fase fornece ao polímero propriedades características e, portanto, aplicações distintas. A fase β é a mais desejável em importantes aplicações tecnológicas como sensores e atuadores por apresentar melhores atividades piro e piezelétricas. Porém, é a fase α a mais facilmente obtida na cristalização do PVDF a partir da fusão. Filmes na fase β para aplicações como elemento eletroativo são comumente obtidos pelo estiramento mecânico uni ou biaxial de filmes originalmente na fase α , com razão de estiramento entre 3-5 e temperaturas inferiores a 90 °C^[2-6]. A cristalização do PVDF a partir da solução também forma

a fase β , desde que a evaporação do solvente seja lenta, o que depende da temperatura e solvente utilizado^[7,8]. Porém nesse caso os filmes obtidos apresentam cristaltos não orientados e elevada porosidade. Sabe-se que as propriedades piro e piezelétricas do PVDF dependem não só da fase cristalina, mas também da distribuição de orientação dos cristaltos. Para favorecer a orientação dipolar durante a polarização por um campo elétrico perpendicular a superfície do filme, o eixo cristalográfico c (direção das cadeias poliméricas) deve estar paralelamente orientado a essa superfície. Isto ocorre na orientação mecânica, onde o eixo c dos cristaltos orienta-se preferencialmente paralelo à direção do estiramento^[6].

O processo de eletrospinning foi patenteado em 1934^[9], porém foi nos últimos cinco anos que sua utilização tornou-se bastante difundida para produção de nanofibras de PVDF para as mais diversas aplicações (filtros, eletrólito para baterias, reforços em nanocompósitos, estrutura de apoio na regeneração de tecidos cardiovasculares, dispositivos nanoeletrônicos, nanofibras condutivas, sensores, atua-

Autor para correspondência: Rinaldo Gregorio Filho, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, Rodovia Washington Luís, Km 235, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brasil. E-mail: gregorio@ufscar.br

dores, etc.)^[10-25]. Eletrofiação é uma simples e versátil técnica para produzir fibras de diâmetro nanométrico a partir de uma solução polimérica suficientemente viscosa. A solução flui através de um capilar e, sob a influência da tensão superficial, forma-se na ponta uma gota. Se uma tensão elétrica suficientemente elevada (5-30 kV) é aplicada à solução, cargas elétricas são acumuladas na gota. Quando a força de repulsão eletrostática entre as cargas se sobrepõe à tensão superficial e viscoelasticidade da gota, esta adquire a forma de um cone. Se a força exercida pelo campo elétrico, formado entre a gota e um anteparo aterrado, superar a tensão superficial da gota, um fino jato é formado. O jato da solução carregada é acelerado em direção ao coletor sob a ação do campo, provocando um violento estiramento do polímero e a rápida evaporação do solvente. No coletor é formada uma manta constituída por uma rede de ultrafinas fibras aleatoriamente orientadas. A descrição detalhada do processo de eletrofiação pode ser encontrada em vários artigos de revisão^[26-31]. A manipulação das variáveis envolvidas no processo (tensão, distância agulha-coletor, viscosidade da solução, tipo de solvente, forma e movimento do anteparo, etc.), permite o controle da espessura, homogeneidade e orientação das fibras.

O objetivo do presente trabalho foi comparar a morfologia, cristalinidade, fase cristalina e orientação de filmes e mantas de nanofibras de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas: cristalização a partir da solução, estiramento mecânico e eletrofiação. Foi demonstrado que as mantas de nanofibras obtidas por eletrofiação, além de apresentarem exclusivamente cristallitos da fase ferroelétrica β , são constituídas por nanofibras com o eixo das cadeias preferencialmente orientados paralelamente a superfície da manta e, portanto, com potencial aplicações em sensores e atuadores.

Experimental

Materiais

O PVDF (Forafon[®] F4000HD), adquirido da Elf Atochem em forma de grãos, foi utilizado sem qualquer purificação. O peso molecular mássico médio (M_w) dessa resina fornecido pelo fabricante é de $4,5 \times 10^5$. Como solvente foi utilizado o dimetilformamida (DMF, Merck, 99,5%) para os filmes cristalizados a partir da solução. Para a eletrofiação foi utilizada a mistura DMF/acetona (Merck, 99,5%), na proporção em volume 80/20, para aumentar a volatilidade do solvente e facilitar a formação das nanofibras. Essa proporção é a que produz nanofibras mais finas e homogêneas^[17].

Preparação das amostras

O PVDF foi dissolvido a 60 °C por 4 horas em DMF com concentração 10% em massa. Essa solução foi espalhada em um substrato de vidro com dimensões 60 × 60 mm e espessura de 1,5 mm, onde permaneceu por 1 hora a uma dada temperatura formando uma membrana de 10 μ m após a evaporação do solvente. Alguns filmes foram mantidos por

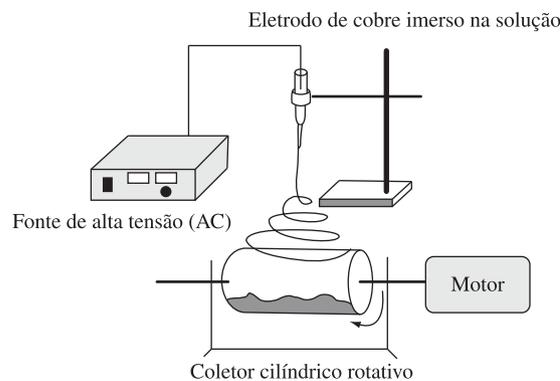


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de eletrofiação utilizado.

esse tempo a 60 °C e outros a 140 °C. Os filmes mantidos a 140 °C apresentaram predominantemente a fase α , como será verificado por espectroscopia no infravermelho (FTIR), e foram posteriormente estirados a 80 °C com razão de estiramento 4 (R = relação entre o comprimento final e inicial), para produzir a fase β orientada. Outra solução, de PVDF e uma mistura de DMF/acetona (80/20 em volume), com concentração inicial 10% em massa e também mantida a 60 °C por 4 horas para dissolução, foi vertida em uma seringa com 20 mL. Uma agulha hipodérmica de aço inox com diâmetro interno de 0,7 e 35 mm de comprimento foi fixada a seringa e uma haste de cobre de 2 mm de diâmetro e 82,5 mm de comprimento foi introduzida na solução. Essa haste foi conectada a uma fonte de alta tensão (Bertan 210-30R) que fornece voltagem DC de até 30 kV. A seringa foi mantida na vertical e o fluxo da solução foi controlado pela força gravitacional. Como coletor foi utilizado um cilindro aterrado com 20 cm de diâmetro, coberto por uma folha de alumínio e girando a 60 rpm (velocidade de coleta = 37,68 m/min). Um esquema do sistema de eletrofiação utilizado é mostrado na Figura 1. Maiores detalhes sobre esse sistema podem ser obtidos nas referências 32 e 33. A temperatura e umidade relativa do ar foram 25 °C e 55%, respectivamente. As mantas preparadas por eletrofiação tiveram espessura em torno de 10 μ m e foram facilmente destacados da folha de alumínio por imersão em água destilada.

Caracterização

Os filmes e mantas obtidos pelas distintas técnicas foram caracterizados quanto à fase cristalina por um espectrômetro (FTIR, transmissão) Perkin-Elmer Spectrum 1000, com resolução de 2 cm^{-1} . Medidas calorimétricas (DSC, TA Instruments Q100), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permitiram determinar a temperatura (pico da endoterma) e entalpia (área da endoterma acima da linha base) de fusão das amostras. A morfologia da superfície das amostras coberta com uma fina camada de ouro foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30-FEG. A espessura dos filmes foi determinada por um medidor por indução magnética PERMASCOPE MPO (Fischer), com resolução de $\pm 0,5 \mu\text{m}$. A distribuição de frequência do diâmetro das

fibras produzidas por eletrofição foi determinada pelo processador de imagem "Image J".

Resultados e Discussão

Os espectros no infravermelho (FTIR) das amostras obtidas por diferentes técnicas são apresentados na Figura 2.

Pode-se notar que o filme cristalizado por solução a 140 °C apresenta predominantemente a fase α , evidenciada pelas bandas de absorção em 408 [$r(\text{CF}_2) + r(\text{CH}_2)$], 532 [$\delta(\text{CF}_2)$], 615 [$\delta(\text{CF}_2) - \delta'(\text{CCC})$], 764 [$\delta(\text{CF}_2) + \delta(\text{CCC})$], 796 [$r(\text{CH}_2)$], 855 [$r(\text{CH}_2)$] e 976 [$t(\text{CH}_2)$] cm^{-1} ^[34]. O filme cristalizado a 60 °C apresenta exclusivamente a fase β , como mostram as bandas em 444 [$r(\text{CF}_2) + r(\text{CH}_2)$], 510 [$\delta(\text{CF}_2)$] e 840 [$r(\text{CH}_2) + \nu_a(\text{CF}_2)$] cm^{-1} ^[34]. Os índices r , δ , ν e t indicam balanço (rocking), deformação (bending), estiramento (stretching) e torção (twisting), respectivamente. As bandas em 488, 600 e 880 cm^{-1} correspondem a fase amorfa do PVDF^[35]. Esses resultados eram esperados, porque como demonstrado em trabalhos anteriores^[7,8], o PVDF cristalizado a partir da solução com DMF forma a fase β se $T < 80$ °C e a fase α se $T > 120$ °C. Temperaturas intermediárias formam uma mistura dessas fases.

O filme estirado apresenta predominantemente a fase β , com algumas bandas correspondentes à fase α . De fato, o estiramento a 80 °C com $R = 4$ induz a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ ^[2-6], porém uma pequena quantidade da fase α permanece na amostra. Esse filme apresenta ainda uma banda em 472 [$w(\text{CF}_2)$] cm^{-1} (w = vibração, "wagging"), pontilhada na Figura 2, e a banda em 510 cm^{-1} muito intensa. Em um trabalho anterior^[3] foi observado que a banda em 472 cm^{-1} só aparece em amostras na fase β orientadas e sua intensidade aumenta com a razão de estiramento. Foi verificado que a intensidade da banda em 510 cm^{-1} também aumenta com a razão de estiramento^[3]. Desta forma, a intensidade dessas bandas pode indicar qualitativamente o grau de orientação dos cristalitos no filme. No processo de estiramento foi demonstrado por difração de raios X (WAXD) que o eixo c dos

cristalitos torna-se orientado preferencialmente na direção do estiramento^[6]. Portanto, a intensidade dessas bandas pode indicar o grau dessa orientação.

Várias mantas foram obtidas por eletrofição, com diferentes parâmetros de processamento (distância agulha-anteparo e tensão elétrica aplicada). Em todos os casos a concentração da solução foi mantida em 10% em massa. Concentrações muito baixas provocam o aparecimento de gotas e muito elevadas impedem a eletrofição. Todos as mantas apresentaram espectro no infravermelho muito semelhante aquele apresentado na Figura 2d, onde se observa predominantemente a presença da fase β , evidenciada pelas bandas em 444, 472, 510 e 840 cm^{-1} . As bandas em 764 e 615 cm^{-1} , que indicam a presença de uma quantidade de fase α muito menor que na amostra estirada, só foram observadas para campos elétricos inferiores a 1,5 kV/cm. Campos superiores a esse resultaram em filmes exclusivamente na fase β . Porém, o mais importante a se observar nas amostras eletrofiadas são as intensidades das bandas em 472 cm^{-1} (pontilhada na Figura 2), e 510 cm^{-1} . Como já mencionado, a intensidade dessas bandas é proporcional à razão de estiramento ou a orientação dos cristalitos. Na amostra eletrofiada essas bandas aparecem tão intensas que superam aquela em 488 cm^{-1} , correspondente à fase amorfa do PVDF. A maior intensidade dessas bandas nas amostras eletrofiadas indica que seus cristalitos estão mais orientados que os da amostra estirada. Essa orientação deve ocorrer durante o processo de eletrofição, quando a solução é ejetada e o polímero sofre um violento estiramento a temperatura ambiente, dando origem as nanofibras. O fluxo elongacional produzido no jato tende a forçar o eixo das cadeias moleculares a orientarem-se paralelamente ao eixo das fibras.

Recentemente^[8] foi demonstrado que a fase cristalina formada no PVDF depende da taxa de cristalização. Portanto, na cristalização a partir da solução depende da taxa de evaporação do solvente. Elevada taxa induz a formação da fase α , cineticamente mais favorável, e baixa taxa induz a formação da fase β , termodinamicamente mais favorável^[1]. Na eletrofição, a solução eletricamente carregada é ejetada pelo campo elétrico da ponta da agulha até o anteparo, sofrendo uma violenta elongação e simultaneamente provocando a rápida evaporação do solvente. Desta forma, a elevada taxa de evaporação do solvente deveria favorecer a cristalização da fase α . Porém, o violento estiramento sofrido pelo polímero durante o percurso da agulha ao anteparo pode induzir a transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ à temperatura ambiente, resultando exclusivamente na fase β , com as cadeias orientadas preferencialmente ao longo do eixo das nanofibras. Para a concentração da solução aqui utilizada, campos elétricos superiores a 1,5 kV/cm resultam em filmes exclusivamente na fase β , provavelmente porque a força responsável pela aceleração do jato nesses casos provoca um estiramento suficientemente intenso para causar a completa conversão de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Diferentes concentrações ou diferentes pesos moleculares podem modificar a viscoelasticidade da solução e o campo

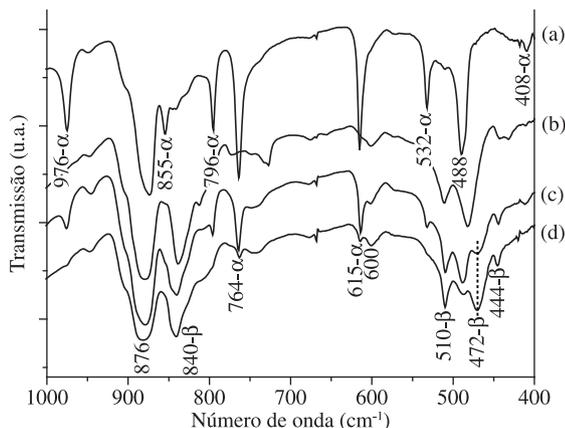
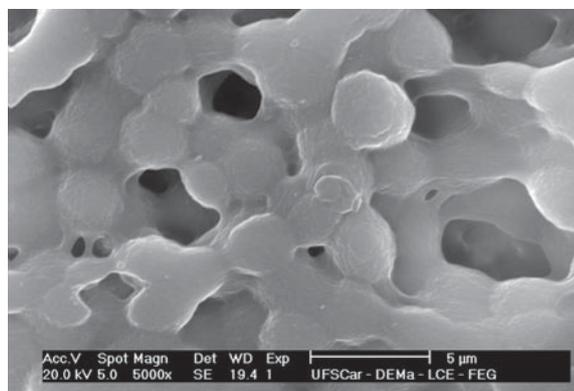


Figura 2. Espectros no infravermelho dos filmes cristalizados a partir da solução a) 140 °C; b) 60 °C; c) do filme estirado a 80 °C com $R = 4$; e d) da manta eletrofiada.

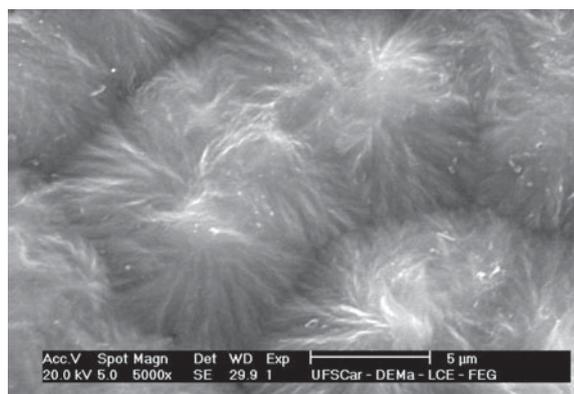
elétrico mínimo necessário para essa completa conversão pode alterar-se.

As Figuras 3a, b mostram as micrografias (MEV) das amostras obtidas pela cristalização a partir da solução a 60 e 140 °C, respectivamente. A Figura 4 mostra a micrografia da amostra estirada a 80 °C com $R = 4$.

Os filmes cristalizados a partir da solução com DMF a 60 e 140 °C (Figuras 3a, b), são formados por esferulitos de diâmetro médio 3 e 12 μm , respectivamente. O filme cristalizado a 60 °C apresentou uma aparência leitosa devido



(a)



(b)

Figura 3. Micrografia da superfície dos filmes cristalizados a partir da solução com DMF a) 60 °C; e b) 140 °C.

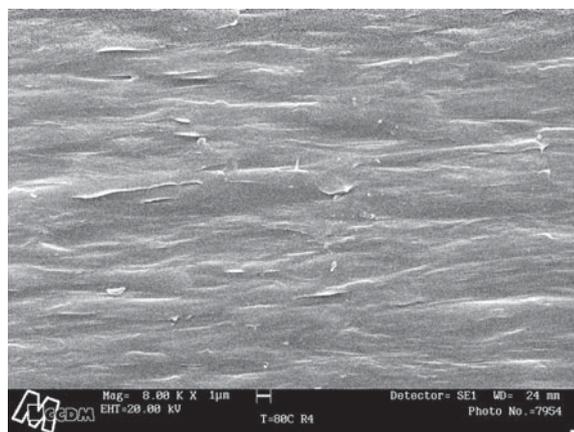


Figura 4. Micrografia da superfície do filme cristalizado por solução com DMF a 140 °C e estirado a 80 °C com $R = 4$.

a sua elevada porosidade. Os resultados obtidos por FTIR mostraram que os esferulitos formados a 60 °C apresentam exclusivamente a fase cristalina β , enquanto a fase α predomina naqueles formados a 140 °C. É interessante observar as diferentes formas dos esferulitos contendo as distintas fases cristalinas. Filmes de PVDF cristalizados a partir da fusão também apresentam esferulitos diferenciados quando neles predominam a fase α ou γ ^[36]. Esses resultados concordam com aqueles obtidos em um trabalho anterior^[8]. O filme estirado a 80 °C com $R = 4$ (Figura 4) apresenta uma morfologia composta por microfibras orientadas preferencialmente na direção do estiramento. O espectro no infravermelho mostrou a presença predominante da fase β , com uma pequena quantidade da α , como já verificado em trabalhos anteriores^[2-6]. A orientação das cadeias foi evidenciada pelo aparecimento da banda em 472 cm^{-1} e pela mais intensa banda em 510 cm^{-1} .

A Figura 5 apresenta as micrografias das mantas eletrofiadas em quatro diferentes condições: distância agulha-coletor 5 cm, com tensões 12,5, 17,8 e 25 kV, e distância agulha-coletor 7 cm e tensão 25 kV. Várias mantas foram obtidas em diferentes condições, porém estas foram as que forneceram fibras mais homogêneas e com menor diâmetro médio. Essas mantas são formadas por uma rede de nanofibras cilíndricas, aleatoriamente depositadas sobre o anteparo e cujo diâmetro médio variou entre 107 e 166 nm.

A Figura 6 mostra a distribuição de frequência do diâmetro das fibras nas mantas eletrofiadas nas diferentes condições. Pode-se observar que para uma mesma distância (b, c e d), o diâmetro médio da fibra e a dispersão aumentam com a tensão. Para uma mesma tensão (a e d), o aumento da distância reduz o diâmetro médio das fibras.

Os resultados obtidos por FTIR mostraram que essas nanofibras são formadas por cristalitos altamente orientados com as cadeias preferencialmente dispostas ao longo do eixo das fibras e contendo exclusivamente a fase β , condições ideais em aplicações como sensores e atuadores. Entretanto, nessas aplicações a manta de nanofibra deve ser previamente polarizada e a elevada porosidade apresentada por essa manta, extremamente conveniente em outras aplicações, pode dificultar esse processo, como ocorre com os filmes obtidos a partir solução com baixa taxa de evaporação. Para este último caso, a solução encontrada foi prensagem a 140 °C, que reduz a porosidade e torna os filmes transparentes e com melhores propriedades mecânicas^[37]. Para mantas eletrofiadas o mesmo procedimento poderá ser adotado.

É importante ressaltar que a formação exclusiva de fase β na eletrofiação com campos superiores a 1,5 kV/cm só pode ser garantida para a resina de PVDF aqui utilizada. Resinas com diferentes pesos moleculares podem fornecer resultados diferentes. Sabe-se, por exemplo, que na eletrofiação da poliamida 66 quanto menor o peso molecular menor o diâmetro das nanofibras e, ainda, que nas nanofibras de menor diâmetro a estrutura é composta majoritariamente pela fase α , com pequenas quantidades das fases β e γ ^[38].

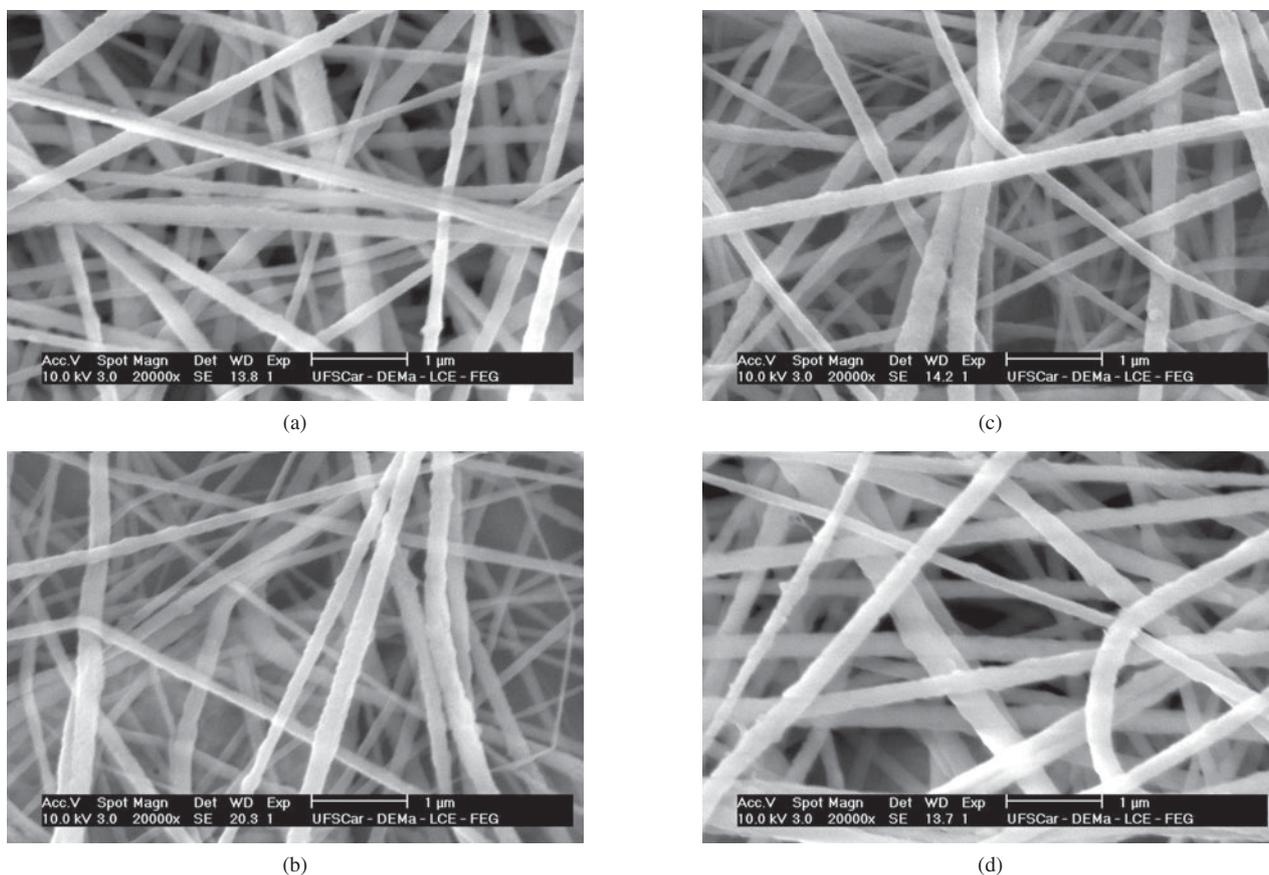
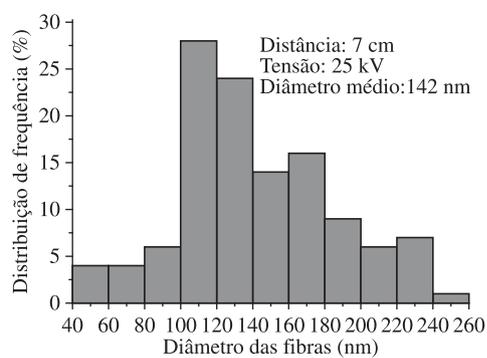
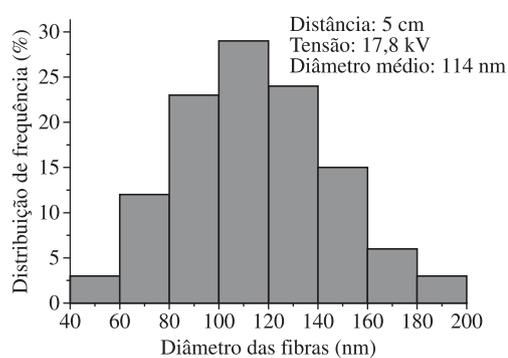


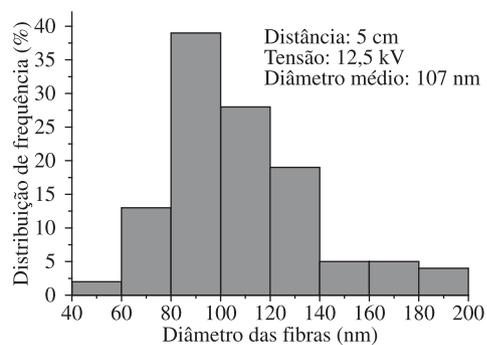
Figura 5. Micrografias das superfícies das amostras obtidas por eletrofiação nas seguintes condições: a) $d = 7$ cm e $V = 25$ kV; b) $d = 5$ cm e $V = 12,5$ kV; c) $d = 5$ cm e $V = 17,8$ kV; d) $d = 5$ cm e $V = 25$ kV, onde d é a distância agulha-coletor e V a tensão aplicada.



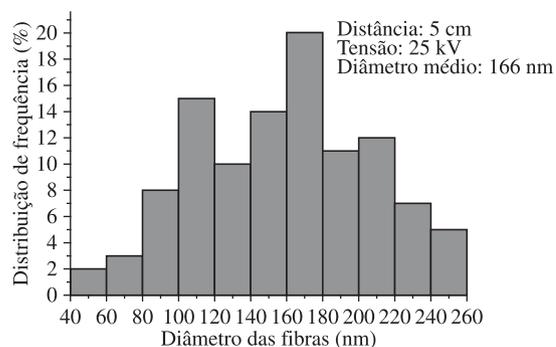
(a)



(c)



(b)



(d)

Figura 6. Distribuição de frequência do diâmetro das fibras obtidas por eletrofiação nas seguintes condições: a) $d = 7$ cm e $V = 25$ kV; b) $d = 5$ cm e $V = 12,5$ kV; c) $d = 5$ cm e $V = 17,8$ kV; d) $d = 5$ cm e $V = 25$ kV.

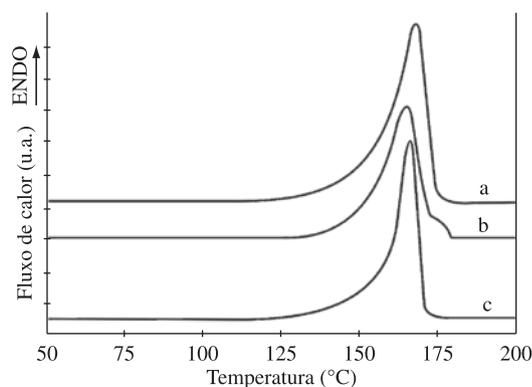


Figura 7. Curvas DSC dos filmes obtidos em distintas condições. a) cristalizado a 60 °C a partir da solução; b) eletrofiado; e c) cristalizado a 140 °C e estirado 4x a 80 °C.

Tabela 1. Temperatura e entalpia de fusão para os filmes de PVDF- β obtidos por diferentes processamentos.

Amostra	T_m (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
Cristalizada a partir da solução a 60 °C	167	56
Estirada a 80 °C com R = 4	166	54
Eletrofiada	165	55

A Figura 7 apresenta as curvas de DSC dos filmes obtidos em diferentes condições. Todas as mantas eletrofiadas com diferentes parâmetros de processo (distância agulha-coletor e tensão) apresentaram curvas DSC muito semelhantes a apresentada na Figura 7b.

A Tabela 1 mostra a temperatura de fusão (T_m = máximo da endoterma) e a entalpia de fusão (ΔH , proporcional a porcentagem de cristalinidade da amostra) das diferentes amostras.

Pode-se observar que tanto a temperatura de fusão quanto o grau de cristalinidade dos filmes foram pouco influenciados pela técnica de processamento. Esses resultados foram muito semelhantes àqueles obtidos em trabalhos anteriores^[3,12,21,24].

Conclusões

A cristalização do PVDF a partir da solução com DMF a 60 °C produz exclusivamente a fase β não orientada, porém os filmes assim obtidos apresentam uma elevada porosidade. O estiramento de filmes originalmente na fase α a 80 °C com razão de estiramento 4 resulta predominantemente na fase β orientada, porém com uma pequena quantidade da α . Mantas de PVDF obtidas por eletrofição são formadas por nanofibras exclusivamente na fase β , com o eixo das cadeias preferencialmente orientados ao longo das nanofibras, paralelamente a superfície da manta. A transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ é provavelmente causada pela elongação sofrida pela solução eletricamente carregada no trajeto entre a agulha e o anteparo, acelerada pelo campo elétrico. Campos elétricos superiores a 1,5 kV/cm resultaram em mantas exclusivamente na fase β , para a concentração da solução utilizada. Diferentes concentrações ou pesos moleculares modificam a viscoelasticidade

da solução e a intensidade do campo elétrico mínimo necessário para a completa conversão $\alpha \rightarrow \beta$ pode modificar-se. Para uma mesma distância agulha-coletor, o diâmetro médio das fibras e a dispersão aumentam com a tensão. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade dos filmes e mantas de PVDF- β produzidos foram pouco influenciados pela técnica de processamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

- Nalwa, H. S. - "Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics and Applications", Marcel Dekker, New York (1995).
- Hsu, T. C. & Geil, P. H. - J. Mater. Sci., **24**, p.1219 (1989).
- Gregorio Jr., R. & Ueno, E. M. - J. Mat. Sci., **34**, p.4489 (1999).
- Sajkiewicz, P.; Wasiak, A. & Gopclowski, Z. - Eur. Polym. J., **35**, p.423 (1999).
- Salimi, A. & Yousefi, A. A. - Polym. Test., **22**, p.699 (2003).
- Branciforti, M. C.; Sencadas, V.; Lanceros-Mendez, S. & Gregorio Jr., R. - J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **45**, p.2793 (2007).
- Gregorio Jr., R. & Cestari, C. - J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **32**, p.859 (1994).
- Gregorio Jr., R. & Borges, D. S. - Polymer, **49**, p.4009 (2008).
- Formhals, A. - US Patent n° 1975504, 1934.
- Choi, S. W.; Jo, S. M.; Lee, W. S. & Kim, Y. R. - Adv. Mater., **15**, p.2027 (2003).
- Choi, S. S.; Lee, Y. S.; Joo, C. W.; Lee, S. G.; Park, J. K. & Han, K. S. - Electrochim. Acta., **50**, p.339 (2004).
- Zhao, Z.; Li, J.; Yuan, X.; Li, X.; Zhang, Y. & Sheng, J. - J. Appl. Polym. Sci., **97**, p.466 (2005).
- Smit, E.; Buttner, U. & Sanderson, R. D. - Polymer, **46**, p.2419 (2005).
- Nasir, M.; Matsumoto, H.; Danno, T.; Minagawa, M.; Irisawa, T.; Shioya, M. & Tanioka, A. - J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **44**, p.779 (2006).
- Gao, K.; Hu, X.; Daí, C. & Yi, T. - Mat. Sci. Eng. B, **131**, p.100 (2006).
- Gopol, R.; Kaur, S.; Ma, Z.; Chan, C.; Ramakrishna, S. & Matsuura, T. - J. Membr. Sci, **281**, p.581 (2006).
- Yee, W. A.; Kotaki, M.; Liu, Y. & Lu, X. - Polymer, **48**, p.512 (2007).

18. Choi, S. W.; Kim, J. R.; Ahn, Y. R.; Jô, S. M. & Cairns, E. J. - Chem. Mater., **19**, p.104 (2007).
19. Zheng, J.; He, A.; Li, J. & Han, C. C. - Macromol. Rapid Commun., **28**, p.2159 (2007).
20. Nasir, M.; Matsumoto, H.; Minagawa, M.; Tanioka, A.; Danno, T. & Horibe, H. - Polymer. J., **39**, p.670 (2007).
21. Andrew, J. S. & Clarke, D. R. - Langmuir, **24**, p.670 (2008).
22. Danno, T.; Matsumoto, H.; Nasir, M.; Shimizu, S.; Minagawa, M.; Kawaguchi, J.; Horibe, H. & Tanioka, A. - J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **46**, p.558 (2008).
23. Ding, Y.; Zhang, P.; Long, Z.; Jiang, Y.; Xu, F. & Di, W. - Sci. Technol. Adv. Mater., **9**, p.15005 (2008).
24. Na, H.; Zhao, Y.; Zhao, C.; Zhao, C. & Yuan, X. - Polym. Engineer. Sci., **48**, p.934 (2008).
25. Ögüt, E.; Yördem, O. S.; Menciloglu, Y. Z. & Papila, M. - Proc. of SPIE, **6526**, p.65260Q-1 (2007).5
26. Li, D. & Xia, Y. - Adv. Mat., **16**, p.1151 (2004).
27. Burger, C.; Hsiao, B. S. & Chu, B. - Annu. Rev. Mater. Res., **36**, p.333 (2006).
28. Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M. & Ramakrishna, S. - Compos. Sci. Technol., **63**, p.2223 (2003).
29. Doshi, J. & Reneker, D. H. - J. Electrostatics, **35**, p.151 (1995).
30. Teo, W. E. & Ramakrishna, S. - Nanotechnology, **17**, p.R89 (2006).
31. Reneker, D. H. & Yarin, A. L. - Polymer, **49**, p.2387 (2008).
32. Guerrini, L. M.; Canova, T. & Bretas, R. E. S. - "Procédé D'obtention D'un Article Contenant Des Nanofibres Et Produit Contenant Des Nanofibres." Patente n. 07 00053, 05 de Janeiro de 2007. (INPI/França).
33. Guerrini, L. M.; Branciforti, M. C.; Bretas, R. E. S. & Oliveira, M. P. - Polímeros - Cienc Tecnol., **16**, p.286 (2006).
34. Kobayashi, M.; Tashiro, K. & Todokoro, H. - Macromol., **8**, p.158 (1975).
35. Boccaccio, T.; Bottino, A.; Capannelli, G. & Piaggio, P. - J. Membrane Sci., **210**, p.315 (2002).
36. Gregorio Jr., R. & Capitão, R. C. - J. Mat. Sci., **35**, p.299 (2000).
37. Sencadas, V.; Gregorio Jr., R. & Lanceros-Mendez, S. - J. Non-Crystal. Sol., **352**, p.2226 (2006).
38. Guerrini, L. M.; Branciforti, M. C.; Canova, T. & Bretas, R. E. S. - J. Mat. Res., (2008). In press.

Enviado: 03/12/08

Reenviado: 25/02/09

Aceito: 03/04/09