

ANÁLISE ESTRUTURAL DE COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE PVDF/CaCO₃

C. X. Cardoso^a, J. S. C. Campos^b, A. A. Ribeiro^b, M. A. L. Nobre^a.

^bDepartamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Rua Roberto Simonsen, 305, CEP 19060-900, Presidente Prudente-SP, Brazil. xavier@fct.unesp.br.

^aDepartamento de Tecnologia de Polímeros, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária "Zeferino Vaz"

RESUMO

O desenvolvimento micro estrutural de compósitos nano estruturados para aplicações tecnológicas e médicas é investigado. Os compósitos foram preparados pelo método de "casting" e caracterizados através das técnicas de termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. A adição de carbonato determina a formação de porosidade, a estrutura e o crescimento de esferulitos, bem como arranjo entre os mesmos. Características microestruturais e nanoestruturais são moduladas pela fração de CaCO₃. Fenômeno de nucleação heterogênea com esferulitos da ordem de 12µm de diâmetro é identificado para os compósitos. O filme compósito contendo 5% em peso de CaCO₃ apresenta grande crescimento dos esferulitos, da ordem de 30µm. O compósito contendo 5% de CaCO₃ exibe a maior população de poros, apresentando também esferulitos nano estruturados contendo poros nanométricos/submicrométricos. Em específico, identifica-se um menor número de interfaces compatível com processos de crescimento envolvendo múltiplos esferulitos. A adição de carbonato desloca o início da degradação térmica do PVDF para temperaturas maiores.

Palavras chave: PVDF/CaCO₃, nanocompósitos, degradação, MEV, TGA.

INTRODUÇÃO

Caracterização de materiais é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais, tanto do ponto de vista da reengenharia do processo de preparação, quanto de potenciais aplicações. Neste sentido há um crescente aumento no número de pesquisas em materiais com propriedades extremas, o que tem sido implementado através dos materiais compósitos como polímero/cerâmica e blendas. O domínio das propriedades extremas e sua correlação com os processos de preparação tem sido objeto dos diversos campos da ciência e em especial a medicina.

Materiais piezoelétricos como titanato zirconato de chumbo (PZT), niobato de lítio (LiNbO_3) e titanato de bário (BaTiO_2) possuem elevados valores de constante piezo e piroelétricas, com aplicações diversas em conversores de energias elétricas em mecânica e vice-versa, em geral denominadas como transdutores (geradores e receptores). No entanto são materiais extremamente frágeis, inflexíveis e de difícil processamento, propriedades estas inerentes às cerâmicas, as quais limitam suas aplicações. Polímeros ferroelétricos como o polifluoreto de vinilideno (PVDF) e seus copolímeros têm sido freqüentemente utilizados em transdutores. São materiais de fácil processamento, alta flexibilidade, baixa densidade, baixa impedância mecânica, além de baixo custo de produção. Entretanto, em relação aos materiais cerâmicos são materiais que possuem baixos valores para constantes piro e piezoelétrica, as quais são relevantes na construção de transdutores, limitando as aplicações. Materiais alternativos têm sido desenvolvidos denominados heteroestruturais, compõe-se de compósitos formados a partir de cerâmicas ferroelétricas e polímeros, combinando as excelentes características piro e piezoelétricas das cerâmicas com a facilidade de processamento, flexibilidade, leveza e a resistência dos polímeros. As cerâmicas PZT e BaTiO_3 ^{1,3,4,5,7,8} adicionadas ao PVDF ou seus copolímeros como P(VDF-TrFE) tem sido investigadas. Dentre os compósitos, o mais simples são os que apresentam conectividade 0-3⁶ sendo de grande interesse tecnológico por permitirem uma ampla variedade de formas, incluindo filmes finos e flexíveis.

O conhecimento das propriedades estruturais e elétricas dos compósitos são fundamentais para combinações apropriadas em aplicações dedicadas envolvendo elementos⁹ transdutores, memórias dielétricas, sensores, etc.

Assim, o desenvolvimento de novos materiais requer novas metodologias de caracterizações. Neste trabalho, os materiais PVDF e CaCO_3 são utilizados para a preparação de compósitos polímero/cerâmica sendo caracterizados com relação às suas propriedades microestruturais e térmicas visando elucidar mecanismos que permitam a reengenharia de propriedades focada na melhora do desempenho e das diversificações das aplicações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os compósitos foram preparados dissolvendo-se “peletes” de PVDF em Dimetilacetamida (DMA) em recipiente sob agitação contínua e temperatura controlada em 100°C , método foi o de “CASTING”. Em um outro recipiente preparou-se uma emulsão de CaCO_3 em DMA sem aquecimento, apenas com agitação. Após completa dissolução do PVDF, adicionou-se o CaCO_3 , mantendo-se a temperatura e agitação até atingir a viscosidade necessária para espalhamento da mistura sobre placa de Petri. Em seguida, a evaporação do solvente foi realizada em estufa a 110°C por 4 horas. Obtiveram-se então filmes de PVDF/ CaCO_3 com homogeneidade, inspeção visual, e flexibilidade nas proporções em peso de 100/00, 95/05, 85/15 e 70/30.

Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de análise térmica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica – TGA

Figura 01 mostra a curva de perda de massa (%) em função da temperatura para o PVDF e diversos compósitos PVDF/ CaCO_3 . De acordo com os termogramas observa-se que a partir da temperatura ambiente até cerca de 400°C não ocorre perda de massa. Em temperaturas superiores ocorre uma forte degradação térmica do material. Uma pequena perda de massa ocorre no intervalo de temperatura de 200 a 460°C associada à hidrofiliabilidade do carbonato de cálcio², enquanto que acima de 600°C o carbonato degrada-se fortemente¹⁰.

A incorporação de carbonato ao polímero leva ao desenvolvimento de material compósito com maior estabilidade térmica que o PVDF, cerca de 60 °C. A temperatura de degradação térmica se desloca para a temperaturas ao redor de 460 °C. O compósito com proporção em peso de 95/05 (PVDF/CaCO₃) exibe uma degradação térmica anômala maior que a do PVDF, fato este comprovado com medida de TGA em amostra com menor proporção em peso de CaCO₃ (98/02), Figura 02.

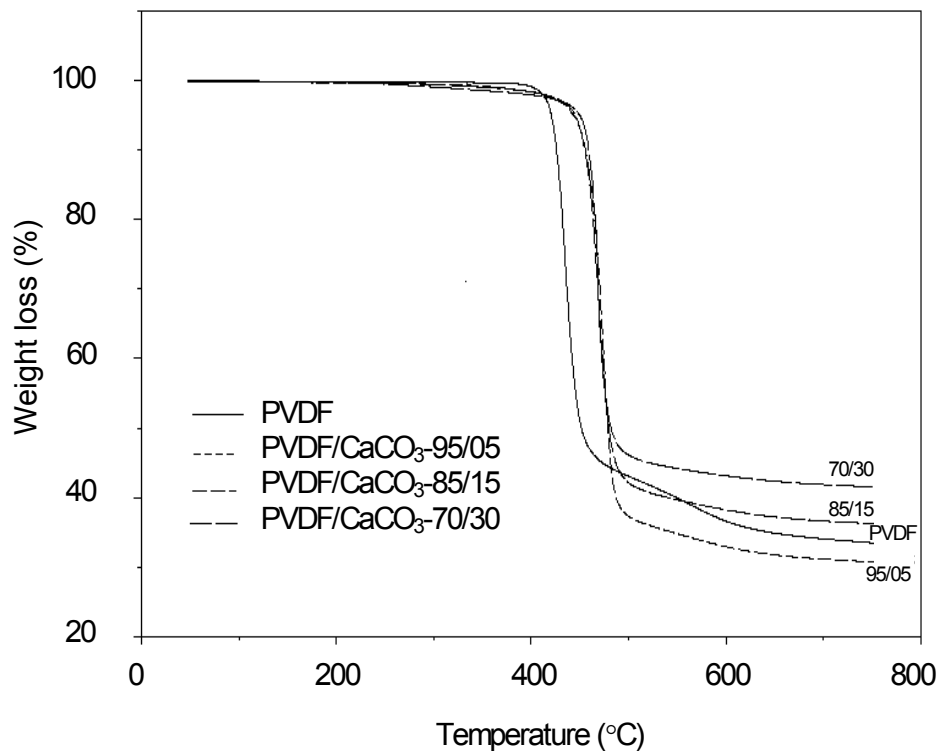


Figure 01. Termogramas do PVDF e dos compósitos PVDF/CaCO₃ com porcentagens em peso: 95/05, 85/15 e 70/30.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 03 mostra as micrografias (MEV) do PVDF e compósitos PVDF/CaCO₃ com magnitude de 4000X. O PVDF exibe uma estrutura esferulítica padrão, enquanto para os compósitos a incorporação do CaCO₃ induz a nucleação de esferulitos PVDF. O filme contendo 5% (Fig. 03 (b)) de carbonato mostra um crescimento do esferulito da ordem de 3 vezes maior que aqueles do PVDF. Ainda,

identifica-se um aumento de poros, inclusive com a presença de poros na estrutura esferulítica. Para quantidades maiores de carbonato notamos um maior número de esferulitos, porém de menor tamanho indicando que a fase cerâmica inibe o crescimento dos esferulitos.

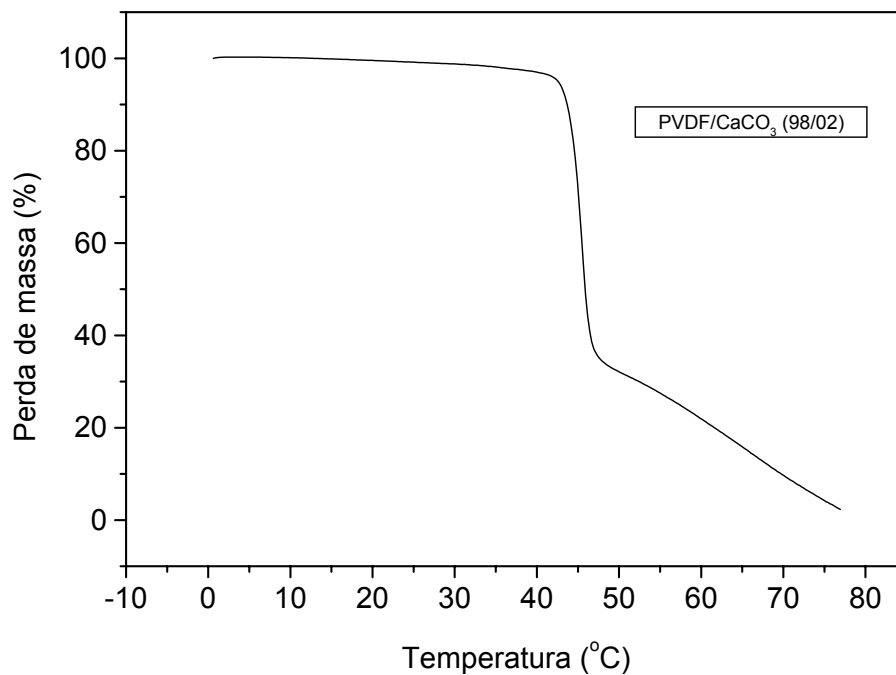


Figure 02. Termograma do compósito PVDF/CaCO₃ com porcentagem em peso: 98/02.

Os resultados das análises de TGA e MEV, indicam uma blindagem térmica dos compósitos induzida pela fase cerâmica, fato este observado pelo deslocamento da temperatura de degradação térmica para a temperatura de cerca de 460 °C, Figura 01, aumentando a estabilidade térmica de todos os compósitos. Observa-se também, através das micrografias Figura 03, um aumento dos poros nos compósitos e até dentro dos esferulitos para a composição 95/05, fato este que permitiu um maior fluxo de calor tanto no material como nos esferulitos aumentando a degradação do compósito com 5% de carbonato, efeito verificado através do termograma Fig. 01, a curva do compósito contendo 5 % de carbonato posiciona-se abaixo daquela do PVDF.

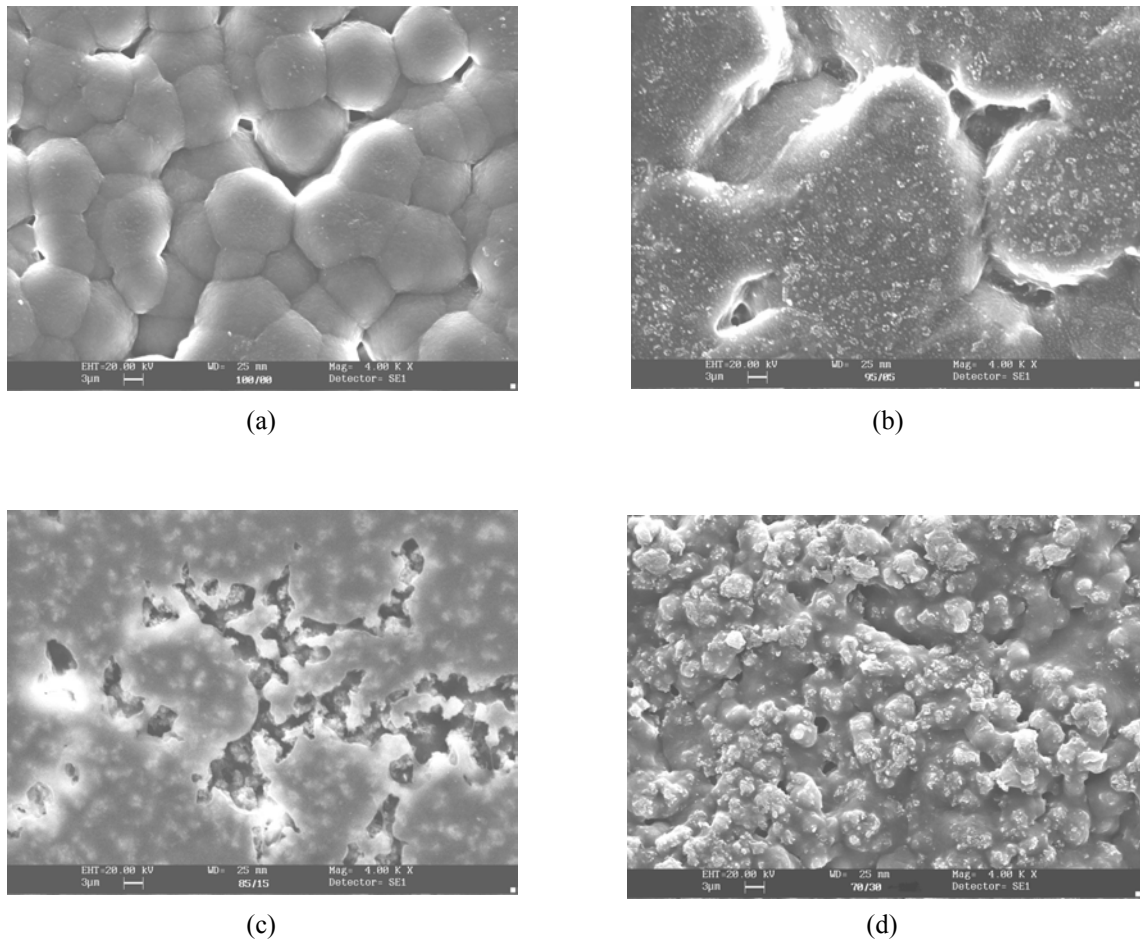


Figura 03. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 4000 X do PVDF (a) e dos compósitos 95/05 (b), 85/15 (c) e 70/30 (d).

CONCLUSÕES

Os compósitos apresentam maior estabilidade térmica que o PVDF. A adição de CaCO_3 induz a nucleação de esferulitos, o aumento do número de esferulitos e o crescimento da ordem de 3 vezes dos esferulitos no compósito com 5% de carbonato. Neste caso, a presença de um maior número de poros nos compósitos e desenvolvimento de nanoestruturas internas ou na superfície dos esferulitos permitiu um maior fluxo de calor contribuindo para maior degradação térmica.

REFERÊNCIAS

Livro:

1. CADY, W. G. **"Piezoelectricity"**, Mc Graw-Hill Book Company, N. York, 1946.
2. TODOR, D.N. **Thermal Analysis of Minerals**, Abacus Press, Kent-England, 1976.

Artigo de periódico:

3. ZOU, X., ZHANG, L., YAO, X., WANG, L. AND ZHANG, F. - Preparation and piezoelectric properties of 0-3 piezoelectric ceramic-polymer composites. **Journal of Materials Engineering**, July 7-10, 1997.
4. GREGORIO, R., JR; CESTARI, M.; BERNARDINO, F.E. Dielectric behavior of thin films of -PVDF/PZT and - PVDF/BaTiO₃ Composites, **Journal of Materials Science**, Volume 31, Issue 11, Pages 2925-2930 ,1 June 1996.
5. HSIANG, HSING-I; YEN, FU-SU Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultra fine BaTiO₃ powders, **Journal of the American Ceramic Society**, Volume 79, Issue 4, Pages 1053-1060, April 1996.
6. SAKAOKU, K. & PETERLIN, A. - **Journal of Polymer Science** - B-5, 465, 1967.

Artigo apresentado em evento:

7. GEISS, D. - Structure and Polarization in Piezoelectric Polymers. **Synthetic Metals**, 37, 283-294, 1990.
8. SMITH, W. A. Piezocomposites for Acoustic Transducers, IEEE. **Ultrasonics Symposium**, 1990.

Dissertação:

9. FERNANDES, S. H. - Preparo e caracterização de compósitos PZT/PU para o desenvolvimento de um sensor para umidade de solo. **Dissertação de mestrado. FEIS-Unesp**, Campus de Ilha Solteira, 1998.
10. ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; RIZVI, M.; MUNIR, A.; MCNEILL, I.C. **Polym. Degrad. Stabil.** 43 (1994) 423.

ESTRUCTURAL ANALYSES OF NANOESTRUCTURATES COMPOSITES OF THE PVDF/CaCO₃

ABSTRACT

The micro structural development of the nanostructured composites directed at technological and medical applications is investigated. Composites polymer/ceramic was prepared by the casting method being characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Calcium carbonate addition to the PVDF leads to a composite material with characteristic microstructure exhibiting pores, globular and nanostructures inner to the globular and its surface.

Furthermore, CaCO_3 determines globular growth and its mutual arrangement. As a whole, microstructure and nanostructure features are modulated by the CaCO_3 amount in the composite. Heterogeneous nucleation phenomenon occurs during initial stage of microstructure formation being possible to detect globular with diameter at around $12\ \mu\text{m}$. Thin composite prepared by addition of 5 weight percent of CaCO_3 shows a great number of globular with diameter at around $30\ \mu\text{m}$. This composite exhibits comparatively the major pore fraction being evident the existence of nanostructured globular involving both materials PVDF, CaCO_3 and nanometric/submicrometric pores. In specific, at this composite, a minor number of interfaces can be identified which is compatible with a process involving multiple globular growing. Calcium carbonate addition gives rise a changing of thermal degradation temperature characteristic of PVDF at higher level.

Key-words: PVDF/ CaCO_3 , Nanocomposites, Degradation, MEV, TGA .