

## **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS FERROELÉTRICOS DE PVDF/ARGILA.** Diego Ariça Ceccato, Celso Xavier Cardoso - Engenharia de Materiais e Metalurgia - Química - Departamento de Física Química e Biologia - Faculdade de Ciência e Tecnologia - Campus de Presidente Prudente.

Materiais argilosos e poliméricos possuem características complementares no que diz respeito à elaboração de materiais ferroelétricos. Esses tipo de material é muito utilizado na indústria de eletrônicos, sensores e transdutores, que necessitam de materiais piezoelétricos e de fácil processabilidade. Os materiais utilizados no presente trabalho propõe a combinação entre eles na qual consigamos alcançar as características exigidas para suas aplicações. Como material polimérico utilizamos o polifluoreto de vinidileno (PVDF), que tem sido utilizado nos últimos como um importante material transdutor, devido às suas combinações de ser um material mecanicamente resistente e possuir inércia química[1], juntamente com sua alta piezoelectricidade[2]. Suas aplicações incluem hidrofone, materiais industriais acústicos e sensores de vibração. Além disso, o PVDF também é de fácil processabilidade e possui um baixo custo de produção [1,3,4,5].

Já os materiais cerâmicos utilizados foram às argilas Kaolin e Bentonita, além do Niobato de Lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ). A necessidade de se buscar novos materiais no meio científico nos levou à escolha das duas primeiras argilas, que além de terem um baixo custo de produção são materiais ainda pouco estudados. Já o  $\text{LiNbO}_3$  possui uma gama maior de estudo sobre suas propriedades e foi escolhido por ser um bom material piezoelétrico [6], ferroelétrico [6,7] e quando aplicado a filmes finos otimizam suas propriedade de condutividade [8].

Óxidos férricos também foram utilizados, uma vez que estes podem contribuir em muito para a condutividade do material[9].

A idéia central é processar as amostras em diversas proporções PVDF/argila, afim de se encontrar proporções nas quais os materiais tenham suas propriedades combinadas e ainda continuem maleáveis, de fácil processabilidade. Para as amostras PVDF/ $\text{LiNbO}_3$ , também foi utilizado o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a fim de conferir às amostras características já citadas no texto. Duas metodologias diferentes foram utilizadas para a realização do trabalho; prensagem a quente e “casting”. Na primeira delas PVDF em pó são misturadas as cerâmicas (também em pó) e em seguida levados a uma prensa hidráulica com um sistema de temperatura para prensagem a quente. No segundo método, “casting”, grânulos de PVDF são dissolvidos em Dimetilformamida (DMA) sob agitação e aquecimento a aproximadamente 80 °C. Utiliza-se para isso um agitador magnético. Para incorporar a cerâmica, também a dissolvemos em DMA sob agitação, porém por bem menos tempo que o PVDF. Essa suspensão é acrescentada à solução do polímero e deixada mais um tempo sob agitação e aquecimento. No caso das amostras processadas com o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , este é diretamente incorporado ao  $\text{LiNbO}_3$ . A solução resultante é espalhada sob uma placa de vidro e levada à estufa com temperatura por volta de 100 °C para a cristalização (evaporação do solvente e formação do filme) por aproximadamente 3 horas.

O método de prensagem à quente não se mostrou satisfatório, pois as amostras se mostravam de difícil processabilidade, o que levou a decisão de trabalhar apenas com as amostras processadas pelo segundo método. A seguir a tabela 1.1 mostra as proporções nas quais as amostras PVDF- $\text{LiNbO}_3$ , sem foram processadas.

**Tabela 1.1** – Proporções dos compósitos PVDF-LiNbO<sub>3</sub>

PVDF	LiNbO <sub>3</sub>
99%	1%
98%	2%
97%	3%
96%	4%
95%	5%
90%	10%
85%	5%
80%	20%
75%	25%
70%	30%
65%	35%
60%	40%
100%	0%

Essas amostras foram submetidas a 3 tipos diferentes de análises, Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análises de espectroscópica de infravermelho e Análise de Espectroscopia de Absorção no Ultra Violeta Visível (UV-VIS). As figuras 1.1, 1.2 e 1.3 mostram o comportamento das amostras sem o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando submetidos à essas análises.

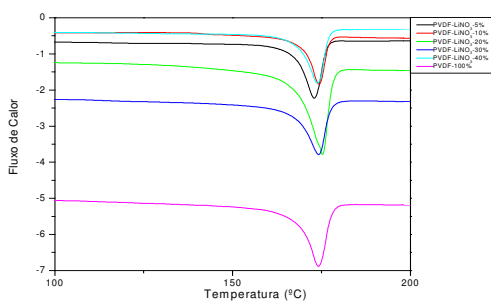


Fig 1.1 Comportamento do composto PVDF-LiNbO<sub>3</sub> em percentagens diferentes à uma faixa de temperatura de 350 - 550 °C

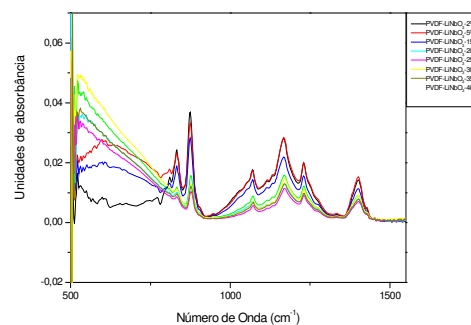


Fig 1.2 Comportamento dos composto PVDF-LiNbO<sub>3</sub> em diversas percentagens quando submetidos à análise de infra-vermelho

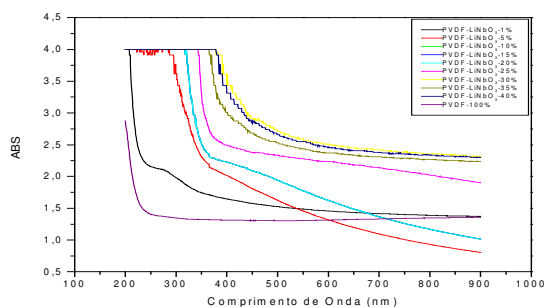


Fig. 1.3 Comportamento das amostras PVDF/LiNbO<sub>3</sub> em diversas proporções, quando submetidos à análise de Ultra-Violeta, UV-VIS

As amostras processadas entre o PVDF/Kaolin e PVDF/ Bentonita, foram submetidas a duas análises, Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análises de espectroscópica de infravermelho . As figuras 1.5, 1.6, 1.7 e 1.8 mostram os resultados dessas análises.

#### PVDF-Kaolin

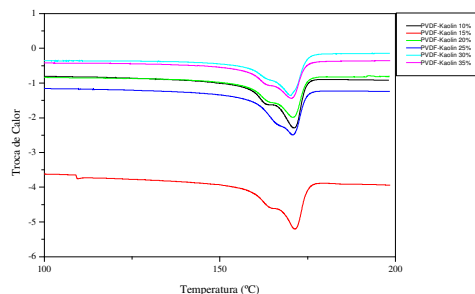


Fig 1.5 Comportamento dos compósito PVDF-Kaolin em porcentagens diferentes a uma faixa de temperatura de 100 - 200 °C

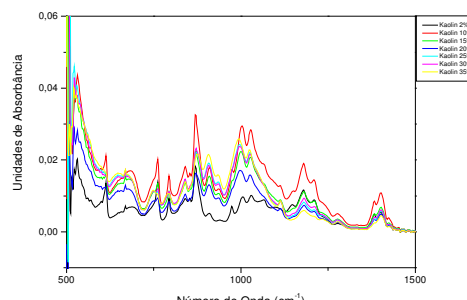


Fig 1.6 Comportamento dos compósitos PVDF-Kaolin em porcentagens diferentes quando submetidos à análise espectroscópica.

#### PVDF-Bentonita

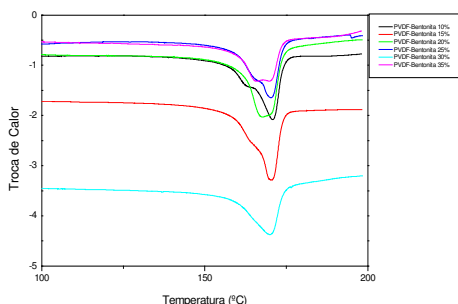


Fig 1.7 Comportamento dos compósito PVDF-Bentonita em porcentagens diferentes a uma faixa de temperatura de 100 - 200 °C

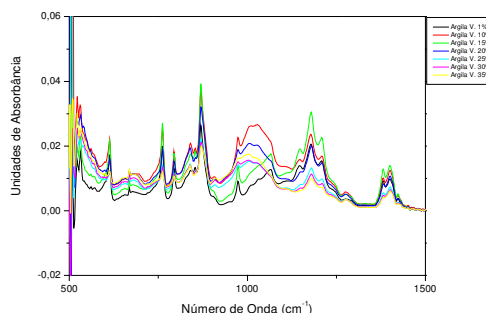


Fig 1.8 Comportamento dos compósitos PVDF-Argila Branca em porcentagens diferentes quando submetidos à análise espectroscópica.

Os resultados mostram uma ótima incorporação dos materiais cerâmicos no compósito. Os espectros de DSC indicam a formação da fase  $\alpha$  do PVDF em ambos os tipos de amostra, mas as amostras composta com argila apresenta um segundo pico em torno de 163°C que pode ser devido a diferentes tempos de relaxação [10]. Os resultados das análises de UV-VIS no compósito PVDF-LiNbO<sub>3</sub> mostram que este é um bom bloqueador solar.

#### Referências Bibliográficas

- [1] VARADAN, V.V. ; VARADAN, V.K. *Characterization of all the elastic, dielectric, and piezoelectric constants of uniaxially oriented poled PVDF films*. **Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control**, v. 49, p. 836-849, 2002.
- [2] MOTYL, E. *Comparison between step and pulsed electroacoustic techniques using both PVDF and LiNbO<sub>3</sub> transducers*. **Journal of Electrostatics**, v. 51-52, p. 530-537 2001.
- [3] CESTARI, M. *Influência da Temperatura de Cristalização na Morfologia do Polifluoreto de Vinidileno (PVDF) e Estudo das Propriedades Dielétricas do Compósito PVDF/PZT*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos Materiais – UFSCar, São Carlos, São Paulo, Brasil, 1994.

- [4] RIBEIRO, A. A.; CAMPOS, de C. S. J ; CARDOSO, C. X. *Preparação e Caracterização de Compósitos PVDF/CaCO<sub>3</sub>*, Departamento de Tecnologia de Polímeros / Faculdade de Engenharia Química / Universidade Estadual de Campinas<sup>1,2</sup>. Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia / Universidade Estadual Paulista<sup>3</sup>
- [5] INDERHERBERGH, J. *Polyvinylidene fluoride (PVDF) appearance, general properties and processing*. **Ferroelectris**, v.115, p.295-302, 1990.
- [6] CHEN, J.P. *Effects of domain structure on electrically excitable mechanical resonances in ferroelectric ceramics*. **International Journal of Solids and Structures**, v. 20, p.121-128 , 1984.
- [7] NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONO, G. M. *Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, p. 983-988, 1966.
- [8] TAKAMURA, G; WAJTKUS, R ; XIANG, Z . *Piezo- and Electrooptics Phenomena in High Temperature Superconducting Films*. **Optical Materials**, v.27, p. 211-215 , 2004.
- [9] BYOUNG, K. C.; SANG, H. P.; SANG, W. J.; MYOUNG, S. G. *Electrical and thermal properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based proton conducting gel-electrolytes*. **Electrochimica Acta**, v.50, p. 649–652, 2004.
- [10] LAWRENCE, J. *Thermal analysis of poly(vinylidene fluoride) film*. **Thermochimica acta**, v. 442, p. 92-94, 2006.

**Bolsa:** PIBIC - Reitoria