

Estudo da Transição de Fase $\alpha \rightarrow \beta$ do Poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, Induzida por Irradiação com Descarga Corona. Cristiane A. de J. Reis¹, Dante L. Chinaglia¹, Suely Patricia C. Gonçalves², Carlos J.L. Constantino³, - ¹Laboratório de Polímeros, Depto. de Física- IGCE-UNESP, Rio Claro - ²Departamento de Bioquímica e Microbiologia- IB-UNESP, Rio Claro - ³Faculdade de Ciências e Tecnologia –UNESP, Presidente Prudente/SP

Polímeros piezo e piroelétricos são em alguns aspectos superiores as cerâmicas piezelétricas, especialmente em aplicações biomédicas, onde é necessária a compatibilidade com tecidos vivos[1- 3]. Poly(vinylidene fluoride), PVDF, em particular, vem sendo usado em muitas aplicações tecnológicas da engenharia, isto se deve a sua alta elasticidade, sua facilidade no processamento em forma de filmes e as suas propriedades mecânicas e elétricas. No PVDF, as propriedades piezo e piroelétricas dependem das suas fase de cristalização, conhecidas como β , α , γ e δ . Do ponto de vista tecnológico, a fase β é a mais importante, por apresentar essas propriedades. A fase mais comum e não polar é a fase α , podendo ser produzida a temperaturas de cristalização entre 110 °C a 160°C. Por outro lado, amostras produzidas a temperaturas de secagem abaixo de 70°C exibem somente a fase β [4]. No entanto, filmes β produzidos a baixa temperatura apresentam micro bolhas que os tornam opacos, quebradiços e ainda impossibilita a evaporação de contatos elétricos em filmes de baixa espessura. Nesse estudo foi investigada a possibilidade de se obter a fase β pela aplicação de descarga corona durante a fase de cristalização da solução PVDF/DMF em diferentes temperaturas e correntes de corona.

PVDF em grânulos (FORAFLON F4000-Atochem) foram dissolvidos sob agitação e com o auxílio de um controlador de temperatura à temperatura constante de 60°C em dimetilformamida (DMF), com uma concentração de 0,2 g/ml. Durante a dissolução dos grânulos e a cristalização das amostras, a temperatura ambiente permaneceu em torno de 24°C e a umidade relativa do ar em cerca de 54%. Após a dissolução completa dos grânulos, a solução foi espalhada, com o auxílio de um extensor, em uma placa de inox, produzindo filmes com espessura entre 10 μ m a 20 μ m, depois de cristalizados. Para a evaporação do solvente (cristalização das amostras), as placas de inox contendo o PVDF ainda em solução, foram colocadas em um sistema montado da seguinte maneira: um controlador de temperatura foi ligado a uma placa aquecedora aterrada. Ligamos em série com uma fonte de alta tensão dc (0-30 kV) uma ponta e um multímetro digital (0-200 μ A), para podermos controlar a corrente de corona (Ver figura 1).

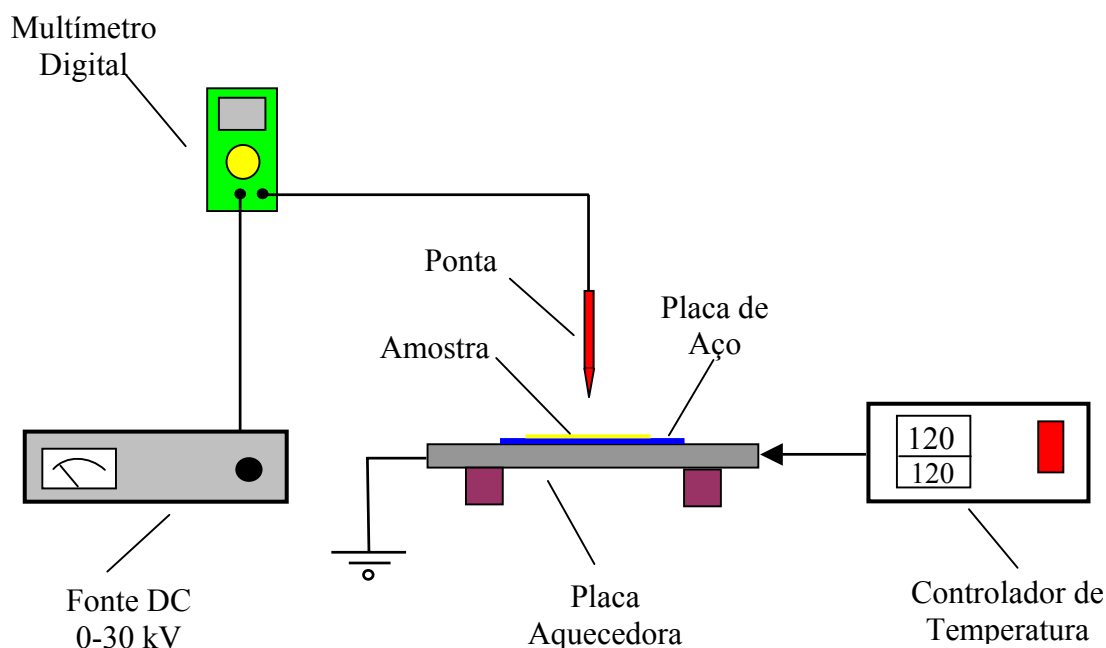


Figura 1 -Diagrama do sistema utilizado

Variamos então a corrente da descarga corona, assim como a temperatura do sistema, mantemos a polaridade da fonte negativa.

Inicialmente fixamos ao sistema uma temperatura de 60°C. Variamos então a corrente utilizada na descarga corona, de 0 a 20 μA , em intervalos de 5 em 5 μA para cada nova amostra. Em seguida mudamos a temperatura do sistema para 120°C. E novamente variamos a corrente utilizada na descarga corona, de 0 a 20 μA , obedecendo-se o mesmo intervalo anterior de variação, ou seja, de 5 em 5 μA para cada nova amostra.

As figuras 2 e 3 permitem observar os resultados obtidos por FTIR em filmes cristalizados a 120°C e 60 °C, irradiados com diferentes correntes de corona negativa. Na figura 2 pode-se observar que, sem a aplicação da descarga corona, obtém-se um filme com as bandas características da fase α , o que já era previsto pela literatura [5]. Aplicando a descarga corona com polaridade negativa durante o processo de cristalização dos filmes, pode-se observar que ocorre a diminuição das bandas características da fase α , fazendo com que as bandas características da fase β prevaleçam e obtendo assim filmes essencialmente na fase β . Na figura 3, pode-se observar que para a cristalização a 60°C, sem aplicação da descarga corona, obtém-se como resultado, uma amostra na fase β , como já previsto na literatura. Aplicando a descarga corona negativa durante a cristalização dos filmes a 60°C pode-se perceber que ela não altera em nada a estrutura dos filmes, uma vez que se obtém as mesmas bandas para amostras não irradiadas e irradiadas. Assim, nossos resultados indicam que o tratamento com descarga corona não induz a formação de uma nova fase e ainda, não intensifica a formação da fase β para amostras irradiadas a 60°C. Essa não intensificação da fase β não ocorre, muito provavelmente, pelo fato de todas as frações das amostras já se apresentarem na fase β , quando cristalizada a 60°C, não restando portanto, mais nada para se cristalizar nesta mesma fase.

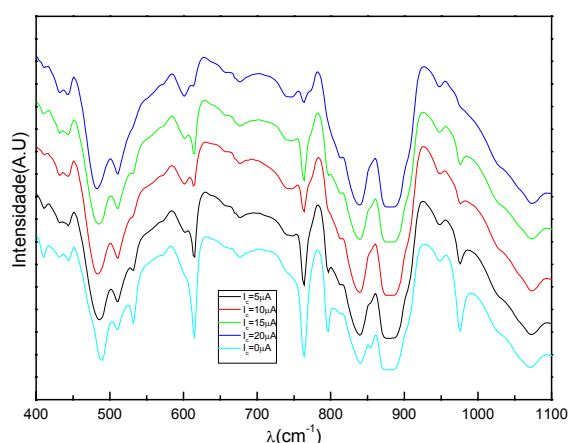


Figura 2 - Resultados obtidos a partir de FTIR para amostras feitas a 120°C com aplicação da descarga corona negativa variando a corrente de 0 a 20 μA .

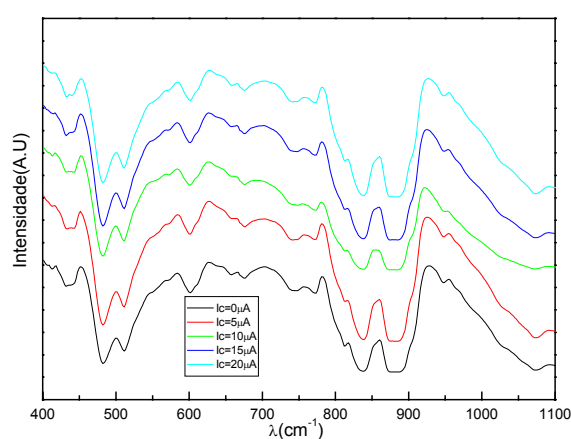


Figura 3 - Resultados obtidos a partir de FTIR para amostras feitas a 60°C com aplicação da descarga corona negativa variando a corrente de 0 a 20 μA .

A diferença essencial entre as amostras obtidas na fase β a baixa temperatura, 60°C, e as que obtivemos a 120°C com irradiação por descarga corona negativa, está na qualidade do filme formado. As figuras 4 e 5 mostram um filme cristalizado a 60°C e um outro filme cristalizado a 120°C sob ação do campo elétrico gerado pela descarga corona, respectivamente. Ambos os filmes mostrados nas figuras estão na fase β , no entanto, pode-se notar claramente que o filme da figura 4 é mais opaco enquanto o da figura 5 é mais transparente. A opacidade apresentada nos filmes cristalizados a 60 °C é resultante do grande número de pequenas bolhas que surgem durante o processo de cristalização. A presença dessas bolhas inviabiliza a aplicação prática dos filmes de PVDF na fase β , a fase mais desejada, por não ser possível a evaporação de eletrodos metálicos em amostras de baixa espessura,

sem que as duas faces sejam colocadas em curto circuito. Assim, essa nova técnica para produzir filmes na fase β , com excelente qualidade morfológica e ainda de maneira bastante simples é sem dúvida fator de grande interesse para as indústrias que se utilizam destes materiais.

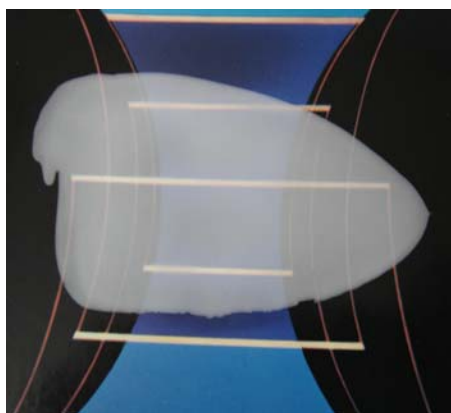


Figura 4 - Poros do filme β -VDF, obtido diretamente pela cristalização de solução a 60°C.

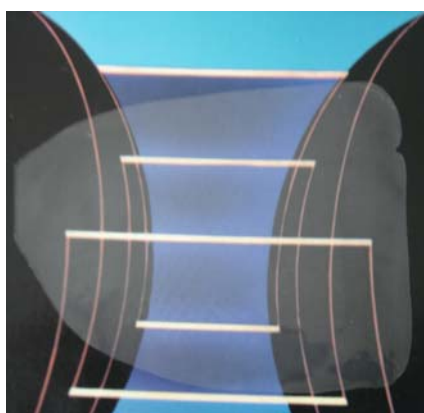


Figura 5 - Filme β -PVDF sem poros, obtido diretamente pela cristalização de solução a 20°C sob aplicação da descarga corona.

Este trabalho mostra que a aplicação da descarga corona negativa, durante a fase de cristalização do PVDF a temperatura de 60°C não tem nenhuma influencia sobre a fase cristalina resultante, ou seja, não observamos para esta temperatura a formação de uma nova fase e nem mesmo a intensificação da fase β obtida.

A aplicação da descarga corona negativa durante a fase de cristalização, a temperatura de 120°C, faz com que ocorra uma indução na formação da fase β , uma vez que amostras obtidas com o mesmo procedimento, porém sem aplicação da descarga corona, gera filmes predominantemente na fase α .

Finalmente, como fator de grande interesse industrial, foi a obtenção de filmes de excelente qualidade morfológica na mais desejada fase, a fase β , quando irradiados com descarga corona negativa a 120 °C.

Referências Bibliográficas

- [1] D.Rossi; E. Stussi and C. Domenici, Ed.; (Marcel Deckker, Inc., New York, 1995) Chap.18, p. 791.
- [2] B. Callegari; W. D. Belangero; C. C. Xavier and J.A. Giacometti, “Estudos do PVDF piezoelétricos em implantes ósseos”, in XVIII Reunião Anual da Federação de Sociedades de Biologia Experimental, Curitiba, 2003.
- [3] T.Okoshi Artificial Organs 1995, 19, 27
- [4] R.C. CAPITÃO, Estudo morfológico do PVDF e de blendas PVDF/P(VDF-TrFE). Dissertação de Mestrado defendida junto ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais, IFSC/USP, São Carlos, Março de 2002.
- [5] R. GREGORIO, M. CESTARI; Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 32 (1994) 859.