

EFEITO DA INCLUSÃO DO CARBONATO DE CÁLCIO NA ESTRUTURA DO COMPÓSITO PVDF/CaCO₃.

Daniel Felipe Simião, Celso Xavier Cardoso, Priscila Michelle de Barros, Marcos Augusto de Lima Nobre. – Engenharia de Materiais e Metalurgia – Física – Departamento de Física , Química e Biologia, - Faculdade de Ciências e Tecnologia – Campus de Presidente Prudente.

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* (LiNbO₃) e *titanato de bário* (BaTiO₂) 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 BaTiO₃^{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.

Assim, o desenvolvimento de novos materiais requer novas metodologias de caracterizações. Neste trabalho, os materiais PVDF e CaCO₃ 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.

Os compósitos foram preparados pelo método de “*casting*” Os filmes foram caracterizados pelas técnicas de análise térmica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 01 mostra a curva de perda de massa (%) em função da temperatura para o PVDF e diversos compósitos PVDF/CaCO₃. 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 hidrofilicidade 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 temperatura 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.

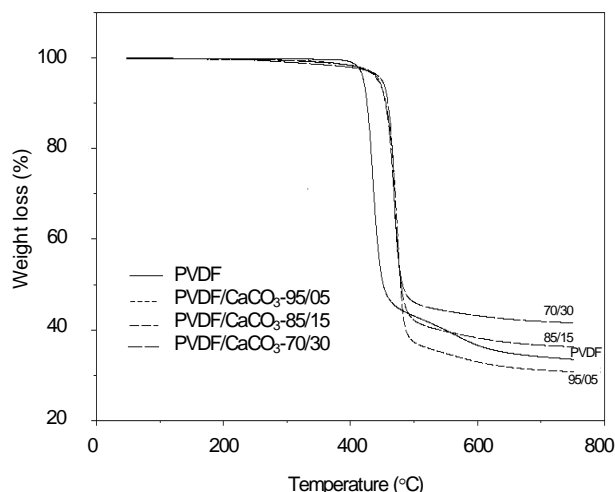
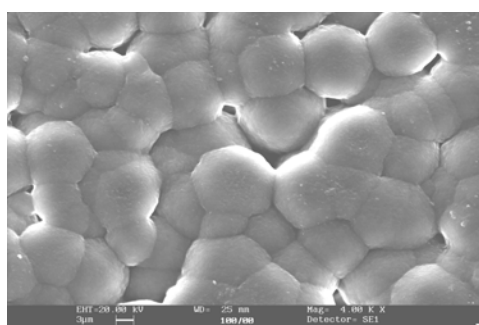


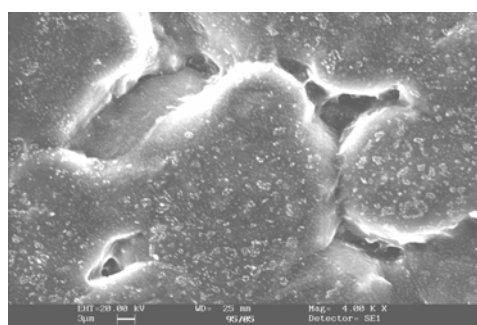
Figure 01. Termogramas do PVDF e dos compósitos PVDF/CaCO₃ com porcentagens em peso: 95/05, 85/15 e 70/30.

A Figura 02 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. 02 (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.

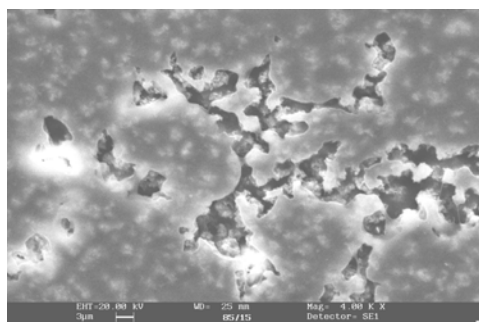
Os resultados das análises de TGA e MEV, indicam uma blindagem térmica dos compósitos induzida pela fase cerâmica, fato este observado pelo deslocamento da temperatura de degradação térmica para a temperatura de cerca de 460 °C, Figura 01, aumentando a estabilidade térmica de todos os compósitos. Observa-se também, através das micrografias Figura 02, 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.



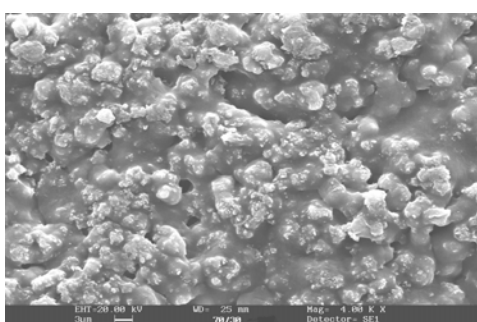
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 02. 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).

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 Bibliográficas

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.
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.
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.
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.