

Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli(fluoreto de vinilideno)/ $(\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$

(Synthesis and structural characterization of composites based on poly(vinylidene fluoride)/ $(\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$)

G. R. Salmazzo¹, E. A. Falcão¹, A. R. L. Caires¹, D. Garcia², J. A. Eiras², E. R. Botero¹

¹Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias, Universidade Federal da Grande Dourado, Rod. Dourados Itahum, km 12, Dourados, MS

²Departamento de Física, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP

Resumo

Compósitos polímero/cerâmica à base de poli (fluoreto de vinilideno), PVDF, e cerâmicas ferroelétricas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, PLZT, foram sintetizados a partir da dispersão de partículas de cerâmica na solução polimérica. A temperatura de secagem dos materiais, para a evaporação dos solventes usados na dissolução da matriz polimérica e na mistura com as partículas cerâmicas, foi um parâmetro controlado visando obter compósitos com a maior concentração de fase β , na qual o polímero apresenta ferroeletricidade. Através dessa rota, foi possível obter filmes de compósitos com grande fração de fase β para todas as temperaturas de secagem, apesar de constar na literatura a pouca existência dessa fase em filmes de PVDF preparados a partir da solução, com altas temperaturas de secagem. Observou-se que a concentração da fase β nos compósitos se mostrou não somente uma função da temperatura de secagem do material, mas também uma função da concentração de dopantes cerâmicos, de modo que independente da temperatura, se conseguiu obter concentrações de fases β superiores a 90%, com concentrações de cerâmica acima de 20% em peso.

Palavras-chave: ferroelétricos, cerâmicas, compósitos.

Abstract

Polymer/ceramic composites based on poly (vinylidene fluoride), PVDF, and ferroelectric ceramics of lanthanum modified lead zirconate titanate, PLZT, were prepared from the dispersion of ceramic particles in to the polymer solution. The temperature used for evaporation of solvent used in the dissolution of the polymer matrix and mixed with the ceramic particles, were a controlled parameter in order to obtain composites with the highest concentration of β phase, in which the polymer has ferroelectricity. Through this route, it was possible to obtain composite films with high β -phase fraction for all temperatures, besides in the literature just few concentration of this phase were reported when using the solution method for the preparation of PVDF films. It was observed that the concentration of β phase in the composite showed not only a function of the temperature, but also a function of the doping concentration ceramic, so that independent of temperature, it was possible to obtain concentrations of the β -phase higher than 90%, at concentrations over 20% in weight of ceramic.

Keywords: ferroelectrics, ceramics, composites.

INTRODUÇÃO

Materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentarem, em determinadas faixas de temperatura, momento de dipolo não nulo na ausência de campo elétrico externo, além da possibilidade de chaveamento ferroelétrico com a aplicação de campo elétrico externo [1]. Tais propriedades possibilitam o uso de materiais ferroelétricos em diversas aplicações tecnológicas, como em dispositivos de memória ferroelétrica, displays e moduladores eletro-ópticos [2-4].

Sistemas ferroelétricos, como o titanato e zirconato de chumbo, modificado com lantânio (PLZT), de fórmula química $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-1/4x}\text{O}_3$, possuem estrutura perovskita do tipo ABO_3 [5, 6], em que os sítios B são

ocupados pelos íons de Zr^{4+} e Ti^{4+} , englobados pelo octaedro de oxigênio, enquanto que os sítios A são ocupados de maneira aliovalente pelos íons Pb^{2+} e La^{3+} . A diferença entre cargas, oriunda da ocupação aliovalente nos sítios A, é compensada pela geração de vacâncias nos sítios A e/ou B do material, o que confere ao PLZT propriedades singulares sob o ponto de vista eletrônico e estrutural [6]. Este sistema despertou grande interesse tecnológico, após o início da década de 70, quando algumas composições foram preparadas na forma cerâmica transparente, com excelentes propriedades eletro-ópticas [6]. Entre as diversas composições que o sistema PLZT pode ser preparado, a composição 9/65/35 (cuja razão molar entre La/Zr/Ti é igual a 9/65/35), além de ser transparente na região do visível e infravermelho próximo, encontra-se em uma região tri-

crítica (ponto de confluência de três simetrias cristalinas) no diagrama de fases, o que o confere propriedades especiais em relação às outras composições. Por poder ser transparente na região do visível e infravermelho próximo, a composição 9/65/35 tem sido uma das mais utilizadas em aplicações optoeletrônicas. No entanto, sua baixa flexibilidade e alta densidade inviabilizam seu uso em determinadas aplicações tecnológicas.

Em outro extremo encontram-se os polímeros ferroelétricos, que mesmo não apresentando coeficientes piezoelétricos e ferroelétricos comparados às matrizes mono e policristalinas, tem na flexibilidade e densidade suas virtudes para aplicações tecnológicas em sistemas mecânicos [7-9]. Dentre os materiais poliméricos ferroelétricos, o poli (fluoreto de vinilideno), conhecido como PVDF, destaca-se por apresentar os maiores valores de coeficientes piezo e piroelétrico dentre os polímeros ferroelétricos. Trata-se de um polímero semicristalino, no qual o grau de cristalinidade gira em torno de 50%, quando cristalizado a partir da rota de síntese por fusão [10]. Uma característica peculiar deste material é o polimorfismo em sua estrutura cristalina, decorrente das diferentes conformações que suas cadeias podem assumir. No total, são bem conhecidas quatro fases cristalinas, denominadas como α , β , γ , e δ [11, 12]. A fase mais comum é a α , obtida, geralmente, a partir da cristalização do polímero fundido, ou a partir da cristalização em solução. Nesta fase as cadeias assumem uma conformação tg^+tg^- , na qual o momento de dipolo elétrico resultante esta alinhado paralelamente à cadeia polimérica, como ilustrado na Fig. 1(a). Como a célula unitária, desta fase, consiste em duas cadeias dispostas de forma antiparalela, o momento de dipolo resultante é nulo. Diferentemente da fase α , a fase β é polar, pois a conformação *all-trans* de suas cadeias, ilustrada na Fig. 1(b), resulta em um momento de dipolo resultante perpendicular à cadeia polimérica. Esta fase é ferroelétrica, pois a orientação dos dipolos elétricos, em consequência da rotação das cadeias, pode ser realizada com aplicação de campo elétrico. Assim, a fase β é a mais desejada para

aplicações tecnológicas em sensores e atuadores, por possuir propriedades ferroelétricas proeminentes.

Apesar de este polímero apresentar os maiores coeficientes piezo e piroelétrico dentre os polímeros ferroelétricos, os baixos valores de seus coeficientes em relação aos demais materiais ferroelétricos, tanto na forma monocristalina quanto policristalina, restringem, em parte, suas aplicações. Em contraste com os polímeros ferroelétricos, as cerâmicas ferroelétricas, que apresentam altos coeficientes piezo e piroelétrico, têm como limitador para aplicações tecnológicas a flexibilidade. Desta forma, verifica-se que materiais ferroelétricos ditos convencionais, como cerâmicas e polímeros, em muitos casos não atendem todas as necessidades requeridas de determinadas aplicações. Neste contexto, o desenvolvimento de materiais compósitos ferroelétricos envolvendo cerâmicas e polímeros tem se tornado uma alternativa para contornar essas limitações.

Neste trabalho foram preparados compósitos ferroelétricos a base de PVDF/PLZT, através do método de cristalização da solução, em diferentes temperaturas cristalização e proporções em massa de polímero e cerâmica, com o objetivo de verificar a influência destes dois parâmetros nas propriedades estruturais da matriz polimérica na fase β do compósito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo dos compósitos, fez-se inicialmente a dissolução do pó de PVDF (Solef 11010/1001) em dimetilformamida (purificada seguindo o procedimento descrito na referência [13]), sob agitação mecânica e temperatura ambiente, na proporção de 80 mg de polímero por mL do solvente. Após a completa dissolução do polímero, uma alíquota da solução polimérica foi transferida para uma placa de petri (amostra branco) enquanto que a solução restante foi mantida sob agitação para posterior adição do pó cerâmico de PLZT (9/65/35) (obtido pelo método de mistura de óxidos). O sistema foi mantido sob agitação por 5 min, a temperatura ambiente, para dispersão das partículas de cerâmica na solução polimérica. Após a dispersão das partículas de PLZT na solução, transferiu-se a mesma para uma nova placa de Petri. Em seguida as placas de Petri contendo as amostras (polímero e compósitos) foram levadas a estufa de secagem para tratamento térmico por 8 h, em diferentes temperaturas (50, 60, e 90 °C), para eliminação do solvente e cristalização do polímero.

A integridade das fases matriz (polímero) e dispersa (cerâmica) foi avaliada por difração de raios X. Os perfis de difração foram obtidos em um difratômetro Rigaku, nas condições: radiação CuK_{α} , varredura do tipo contínua, filtro de Ni, com 2θ entre 10 e 40°, a 1°/min e à temperatura ambiente.

A caracterização estrutural das fases do polímero foi feita por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) em um espectrofotômetro FT/IR-4100 Jasco Corporation, à temperatura ambiente, com resolução de 2 cm^{-1} , 200 varreduras por medida e região espectral de

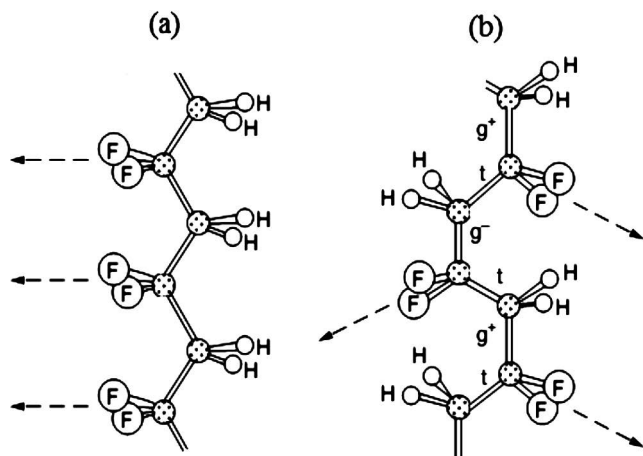


Figura 1: Conformações da cadeia polimérica do PVDF: (a) tg^+tg^- e (b) *all-trans*.

[Figure 1: Conformations of the polymeric chain of the PVDF: (a) tg^+tg^- and (b) *all-trans*.]

1000 a 400 cm^{-1} . Os filmes preparados (PVDF e compósitos) foram analisados diretamente, enquanto que o pó cerâmico foi analisado sob a forma de pastilha de KBr (Sigma Aldrich, 99%), com 5% em massa de PLZT.

A quantificação da concentração da fase β ($F_{\beta(\%)}$) em relação às outras fases cristalinas do polímero, foi feita pela indexação dos picos de absorção, equação A [14], obtida pela lei de Lambert Beer.

$$F_{\beta(\%)} = \frac{\text{Abs}_{\beta}}{1,26 \text{Abs}_{\alpha} + \text{Abs}_{\beta}} \times 100 \quad (\text{A})$$

em que Abs_{α} e Abs_{β} são respectivamente as absorbâncias da fase α (banda em 763 cm^{-1}) e β (banda em 840 cm^{-1}). O valor da absorbância das fases desejadas foi determinado após o ajuste do espectro [15], na região contendo as bandas de interesse, utilizando a ferramenta PeakAnalyzer do software OriginPro versão 8.5.0. Este cálculo é uma aproximação, válida para situações em que as concentrações de fase λ e δ são praticamente desprezíveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis de difração dos compósitos a base de PVDF/PLZT, na composição de 10% em massa de cerâmica, cristalizados a 50, 60 e 90 °C estão apresentados na Fig. 2. Os picos com valores de 2θ iguais a 21,8° (100), 31,0° (110) e 38,1° (111), típicos da cerâmica PLZT (6/65/35) [5, 6], são facilmente identificados nos perfis de difração dos compósitos. Para a matriz polimérica, no entanto, as reflexões de suas fases cristalinas, como os picos com valores de 2θ iguais 18,4° (020) e 19,9° (021), característicos da fase α , e

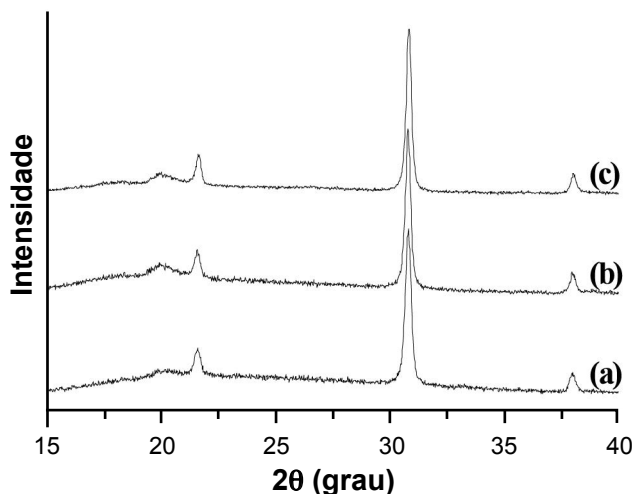


Figura 2: Perfis de difração de raios X dos filmes de compósitos a base de PVDF/PLZT, na composição de 10% em massa de cerâmica, cristalizados a (a) 50, (b) 60 e (c) 90 °C.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the of the PVDF/PLZT composites, for 10% wt. of PLZT, crystallized at (a) 50, (b) 60 and (c) 90 °C.]

20,3° (110)/(200) para a fase β , não podem ser observados com clareza. Esta dificuldade na identificação das fases cristalinas do PVDF, se deve em parte a proximidade entre os valores de 2θ das principais reflexões, como as de 20,3 e 19,9°, referentes as fases β e α respectivamente, mas sobretudo ao baixo grau de cristalinidade da matriz polimérica, uma vez que o halo amorfo encontra-se sobreposto aos picos cristalinos. Contudo, influências de uma fase sobre a outra, como o surgimento de novos picos ou interpolação de picos de difração, não são verificadas nestes perfis, indicando que a integridade das fases matriz e dispersa foi mantida para as condições de síntese empregadas.

Nos espectros de infravermelho dos filmes de PVDF cristalizados em diferentes temperaturas, mostrados na Fig. 3, verifica-se a presença de proeminentes bandas da fase amorfa (488 e 880 cm^{-1} [10]), independente da temperatura de cristalização. A presença expressiva desse pico indica um baixo grau de cristalinidade nos filmes obtidos, para este intervalo de temperatura (50 a 90 °C), como já verificado para os compósitos por meio da difração de raios X (Fig. 2). A respeito das absorções referentes às fases cristalinas do PVDF, nota-se que a presença da fase β (840 e 511 cm^{-1} [16]), é mais favorecida à baixas temperaturas de cristalização, enquanto que em temperaturas superiores, a cristalização do polímero é favorecida na fase α (976, 855, 796, 764, 614 e 532 cm^{-1} [11]). Pode-se dizer que baixas taxas de evaporação do solvente, favorecem a formação da fase ferroelétrica (fase β) em relação à fase apolar (fase α). Esta relação inversa entre a taxa de evaporação do solvente e a cristalização do polímero na fase β já foi verificada em trabalhos anteriores, que também empregaram solventes polares apróticos como dimetilformamida [11] e dimetilacetamida [14] na dissolução do polímero.

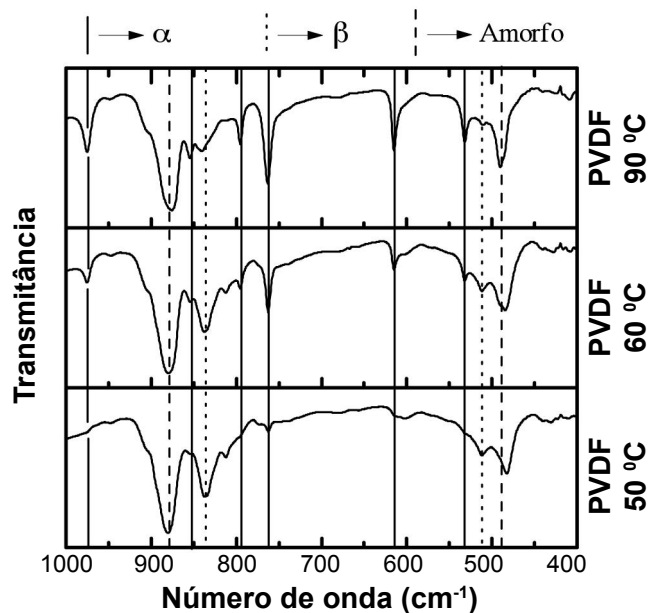


Figura 3: Espectros de infravermelho dos filmes de PVDF cristalizados a (a) 50, (b) 60, e (c) 90 °C.

[Figure 3: Infrared spectra of PVDF films crystallized at (a) 50, (b) 60, and (c) 90 °C.]

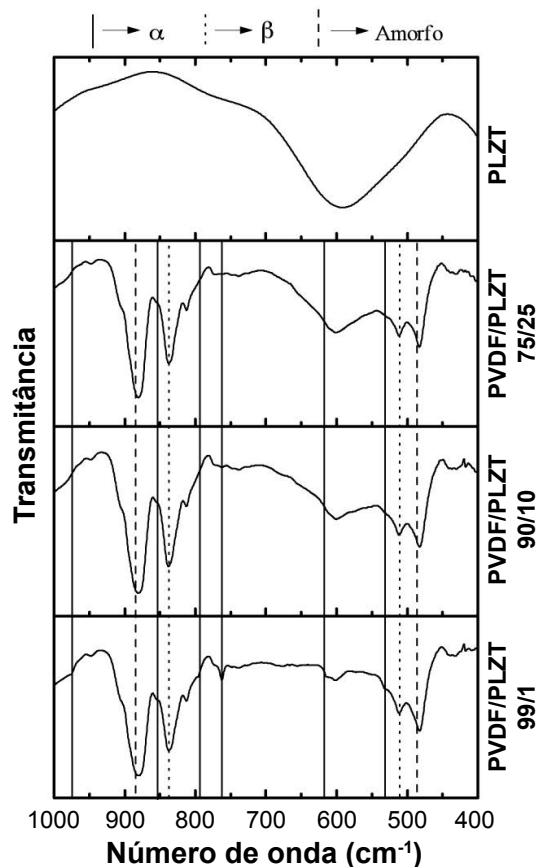


Figura 4: Espectros de infravermelho do PLZT em pó e dos compósitos a base de PVDF/PLZT, nas composições de 1 a 25% em massa de cerâmica, cristalizados a 50 °C.

[Figure 4: Infrared spectra of PLZT powder and of the PVDF/PLZT composites, for 1 to 25% wt. of PLZT, crystallized at 50 °C.]

Na Fig. 4 são apresentados os espectros de infravermelho do PLZT puro (na forma de pó) e dos filmes, cristalizados a 50 °C, dos compósitos a base de PVDF/PLZT, nas composições de 1, 10 e 25% em massa de cerâmica. A banda alargada na região de 595 cm^{-1} , característica do PLZT (9/65/35), pode ser observada no espectro de IR do PLZT puro e dos compósitos. Para essa temperatura de cristalização, todas as composições apresentaram bandas proeminentes para a fase ferroelétrica (fase β) e amorfa. A fase apolar (fase α) pode ser identificada apenas pela banda de baixa intensidade em 763 cm^{-1} . Comparando os espectros entre as diferentes composições deste sistema, e também com o espectro do PVDF puro cristalizado nesta mesma temperatura (Fig. 2), verifica-se que o perfil do espectro referente ao polímero é praticamente o mesmo, o que nos permite dizer que a inserção das partículas cerâmicas de PLZT não altera de forma significativa as propriedades estruturais da matriz polimérica.

Na Fig. 5 são apresentados os espectros dos compósitos, nas composições de 1, 10 e 25% de PLZT, cristalizados a 60 e 90 °C. Verifica-se que a intensidade das bandas referentes à fase ferroelétrica do PVDF (511 e 840 cm^{-1}) é maior quanto maior for a concentração da cerâmica no compósito, enquanto que o contrário é verificado para as bandas típicas

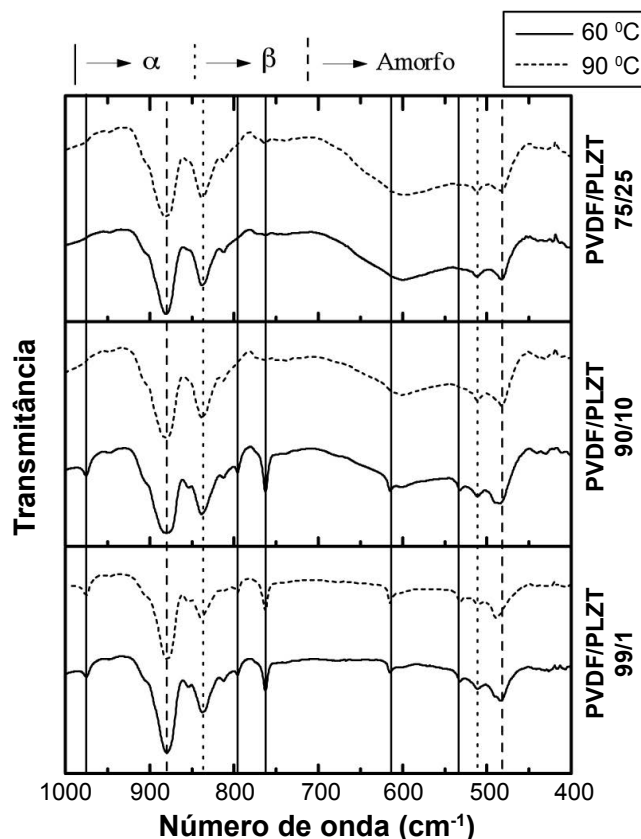


Figura 5: Espectros de infravermelho dos compósitos a base de PVDF/PLZT, nas composições de 1, 10 e 25% em massa de cerâmica, cristalizados a 60 e 90 °C.

[Figure 5: Infrared spectra of the PVDF/PLZT composites, for 1, 10 and 25% wt. of PLZT, crystallized at 60 and 90 °C.]

da fase apolar (976, 855, 796, 764, 614 e 532 cm^{-1}), o que nos permite dizer que o aumento da concentração de cerâmica favorece a cristalização da fase ferroelétrica em relação à fase apolar. Nota-se também, que este comportamento é mais pronunciado nos filmes cristalizados a 90 °C, uma vez que a partir da composição de 10%, as bandas referentes à fase α praticamente não são mais observadas, enquanto para o compósito de mesma composição cristalizado à 60 °C, as bandas típicas desta fase ainda são bem definidas. Neste caso, ao contrário do observado nos compósitos cristalizados à 50 °C, o aumento da concentração de cerâmica provocou alterações significativas na estrutura cristalina do PVDF, entretanto, alterações no grau de cristalinidade não podem ser afirmadas com segurança, uma vez que as bandas referentes a fase amorfa estão presentes de forma praticamente equivalente em todos os espectros.

Apesar do baixo grau de cristalinidade do PVDF, a espectroscopia de infravermelho permitiu não apenas a identificação das fases cristalinas α e β nas amostras estudadas, mas também a determinação (equação A) do teor de fase β ($F_{\beta(\%)}$) em relação às demais fases cristalinas do PVDF. Os valores $F_{\beta(\%)}$ para os filmes de PVDF e compósitos, são apresentados na Fig. 6. Para os filmes de PVDF (0% de cerâmica), a relação inversa entre a taxa de evaporação e a formação de fase β fica evidente.

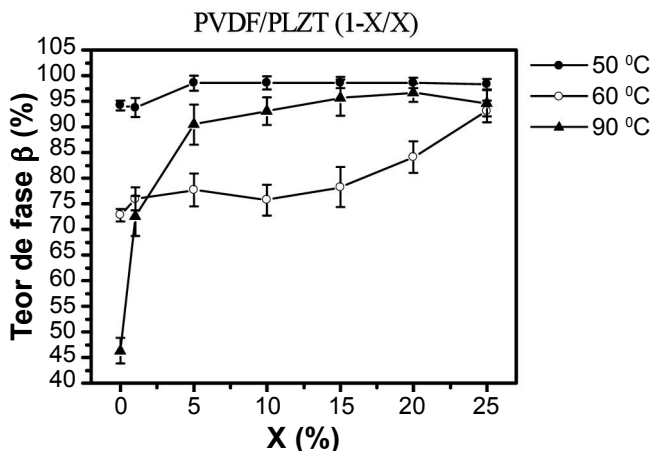


Figura 6: Teor de fase β nos filmes de PVDF e compósitos a base de PVDF/PLZT, nas composições de 1 a 25% em massa de cerâmica, cristalizados a 50, 60 e 90 °C.

[Figure 6: Content of β phase in the PVDF and composites of the PVDF/PLZT, for 1 to 25% wt. of PLZT, crystallized at 50, 60 and 90 °C.]

Nos compósitos, nota-se que além da taxa de evaporação do solvente, a concentração de cerâmica também influenciou nos valores de $F_{\beta(\%)}$. Contudo, o peso deste novo parâmetro é fortemente relacionado com a temperatura de cristalização dos filmes, uma vez que no intervalo de temperatura avaliado, a influência é mínima para baixas temperaturas (50 °C), enquanto para altas temperaturas (90 °C) esta influência foi mais expressiva. A ponto dos compósitos cristalizados a 90 °C apresentarem valores de $F_{\beta(\%)}$ superiores aos dos compósitos cristalizados a 60 °C, para concentrações de PLZT superiores a 10% em massa.

CONCLUSÕES

Os compósitos a base de PVDF/PLZT, preparados a partir da dispersão de partículas de cerâmica na solução polimérica, apresentaram baixa cristalinidade para a matriz polimérica em todas as temperaturas avaliadas no intervalo de 50 a 90 °C. Apesar do baixo grau de cristalinidade da matriz polimérica, as fases cristalinas α e β foram identificadas nas amostras estudadas. Como já relatado em trabalhos anteriores, o aumento temperatura de cristalização favorece a cristalização do PVDF em sua fase apolar ao invés de sua fase ferroelétrica, no entanto, verificou-se que a concentração de cerâmica no compósito também influencia na cristalização da matriz polimérica, uma vez que o aumento da concentração de cerâmica favorece a cristalização do PVDF em sua fase ferroelétrica ao invés da fase apolar. A influência deste novo

parâmetro tem uma forte dependência com a temperatura de cristalização, no intervalo de temperatura avaliado, sendo sua influência mínima para baixas temperaturas (50 °C) e máxima para altas temperaturas (90 °C). Uma melhor compreensão deste novo parâmetro requer o conhecimento de outras propriedades destes compósitos, como a forma de alojamento das partículas de cerâmica na matriz polimérica.

AGRADECIMENTOS

Ao grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, e ao Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de S. Carlos da Universidade de S. Paulo (IFSC-USP). À CAPES pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] K. C. Kao, "Dielectric Phenomena in Solids", 1st Ed., Elsevier Acad. Press, San Diego, EUA (2004) 217.
- [2] K. Uchino, "Ferroelectric Devices", 1st Ed., Marcel Dekker, New York, EUA (2000) 119.
- [3] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 4 (1999) 797.
- [4] R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke, "Polar Oxides: Properties, Characterization and Imaging", 1st Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha (2005) 61.
- [5] G. H. Haertling, C. E. Land, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 1 (1971) 1.
- [6] G. H. Haertling, C. E. Land, Ferroelectrics **3** (1972) 269.
- [7] A. J. Lovinger, Science **220**, 4602 (1983) 1115.
- [8] T. Furukawa, M. Date, E. Fukuda, J. App. Phys. **51**, 2 (1980) 1135.
- [9] E. Fukuda, IEEE Ultras. Ferr. Freq. Soc. **47**, 6 (2000) 1277.
- [10] L. M. M. Costa, R. E. S. Bretas, R. Gregório Jr., Pol. Ciência Tec. **19**, 3 (2009) 183.
- [11] R. Gregorio Jr., D. S. Borges, Polymer **49**, 18 (2008) 4009.
- [12] V. Sencadas, R. Gregorio Jr., M. Lanceros, J. Macromol. Sci. B Phys **48**, 3 (2000) 514.
- [13] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, "Purifications of Laboratory Chemicals", 4th Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, Inglaterra (1997) 192.
- [14] A. Salimi, A. A. Yousefi, J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys. **42** (2004) 3487.
- [15] B. Stuart, "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, EUA (2004) 51-56.
- [16] Y. Bormashenki, R. Pogreb, O. Stanevsky, E. Bormashenki, Polymer Testing **23** (2004) 791. (Rec. 05/06/2013, Ac. 12/10/2103)