



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Carlos Miguel da Silva Costa

**Influência da percentagem de cerâmico,  
tamanho de grão e matriz polimérica nas  
Propriedades Dielétricas e Mecânicas de  
compostos PZT-PVDF**

Novembro de 2007



**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Carlos Miguel da Silva Costa

**Influência da percentagem de cerâmico,  
tamanho de grão e matriz polimérica nas  
Propriedades Dieléctricas e Mecânicas de  
compósitos PZT-PVDF**

Tese de Mestrado em Engenharia  
Área de Engenharia de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação do  
**Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez**

Novembro de 2007

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE PARA  
EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO  
INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

---

Carlos Miguel da Silva Costa

Aos meus pais por tudo

À Teresa por existir

*E quando à tua frente se abrirem muitas estradas e não souberes a que hás-de escolher, não metas por uma ao acaso, senta-te e espera. Respira com a mesma profundidade confiante com que respiraste no dia em que vieste ao mundo, e sem deixares que nada te distraia, espera e volta a esperar. Fica quieta, em silêncio, e ouve o teu coração. Quando ele te falar, levanta-te, e vai onde ele te levar.*

Susanna Tamaro, *Vai Aonde Te Leva o Coração*

## **Agradecimentos**

Ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez, meu orientador, agradeço a oportunidade de trabalhar com ele mais uma vez, todos os conhecimentos científicos transmitidos e a amizade construída ao longo dos anos de trabalho em conjunto.

A todos os colegas que me ajudaram e incentivaram; Vitor, Jivago, Francisco, Daniel, João, Pedro, Nelson, Armando, Filipe, Miguel, Sérgio, Carlos, Marco e Lígia pela amizade e, pelo bom ambiente de trabalho sem esquecer outros colegas que por lá passaram; Isabel e Francisco.

Ao Projecto *COST* por me ter concedido a oportunidade de realizar as medidas de Análise Mecânica Dinâmica (DMA) no Centro de Biomateriais da Universidade Politécnica de Valência.

Ao Professor Doutor José Luis Gómez Ribelles da Universidade Politécnica de Valência pela recepção na universidade, amizade e apoio científico transmitido.

Agradeço aos meus familiares e amigos, que directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho e que não são mencionados e, ao Sr. Manuel e D. Conceição.

Aos Meus Pais e a Teresa por tudo o que significam para mim, no qual são a razão do meu viver.

## Resumo

Os materiais piezoelétricos são excelentes para aplicações tecnológicas, tais como, sensores e actuadores, devido à inter-conversão de sinais eléctricos em mecânicos e vice-versa. Em certas aplicações tecnológicas, o uso de materiais compósitos revela-se mais apropriado. Com o objectivo de facilitar o design de compósitos piezoelétricos, é necessário desenvolver relações de processamento, estrutura e propriedade convenientes e precisas. Os compósitos cerâmicos – polímeros estudados consistem numa fase cerâmica ferroelétrica embebida numa fase polimérica, pertencendo à classe dos materiais compósitos com partículas. Estes materiais compósitos combinam as boas propriedades dos materiais cerâmicos (elevados coeficientes piezoelétricos, baixas perdas dieléctricas e mecânicas, boas propriedades térmicas e larga gama de constantes dieléctricas), com as boas propriedades dos polímeros (baixa densidade, alta resistividade, flexibilidade e baixo custo). As propriedades dos compósitos cerâmicos – polímeros vão depender da maneira como as fases se interligam: a conectividade.

Neste trabalho, compósitos de Titanato Zirconato de Chumbo com Poli Fluoreto de Vinilideno ( $[PZT]_x - [PVDF]_{1-x}$ ) de conteúdos volumétricos  $x$  e conectividade (0-3) foram preparados sob a forma de filmes finos. Pós de PZT com dimensão de grão de 0.84  $\mu\text{m}$ , 1.68  $\mu\text{m}$  e 2.35  $\mu\text{m}$ , em diferentes quantidades de PZT (10%, 20%, 30% e 40%) foram misturados na matriz polimérica, na fase apolar (fase- $\alpha$ ) e, na fase polar (fase- $\beta$ ).

Dos estudos realizados, conclui-se que a inclusão de material cerâmico não varia a fase presente no material polimérico, mas sim a microestrutura deste, reflectindo-se nas variações da temperatura de fusão e grau de cristalinidade deste. O aumento da percentagem de material cerâmico facilita a formação de agregados. As propriedades dieléctricas e as propriedades mecânicas dinâmicas dependem fundamentalmente da percentagem de material cerâmico e, em menor medida da matriz polimérica e do tamanho médio de grão. O valor da constante dieléctrica ( $\epsilon=143$  para 40% PZT e  $\phi=1.68$   $\mu\text{m}$ ) e do módulo de rigidez ( $E'=1.2$  GPa para 40% PZT e  $\phi=1.68$   $\mu\text{m}$ ) é maior quando comparado com o material polimérico ( $\epsilon=12$ ,  $E'=0.7$  GPa) mas menor do que o material cerâmico ( $\epsilon=810$ ). O valor do módulo de Young diminui com o aumento da percentagem de PZT.

## Abstract

Piezoelectric materials are excellent for technological applications such as sensors and actuators due to their ability to couple electrical and mechanical signals. For some applications, the use of composite materials is more appropriate.

In order to facilitate the design of these piezoelectric composite systems, convenient and accurate processing-structure-property relationships must be developed.

The investigated ceramic-polymer composites consist of a ceramic ferroelectric phase soaked in a polymeric insulating electric matrix. These composites materials combine the best of the ceramic properties -high piezoelectric coefficients, low dielectric and mechanical losses, good thermal properties, large range of dielectric constants- with the advantages of the polymer properties -low density, high resistivity, flexibility. The properties of the ceramic-polymer composites will depend on how the filler and the matrix are related: the connectivity.

In this work, composites of lead zirconate titanate with polyvinylidene fluoride ( $[\text{PZT}]_x - [\text{PVDF}]_{1-x}$ ) of volumetric contents  $x$  and (0-3) type connectivity were prepared in form of thin films. PZT powder of sizes of 0.84  $\mu\text{m}$ , 1.86  $\mu\text{m}$  and 2.35  $\mu\text{m}$  in different amounts of PZT (10%, 20%, 30% and 40%) was mixed in the polymeric matrix. The crystalline phases of the polymer matrix were the non-polar  $\alpha$ -phase and the polar  $\beta$ -phase.

From the investigation it is concluded that the inclusion of ceramic material does not change the phase of the polymer, but does affect its microstructure, which is reflected in the variations in its melting temperature and the degree of crystallinity. Increased percentage of ceramic induces the formation of aggregates. The dielectric and the dynamic mechanical properties primarily depend on the percentage of ceramic material, and to a lesser extent, on the polymeric phase and the average grain size. The value of the dielectric constant ( $\epsilon=143$  for 40% PZT and  $\phi = 1.68 \mu\text{m}$ ) and the strength modulus ( $E'=1.2 \text{ GPa}$  to 40% PZT and  $\phi = 1.68 \mu\text{m}$ ) is higher when compared with that of the polymer material ( $\epsilon=12$ ,  $E'=0.7 \text{ GPa}$ ), but lower than for the ceramic material ( $\epsilon=810$ ). The value of the Young modulus decreases with increasing percentage of PZT

**Índice Geral**

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. MATERIAIS COMPÓSITOS</b> .....	3
2.1. Classificação dos Materiais Compósitos .....	5
2.1.1. Materiais compósitos fibrosos .....	6
2.1.2. Materiais compósitos laminados .....	6
2.1.3. Materiais compósitos com partículas .....	7
2.1.4. Combinação de materiais compósitos .....	8
2.1.5. Conectividade .....	9
2.2. Materiais Compósitos Electroactivos .....	11
2.2.1. Piezoelectricidade .....	11
2.2.2. Piroelectricidade .....	12
2.2.3. Ferroelectricidade .....	13
2.3. Compósitos Electroactivos Cerâmico - Polímero .....	14
2.4. Metodologia aplicada no estudo realizado .....	18
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
3.1. Materiais .....	19
3.1.1. Poli Fluoreto de Vinilideno .....	19
3.1.1.1. - Estrutura cristalina e estrutura molecular .....	20
3.1.1.2. – Fase $\alpha$ .....	22
3.1.1.3. – Fase $\beta$ .....	23
3.1.1.4. – Fase $\gamma$ .....	24
3.1.1.5. – Fase $\delta$ .....	25
3.1.2. Titanato Zirconato de Chumbo .....	26
3.1.2.1 - Estrutura química .....	26
3.1.2.2 - Diagrama de Fase do Sistema Binário: $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ .....	26



3.2. Compósitos electroactivos cerâmico-polímero.....	29
3.3. Técnicas Experimentais.....	35
3.3.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	36
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)...	37
3.3.2.1. Análise Quantitativa da Espectroscopia de Infravermelho.....	39
3.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	40
3.3.4. Espectroscopia Dielétrica .....	42
3.3.4.1 Relaxação Dielétrica.....	44
3.3.4.2. Condutividade.....	48
3.3.4.3. Modelos da variação da constante dielétrica para materiais compósitos cerâmico-polímeros .....	50
3.3.4.3.1. Modelo de Maxwell - Garnett .....	50
3.3.4.3.2. Modelo de Furukawa .....	51
3.3.4.3.3. Modelo de Rayleigh .....	52
3.3.4.3.4. Modelo de Bhimasankaram – Suryanarayana - Prasad .....	52
3.3.4.3.5. Modelo de Kerner - Paletto .....	53
3.3.4.3.6. Modelo de Yamada.....	54
3.3.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	55
3.3.6. Tensão – Deformação .....	58
<b>4. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>61</b>
4.1. Preparação das Amostras.....	61
4.1.1. Preparação do Pó Cerâmico.....	61
4.1.2. Preparação do Material Compósito .....	61
4.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	62
4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR).....	62
4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) .....	63

4.5. Espectroscopia Dielétrica .....	63
4.6. Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	63
4.7. Tensão – Deformação ( $\sigma$ - $\epsilon$ ).....	64
<b>5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>65</b>
5.1 – Análise Microestrutural .....	65
5.2 – Identificação das Fases Poliméricas Presentes no Compósito.....	69
5.3 – Temperatura de Fusão e Grau de Cristalinidade .....	73
5.4 – Resposta Dielétrica .....	80
5.4.1- Propriedades Dielétricas em Função da Temperatura .....	80
5.4.2- Variação da Resposta Dielétrica com a Concentração de Cerâmico.....	87
5.5 – Resposta Mecânica Dinâmica.....	97
5.5.1- Resposta Mecânica Dinâmica em Função da Temperatura .....	97
5.5.2- Resposta Mecânica Dinâmica em Função da Frequência .....	100
5.6 – Resposta Mecânica Quase-Estática: Tensão - Deformação .....	103
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>108</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>111</b>

## Índice das Figuras

<b>Figura 2.1</b> - Aspecto de um material compósito com as fases constituintes (Groover, 2002). .....	4
<b>Figura 2.2</b> - Interfaces entre as fases constituintes de um material compósito (Groover, 2002). .....	4
<b>Figura 2.3</b> - Exemplo de material compósito fibroso. ....	6
<b>Figura 2.4</b> - Exemplo de material compósito laminado. ....	6
<b>Figura 2.5</b> - Exemplo de material compósito com partículas. ....	7
<b>Figura 2.6</b> - Esquema de classificação dos materiais compósitos segundo o seu reforço. ....	8
<b>Figura 2.7</b> - Diagrama explicativo da origem, processamento e conectividade na preparação de materiais compósitos. ....	9
<b>Figura 2.8</b> - Representação esquemática das dez conectividades possíveis para um material compósito difásico. ....	10
<b>Figura 2.9</b> - Ilustração do efeito piezoelétrico: <b>(a)</b> directo e <b>(b)</b> inverso. ....	11
<b>Figura 2.10</b> - Representação esquemática de um ciclo de histerese para um material ferroelétrico e orientação dos momentos dipolares. ....	13
<b>Figura 3.1</b> - Monómero de fluoreto de vinilideno e o seu polímero (poli Fluoreto de Vinilideno) . ....	19
<b>Figura 3.2</b> - Representação esquemática da estrutura esferulítica do Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) (Davies et al., 1978). ....	20
<b>Figura 3.3</b> - Imagem obtida pela técnica de SEM de uma amostra de $\alpha$ -PVDF arrefecida à temperatura ambiente (Sencadas, 2005). ....	21
<b>Figura 3.4</b> - Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF para obter a fase $\beta$ . ....	21
<b>Figura 3.5</b> - Representação esquemática célula unitária da fase $\alpha$ -PVDF (em cima) e das cadeias de $\alpha$ -PVDF (em baixo). ....	22
<b>Figura 3.6</b> - Representação esquemática célula unitária da fase $\beta$ -PVDF (em cima) e das cadeias de $\beta$ -PVDF (em baixo). ....	23
<b>Figura 3.7</b> - Representação esquemática do $\gamma$ -PVDF e respectiva célula unitária. ....	24
<b>Figura 3.8</b> - Representação esquemática da célula unitária da fase $\delta$ . ....	25
<b>Figura 3.9</b> - Representação esquemática da célula unitária do tipo perovskita do titanato zirconato de chumbo. ....	26

<b>Figura 3.10</b> - Diagrama de fase para a solução sólida de $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ .....	27
<b>Figura 3.11</b> - Detalhe do diagrama de fase do sistema binário do $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ , que ilustra a mudança de estrutura na fronteira de fase morfotrópica (MPB) e na temperatura de Curie ( $T_c$ ). .....	27
<b>Figura 3.12</b> - A constante dielétrica e factor de acoplamento electromecânico em função da composição molar de titânio e zircónio.....	28
<b>Figura 3.13</b> - Dependência da constante dielétrica em função da percentagem de PZT. O valor do parâmetro de $n$ do modelo de Yamada é 8.5.....	29
<b>Figura 3.14</b> - Termogramas de DSC para o compósito: <b>(a)</b> (90/10) PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ e <b>(b)</b> (10/90) PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ . .....	30
<b>Figura 3.15</b> - Módulo Elástico em função da percentagem de cerâmico para o compósito de $\text{PbTiO}_3$ modificado com Ca e Epon 828. ....	32
<b>Figura 3.16</b> - Constante dielétrica em função da percentagem de cerâmico. As curvas sólidas representam os valores teóricos para os modelos de Bhimasankaram e Furukawa. ....	32
<b>Figura 3.17</b> - Constante dielétrica em função do campo aplicado para o compósito PZT-PVDF. ....	34
<b>Figura 3.18</b> - Representação esquemática do volume de interacção no microscópio electrónico de varrimento (SEM).....	36
<b>Figura 3.19</b> - Espectro de FTIR para o PZT (53/47). ....	39
<b>Figura 3.20</b> - Ilustração da lei de Lambert –Beer. ....	39
<b>Figura 3.21</b> - Curva típica de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura para um polímero semicristalino. ....	40
<b>Figura 3.22</b> - (a) Esquema de um condensador de capacidade $C$ , que está em paralelo com uma resistência de condutância $G_p$ <b>(a)</b> . Comportamento da corrente num condensador real segundo o esquema anterior <b>(b)</b> .....	43
<b>Figura 3.23</b> - Representação das componentes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da constante dielétrica em função da frequência ( $\omega$ ) normalizada para o modelo de Debye. ....	45
<b>Figura 3.24</b> - Representação esquemática do modelo proposto por <i>Maxwell-Garnett</i> . 50	
<b>Figura 3.25</b> - Sistema Binário que consiste em partículas elipsoidais piezoelétricas dispersas num meio contínuo.....	54

<b>Figura 3.26</b> - Comportamento de $E'$ e $\tan \delta$ típico para um polímero semi cristalino. $a$ e $c$ referem-se à fase amorfa e cristalina, respectivamente.....	57
<b>Figura 3.27</b> - Ensaio tensão – deformação ( $\sigma - \epsilon$ ). .....	58
<b>Figura 3.28</b> - Tensão - Deformação para Elastómeros (Smith, 1996).....	59
<b>Figura 3.29</b> - Tensão - Deformação para dois tipos de materiais poliméricos: poliestireno e policloreto de vinilo (Smith, 1996) .....	59
<b>Figura 3.30</b> - Ilustração da determinação do ponto de cedência. ....	60
<b>Figura 4.1</b> - Ilustração esquemática de uma amostra para realizar ensaios de tracção. 64	
<b>Figura 5.1</b> - Imagem obtida pela técnica de SEM de uma amostra de $\alpha$ -PVDF arrefecida à temperatura ambiente. ....	65
<b>Figura 5.2</b> - Imagem de SEM para a amostra de $\beta$ -PVDF obtida por solução.....	66
<b>Figura 5.3</b> - Imagens de SEM para $\alpha$ -PVDF: (A) 10% PZT, $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (B) 40% PZT, $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (C) 10% PZT, $\phi=2.35\mu\text{m}$ ; (D) 40% PZT, $\phi=2.35\mu\text{m}$ . ....	66
<b>Figura 5.4</b> - Imagens de SEM para $\beta$ -PVDF: (A) 10% PZT, $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (B) 40% PZT, $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (C) 10% PZT, $\phi=2.35\mu\text{m}$ ; (D) 40% PZT, $\phi=2.35\mu\text{m}$ . ....	67
<b>Figura 5.5</b> - Imagem de SEM em corte transversal para $\beta$ -PVDF, 30% PZT e $\phi=1.68\mu\text{m}$ .....	68
<b>Figura 5.6</b> - Imagem de SEM em corte transversal para $\beta$ -PVDF, 40% PZT e $\phi=2.35\mu\text{m}$ .....	69
<b>Figura 5.7</b> - Espectro de FTIR para a fase $\alpha$ -PVDF e tamanho médio de grão de $0.84\mu\text{m}$ . ....	70
<b>Figura 5.8</b> - Espectro de FTIR para a fase $\alpha$ -PVDF e tamanho médio de grão de $1.68\mu\text{m}$ . ....	70
<b>Figura 5.9</b> - Espectro de FTIR para a fase $\alpha$ -PVDF e tamanho médio de grão de $2.35\mu\text{m}$ . ....	71
<b>Figura 5.10</b> - Espectro de FTIR para a fase $\beta$ -PVDF e tamanho médio de grão de $0.84\mu\text{m}$ . ....	71
<b>Figura 5.11</b> - Espectro de FTIR para a fase $\beta$ -PVDF e tamanho médio de grão de $1.68\mu\text{m}$ . ....	72
<b>Figura 5.12</b> - Espectro de FTIR para a fase $\beta$ -PVDF e tamanho médio de grão de $2.35\mu\text{m}$ .....	72

<b>Figura 5.13</b> - Curvas de DSC para a amostra $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de 1.68 $\mu\text{m}$ .....	73
<b>Figura 5.14</b> - Gráfico do grau de cristalinidade para a amostra $\alpha$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os três tamanhos médios de grão. 75	
<b>Figura 5.15</b> - Temperatura de Fusão para a amostra $\alpha$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os três tamanhos médios de grão.....	76
<b>Figura 5.16</b> - Curvas de DSC para a amostra $\beta$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de 0.84 $\mu\text{m}$ .....	77
<b>Figura 5.17</b> - Gráfico do grau de cristalinidade para a amostra $\beta$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os diferentes tamanhos médios de grão. ....	78
<b>Figura 5.18</b> - Gráfico da temperatura de fusão para a amostra $\beta$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os três tamanhos médios de grão. 79	
<b>Figura 5.19</b> - Constante dielétrica em função da temperatura para $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT e tamanho médio de grão de 0.84 $\mu\text{m}$ . ....	80
<b>Figura 5.20</b> - Factor de perdas dielétricas em função da temperatura para as várias frequências para $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT com um tamanho médio de grão de 0.84 $\mu\text{m}$ . ....	81
<b>Figura 5.21</b> - Dependência da constante dielétrica com a frequência angular a altas temperaturas para o $\alpha$ -PVDF com 40% PZT e um tamanho médio de grão de 0.84 $\mu\text{m}$ , assim como os ajustes com a equação anterior.....	82
<b>Figura 5.22</b> - $\epsilon_{\infty}$ em função da temperatura. ....	83
<b>Figura 5.23</b> - A em função da temperatura.....	83
<b>Figura 5.24</b> - Gráfico do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da frequência angular.....	84
<b>Figura 5.25</b> - Logaritmo da condutividade pelo inverso da temperatura. ....	85
<b>Figura 5.26</b> - Energia de activação em função da frequência.....	86
<b>Figura 5.27</b> - $\ln v$ em função do inverso da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste feito através da <i>Lei de Vogel-Fulcher</i> .....	86
<b>Figura 5.28</b> - Constante dielétrica em função da frequência para a fase $\alpha$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 0,84 $\mu\text{m}$ .88	
<b>Figura 5.29</b> - Constante dielétrica em função da frequência para a fase $\alpha$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 1,68 $\mu\text{m}$ .88	

- Figura 5.30** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\alpha$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 2,35  $\mu\text{m}$ . 89
- Figura 5.31** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\alpha$ -PVDF para os diferentes tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz. .... 90
- Figura 5.32** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\beta$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 0,84  $\mu\text{m}$ . 90
- Figura 5.33** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\beta$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 1,68  $\mu\text{m}$ . 91
- Figura 5.34** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\beta$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 2,35  $\mu\text{m}$ . 91
- Figura 5.35** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\beta$ -PVDF para todos os tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz. .... 92
- Figura 5.36** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\alpha$ -PVDF para os diferentes tamanhos médios de grão à temperatura ambiente e 1kHz assim como o ajuste com os respectivos modelos teóricos. .... 93
- Figura 5.37** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\beta$ -PVDF para os diferentes tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz e ajustes com respectivos modelos teóricos. .... 94
- Figura 5.38** - Factor de perdas em função da percentagem de PZT inserido na matriz do  $\alpha$ -PVDF medido à temperatura ambiente a 1 kHz. .... 96
- Figura 5.39** - Factor de perdas em função da percentagem de PZT inserido na matriz do  $\beta$ -PVDF medido à temperatura ambiente a 1 kHz. .... 96
- Figura 5.40** - Módulo de rigidez ( $E'$ ), e do factor de amortecimento ( $\tan \delta$ ), para as amostras  $\alpha$ -PVDF e  $\alpha$ -PVDF:PZT, com 40% de PZT com um tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$ . .... 98
- Figura 5.41** -  $\tan \delta$  em função da temperatura para os ensaios de DMA e Espectroscopia Dielétrica à frequência de 1Hz e 100 kHz, respectivamente. .... 99

- Figura 5.42** - Variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da frequência para a amostra  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$ . ..... 100
- Figura 5.43** - Variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da frequência para a amostra  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $1.68 \mu\text{m}$ . ..... 100
- Figura 5.44** - Variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da frequência para a amostra  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $2.35 \mu\text{m}$ . ..... 101
- Figura 5.45** - Variação do módulo de rigidez,  $E'$ , em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF à frequência de 1 Hz para os três tamanhos médios de grão. .... 102
- Figura 5.46** - Variação do factor de amortecimento,  $\tan \delta$ , em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF à frequência de 1 Hz para os três tamanhos médios de grão. .... 102
- Figura 5.47** - Gráfico de Tensão - Deformação em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF com o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . ..... 103
- Figura 5.48** - Imagem de SEM para  $\alpha$ -PVDF, 10% PZT e  $\phi=0.84\mu\text{m}$  estirada com 65% de deformação à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . .... 104
- Figura 5.49** - Imagem de SEM para  $\alpha$ -PVDF, 20% PZT e  $\phi=0.84\mu\text{m}$  estirada com 18% de deformação à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . A seta indica a direcção de estiramento. .... 104
- Figura 5.50** - Módulo de *Young*, Tensão de Cedência e Tensão de Ruptura em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . ..... 105
- Figura 5.51** - Módulo de Young em função da percentagem de PZT inserido nas matrizes de  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . ..... 106
- Figura 5.52** - Gráfico de Tensão - Deformação em função da temperatura para a amostra  $\beta$ -PVDF com tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  e uma percentagem de PZT de 10%. .... 107



**Figura 5.53** - Módulo de Young em função da temperatura para a amostra  $\beta$ -PVDF com o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  e a percentagem de 10% PZT. . 107

**Índice das Tabelas**

- Tabela 2.1** - Valores de algumas propriedades relevantes dos materiais utilizados. Retirado de Das-Gupta, (1981)..... 16
- Tabela 3.1** - Modos de vibração característicos das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  e respectivos números de onda para o PVDF. Retirado de Mano *et al*, 2001 ..... 38
- Tabela 5.1** – Valores do grau de cristalinidade e temperatura de fusão para a amostra cuja matriz é composta por  $\alpha$ -PVDF para as diferentes percentagens de PZT e para os diferentes tamanhos médios de grão. .... 74
- Tabela 5.2** - Valores do grau de cristalinidade e temperatura de fusão para a amostra  $\beta$ -PVDF para as diferentes percentagens de PZT e também para os diferentes tamanhos médios de grão. .... 78
- Tabela 5.3** - Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da Figura 5.21 com a equação 3.22. .... 82
- Tabela 5.4** - Valores do factor pré-exponencial B e da energia de activação  $E_a$  obtidos para  $\alpha$ -PVDF; PZT: 40%;  $\phi=0.84\mu\text{m}$  segundo a eq. 3.24..... 85
- Tabela 5.5** - Parâmetros obtidos pelo ajuste de Vogel-Fulcher:  $\tau_0$ : factor pré-exponencial,  $E_{VF}$ : energia de activação de Vogel-Fulcher,  $T_{VF}$ : temperatura de Vogel-Fulcher,  $T_g$ : a temperatura de transição vítrea, m: fragilidade do material. O valor de m e  $T_g$  são dados para um tempo de cem segundos. 87
- Tabela 5.6** - Valores do parâmetro de forma ajustados com o modelo de Yamada. .... 95
- Tabela 5.7** - Valores do Módulo de Young, Tensão de Cedência e Tensão de Ruptura para as diferentes percentagens de PZT com o tamanho médio de grão de  $0.84\ \mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  ..... 105

## **1. INTRODUÇÃO**

Nos primórdios da humanidade os únicos materiais conhecidos e disponíveis eram de origem natural, tais como, madeira, rocha, osso, pele de animal, etc., servindo as necessidades rudimentares do ser humano. Foi descoberto, através da prática, que agregando dois ou mais materiais, de diferente natureza, se obtinha um material aperfeiçoado, de desempenho superior aos que lhe haviam dado origem (Smith, 1998).

Cerca de 5 mil anos a.C., o homem começou a fabricar os primeiros utensílios domésticos com argilas, materiais cerâmicos primitivos, aplicando-os também na construção. Por exemplo, os antigos arquitectos egípcios utilizavam tijolos de argila misturados com palha, aumentando desta forma a resistência à abrasão (Klein *et al.*, 2001).

No século XIX, já tinham sido descobertos mais de sessenta elementos químicos, constituintes dos materiais (Chang, 1994). A observação dos materiais sofreu uma revolução no séc. XX com a descoberta do microscópio electrónico. Realizaram-se estudos sistemáticos dando grandes passos na descoberta de novos materiais, assim como de novos processos de fabricação e transformação. A partir desta altura surgiu a Ciência dos Materiais e a Engenharia de Materiais (Klein *et al.*, 2001).

Actualmente, a Engenharia de Materiais divide-se em cinco grandes grupos: os metais, as cerâmicas, os polímeros, os semicondutores e os compósitos, que em conjunto compõem o cenário industrial moderno que dispõe de aproximadamente 50.000 materiais (Klein *et al.*, 2001).

Os materiais compósitos estão entre os materiais mais antigos e mais recentes. Parece paradoxal mas é uma realidade.

Na Antiguidade, o homem agregava diferentes materiais com o objectivo de aumentar uma característica do mesmo (por exemplo: a resistência mecânica), sem se preocupar pelo processo físico-químico que lhe dava origem. Durante séculos, as potencialidades dos materiais compósitos se mantiveram inexploradas, pois, os materiais homogéneos ou monolíticos serviam a maioria das necessidades tecnológicas.

O surgimento de uma nova geração de materiais compósitos reforçados com fibras ocorre em meados do século XX impulsionado pela indústria aeronáutica. Os materiais compósitos reforçados com fibras tiveram a sua origem num conjunto de desenvolvimentos técnicos e científicos, começando com a descoberta de materiais

orgânicos sintéticos, derivados originalmente de vegetais e de carvão. Por exemplo, em 1943 foi construída a fuselagem traseira de um avião, recorrendo a poliéster reforçada com fibras de vidro (Santos, 2001).

Actualmente é difícil encontrar uma indústria que não utilize os benefícios dos materiais compósitos. Exemplos são a indústria automóvel, a indústria de equipamentos desportivos e de recreio, a indústria da construção civil, a indústria aeroespacial, sistemas domésticos, etc. (Mazumdar, 2002).

Na década de 60 do séc. XX ocorreram mudanças substanciais na tecnologia e nas suas exigências, que criaram necessidades e oportunidades, apenas possíveis com as vantagens de novos materiais compósitos.

O desenvolvimento tecnológico verificado na década de 90 do séc. XX permitiu uma redução de custos na manufactura de materiais compósitos, impulsionando a aplicação em larga escala, em diferentes áreas industriais (Mazumdar, 2002).

Presentemente, as aplicações de materiais compósitos estão a ser exploradas em áreas como a electrónica, a óptica, a biomedicina, onde a funcionalidade dos mesmos é um ponto fulcral. Desenvolvimentos relevantes estão a ser realizados nas áreas de síntese de materiais com nanofase e tecnologia de processos de nanocompósitos (Bhushan, 2003).

A presente investigação pretende ser um contributo na área da caracterização de compósitos electroactivos para aplicações como sensores e actuadores.

## **2. MATERIAIS COMPÓSITOS**

Numa escala microscópica, por vezes, torna-se difícil definir onde começa e acaba um compósito, razão pela qual a sua definição só poderá ser feita numa escala macroscópica. Deste modo, se define o material compósito como (Groover, 2002):

“um material resultante da combinação de dois ou mais materiais, de composição e forma diferentes e onde cada constituinte mantém intacta a sua identidade, não havendo por isso dissolução, nem fusão entre os vários constituintes”.

Ao combinar materiais com características e propriedades diferentes, pretende-se obter um composto onde as propriedades físicas e químicas dos constituintes se complementem, de forma a obter um material superior a qualquer um dos seus constituintes e adequado aos fins pretendidos (Jones, 1999).

Em princípio, compósitos podem ser construídos a partir de qualquer combinação de dois ou mais materiais, sejam eles metálicos, orgânicos ou inorgânicos. No entanto, e apesar das possibilidades de combinação serem virtualmente ilimitadas, a forma dos constituintes não o é (Mazumdar, 2002).

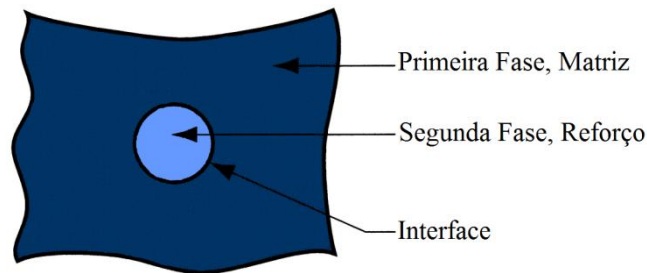
As fases de um material compósitos são definidas: (Groover, 2002 e Mazumdar, 2002):

***Primeira fase:*** matriz contínua que envolve outra fase: Também chamada fase ligante;

***Segunda fase:*** fase embebida, também denominada de agente reforçam-te ou reforço, que usualmente tem a funcionalidade de incrementar algumas características e respostas do material;

***Interface:*** superfície que forma a fronteira entre a primeira fase (matriz) e a segunda fase (reforço).

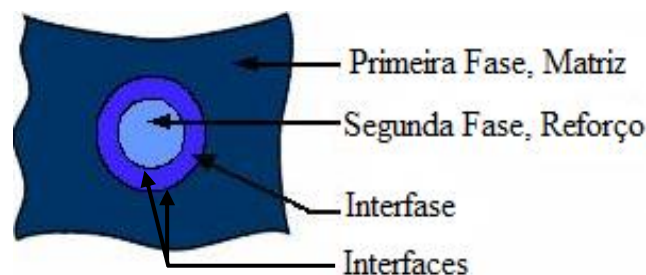
Esquemáticamente, o material pode se representar como na figura 2.1:



**Figura 2.1** - Aspecto de um material compósito com as fases constituintes (Groover, 2002).

Devido aos diferentes constituintes (matriz e reforço) estarem combinados ou misturados, existe sempre uma região contígua ou interface. Esta interface é análoga à fronteira de grão em materiais monolíticos.

Nalguns casos, a região contígua é uma fase distinta adicionada ou formada pela reacção dos diferentes materiais, designada por interfase. Um exemplo típico é as fibras de vidro recobertas por plásticos. Quando uma interfase está presente, existem duas interfaces, uma entre cada superfície da interfase e o constituinte adjacente, como representado na figura 2.2:



**Figura 2.2** - Interfaces entre as fases constituintes de um material compósito (Groover, 2002).

A elaboração de materiais compósitos melhora algumas propriedades físicas e químicas: a força, a dureza, a resistência à corrosão, a resistência de desgaste, o peso (densidade), a fadiga, as propriedades térmicas e acústicas, etc... (Jones, 1999).

Nem todas as propriedades de um material compósito podem ser melhoradas ao mesmo tempo. Algumas propriedades entram em conflito umas com as outras, como por exemplo, o isolamento térmico *versus* a condutividade térmica.

O objectivo é criar um material compósito que tenha apenas as características necessárias para executar a tarefa a que se designa (Jones, 1999).

## **2.1. Classificação dos Materiais Compósitos**

Devido à natureza heterogénea do material compósito, este pode ser classificado de várias maneiras. Dado que os materiais constituintes do compósito podem-se classificar segundo o grau de pureza, origem, natureza, cristalinidade, condutividade, magnetismo, reactividade, radioactividade, estabilidade, utilização, etc e tendo em conta os vários materiais aglutinados, diferentes classificações podem existir.

Por exemplo, podemos classificar os materiais compósitos segundo *a sua origem* (Groover, 2002):

***Compósito tradicional:*** material compósito que surge na natureza ou que foi produzido por civilizações antigas. Por exemplo, a madeira e o asfalto.

***Compósito sintético:*** sistema de materiais modernos normalmente associado a indústrias de manufactura. Os constituintes do material são inicialmente produzidos de forma separada e posteriormente combinados de uma maneira controlada de forma a atingir estruturas, propriedades e geometrias desejadas.

Os materiais compósitos são classificados *com base nas suas características geométricas* (Jones, 1999):

***Materiais compósitos fibrosos,*** que consistem em fibras dispersas numa matriz;

***Materiais compósitos laminados,*** que consistem em camadas de vários materiais;

***Materiais compósitos com partículas,*** que são constituídos por partículas dispersas numa matriz;

***Combinações de alguns materiais compósitos*** dos três tipos acima referidos.

### 2.1.1. Materiais compósitos fibrosos

Formados por fibras de vários tamanhos e formas, inerentemente mais duras e resistentes mecanicamente que o mesmo material em volume, embebidas numa matriz.

A figura 2.3 representa esquematicamente um material compósito fibroso, em que as fibras estão distribuídas verticalmente e alinhadas na matriz polimérica (Groover, 2002).

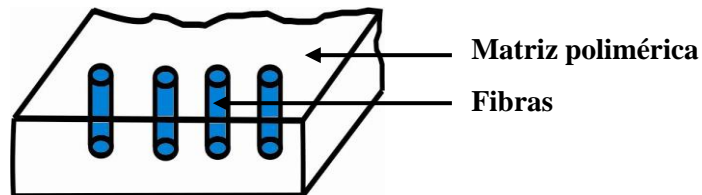


Figura 2.3 - Exemplo de material compósito fibroso.

Por exemplo, a lâmina de vidro comum fractura a tensões de  $\approx 20$  MPa, enquanto as fibras de vidro fracturam a tensões compreendidas entre 2800 MPa e 4800 MPa, em formas comercialmente disponíveis e a tensões de 7000 MPa em fibras obtidas em laboratório (Jones, 1999).

Além das propriedades mecânicas acima referidas, as fibras também apresentam propriedades eléctricas (condutividade) e térmicas (condução de calor) melhoradas, que são transladadas ao material compósito.

### 2.1.2. Materiais compósitos laminados

Materiais compósitos laminados consistem em camadas de pelo menos dois materiais diferentes. A figura 2.4 representa esquematicamente um material compósito laminado (Groover, 2002).

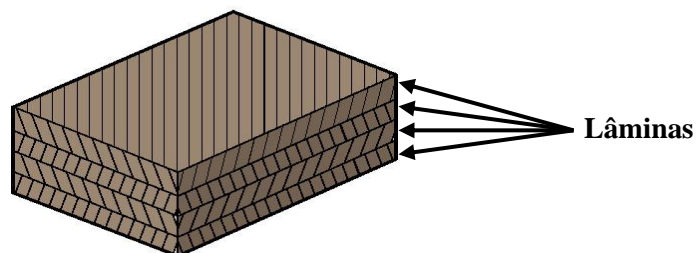


Figura 2.4 - Exemplo de material compósito laminado.



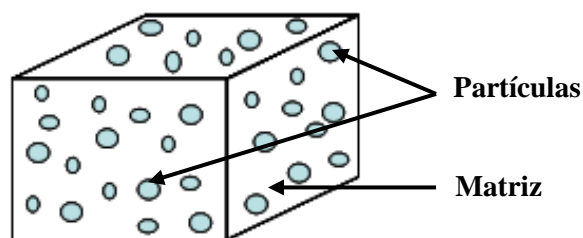
As propriedades que podem ser enfatizadas na laminação são: força, dureza, baixo peso, resistência à corrosão, resistência de desgaste, isolamento térmico, isolamento acústico, etc.

Os materiais compósitos laminados podem ser de diferentes tipos (Jones, 1999):

- Bimetais, laminados de dois metais diferentes, os quais podem ter coeficientes de expansão térmica significativamente diferentes;
- Vidros laminados;
- Laminados baseados em plásticos;
- Materiais compósitos fibrosos laminados.

### 2.1.3. Materiais compósitos com partículas

Materiais compósitos com partículas consistem em partículas de um ou mais materiais suspensos numa matriz de outro material. A figura 2.5 representa esquematicamente um material compósito com partículas (Moura *et al.*, 2005).



**Figura 2.5** - Exemplo de material compósito com partículas.

As partículas podem ser metálicas ou não metálicas, assim como, a matriz em que se inserem.

Os materiais compósitos com partículas podem ser de diferentes tipos:

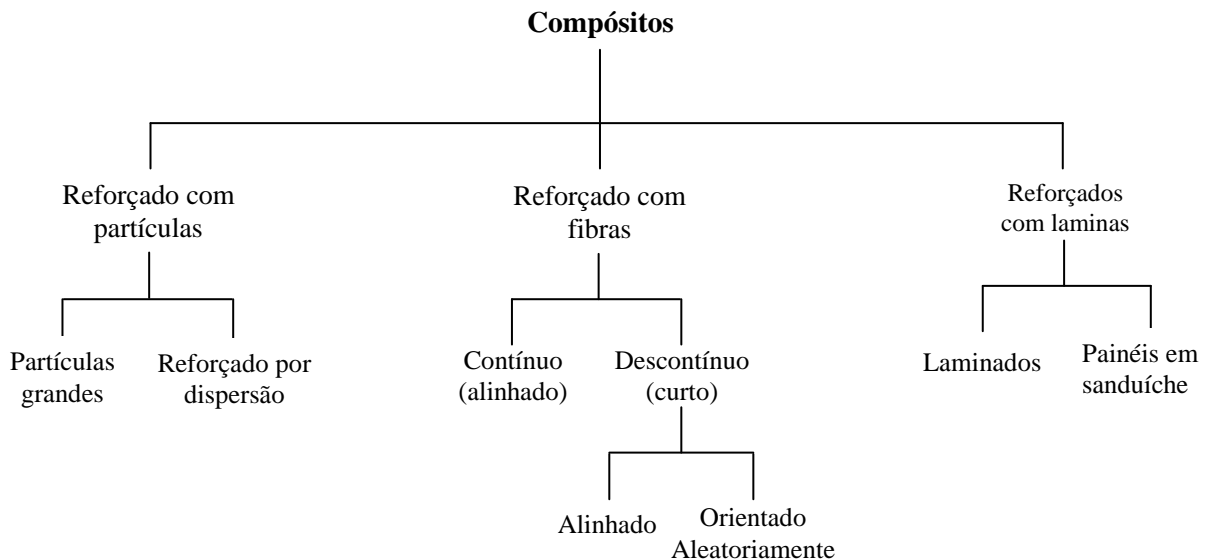
- Matriz não metálica com partículas não metálicas.
- Matriz não metálica com partículas metálicas.
- Matriz metálica com partículas metálicas.
- Matriz metálica com partículas não metálicas.

Neste tipo de material compósito pretende-se melhor a adesão das partículas a matriz no qual vão ser colocadas, propriedades mecânicas, propriedades térmicas, condutividade, etc.

### 2.1.4. Combinação de materiais compósitos

Materiais compósitos com múltiplas fases exibem mais de uma característica das várias classes referidas nos itens 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3 (Jones, 1999).

A figura 2.6 representa um esquema de classificação de materiais compósitos baseado no reforço (Moura *et al.*, 2005).



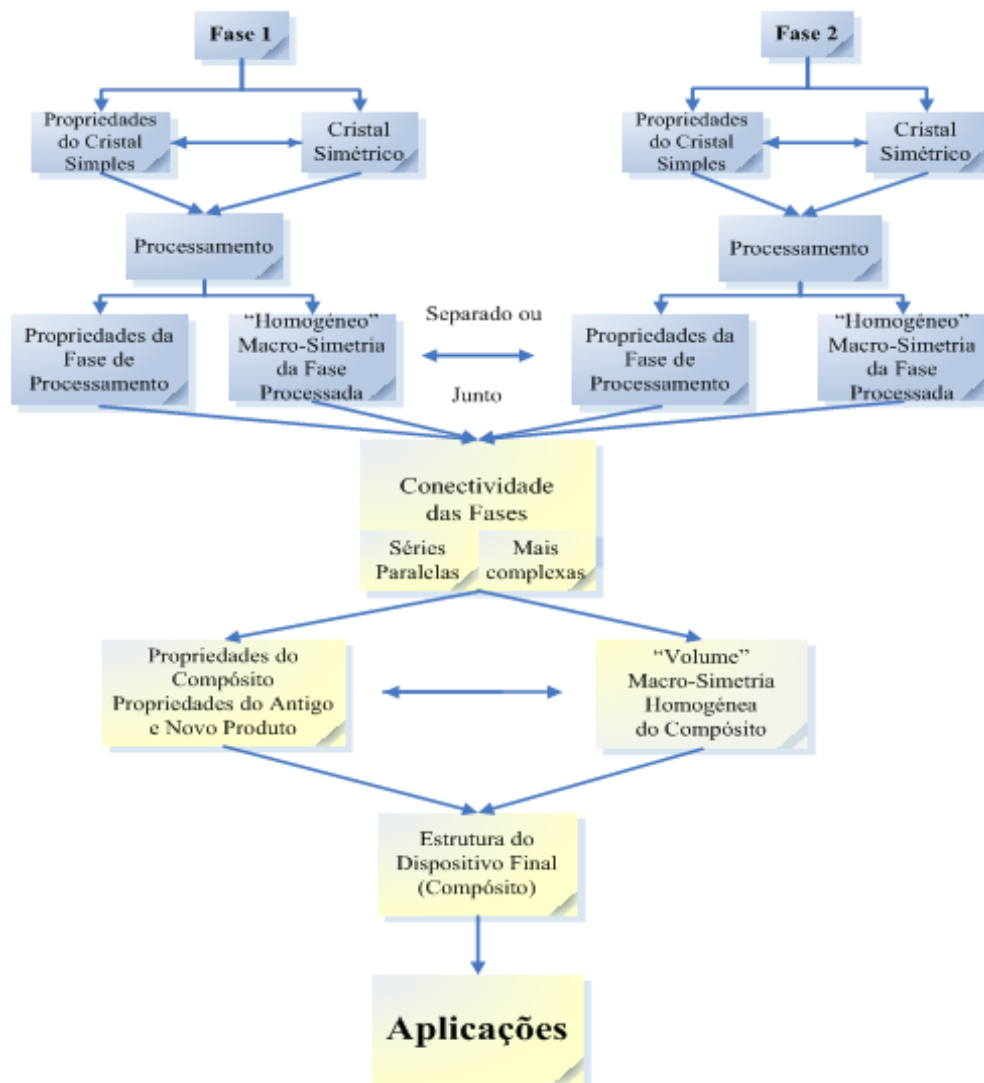
**Figura 2.6** - Esquema de classificação dos materiais compósitos segundo o seu reforço.

A diversidade e características dos diferentes tipos de materiais compósitos referidos anteriormente (materiais compósitos fibrosos, materiais compósitos laminados, materiais compósitos com partículas e combinação de materiais compósitos) conduzem à sua aplicação nas mais diversas áreas. Os mais usados na prática são os plásticos reforçados por fibras de vidro. Por exemplo, as asas e os reactores do *Boeing 777* são feitos de compósitos de fibras de carbono e resina epoxi (Smith, 1998).

### 2.1.5. Conectividade

Newnham e seus colaboradores foram os primeiros a designarem o termo conectividade, que indica o modo como as diferentes fases dos materiais compósitos se interligam (Newnham & Skinner *et al.*, 1978).

A figura 2.7 explica de forma esquemática a origem, processamento e conectividade dos diferentes materiais compósitos (Newnham & Skinner *et al.*, 1978 e Bhimasankaram *et al.*, 1998). As diferentes fases do material compósito bem como o seu processamento influenciam a conectividade do material compósito. Esta influência a estrutura final do material compósito, que por sua vez influencia a resposta macroscópica e as diferentes aplicações.

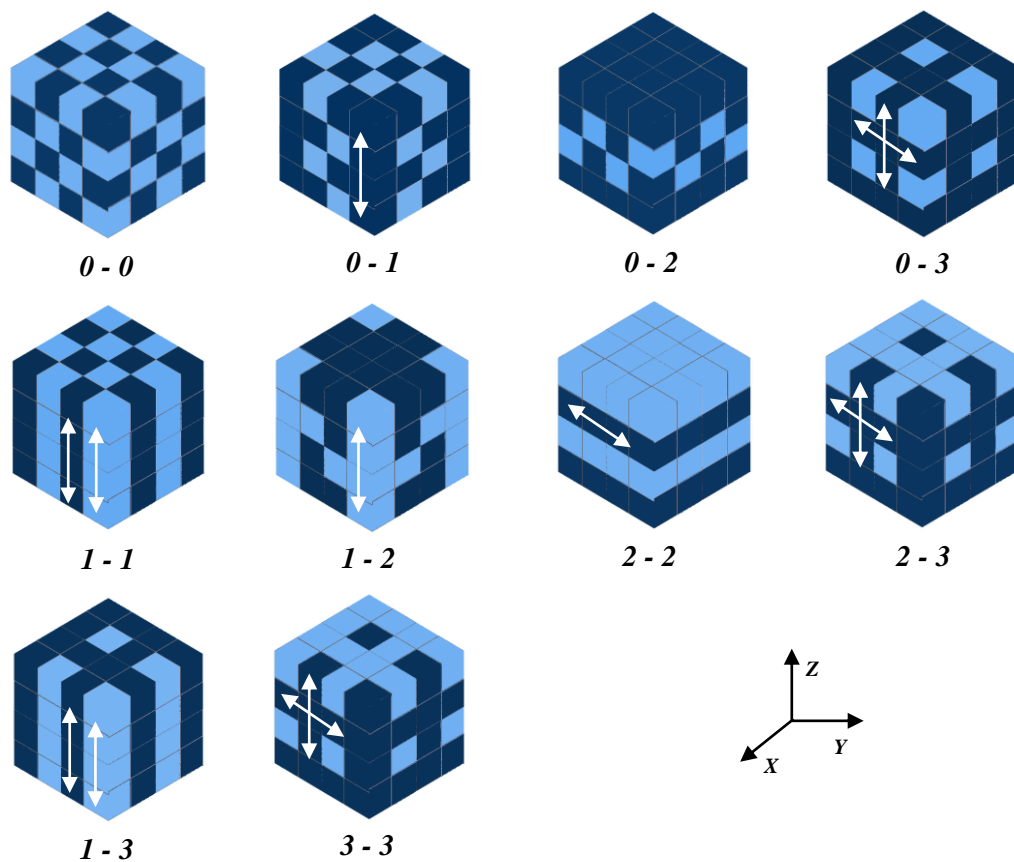


**Figura 2.7** - Diagrama explicativo da origem, processamento e conectividade na preparação de materiais compósitos.

No material compósito cada fase pode estar espacialmente conectada em uma, duas ou três dimensões espaciais ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) (Dias & Das-Gupta, 1996).

Num material compósito difásico ou sistema de duas fases há dez possibilidades diferentes para a conectividade, sendo esta representada por dois números, o primeiro para o reforço e o segundo para a matriz.

Na figura 2.8 usando o cubo como modelo explicativo estão representadas as dez possíveis conectividades para um material compósito difásico:  $0 - 0$ ,  $0 - 1$ ,  $0 - 2$ ,  $0 - 3$ ,  $1 - 1$ ,  $1 - 2$ ,  $1 - 3$ ,  $2 - 2$ ,  $2 - 3$  e  $3 - 3$ . A azul claro está representado um dos materiais e azul-escuro o outro.



**Figura 2.8** - Representação esquemática das dez conectividades possíveis para um material compósito difásico.

Se um material compósito apresentar conectividade numa direcção qualquer, diz-se que tem conectividade  $1$ , se for em duas direcções tem conectividade  $2$  e se for em três direcções tem conectividade  $3$ .

Para  $n$  fases, o número de padrões de conectividade é:  $(n + 3)! / (3!n!)$ .

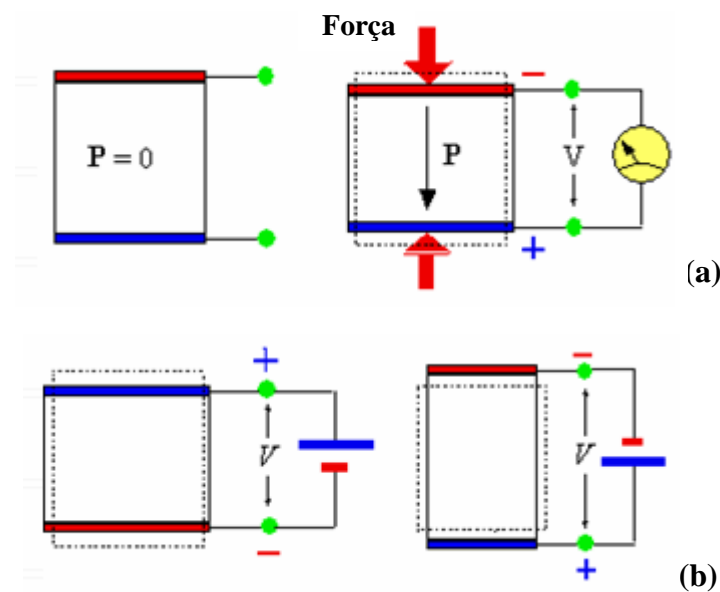
## 2.2. Materiais Compósitos Electroactivos

Este subcapítulo descreve algumas propriedades fundamentais para a compreensão dos materiais compósitos electroactivos que foram objecto de estudo. Estas propriedades são: piezoelectricidade, piroelectricidade e ferroelectricidade.

### 2.2.1. Piezoelectricidade

A piezoelectricidade (que significa “electricidade gerada por pressão”) é a propriedade que alguns materiais dieléctricos têm em desenvolver ou alterar a sua polarização quando submetidos a uma tensão mecânica (Ikeda, 1990). Reciprocamente, a aplicação de um campo eléctrico num material piezoeléctrico resulta numa deformação mecânica – *efeito piezoeléctrico inverso* (Nye, 1957).

A figura 2.9 ilustra o efeito piezoeléctrico directo e inverso (Sayer, 1981).



**Figura 2.9** - Ilustração do efeito piezoeléctrico: directo (a) e inverso (b).

A aplicação de uma tensão mecânica numa dada direcção de um cristal pode resultar numa variação da polarização numa direcção diferente. Ou seja, as relações gerais entre as várias grandezas envolvidas na piezoelectricidade são tensoriais (Nye, 1957).

Porém, se as acções forem aplicadas em determinadas direcções cristalinas, as grandezas vectoriais são colineares. As relações piezoeléctricas podem ser escritas na forma (Nye, 1957):

$$P_i = d_{ijk} T_{jk} + \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (2.1)$$

$$S_{jk} = s_{jki} T_{il} + d_{ijk} E_i \quad (2.2)$$

em que:  $P_i$  - polarização induzida ( $C/m^2$ ),

$T_{jk}$  - tensão aplicada ao material (SI:  $N/m^2$ ),

$E_i$  - campo eléctrico aplicado (V/m),

$S_{jk}$  - deformação resultante por unidade de comprimento.

Os parâmetros  $d$ ,  $s$  e  $\chi$  (susceptibilidade dieléctrica) são característicos de cada material. O parâmetro  $d$  caracteriza a piezoelectricidade (constante piezoeléctrica), relaciona a polarização induzida com a tensão mecânica aplicada, ou a deformação produzida por um campo eléctrico aplicado. No sistema internacional (SI)  $d$  exprime-se em metro por volt (m/V) (Nye, 1957).

Em geral, o parâmetro piezoeléctrico é um tensor com 27 componentes  $d_{ij}$  com  $i, j = 1, 2, 3$ . Devido à simetria do cristal, vários componentes do tensor piezoeléctrico  $d_{ij}$  são iguais entre si e outros são nulos, de modo que apenas alguns são relevantes (Ikeda, 1990).

### 2.2.2. Piroelectricidade

Um material é piroeléctrico quando apresenta polarização espontânea que varia com a temperatura (Nye, 1957).

Define-se por coeficiente piroeléctrico,  $p$ , a variação da polarização espontânea ( $\partial P$ ) com a variação da temperatura ( $\partial T$ ):

$$p_{ij} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial T_j} \right)_{i,j=1,2,3} \quad (2.3)$$

em que:  $P$  - polarização espontânea ( $C/m^2$ ) e

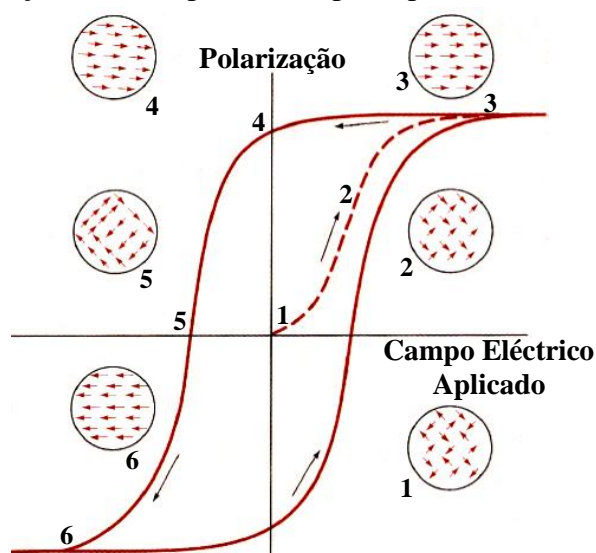
$T$  - temperatura ( $^{\circ}C$ ).

A variação da polarização espontânea com a variação da temperatura depende de dois efeitos: o *efeito piroeléctrico primário* e o *efeito piroeléctrico secundário* (Nalwa, 1991). O *efeito piroeléctrico primário* dá-se numa amostra de material com forma e dimensão constantes, sem expansão ou contracção térmica do material. No *efeito piroeléctrico secundário*, a amostra de material pode expandir ou contrair termicamente, contribuindo também para a expansão/contracção o efeito piezoeléctrico (Sinézio, 1990).

### 2.2.3. Ferroelectricidade

Diz-se que um material é ferroeléctrico quando apresenta polarização espontânea mesmo na ausência de um campo eléctrico aplicado (Smolenskii *et al.*, 1984) que pode ser invertida pela aplicação de um campo eléctrico. O processo de inversão da polarização ( $P$ ) pela aplicação de um campo eléctrico ( $E$ ) é demonstrado por um ciclo de histerese.

O gráfico da figura 2.10 representa um ciclo de histerese típico (Lines & Glass, 1977). À medida que o campo eléctrico aumenta, a polarização também aumenta devido ao alinhamento dos momentos dipolares com o campo eléctrico aplicado (curva a tracejado). O ponto 3 representa o ponto de polarização máxima. Diminuindo o campo eléctrico, a polarização perde a orientação (curva representada pelos pontos 3, 4, 5). No ciclo de histerese, o ponto 4 (figura 2.10) define-se por *polarização remanente* definida como a polarização a campo zero uma vez que a amostra foi polarizada. Se a direcção do campo eléctrico é invertida, atingimos o ponto 5 (figura 2.10) chamado *campo coercivo*, em que a polarização é igual a zero. Aumentando o campo eléctrico, a polarização aumenta no sentido contrário até se atingir um novo ponto máximo de polarização (curva representada pelos pontos 4, 5 e 6).



**Figura 2.10** - Representação esquemática de um ciclo de histerese para um material ferroeléctrico e orientação dos momentos dipolares.

Os materiais ferroelétricos possuem propriedades microscópicas relevantes:

- Os dipolos vizinhos alinham-se por interacção mútua;
- O arranjo dos dipolos é em domínios;
- Possuem temperatura característica de transição, em que o alinhamento dos dipolos é destruído (*Temperatura de Curie*);
- Apresenta polarização finita mesmo na ausência de um campo eléctrico aplicado;
- São materiais piezoelétricos;
- São materiais piroelétricos;
- Têm uma elevada constante dielétrica.

### **2.3. Compósitos Electroactivos Cerâmico - Polímero**

Neste trabalho estudou-se materiais compósitos **cerâmicos – polímeros**, ambos com propriedades **electroactivas** tais como, piezoelectricidade, piroelectricidade e ferroelectricidade.

Os compósitos **cerâmicos – polímeros** consistem numa fase cerâmica ferroelétrica embebida numa fase polimérica electricamente isolante que pode igualmente ser ferroelétrica, pertencendo à classe dos materiais compósitos com partículas.

Estes materiais compósitos combinam as boas propriedades cerâmicas:

- Coeficientes piezoelétricos elevados,
- Baixas perdas dielétricas e mecânicas,
- Boas propriedades térmicas,
- Larga gama de constantes dielétricas,

Com as boas propriedades dos polímeros ferroelétricos:

- Baixa densidade,
- Alta resistividade,
- Flexibilidade,
- Baixo custo.



Estes compósitos apresentam diversas matrizes poliméricas e fases cerâmicas. As matrizes poliméricas podem ser (Dias & Das-Gupta, 1996):

- Poli fluoreto de vinilideno (PVDF),
- Seus copolímeros, P (VDF-TrFE),
- Borracha (poliuretano),
- Resina Termo fixadora (epóxi),
- Policloreto de vinilo (PVC),
- Polipropileno (PP),
- Etc... .

Já as fases cerâmicas podem ser de (Dias e Das-Gupta, 1996):

- Titanato de Bário ( $BaTiO_3$ ),
- Titanato Zirconato de Chumbo (PZT),
- Titanato de Chumbo modificado com cálcio (PTCa),
- Titanato de Chumbo (PT),
- Etc... .

Na literatura existente sobre compósitos cerâmicos – polímeros, a conectividade principal é 0-3 ou 1-3, em que o material cerâmico possui igual tamanho de grão, variando a sua percentagem (Chan *et al*, 1989; Glushanin *et al*, 2005; Levassort *et al*, 2000; Topolov *et al*, 2004 e Wilson *et al*, 2005).

Determina-se a constante dielétrica, piezoelétrica e piroelétrica do compósito, em função da variação percentual de material cerâmico. Na literatura tanto a constante dielétrica, piezoelétrica e piroelétrica aumentam de valor, com o aumento de material cerâmico no compósito, dependendo também do tamanho de grão do material cerâmico (Chan *et al*, 1989; Dias & Das-Gupta, 1996; Glushanin *et al*, 2005; Levassort *et al*, 2000; Topolov *et al*, 2004; Venkatragavaraj *et al*, 2000 e Wilson *et al*, 2005).

Tais conclusões verificam-se independentemente do material cerâmico e da matriz polimérica presentes no compósito.

Os compósitos cerâmicos – polímeros aplicam-se nas mais diversas áreas, entre as quais:

- Hidrofonos baseados em cerâmico de PTCa com o polímero de epóxi numa conectividade 1-3 e em PZT com PVDF com conectividades 1-3 e 0-3 (Ting *et al*, 1990);

- Sensores inteligentes (Dias & Das-Gupta, 1996);
- Painéis piezoelétricos de PZT e PT com copolímeros de acrílico numa conectividade 0-3 (Egusa *et al*, 1993);
- Sensores de vibração e controle de ruído baseados em epóxi com PZT (Wenger *et al*, 1996);
- Sensores de aceleração de compósitos de PZT numa matriz de silicone com conectividade de 1-3 (Ohara *et al*, 1993);
- Etc....

A tabela 2.1 apresenta os valores de algumas propriedades relevantes dos materiais utilizados no presente estudo:

- **Polímero:** Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF)
- **Cerâmico:** Titanato Zirconato de Chumbo (PZT: 53/47).

Ambos os materiais são piezoelétricos mas com diferentes características. O PVDF possui baixa densidade ( $\rho=1780 \text{ Kg/m}^3$ ) comparativamente à do PZT (Zr/Ti=53/47) ( $\rho=7500 \text{ Kg/m}^3$ ); o PZT tem elevada permitividade relativa ( $\epsilon=810$ ) comparativamente à do PVDF ( $\epsilon=12$ ).

As propriedades acima referidas, em conjunto com a constante piezoelétrica ( $d_{31}$ ), a constante  $g_{31}$  e, a constante de acoplamento electromecânico ( $k_{31}$ ) permitem fabricar materiais compósitos com propriedades intermédias entre as do polímero e as do cerâmico, aumentando o leque de aplicações e ajustando as propriedades para cada aplicação.

**Tabela 2.1** - Valores de algumas propriedades relevantes dos materiais utilizados. Retirado de Das-Gupta, (1981).

		Polímero	Cerâmico
Propriedades	Unidades	PVDF	PZT (Zr/Ti=53/47)
Densidade	$10^3 \text{ Kg/m}^3$	1.78	7.5
Permitividade Relativa	$\epsilon/\epsilon_0$	12	810
Constante $d_{31}$	$(10^{-12}) \text{ C/N}$	23	110
Constante $g_{31}$	$(10^{-3}) \text{ Vm/N}$	216	10
Constante $k_{31}$	a 1 kHz	12	30

As propriedades dos compósitos cerâmicos – polímeros dependem da maneira como as fases se interligam: **conectividade** (capítulo 2.1.5).

O compósito cerâmico - polímero estudado, Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) com Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF), foi preparado numa conectividade 0 - 3, consistindo numa disposição aleatória das partículas cerâmicas na matriz polimérica (Twine, 1992 & Tressler *et al*, 1999).

A principal vantagem destes compósitos é a habilidade que têm para adquirir qualquer forma continuando piezoelectricamente activos.

Existem várias técnicas de processamento dos cerâmicos tradicionais que são usadas na elaboração de materiais compósitos cerâmico-polímero com diferentes arquitecturas.

Por exemplo:

- moldagem por injeção (Bowen & French, 1992);
- reticulação (Creedon & Schuldze, 1994);
- co-extrusão (Hoy *et al.*, 1998);
- método de “Dice and Fill” (Savakus *et al.*, 1981);
- etc...

A técnica de processamento depende em grande parte da aplicação a que o material compósito cerâmico-polímero se destina. Por exemplo, a técnica de processamento de moldagem por injeção é usada para elaborar materiais compósitos para aplicações biomédicas (Akdogan *et al.*, 2005). Já o método *Dice and Fill* é usado para fabricar materiais compósitos em aplicações de transdutores de ultra-sons, que possuem conectividade 1-3 e 2-2 (Akdogan *et al.*, 2005).

## **2.4. Metodologia Aplicada no Estudo Realizado**

No presente estudo, pretende-se estudar as propriedades dieléctricas e mecânicas macroscópicas de compósitos de titanato zirconato de chumbo (PZT) com poli fluoreto de vinilideno (PVDF).

O compósito cerâmico - polímero é fabricado em matrizes de PVDF nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , variando a percentagem de cerâmico e o tamanho de grão do mesmo.

O estudo das propriedades mecânicas e dieléctricas são complementados pelas Técnicas de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

A aplicação das técnicas acima referidas conduz a uma melhor caracterização microscópica, térmica e molecular das variações originadas pela percentagem de cerâmico no polímero e, pela variação do tamanho de grão das partículas cerâmicas.

A inovação deste trabalho prende-se com o estudo conjunto e comparativo das propriedades mecânicas, térmicas e dieléctricas macroscópicas do compósito de titanato zirconato de chumbo (PZT) com poli fluoreto de vinilideno (PVDF) nas diferentes fases  $\alpha$  e  $\beta$  e, a sua relação com as variações microscópicas tais como a distribuição de grão e a micro estrutura do material compósito, assim como com as variações a nível molecular.

Os resultados obtidos poderão ser aplicados na preparação e selecção de materiais para sensores piezoeléctricos e piroeléctricos, assim como em aplicações biomédicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos de forma pormenorizada, os diferentes materiais e técnicas experimentais utilizadas na investigação do compósito de titanato zirconato de chumbo (PZT) com poli fluoreto de vinilideno (PVDF).

#### 3.1. Materiais

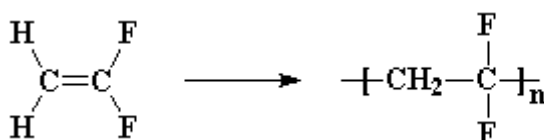
O material utilizado neste estudo foi o compósito de Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) e Titanato Zirconato de Chumbo (PZT:53/47) com diferentes concentrações de PZT, assim como, com diferentes tamanhos de grão médio. A seguir são descritas as principais características dos materiais puros, assim como, o estado da arte da investigação nestes materiais compósitos.

##### 3.1.1. Poli Fluoreto de Vinilideno

O Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) é um polímero de fluorocarbono, que resulta da polimerização de monómeros de fluoreto de vinilideno (VDF).

A fórmula química do fluoreto de vinilideno é ( $CH_2 = CF_2$ ) e, a do seu polímero é  $(-CH_2 - CF_2-)_n$ , possuindo um elevado peso molecular médio ( $M_w \approx 10^6$  g/mol) (Nalwa, 1991).

Na figura 3.1 está representado esquematicamente o monómero de fluoreto de vinilideno e o seu polímero (Poli Fluoreto de Vinilideno):



**Figura 3.1** - Monómero de fluoreto de vinilideno e o seu polímero (Poli Fluoreto de Vinilideno).

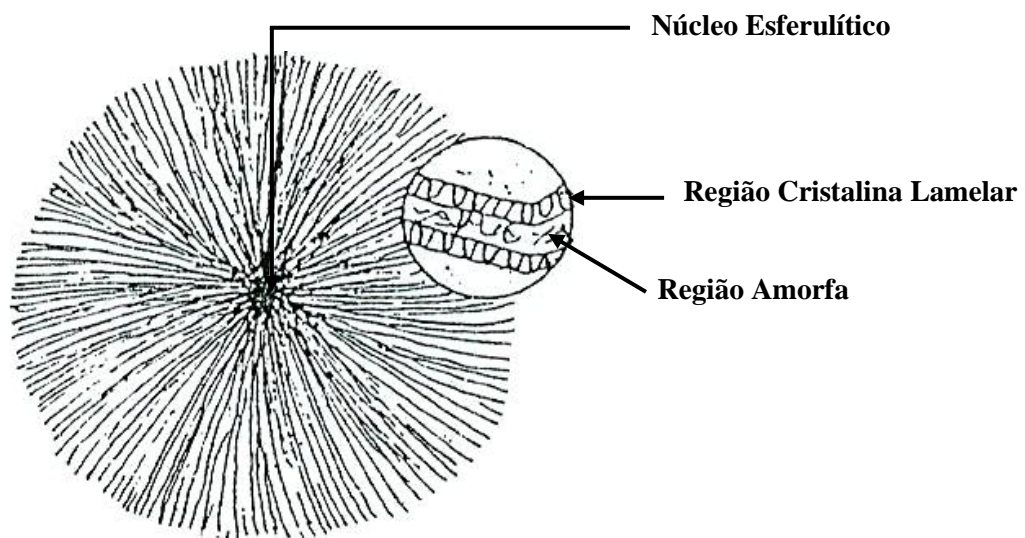
O fluoreto de vinilideno (VDF) é relativamente estável, não sendo necessário um inibidor químico para prevenir a polimerização instantânea. A sua solubilidade é menor que 0,02g por 100g de água a 25°C e 1 atm de pressão (Lovinger,1982).

O poli fluoreto de vinilideno (PVDF) apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtida por DSC por volta de -34°C e temperatura de fusão ( $T_f$ ) na zona dos 160°C a 189°C. Estas temperaturas dependem fortemente das condições de processamento e da fase cristalina ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) presente no material (Capitão *et al.*, 2000).

### 3.1.1.1. - Estrutura cristalina e estrutura molecular

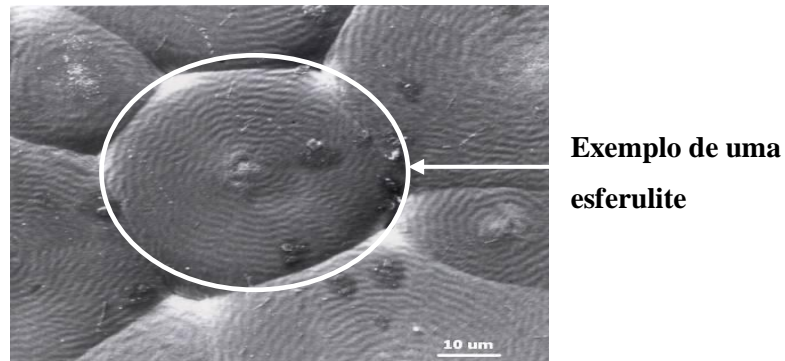
O Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) possui natureza semicristalina. Os cristais lamelares estão embutidos numa região amorfa da matriz do polímero. A cristalinidade do PVDF pode variar entre 40% a 60%, dependendo do método de preparação (Nalwa, 1991).

As lamelas cristalinas são paralelas ao eixo do núcleo das esferulites (Figura 3.2). À medida que as lamelas cristalinas crescem radialmente do centro das esferulites para fora, estas divergem e se ramificam, estando intercaladas por uma região amorfa, dando origem a uma forma radialmente simétrica (Davies *et al.*, 1978).



**Figura 3.2** - Representação esquemática da estrutura esferulítica do Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) (Davies *et al.*, 1978).

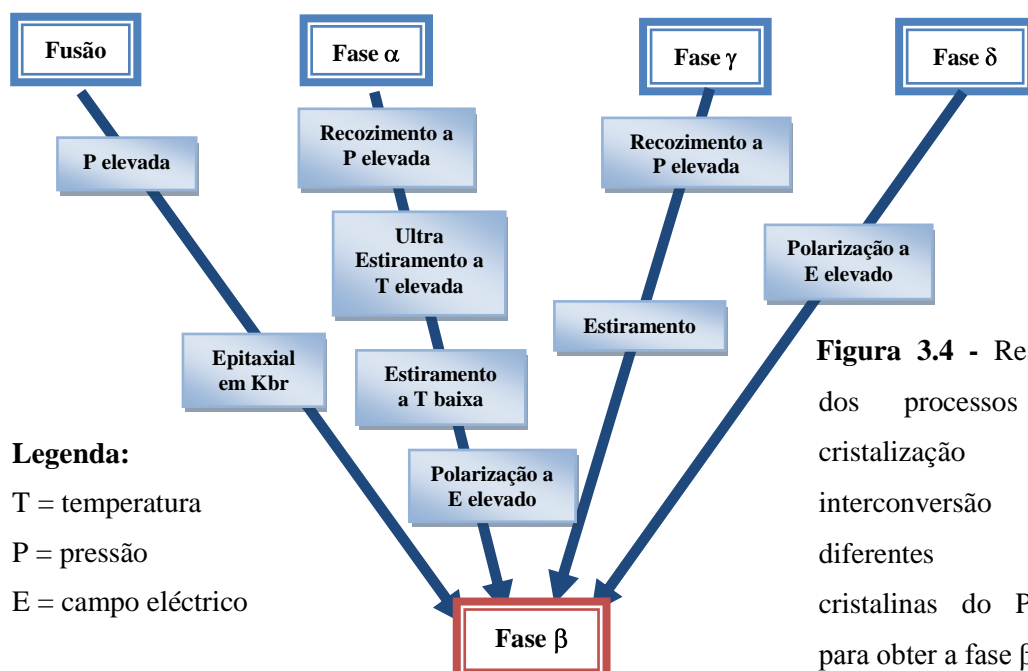
Na figura 3.3 observa-se uma imagem das esferulites do Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) na fase  $\alpha$  obtida pela técnica de microscopia electrónica de varrimento (SEM) (Sencadas, 2005).



**Figura 3.3** - Imagem obtida pela técnica de SEM de uma amostra de  $\alpha$ -PVDF arrefecida à temperatura ambiente (Sencadas, 2005).

Molecularmente, o Poli Fluoreto de Vinilideno é um polímero linear que apresenta dipolos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção das cadeias poliméricas. Estes dipolos são formados essencialmente pela diferença de electronegatividades entre os átomos de flúor e carbono (ver fig. 3.5 e 3.6).

Podem-se obter quatro estruturas cristalinas diferentes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ) do Poli Fluoreto de Vinilideno, dependendo das condições de preparação. As transições estruturais entre as várias fases dependem dos tratamentos térmicos, mecânicos e eléctricos a que as várias fases estão sujeitas. A fase mais interessante do ponto de vista electroactivo é a fase beta. A figura 3.4 mostra a interconversão das várias fases cristalinas do PVDF (Heymans *et al.*, 2001) para obter a fase  $\beta$ .



**Figura 3.4** - Resumo dos processos de cristalização e interconversão das diferentes fases cristalinas do PVDF para obter a fase  $\beta$ .

### 3.1.1.2. – Fase $\alpha$

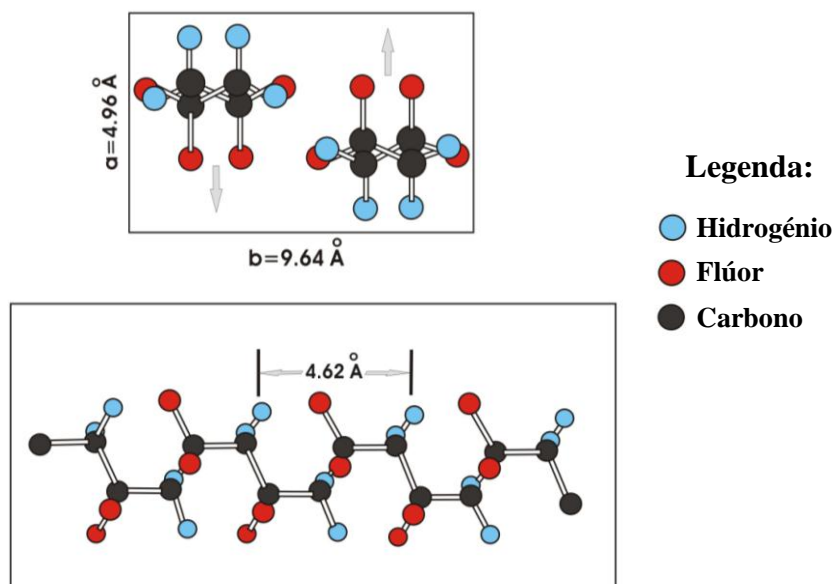
A fase  $\alpha$  é a fase cristalina mais comum do Poli Fluoreto de Vinilideno obtendo-se a partir do arrefecimento do material fundido. Esta fase caracteriza-se por ser apolar. Os filmes podem ser orientados por esticamento a temperaturas superiores a 120°C (Lovinger, 1982 e Cestari *et al.*, 1994).

Na fase  $\alpha$ , as cadeias poliméricas dispõem-se numa estrutura conformacional do tipo trans-cis (TCTC<sup>-</sup>), em que as moléculas dispõem-se helicoidalmente, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de flúor dispostos ao longo da cadeia (Lovinger, 1982).

A célula unitária da fase  $\alpha$ -PVDF é formada por duas macromoléculas e é apolar, devido ao empacotamento das cadeias, resultando momentos dipolares dispostos em arranjos antiparalelos (representado na figura 3.1.5 pelas setas cinzentas).

As moléculas da fase  $\alpha$ -PVDF são polares, sendo o momento dipolar do monómero normal às cadeias poliméricas de  $4,0 \times 10^{-28}$  Ccm, enquanto que ao longo das cadeias é de  $3,4 \times 10^{-28}$  Ccm.

A figura 3.5 representa esquematicamente a configuração da célula unitária da fase  $\alpha$  do PVDF assim como as cadeias de  $\alpha$ -PVDF (Huang *et al.*, 2004).



**Figura 3.5** - Representação esquemática célula unitária da fase  $\alpha$ -PVDF (em cima) e das cadeias de  $\alpha$ -PVDF (em baixo).



A fase  $\alpha$ -PVDF apresenta menor energia potencial em relação às outras formas cristalinas (fases  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ) deste polímero. Tem estrutura ortorrômbica (grupo P2cm) com dimensões de  $\mathbf{a} = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{b} = 9.64 \text{ \AA}$  e  $\mathbf{c} = 4.62 \text{ \AA}$ , apresentando uma densidade de  $1920 \text{ Kg/m}^3$  e um valor de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de  $93,07 \text{ J/g}$  (Lovinger, 1982).

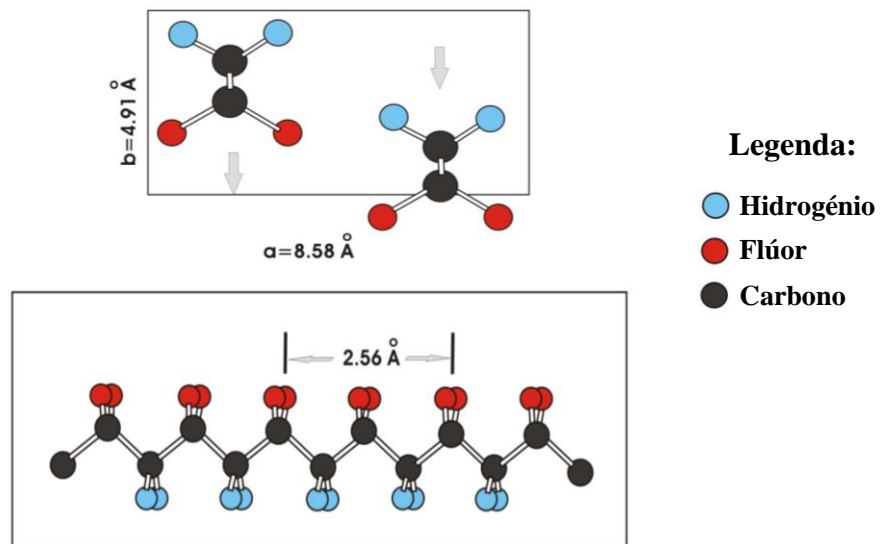
### 3.1.1.3. – Fase $\beta$

A fase  $\beta$  do Poli Fluoreto de Vinilideno fornece a este as propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas, sendo a mais desejável do ponto de vista tecnológico para aplicação em sensores.

Esta fase é obtida por estiramento mecânico da fase  $\alpha$  a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$  e com razão de estiramento (relação entre o comprimento final e inicial da amostra) maior ou igual a 4 (Nalwa, 1991).

A fase  $\beta$  também pode ser obtida por solução se a cristalização ocorrer a temperaturas inferiores a  $70^\circ\text{C}$  (Cestari *et al.*, 1994).

A célula unitária na fase  $\beta$  é polar, pertencendo ao grupo Cm2m. Comparando a disposição dos átomos de flúor na cadeia do  $\beta$ -PVDF com a da fase  $\alpha$ , estes alinham-se de um lado da cadeia polimérica, enquanto que os átomos de hidrogénio alinham-se no lado contrário como ilustrado na figura 3.6. (Huang *et al.*, 2004).



**Figura 3.6** - Representação esquemática célula unitária da fase  $\beta$ -PVDF (em cima) e das cadeias de  $\beta$ -PVDF (em baixo).

As cadeias de Poli Fluoreto de Vinilideno na fase  $\beta$  apresentam uma conformação em *zig-zag* planar (TT) com uma deflexão de  $7^\circ$  entre as ligações de carbono-flúor. Esta estrutura é a chave para as propriedades electroactivas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monómero é bastante elevado ( $7.0 \times 10^{-28}$  Ccm) e é essencialmente normal à direcção das cadeias poliméricas (Das Gupta, 1981).

A fase  $\beta$ -PVDF apresenta estrutura ortorrômbica de dimensões  $a = 8.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.56 \text{ \AA}$ , densidade de  $1970 \text{ Kg/m}^3$  e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de  $93,07 \text{ J/g}$  (Lovinger, 1982).

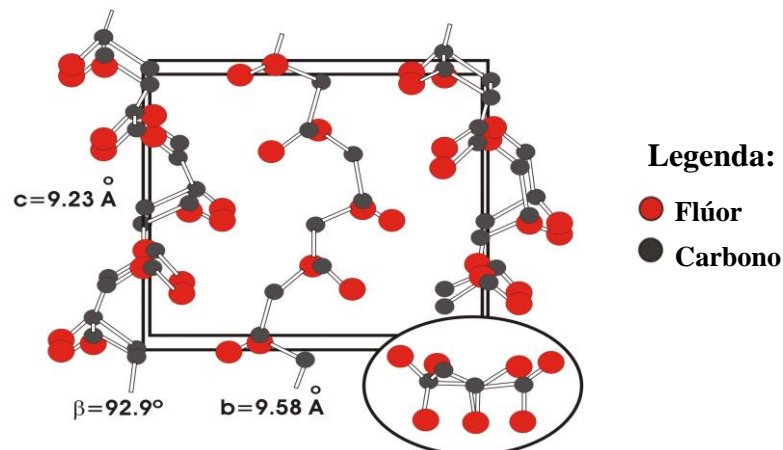
### 3.1.1.4. – Fase $\gamma$

Um dos aspectos mais interessantes do Poli Fluoreto de Vinilideno está relacionado com a estrutura cristalina da fase  $\gamma$ , por esta ser muito semelhante à mistura das fases  $\alpha$  e da fase  $\beta$  (Nalwa, 1991).

Existem dois tipos de fase  $\gamma$ . Uma delas cristalizada directamente do material fundido a temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$ , forma esferulites não aneladas, cuja taxa de formação aumenta com o aumento da temperatura de cristalização. O outro tipo de fase  $\gamma$  é obtida a partir da transição de fase  $\alpha$  em  $\gamma$ , ocorre nas esferulites aneladas e a sua taxa de transformação aumenta também com o aumento da temperatura (Capitão *et al.*, 2000).

A fase  $\gamma$  é polar, as cadeias poliméricas dispõem-se num arranjo conformacional  $T_3GT_3G$  (a cada três trans há uma gauche), sendo sua célula unitária monoclinica pertencente ao grupo  $C2cm$ , com dimensões  $a = 4.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.58 \text{ \AA}$  e  $c = 9.23 \text{ \AA}$  e um ângulo  $\beta = 93^\circ$ , (Lovinger, 1982).

A figura 3.7 ilustra a conformação da fase  $\gamma$  e a respectiva célula unitária (Lovinger, 1982).

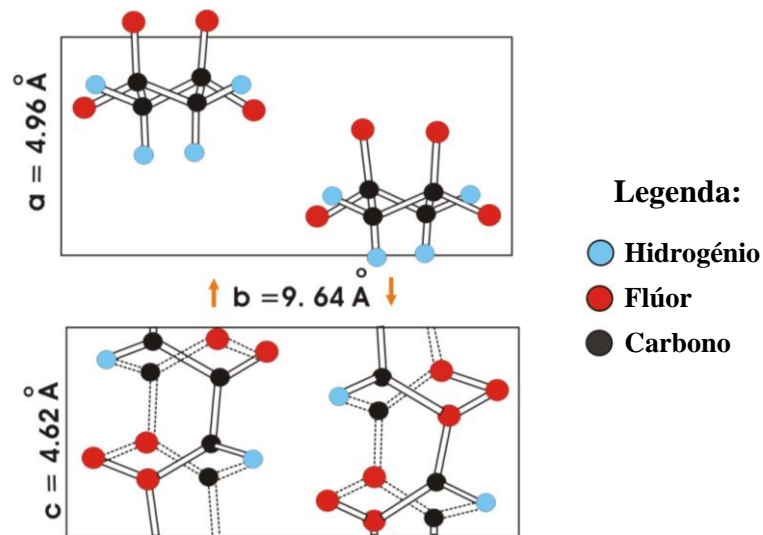


**Figura 3.7** - Representação esquemática do  $\gamma$ -PVDF e respectiva célula unitária.

### 3.1.1.5. – Fase $\delta$

A fase  $\delta$  é obtida a partir da fase  $\alpha$ , através da aplicação de um campo eléctrico elevado ( $>30$  MV/m) (fenómeno de polarização) que induz a inversão dos dipólos eléctricos das cadeias, obtendo assim uma versão polar da fase  $\alpha$  (Lovinger, 1982).

Deste modo, a fase  $\delta$  apresenta uma conformação das cadeias (trans-cis), em que a principal diferença reside no modo de empacotamento entre cadeias, que dão como resultado um momento dipolar não nulo (Lovinger, 1982). A célula unitária possui estrutura ortorrômbica de dimensões  $a = 4.96\text{Å}$ ,  $b = 9.64\text{Å}$  e  $c = 4.62\text{Å}$  (Lovinger, 1982). A figura 3.8 representa esquematicamente a célula unitária da fase  $\delta$ .

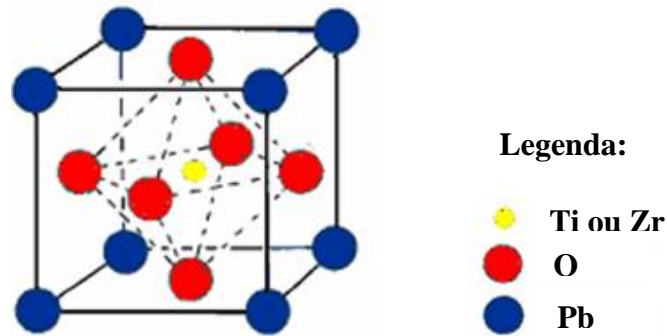


**Figura 3.8** - Representação esquemática da célula unitária da fase  $\delta$ .

### 3.1.2. Titanato Zirconato de Chumbo

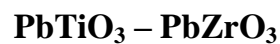
#### 3.1.2.1 - Estrutura química

O titanato zirconato de chumbo (PZT) apresenta estrutura do tipo *perovskita* e fórmula química:  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (Figura 3.9). Os átomos de titânio ou zircônio ocupam o lugar central do volume (cor amarela), no centro das faces do cubo localizam-se os átomos de oxigênio (cor vermelha) e nos vértices localizam-se os átomos de chumbo (cor azul) (Kholkin *et al.*, 2002).



**Figura 3.9** - Representação esquemática da célula unitária do tipo perovskita do titanato zirconato de chumbo.

#### 3.1.2.2 - Diagrama de Fase do Sistema Binário:



O titanato zirconato de chumbo (PZT) é uma solução sólida do sistema de fase binária:  $xPbZrO_3 - (1-x)PbTiO_3$  ( $0 < x < 100$ ), como representada no gráfico da figura 3.10.

Neste gráfico  $A_0$ , representa a fase antiferroelétrica ortorrômbica;  $F_{R(LT)}$ , a fase romboédrica para baixas temperaturas;  $F_{R(HT)}$ , a fase romboédrica para altas temperaturas;  $P_c$ , a fase cúbica paraelétrica e  $F_T$  representa a fase ferroelétrica tetragonal.

A linha  $T_c$  (temperatura de Curie) é a fronteira entre a fase cúbica paraelétrica e a fase ferroelétrica (Cross, 1996).

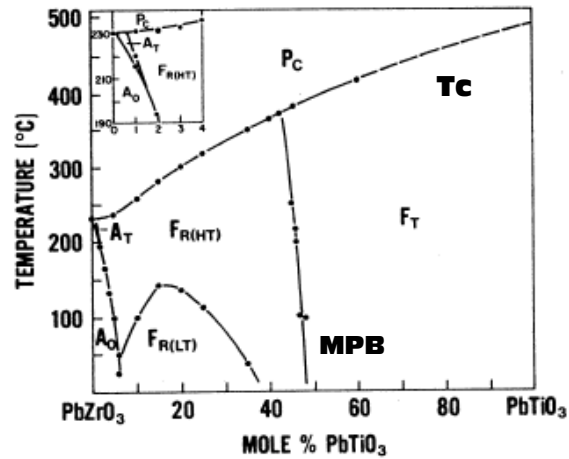


Figura 3.10 - Diagrama de fase para a solução sólida de  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ .

Na figura 3.10, a fronteira de fase morfotrópica (MPB do inglês Morphotropic Phase Boundary) divide a região da fase ferroelétrica em duas partes: a região da fase romboédrica rica em átomos de  $Zr$  e, a região da fase tetragonal rica em átomos de  $Ti$ .

À temperatura ambiente, a fronteira de fase morfotrópica (MPB) está localizada na região arredor de  $Zr/Ti = 52/48$ . Na região onde  $Zr/Ti$  tem valores entre 100/0 e 94/6, a solução sólida apresenta uma fase antiferroelétrica ortorrômbica.

As composições ricas em titânio no sistema de fase binário do PZT favorecem a modificação tetragonal com um alongamento considerável ao longo de  $[001]$  e uma elevada polarização espontânea na mesma direcção (Figura 3.11).

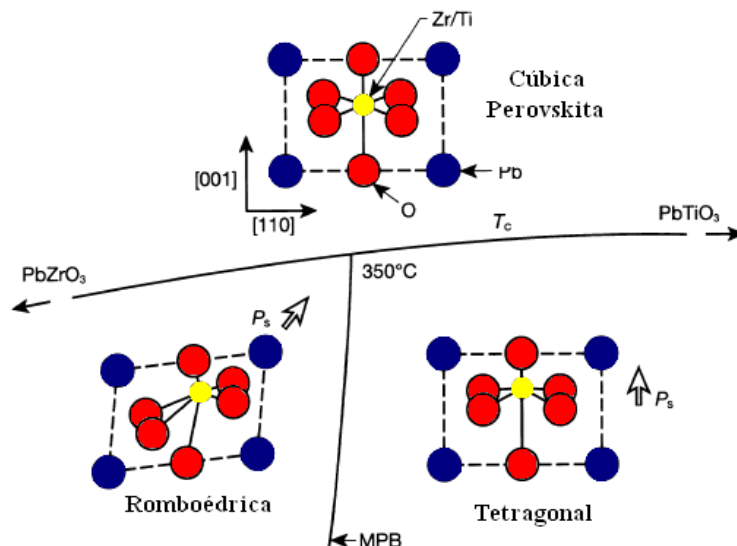
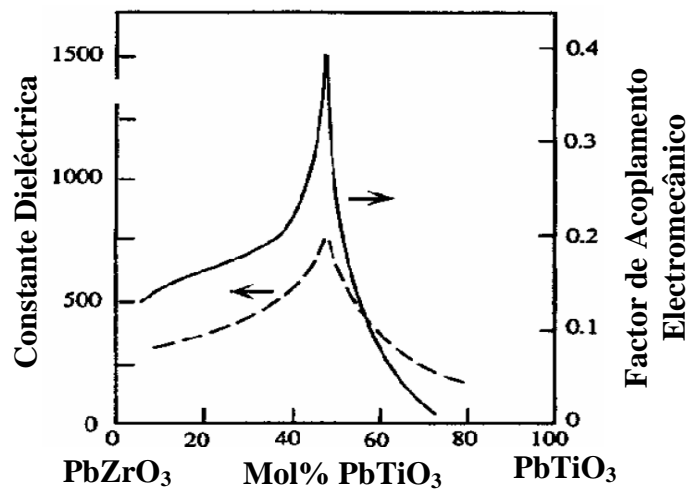


Figura 3.11 - Detalhe do diagrama de fase do sistema binário do  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ , que ilustra a mudança de estrutura na fronteira de fase morfotrópica (MPB) e na temperatura de Curie ( $T_c$ ).

As principais características deste sistema são (Cross, 1996):

- Acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ) a simetria é cúbica com estrutura *perovskita*;
- Estados ferroelétricos estáveis em uma ampla gama de temperaturas com temperaturas de Curie ( $T_C$ ) elevadas;
- A fronteira de fase morfotrópica (MPB) separa a fase romboédrica da fase tetragonal;

A constante dielétrica e o factor de acoplamento electromecânico atingem os seus máximos próximos da fronteira de fase morfotrópica (MPB), concentração 52/48 ( $Zr/Ti$ ). Daí que esta seja a concentração utilizada preferencialmente em aplicações piezoelétricas.



**Figura 3.12** - A constante dielétrica e factor de acoplamento electromecânico em função da composição molar de titânio e zircónio.

Neste estudo, utilizei o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) nas proporções  $Zr/Ti=53/47$  [ $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$ ] pois é a proporção mais perto da fronteira de fase morfotrópica que apresenta maior valor para a constante dielétrica.

### 3.2. Compósitos Electroactivos Cerâmico-Polímero: Estado da Arte

É elaborado um estado da arte para materiais compósitos cerâmico - polímero por ordem cronológica dos artigos mais relevantes nesta área.

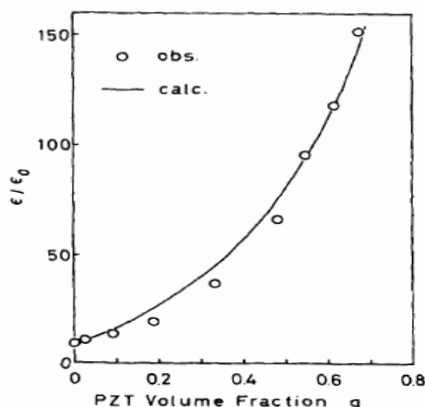
Em 1979, Furukawa *et al* estudou as propriedades piezoelétricas de materiais compósitos cerâmico – polímero. Utilizaram  $[Pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O_3]$  embebidos em PVDF, polietileno (PE) e poli álcool de vinilo (PVA).

A preparação do material compósito PVDF-PZT consistiu em misturar os pós cerâmicos no PVDF a uma temperatura de 200°C e usando um rolo quente à temperatura de 180°C fizeram o material com a espessura de 200  $\mu\text{m}$ .

Desenvolveram expressões teóricas para a constante piezoelétrica em função da frequência  $d(\omega)$  e da temperatura para materiais compósitos bifásicos, assumindo que as partículas cerâmicas são esféricas.

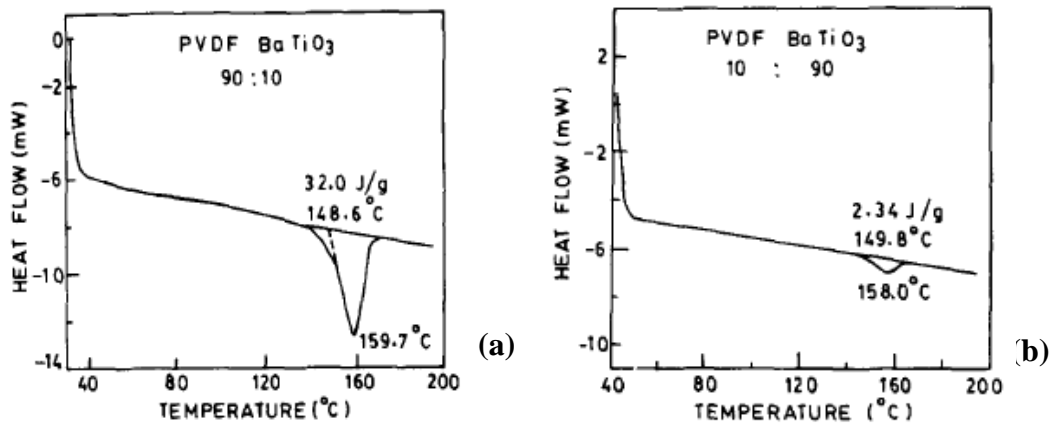
Para o sistema PVDF-PZT, demonstraram que a piezoelectricidade do PVDF tem uma contribuição secundária quando comparada com a do PZT (Furukawa *et al*, 1979).

Em 1982, Yamada *et al*. (Yamada *et al*, 1982) investigaram o sistema binário PVDF-PZT e determinaram a constante dielétrica, a constante piezoelétrica e o módulo de Young. Os filmes foram produzidos misturando o PVDF e o PZT na fracção de 3:2 em peso. A temperatura de mistura foi de 190 °C. Desenvolveram expressões teóricas para a constante dielétrica ( $\epsilon$ ), constante piezoelétrica ( $d$ ) e para o módulo de Young. Os valores calculados para essas expressões foram ajustados com os valores experimentais para uma grande fracção de volume de PZT. O valor da constante dielétrica máxima obtida foi de 152 e o da constante piezoelétrica foi de  $48.3 \cdot 10^{-3}$  C/N, para o material compósito com a fracção de volume de 0.67 de PZT (Figura 3.13). Para este material compósito, o módulo de Young varia sem mudar a constante piezoelétrica para as diferentes fracções de volume de PZT (Yamada *et al*, 1982).



**Figura 3.13** - Dependência da constante dielétrica em função da percentagem de PZT. O valor do parâmetro de  $n$  do modelo de Yamada é 8.5.

Muralidhar & Pillai em 1988 estudaram o efeito no ponto de fusão e calor de fusão do PVDF em compósitos de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) com PVDF em função das diferentes fracções de volume de  $\text{BaTiO}_3$ . Observaram que o ponto de fusão do PVDF foi ligeiramente afectado, contudo o calor de fusão mudou notoriamente com a variação da fracção de volume de  $\text{BaTiO}_3$ . Os resultados do calor de fusão são explicados com base nas interacções entre o PVDF e o  $\text{BaTiO}_3$  nos materiais compósitos (Muralidhar & Pillai, 1988).



**Figura 3.14** - Termogramas de DSC para o compósito: (a) (90/10) PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  e (b) (10/90) PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ .

Oito anos mais tarde, em 1996, Gregório *et al.* fabricaram materiais compósitos de PVDF com PZT de diâmetro médio de 1.5  $\mu\text{m}$  e com  $\text{BaTiO}_3$  de diâmetro médio de 0.6  $\mu\text{m}$  na conectividade 0-3. Dispersaram o pó cerâmico na solução de PVDF em dimetilacetamida (DMA). Evaporaram o solvente à temperatura de 65 °C, o que permitiu a cristalização do PVDF predominantemente na fase polar  $\beta$ .

Foi medido o valor da constante dielétrica e o do factor de perdas para os materiais puros e para os materiais compósitos, nas diferentes percentagens de material cerâmico na gama de frequências de 100 Hz a 13 MHz. A constante dielétrica aumenta com o aumento da percentagem de material cerâmico tanto para o PZT como para o  $\text{BaTiO}_3$ . Para 40% de material cerâmico, a constante dielétrica do material compósito PZT-PVDF é de 34.5 e para o material compósito  $\text{BaTiO}_3$ -PVDF é de 63.5. Os resultados experimentais obtidos estão de acordo com a expressão teórica desenvolvida por (Yamada *et al.*, 1982). A condutividade eléctrica ( $dc$ ) do material compósito para as diferentes percentagens também foi determinada (Gregório *et al.*, 1996).

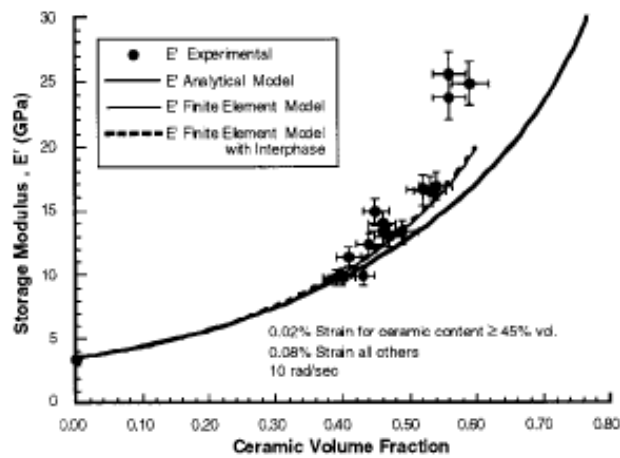


Em 1998, Bhimasankaram *et al.* fizeram um resumo dos artigos existentes até à data de materiais compósitos piezoelétricos. Constataram, que os materiais compósitos piezoelétricos têm propriedades excelentes do ponto de vista da aplicação. Os materiais compósitos oferecem uma possibilidade de design e fabricação com propriedades bem definidas para aplicações específicas: são os chamados materiais inteligentes. Apresentam a regra da mistura para as propriedades dielétricas em materiais compósitos com conectividade 0-3 ou 3-0 e, modificam essas equações considerando as interações entre campos locais. Discutiram os coeficientes de impedância e de acoplamento electromecânico para materiais compósitos de conectividade 2-2 em geometria circular e rectangular. Verificam que as constantes piezoelétricas dos materiais compósitos exibem relaxações do tipo de Debye e, que estas estão relacionadas com as propriedades elásticas e dielétricas dos materiais que o constituem (Bhimasankaram *et al.*, 1998).

Kwok *et al.*, em 1999 apresentaram um novo procedimento para preparar materiais compósitos de PZT com poli (fluoreto de vinilideno - trifluoretileno) (P(VDF-TrFE)) com conectividade 1-3. O tamanho médio das partículas cerâmicas foi de 1  $\mu\text{m}$ . Sinterizaram tubos de PZT que inseriram na matriz do co-polímero aplicando um campo eléctrico baixo. Através deste procedimento, os dipolos das duas fases estão alinhados no mesmo sentido mas em direcções opostas. A fracção de volume de PZT foi de 3.6 % e de 5.6 %. Foram medidas as características de ressonância dos discos de material compósito através dos modos de ressonância das duas fases constituintes. Observaram que o material compósito PZT-P(VDF-TrFE) possuía uma gama de múltiplas frequências, o qual é muito promissor interessante para aplicações médicas, nomeadamente nos ultra-sons (Kwok *et al.*, 1999).

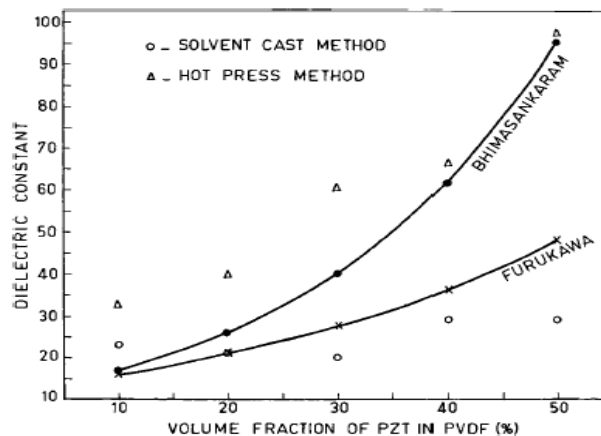
No mesmo ano, Marra *et al.* investigaram as propriedades mecânicas de materiais compósitos com conectividade 0-3 de titanato de chumbo modificado com cálcio (PTCa) nas matrizes poliméricas de epoxi (Epon 828) e P(VDF-TrFE). O tamanho médio da partícula cerâmica estava compreendido entre 10  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ . Verificaram, que o aumento da percentagem de material cerâmico fazia com que os materiais compósitos se tornassem mais duros, mais frágeis e exibiam maior não linearidade no comportamento tensão - deformação. O módulo de rigidez e o módulo de perda aumentavam com o aumento da partícula cerâmica na matriz polimérica. As interações

entre a matriz e as partículas cerâmicas têm um papel relevante nas propriedades viscoelásticas dos materiais compósitos (Marra *et al*, 1999).



**Figura 3.15** - Módulo elástico em função da percentagem de cerâmica para o compósito de  $\text{PbTiO}_3$  modificado com Ca e Epon 828.

Venkatragavaraj *et al.* estudaram materiais compósitos de PZT-PVDF com conectividade 0-3. O material cerâmico possuía um tamanho médio de grão de  $38 \mu\text{m}$ . Estes materiais compósitos foram fabricados segundo dois métodos diferentes: solvent-cast e hot-press (prensagem a quente). Mediram a constante piezoelétrica e a constante dielétrica em função da percentagem de PZT na matriz polimérica. Os resultados experimentais foram comparados aos modelos teóricos propostos por (Furukawa *et al*, 1979) e, (Bhimasankaram *et al*, 1998). O material compósito com a fracção de volume de 0.5 preparado pelo método de hot-press possuiu um  $d_{33}$  de  $13.8 \text{ pC N}^{-1}$ , uma flexibilidade boa e estabilidade com o tempo (Venkatragavaraj *et al*, 2001).



**Figura 3.16** - Constante dielétrica em função da percentagem de cerâmico. As curvas sólidas representam os valores teóricos para os modelos de Bhimasankaram e Furukawa.

Hilczer *et al* produziram materiais compósitos de PZT com PVDF na conectividade 0-3. O material cerâmico é  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  com um tamanho médio de grão de 30 nm produzidos pela técnica de sol-gel. Constataram que a constante dielétrica do compósito apresentava valores elevados devido à elevada constante dielétrica do material cerâmico e, que a relaxação dielétrica dos materiais compósitos está relacionada com a oscilação do ângulo dos grupos polares ligados à cadeia principal do polímero (Hilczer *et al*, 2002).

Recentemente, em 2005, Senthilkumar *et al* fabricaram materiais compósitos de PZT-PVDF de conectividade 0-3 usando:

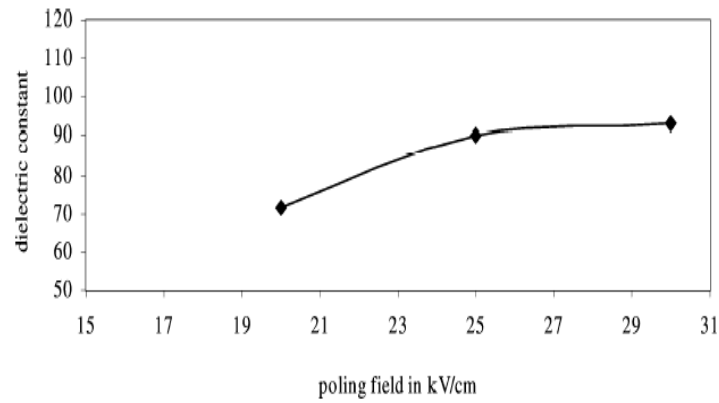
- i) pó de PZT sinterizado no laboratório;
- ii) PZT comercial (APC 850, APC 856 e SP-5H).

O tamanho médio das partículas cerâmicas foi de 38  $\mu\text{m}$ . A técnica de preparação dos materiais compósitos foi o método de hot-press (prensagem a quente). O coeficiente piezoelétrico e a constante dielétrica dos materiais compósitos usando o pó de PZT sinterizado no laboratório foi comparado com os materiais compósitos preparados usando os pós de PZT comerciais.

Este estudo focou em dois aspectos:

- O efeito da fase de PVDF ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) nas propriedades dos materiais compósitos.
- O efeito do campo elétrico aplicado nas propriedades dos materiais compósitos.

Constataram que entre os pós de PZT comerciais usados, o APC 850 foi o mais satisfatório para aplicações de sensores piezoelétricos apresentando valores mais elevados de  $d_{33}$  (16.35  $\text{pCN}^{-1}$ ) e  $g_{33}$  (20.48  $\text{VmN}^{-1}$ ). Entre os solventes, o ciclohexanone do qual resulta a fase  $\beta$  de PVDF é o que apresenta uma variação linear de  $d_{33}$  em função da percentagem de PZT e o valor de  $g_{33}$  é quase independente da percentagem de PZT. O campo elétrico óptimo de polarização é de 25  $\text{kV/cm}$ . Aumentando o campo elétrico não há aumento nas propriedades piezoelétricas dos materiais compósitos (Senthilkumar *et al*, 2005).



**Figura 3.17** - Constante dielétrica em função do campo aplicado para o composto PZT-PVDF.

Atendendo ao estado de arte anteriormente descrito, constata-se que as propriedades dielétricas e mecânicas dos materiais compostos em função da matriz polimérica, da percentagem de material cerâmico e do tamanho médio de grão, até à data estes ainda não foram estudados em conjunto e sistematicamente. Estas técnicas foram complementadas por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) para relacionar a resposta macroscópica com as variações microscópicas e moleculares do material composto.

### **3.3. Técnicas Experimentais**

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas no estudo do material compósito Titanato Zirconato de Chumbo com Poli Fluoreto de Vinilideno (PZT-PVDF).

As amostras produzidas foram observadas ao microscópio electrónico de varrimento (Scanning Electronic Microscopic, SEM) para estudar a morfologia do material compósito.

A fase presente no material e as variações a nível molecular foram avaliadas pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho por transformadas de Fourier (Fourier Transform Infra Red, FTIR).

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (Differential Scanning Calorimetry, DSC) foi utilizada para avaliar as transições de fase, assim na identificação da fase polimérica e na determinação do grau de cristalinidade.

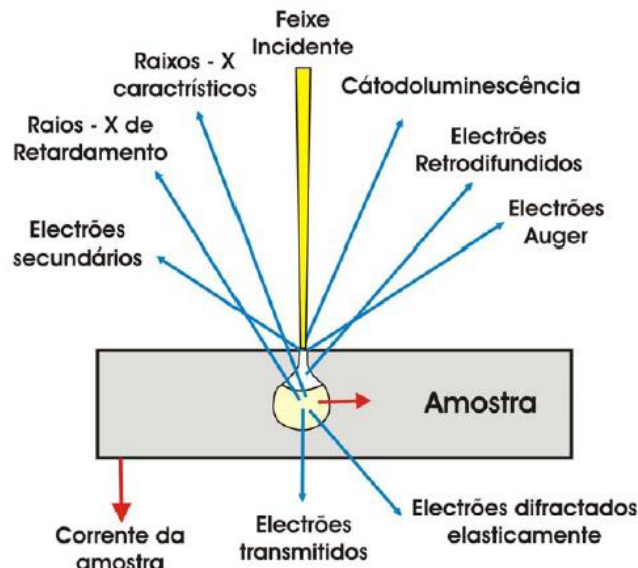
A variação das propriedades dieléctricas (Dielectric Properties) do material foi avaliada através da medição da parte real e imaginária da constante dieléctrica ( $\epsilon$ ).

As propriedades mecânicas foram avaliadas através de duas técnicas: Análise Mecânica Dinâmica (Dynamical Mechanical Analysis, DMA) e a Tensão – Deformação (Stress - Strain,  $\sigma$ - $\epsilon$ ).

### 3.3.1. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento permite analisar a superfície através da interacção da matéria com um feixe de electrões, obtendo-se a informação para o estudo da topografia da superfície, da estrutura cristalina e microestrutura do material em estudo (Maliska, 2006).

Os electrões bombardeados na amostra penetram na superfície com uma energia de 0.5 KeV a 30 KeV. Tal como é mostrado na figura 3.18, os electrões podem provocar diferentes produtos na colisão: *electrões retrodifundidos*, *electrões secundários*, *electrões Auger*, *Raios-X* e *catodoluminescência*.



**Figura 3.18** - Representação esquemática do volume de interacção no microscópio electrónico de varrimento (SEM).

Os *electrões retrodifundidos* são electrões originados na interacção elástica onde o electrão sofre um forte desvio angular (cerca de 180°). Possuem energias próximas do feixe incidente e são originários da superfície da amostra. O coeficiente de retrodifusão é a divisão do n.º de electrões retrodifundidos pelo n.º de electrões incidentes, aumentando com o número atómico médio do material e com o ângulo de incidência. Fornece informação sobre os diferentes elementos presentes.

Os *electrões secundários* são resultantes da transferência de energia entre os electrões bombardeados e os electrões das camadas exteriores. O electrão do átomo vai escapar

deste com alguma energia relativamente baixa, cerca de 50 eV. São electrões provenientes de uma interacção inelástica. O facto desta interacção ocorrer à superfície, e da sua intensidade ser muito influenciada pela topografia da amostra, faz com que os electrões secundários sejam úteis para a obtenção da topografia da amostra.

Outro fenómeno é os *electrões Auger*. Da interacção forte do electrão emitido com as camadas electrónicas internas do átomo, pode ocorrer a eliminação de um electrão. Quando o átomo regressa ao seu estado fundamental emite electrões Auger, também de baixa energia. A energia característica dos *electrões Auger* dá a conhecer a informação sobre a composição química do material em estudo.

Os *Raios-X* resultantes do regresso dos electrões ao estado fundamental, possuem energia característica. Esta energia permite obter informação acerca da composição química da amostra, analisada por Microanálise de Raios-X (EDX). Esta análise por Raios-X pode ser confinada a um volume de 1  $\mu\text{m}^3$ .

A *catodoluminiscência* é o resultado do retorno de um electrão excitado ao seu estado fundamental, tratando-se da emissão de um fóton (radiação visível ou próximo).

### **3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)**

Todos os materiais são constituídos por moléculas que contêm átomos unidos por ligações químicas (Bower, 1989). Se uma molécula for perturbada no seu estado de equilíbrio, vibra e, o movimento pode ser considerado como uma sobreposição de várias vibrações harmónicas simples (Bower, 1989). Uma molécula a vibrar pode interagir com a radiação electromagnética da frequência apropriada. Se a radiação tiver a mesma frequência que um dos modos normais de vibração na região infravermelha do espectro electromagnético, a molécula pode absorver a radiação. Quando um espectro de absorção no infravermelho de um material é obtido, essa radiação infravermelha passa através da amostra determinando a fracção absorvida em cada frequência.

Para que um modo seja activo no infravermelho, a molécula deve ter um momento de dipolo eléctrico oscilante, chamado dipolo de transição eléctrico ou momento dipolar eléctrico.

O espectro de infravermelho de um polímero pode ser complicado devido ao grande número de átomos que o constituem, mas tal não se verifica. A razão básica é que um polímero é constituído apenas por uma unidade que se repete, o monómero, onde cada monómero contém, de forma geral, dez átomos ou menos (Bower, 1989). Este facto conduz a uma redução considerável na complexidade do espectro de infravermelho porque, numa primeira aproximação, os espectros obtidos são aqueles que seriam obtidos pelos monómeros quando separados.

O espectro de absorção no infravermelho apresenta picos de absorção devido às vibrações do grupo, surgindo picos largos pelo facto de os grupos dos átomos do mesmo tipo, em unidades repetidas, terem frequências ligeiramente diferentes, em consequência dos ambientes físicos diversos que rodeiam as unidades (Maddams, 1992).

Esta técnica é uma das técnicas experimentais mais utilizadas para a identificação das fases presentes em materiais poliméricos.

A tabela 3.1 ilustra os principais picos associados às fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF.

**Tabela 3.1** - Modos de vibração característicos das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$  e respectivos números de onda para o PVDF. Retirado de Mano *et al*, 2001.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fase	Ligação
490	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$
510	$\beta$	Dobra $\text{CF}_2$
530	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$
600	$\beta$	
615	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$ e dobra da cadeia polimérica C-C-C
677		Defeitos da cadeia do polímero devido a ligações H-H e T-T
766	$\alpha$	Dobra $\text{CF}_2$ e dobra da cadeia polimérica C-C-C
840	$\beta$	Balanço $\text{CH}_2$ e estiramento assimétrico $\text{CF}_2$
855	$\alpha$	Deformação fora do plano CH



A figura 3.19 representa o espectro de FTIR para o material cerâmico em estudo PZT (53/47) (Gregório *et al.*, 1996).

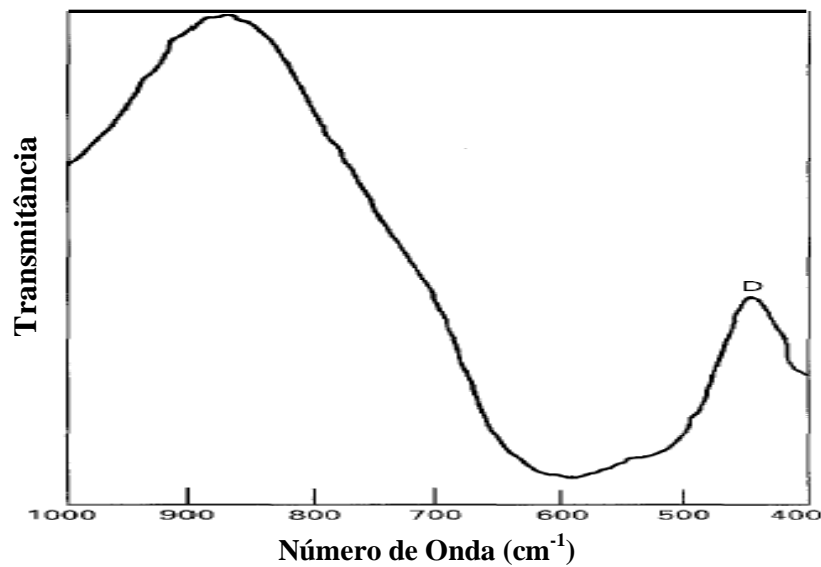


Figura 3.19 - Espectro de FTIR para o PZT (53/47).

### 3.3.2.1. Análise Quantitativa da Espectroscopia de Infravermelho

Quando a radiação infravermelha atravessa uma amostra, a intensidade é reduzida por um factor proporcional à distância percorrida pela radiação. Se a redução da intensidade for devida somente à absorção, temos:

$$I = I_0 * 10^{-x\alpha} \quad (3.1)$$

Onde  $x$  é a distância percorrida pela radiação dentro da substância,  $I_0$  é a intensidade na superfície de referência e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção (Bower, 1989).

A figura 3.20 ilustra esquematicamente a passagem de radiação infravermelha (IR) através de uma amostra (Harrison, 2001).

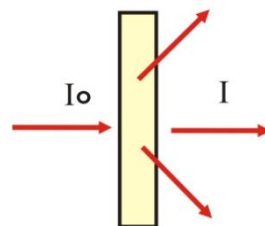


Figura 3.20 - Ilustração da Lei de Lambert –Beer.

A quantidade  $I/I_0$  é a transmitância,  $T$ , de uma amostra e a absorvância,  $A$ , é determinada por:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (3.2)$$

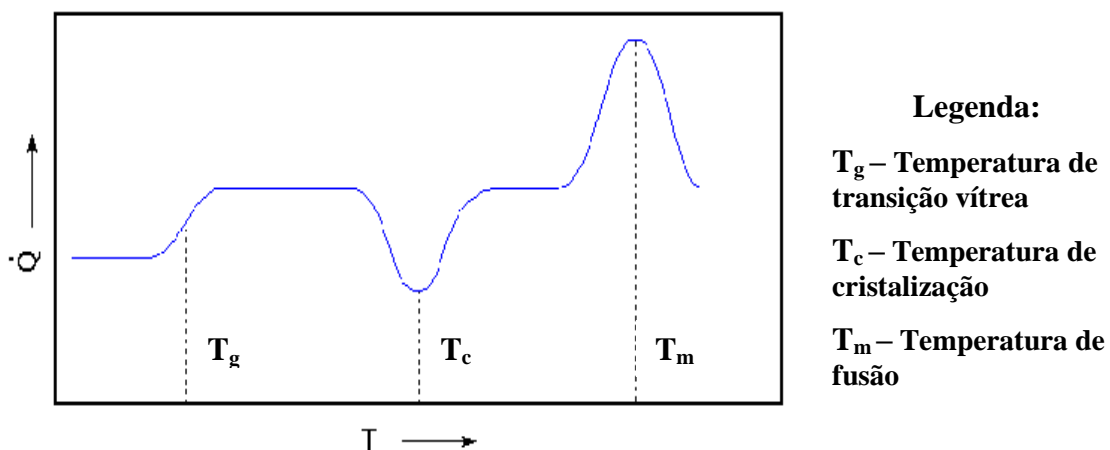
No espectro de transmissão ou absorção do infravermelho de uma substância, obtém-se a transmitância ( $T$ ) ou, a absorvância ( $A$ ) *versus* o número de onda da radiação infravermelha.

### 3.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (Differential Scanning Calorimetry, DSC) mede o fluxo de calor,  $dq/dt$ , de uma amostra em função da temperatura (Nairn, 2003). Se uma amostra é aquecida lentamente a pressão constante com uma taxa de aquecimento,  $dT/dt$ , a capacidade calorífica da amostra a pressão constante,  $C_p$ , é determinada por:

$$C_p = \frac{dq/dt}{dT/dt} = \frac{dq/dt}{dT/dt} \quad (3.3)$$

Uma curva típica de fluxo de calor ( $dq/dt$ ) *versus* temperatura ( $T$ ) para um polímero semicristalino está representada na figura 3.21 (Bower, 2002).



**Figura 3.21** - Curva típica de fluxo de calor *versus* temperatura para um polímero semicristalino.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a mais baixa e, a variação de  $T_g$  é quase descontínua. Não é um pico, mas acontece numa gama de temperatura de cerca de 10°C. Os resultados obtidos para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dependem da taxa de aquecimento, quanto maior for a taxa de aquecimento, maior é o valor de  $T_g$ .

A cristalização mostra um pico exotérmico ( $T_c$ ). A temperatura de cristalização,  $T_c$ , está sempre entre  $T_g$  e a temperatura de fusão,  $T_m$ . A temperatura de cristalização é medida no pico da cristalização e, o calor total envolvido,  $q_c$  ou,  $\Delta H_c$  pode ser determinado pela área sob o pico:

$$\Delta H_c = \int_{T_0}^{T_1} a C_p dT \quad (3.4)$$

onde:

$C_p$  é a capacidade calorífica do sistema;

$a$  é a taxa de aquecimento.

O pico de temperatura mais elevada é a fusão ( $T_m$ ). A fusão é uma transição de primeira ordem, endotérmica e, é observada pelo pico positivo da curva de fluxo de calor *versus* temperatura (figura 3.21).

O grau de cristalinidade da amostra pode ser obtido a partir de (Nairn, 2003):

$$\chi = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_f} * 100\% \quad (3.5)$$

onde:

$\Delta H_c$  é a entalpia da amostra;

$\Delta H_f$  é a entalpia de fusão do cristal puro.

### 3.3.4. Espectroscopia Dielétrica

Para calcular a constante dielétrica complexa,  $\varepsilon$ , de um material, utiliza-se um condensador de placas paralelas:

$$C_0 = \frac{A \cdot \varepsilon_0}{d} \quad (3.6)$$

em que:

$A$  é a área das placas;

$d$  a distância entre elas;

$\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo (Kasap, 2000).

Quando se insere um material dielétrico entre as placas do condensador, a capacidade do condensador ( $C$ ) aumenta por um factor adimensional denominado *Constante Dielétrica*.

A capacidade do condensador ( $C$ ) com o material dielétrico é dada pela seguinte equação:

$$C = \frac{A \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'}{d} \quad (3.7)$$

em que :

$A$  é a área da placa;

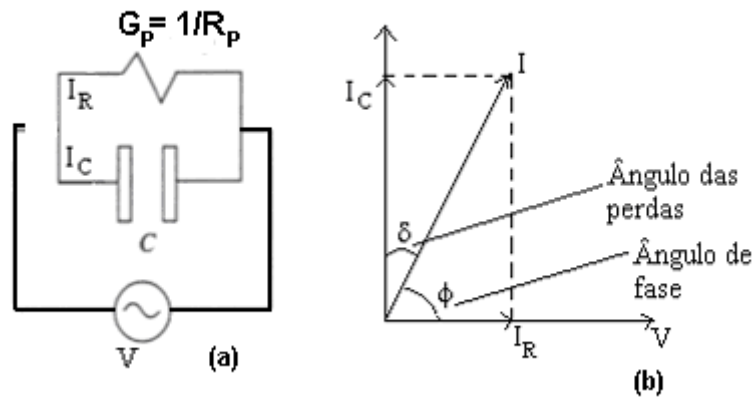
$d$  é a distância entre placas;

$\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo;

$\varepsilon'$  é a constante dielétrica real (Kasap, 2000).

A constante dielétrica real ( $\varepsilon'$ ) pode ser escrita como a razão entre a capacidade do condensador com dielétrico ( $C$ ) e sem dielétrico ( $C_0$ ).

Um esquema simples do condensador com dielétrico está representado na figura 3.22, em que é considerado uma ligação em paralelo entre um condensador ideal e uma resistência (Kasap, 2000).



**Figura 3.22** - Esquema de um condensador de capacidade  $C$ , que está em paralelo com uma resistência de condutância  $G_p$  (a). Comportamento da corrente num condensador real segundo o esquema anterior (b).

Na figura 3.22 (b), a corrente,  $I_R$  está em fase com  $V$ . Por outro lado, a corrente,  $I_C$  está adiantada  $90^\circ$  em relação (a). Diz-se que há uma componente capacitiva da corrente,  $I_C$ , relacionada com a energia armazenada sem dissipação de calor e uma componente resistiva,  $I_R$ , que está em fase com a voltagem e dissipa calor (Kasap, 2000). Tem-se que:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\text{Energia dissipada por ciclo}}{\text{Energia armazenada por ciclo}} \quad (3.8)$$

A parte imaginária da função dielétrica ( $\varepsilon''(\omega)$ ) define-se como:

$$\varepsilon'' = \frac{G_p}{\omega \cdot C_0} = \frac{G_p \cdot d}{\omega \cdot A \cdot \varepsilon_0} \quad (3.9)$$

em que:

$G_p$  é a condutância que é o inverso da resistência (Kasap, 2000).

Tendo em conta a parte real e a parte imaginária da constante dielétrica, pode-se definir a constante dielétrica complexa,  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.10)$$

### 3.3.4.1 Relaxação Dielétrica

Em materiais poliméricos existe uma relaxação a alta temperatura usualmente denominada  $\alpha$  que corresponde ao movimento de segmentos da cadeia principal. Esta relaxação está relacionada com a parte cristalina do material (Bower, 2002). À medida que diminui a temperatura, o polímero entra no processo de relaxação  $\beta$ , a parte amorfa deste sofre alterações na sua cadeia, ficando mais rígido entrando no estado vítreo. Por conseguinte, à relaxação  $\beta$  chama-se a transição vítrea ( $T_g$ ) (Bower, 2002).

Aplicando um campo eléctrico ao material, os momentos dipolares tendem a alinhar-se no sentido do campo aplicado, e a sua resposta depende da frequência aplicada. Quando se remove o campo eléctrico, os momentos dipolares vão demorar um certo tempo para voltar ao estado de equilíbrio, definido por tempo de relaxação característico ( $\tau_D$ ).

Alterando a frequência do campo eléctrico aplicado e observando a forma como varia a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e as perdas pode-se identificar várias relaxações. Existem vários modelos explicativos do fenómeno de relaxação dielétrica:

#### - Modelo de Debye:

Negligenciar os efeitos da inércia torna-se mais simples para calcular a dependência temporal do comportamento dielétrico, supondo que a mudança da polarização é proporcional ao seu valor real (Kremer & Schonhals, 2002) (Figura 3.23)

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P(t) \quad (3.11)$$

onde:

$\tau_D$  é o tempo de relaxação característico.

A equação 3.11 conduz a um decréscimo exponencial para a função de correlação  $\phi(\tau)$

$$\phi(\tau) = \exp\left[-\frac{\tau}{\tau_D}\right] \quad (3.12)$$

Para a função dielétrica complexa obtém-se:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_D} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau_D} \quad (3.13)$$

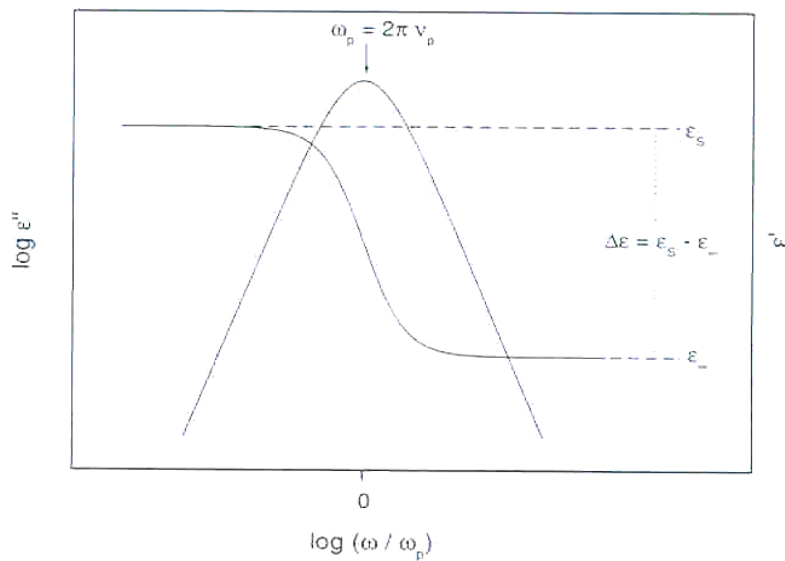
onde:

$\varepsilon_s$  é a constante dielétrica para baixas frequências, donde:  $\varepsilon_s = \lim_{\omega \tau \ll 1} \varepsilon'(\omega)$ ;

$\varepsilon_\infty$  é a constante dielétrica para altas frequências, donde:  $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \tau \gg 1} \varepsilon'(\omega)$ ;

$\omega$  é a frequência angular;

$\tau_D$  é o tempo de relaxação de Debye que se relaciona com a posição de perda máxima  $\omega_p = 2\pi\nu_p = 1/\tau_D$ .



**Figura 3.23** - Representação das componentes real ( $\varepsilon'$ ) e imaginária ( $\varepsilon''$ ) da constante dielétrica em função da frequência ( $\omega$ ) normalizada para o modelo de Debye.

**- Outros Modelos:**

Um alargamento da função dielétrica devido a existência de uma distribuição de tempos de relaxação pode ser descrito pela função de *Cole/Cole*

$$\varepsilon^*_{CC}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta}} \quad (3.14)$$

onde :

$0 < \beta \leq 1$  conduz a um alargamento simétrico da função de relaxação comparada com a equação 3.13. Para  $\beta = 1$ , a função de Debye é obtida.

O tempo de relaxação de Cole/Cole  $\tau_{CC}$  dá a posição de perda máxima perto de  $\omega_p = 2\pi\nu_p = 1/\tau_{CC}$  (Kremer & Schonhals, 2002).

Muitos resultados experimentais, especialmente em líquidos ou materiais com baixo peso molecular, demonstram que a função dielétrica complexa pode ter um alargamento assimétrico que pode ser descrito pela função de *Cole/Davidson* (Kremer & Schonhals, 2002):

$$\varepsilon^*_{CD}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CD})^{\gamma}} \quad (3.15)$$

O parâmetro  $\gamma(0 < \gamma \leq 1)$  descreve esta assimetria do espectro de relaxações para frequências  $\omega > 1/\tau_{CD}$  onde  $\tau_{CD}$  é o tempo de relaxação Cole/Davidson. Para  $\gamma = 1$ , a função de Debye é recuperada. Para uma função assimétrica como a função Cole/Davidson, o tempo de relaxação característico não coincide com o tempo de relaxação que é relacionado com a posição de máxima perda (Kremer & Schonhals, 2002).

Uma função mais geral foi introduzida por *Havriliak e Negami* (Função HN). Esta função é a combinação da função de *Cole/Cole* e, da função de *Cole/Davidson* (Kremer & Schonhals, 2002):

$$\varepsilon^*_{HN}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{CD})^{\beta})^{\gamma}} \quad (3.16)$$

Os parâmetros de forma  $\beta$  e  $\gamma$  descrevem o alargamento da função dielétrica complexa  $0 < \beta, \beta\gamma \leq 1$ .



## - Dinâmica do Sistema

Quando se estuda a constante dieléctrica complexa em função da temperatura para várias frequências pode-se analisar a dinâmica do sistema. Existem duas leis que traduzem a dinâmica do sistema, a *Lei de Arrhenius* para um tempo de relaxação e, a *Lei de Vogel-Fucher* para uma distribuição de tempos de relaxação.

A equação de *Arrhenius* descreve o tempo de relaxação em função da temperatura para um processo termicamente activado (Sperling, 1986):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

em que:

$\tau_0$  é um factor pré-exponencial;

$E_a$  é a energia de activação;

$k_B$  é a constante de Boltzman;

$T$  é a temperatura.

Para uma distribuição de tempos de relaxação, o modelo de ajuste aplicado é o de *Vogel-Fulcher* (Bower, 2002):

$$\tau = \bar{\tau}_0 \exp\left(\frac{-\bar{E}_{VF}}{k_B (T - T_{VF})}\right) \quad (3.18)$$

em que:

$\bar{\tau}_0$  é um factor pré-exponencial;

$\bar{E}_{VF}$  é a energia de activação média;

$T_{VF}$  é a temperatura de *Vogel-Fulcher*.

Através do ajuste da equação de *Vogel-Fulcher* pode-se calcular o parâmetro de fragilidade,  $m$ , descrito pela seguinte equação (Kremer & Schonhals, 2002).

$$m = \frac{E_{VF} / k_B T_g}{(\ln 10)(1 - T_{VF} / T_g)^2} \quad (3.19)$$

onde:

$T_g$  é a temperatura de transição vítrea.

O parâmetro de fragilidade,  $m$ , dá indicação da variação das propriedades do material (viscosidade, tempo de relaxação). Quanto maior for o valor de  $m$ , mais frágil é o material.

### 3.3.4.2. Condutividade

A condutividade em polímeros isoladores, quando medida em função da frequência, apresenta um comportamento dispersivo, não correspondendo a uma resposta ideal de *Debye*, na qual a condutividade seria independente da frequência (Yebra, 1997). A condutividade irá aparecer como uma perda dielétrica que é inversamente proporcional à frequência (Glasser, 1975).

A condutividade pode ser obtida pela seguinte equação (Baskaran, 2002):

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (3.20)$$

onde:

$\sigma$  é a parte real da condutividade.

Para efeito de determinação de vários parâmetros físicos, podemos exprimir a dependência da condutividade complexa com a temperatura e frequência como:

$$\sigma^*(\nu, T) = \sigma_0(T) + A(T)(i2\pi\omega)^n \quad (3.21)$$

em que:

$\sigma_0$  corresponde à condutividade *dc* (Baranov *et al.*, 2003).

$A$  é um parâmetro que depende da temperatura e  $n$  é um valor usualmente compreendido entre 0,6 e 1 (Meniszez *et al.*, 2005). A parte real da condutividade pode ser escrita como:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^{-n} \quad (3.22)$$

O valor de  $A$  obedece à *Lei de Arrhenius*:

$$A = A_0 \exp\left[\frac{-E_a(\omega)}{k_B T}\right] \quad (3.23)$$

### - Modelo de Condutividade por Saltos:

A condutividade em sistemas dinâmicos apresenta dispersão quando medida a determinadas temperaturas. Os processos de relaxação da condutividade, associados a diferentes gamas de temperaturas, podem ser explicados através do modelo de “Hopping Conductivity” – **condutividade por saltos** (Baskaran, 2002).

Tal como em outros processos de medidas dinâmicas, o salto tem um tempo  $\tau_c$ , o qual é tempo de relaxação desse processo. A baixas frequências, os iões têm tempo de seguir a variação do campo aplicado. Mas para as altas frequências e dependendo da mobilidade dos iões, vai sendo cada vez mais difícil seguir o campo e os efeitos de dispersão vão surgindo (Baskaran, 2002).

A equação que ajusta a dependência da condutividade com a temperatura é:

$$\sigma T = B \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.24)$$

onde:

$B$  é um factor pré-exponencial;

$E_a$  a energia de activação deste processo.

Este ajuste é análogo à *Lei de Arrhenius* onde temos um processo termicamente activado (Glasser, 1975 & Baranov *et al.*, 2003).

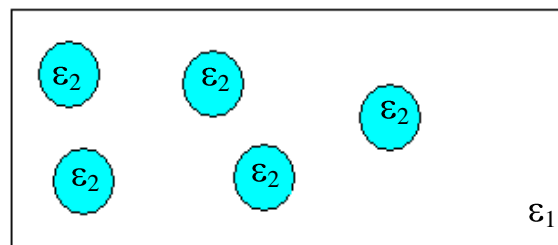
### 3.3.4.3. Modelos da variação da constante dielétrica para materiais compósitos cerâmico-polímeros

Descreve-se sucintamente vários modelos que explicam o comportamento da constante dielétrica de um material compósito cerâmico-polímero, em função das propriedades mais relevantes, tais como, percentagem de material cerâmico, forma do material cerâmico, orientação das partículas do material cerâmico e interações entre as partículas.

#### 3.3.4.3.1. Modelo de Maxwell - Garnett

O primeiro modelo a descrever a constante dielétrica para materiais compósitos foi apresentado em 1904 por *Maxwell-Garnett* (Nan, 2001).

Este modelo assume que o material cerâmico encontra-se embebido aleatoriamente na matriz polimérica sem qualquer interação com esta, em que;  $\epsilon_1$  é a constante dielétrica do material polimérico e  $\epsilon_2$  é a constante dielétrica do material cerâmico (figura 3.24).



**Figura 3.24** - Representação esquemática do modelo proposto por *Maxwell-Garnett*.

A constante dielétrica do compósito é dada por:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{2N\alpha}{3\epsilon_1}}{1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_1}} \epsilon_1 \quad (3.25)$$

em que a polarizabilidade,  $\alpha$ , vem dada por:

$$\alpha = \frac{3 \cdot \varepsilon_1 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2 \cdot \varepsilon_1} V \quad (3.26)$$

$V$  é o volume das partículas cerâmicas.

A fracção de volume das partículas cerâmicas é dada por:

$$q = N \times V \quad (3.27)$$

sendo:

$N$  o número de partículas cerâmicas.

A equação que descreve a constante dielétrica do material compósito, considerando partículas cerâmicas com geometria esférica e distribuídas aleatoriamente na matriz polimérica é dada pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left( 1 + \frac{3q[\varepsilon_2 - \varepsilon_1 / \varepsilon_2 + 2\varepsilon_1]}{1 - q[\varepsilon_2 - \varepsilon_1 / \varepsilon_2 + 2\varepsilon_1]} \right) \quad (3.28)$$

### 3.3.4.3.2. Modelo de Furukawa

Furukawa derivou uma expressão para a constante dielétrica de compósitos bifásicos de conectividade 0-3. Assumiu que o sistema consiste em partículas esféricas de fase cerâmica dispersas uniformemente na matriz polimérica e, que o sistema inteiro é dielétricamente homogéneo, daí vem a expressão para a constante dielétrica (Furukawa, 1979):

$$\varepsilon = \frac{1+2q}{1-q} \varepsilon_1 \quad (3.29)$$

em que:

$\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do material polimérico;

$q$  é a fracção de volume das partículas cerâmicas.

### 3.3.4.3.3. Modelo de Rayleigh

Rayleigh demonstrou que para materiais compósitos bifásicos contendo uma menor fase esférica, pode-se calcular a constante dielétrica pela seguinte equação (Bhimasankaram *et al.*, 1998):

$$\varepsilon = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2q(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + q(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \varepsilon_1 \quad (3.30)$$

em que:

$\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do material polimérico;

$\varepsilon_2$  é a constante dielétrica do material cerâmico;

$q$  é a fracção de volume das partículas cerâmicas.

### 3.3.4.3.4. Modelo de Bhimasankaram – Suryanarayana - Prasad

Bhimasankaram *et al* considera um material compósito de conectividade 0-3, no qual o sistema é composto por esferas de material piezoelétrico espalhadas num meio contínuo. Cada esfera é polarizada e os dipolos são orientados no sentido do campo eléctrico. Os dipolos modificam localmente o campo eléctrico aplicado no meio vizinho. Os efeitos destes dipolos tornam-se mais importantes para compósitos com uma grande fracção de volume de esferas cerâmicas.

Devido à interacção entre os dipolos, derivaram uma expressão para o campo interno e obtiveram a seguinte equação para a constante dielétrica (Bhimasankaram *et al.*, 1998):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1(1-q) + \varepsilon_2 q [3\varepsilon_1 / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)] [1 + 3q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)]}{(1-q) + q(3\varepsilon_1) / ((\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) [1 + 3q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)]} \quad (3.31)$$

em que:

$\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do material polimérico;

$\varepsilon_2$  é a constante dielétrica do material cerâmico;

$q$  é a fracção de volume das partículas cerâmicas.

### 3.3.4.3.5. Modelo de Kerner - Paletto

Kerner desenvolveu uma fórmula para a constante dielétrica dos compósitos em termos da relação dos campos eléctricos médios  $E_1$  e  $E_2$  dos materiais da fase 1 e da fase 2 ao longo do sentido de campo aplicado (Bhimasankaram *et al.*, 1998):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1(1-q) + q\varepsilon_2(E_2/E_1)}{(1-q) + q(E_2/E_1)} \quad (3.32)$$

em que:

$\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do material polimérico;

$\varepsilon_2$  é a constante dielétrica do material cerâmico;

$q$  é a fracção de volume das partículas cerâmicas.

Já Paletto *et al.* em 1973 desenvolveu equações para os campos eléctricos médios  $E_1$  e  $E_2$  dos materiais compósitos, em torno da fase 1 e da fase 2:

$$E_1 = E_0 \text{ e } E_2 = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E_0 \quad (3.33)$$

Posteriormente Paletto *et al.* modificou a equação para o campo eléctrico  $E_2$  :

$$E_2 = \frac{3\varepsilon_2}{(3-q)\varepsilon_2 + q\varepsilon_1} E_0 \quad (3.34)$$

Substituindo a equação 3.34 na equação 3.32, a constante dielétrica para o compósito é obtida da seguinte forma:

$$\varepsilon = q \frac{[(1-q)\varepsilon_1(3\varepsilon_2/\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)^2 + q\varepsilon_2]}{[1 + (1-q)((3\varepsilon_2/\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) - 1)]^2} + (1-q) \frac{[(1-q)\varepsilon_1 + q\varepsilon_2(3\varepsilon_1/2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2]}{[(1-q) + q(3\varepsilon_1/2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)]^2} \quad (3.35)$$

em que:

$\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do material polimérico;

$\varepsilon_2$  é a constante dielétrica do material cerâmico;

$q$  a fracção de volume das partículas cerâmicas.

### 3.3.4.3.6. Modelo de Yamada

Em 1982, Yamada *et al.* desenvolveu um modelo explicativo para o comportamento das propriedades de materiais compósitos empregando as propriedades dos materiais constituintes do compósito.

Considerando o sistema binário exemplificado esquematicamente na figura 3.25 (em baixo), a constante dielétrica do material compósito com partículas elipsoidais dispersas num meio contínuo é dada por (Yamada *et al.*, 1982):

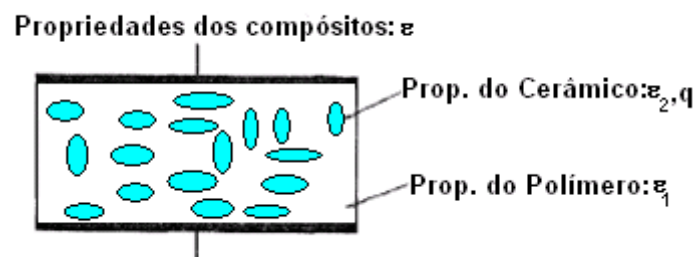
$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[ 1 + \frac{n \cdot q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{n \cdot \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 - q)} \right] \quad (3.36)$$

em que:

$n = 4\pi/m$  é um parâmetro atribuído à forma das partículas cerâmicas elipsoidais e à orientação em relação à superfície do filme do material compósito;

$m$  é o valor do tamanho das partículas elipsóides no eixo do x.

A figura 3.25 ilustra esquematicamente o modelo de Yamada (Dias & Das-Gupta, 1996):



**Figura 3.25** - Sistema binário que consiste em partículas elipsoidais piezoelétricas dispersas num meio contínuo.



### 3.3.5. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Esta técnica consiste na aplicação uma pequena variação sinusoidal da tensão no material sujeito a ensaio e a medição da deformação resultante.

O módulo de Young dinâmico ( $E^*$ ) é definido como a relação entre as amplitudes tensão/deformação. Se a solicitação imposta ocorrer numa gama de frequências na escala da dinâmica molecular, o material responderá de maneira viscoelástica, apresentando um atraso de fase em relação à solicitação. Quanto maior for a componente viscosa maior vai ser esse atraso (Ward, 1995).

A tensão aplicada ao material é:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3.37)$$

A resposta da deformação é dada por:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.38)$$

em que:

$\sigma_0$  é a amplitude da tensão aplicada;

$\varepsilon_0$  é a amplitude da deformação;

$\delta$  é o ângulo do desfasamento entre a solicitação e a resposta;

$\omega$  é a frequência angular.

Para um material elástico ideal a deformação está em fase com a tensão e para uma material puramente viscoso, a deformação está atrasada em relação à tensão cerca de 90° (Ward, 1995).

Devido ao facto dos materiais poliméricos apresentarem um comportamento viscoelástico é conveniente separar o comportamento em duas componentes; uma pseudo-elástica em fase, governada pelo módulo elástico ( $E'$ ) e, outra componente fora de fase pseudo-viscosa governada pelo módulo de perda ( $E''$ ).

O módulo elástico pode ser definido por (Ward, 1995):

$$E' = \frac{\text{Amplitude da Tensão em fase}}{\text{Amplitude da Deformação}} \quad (3.39)$$

ou seja,

$$E' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta = E^* \cos \delta \quad (3.40)$$

Já o módulo de perda pode ser definido pela seguinte equação (Ward, 1995) :

$$E'' = \frac{\text{Amplitude da Tensão fora de fase}}{\text{Amplitude da Deformação}} \quad (3.41)$$

em que,

$$E'' = \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta = E^* \sin \delta \quad (3.42)$$

O módulo de Young dinâmico ( $E^*$ ) pode ser expresso em notação complexa:

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.43)$$

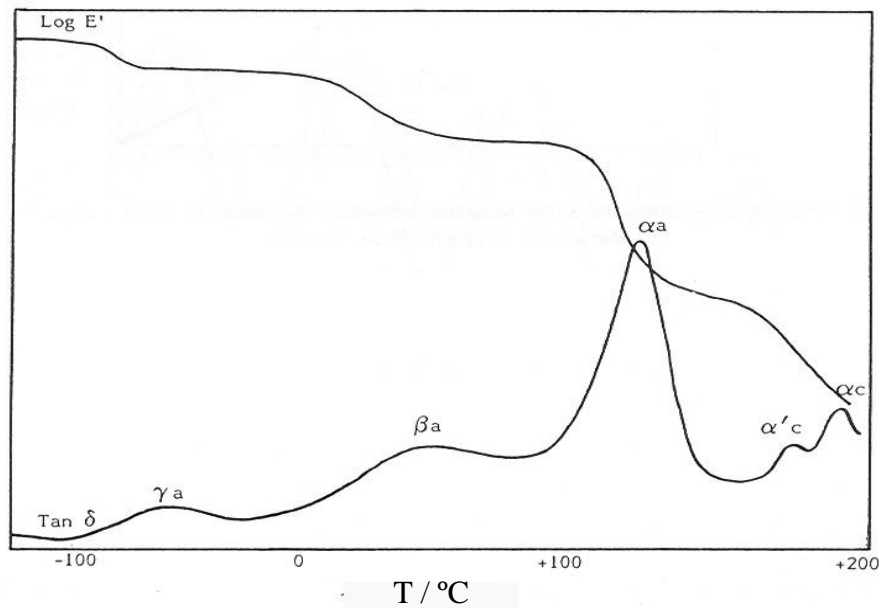
A partir do ângulo de fase (desfasamento entre a tensão e a deformação) define-se a tangente de delta ( $\tan \delta$ ):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.44)$$

que fisicamente representa a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada por ciclo de deformação.

A figura 3.26 da página seguinte representa as principais características observadas durante um varrimento de Análise Mecânica Dinâmica (DMA) para um polímero semi-cristalino.

Relaxações poderão ocorrer nas regiões cristalinas (*c*) tal como nas regiões amorfas (*a*).



**Figura 3.26** - Comportamento de  $E'$  e  $\text{tan } \delta$  típico para um polímero semi-cristalino.  $a$  e  $c$  referem-se à fase amorfa e cristalina, respectivamente.

As relaxações observadas na fase amorfa, tal como, as relaxações na fase cristalina, são etiquetadas com letras do alfabeto grego ( $\alpha_a$ ,  $\beta_a$ ,  $\gamma_a$ ,  $\delta_a$ , etc...), com a diminuição da temperatura. Este procedimento garante que o processo de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é sempre  $\alpha_a$  e, as relaxações subsequentes no estado vítreo são  $\beta_a$ ,  $\gamma_a$ , etc... Às relaxações acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na fase cristalina normalmente dão-se os símbolos  $\alpha_c$ ,  $\alpha'_c$ , etc..., à medida que a temperatura decresce.

### 3.3.6. Tensão – Deformação

Nesta técnica de ensaio, submete-se a amostra do material a uma força axial crescente até à rotura (Ward, 1996 & Branco, 1998), registando-se a tensão nominal,  $\sigma$ , em função da extensão nominal,  $\varepsilon$ . A tensão é a força aplicada  $F$  a dividir pela área inicial,  $A_0$ , da amostra:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.45)$$

A extensão nominal,  $\varepsilon$  é a variação do comprimento sofrida pela amostra,  $\Delta l$ , a dividir pelo comprimento inicial  $l_0$  da mesma:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.46)$$

A figura 3.27 ilustra uma curva de tensão – deformação,  $\sigma - \varepsilon$ . Para um material ensaiado em extensão a curva  $\sigma - \varepsilon$  possui uma forma específica, dividindo-se em duas regiões principais: a região elástica (linear) e a região não linear (Menard, 1999).

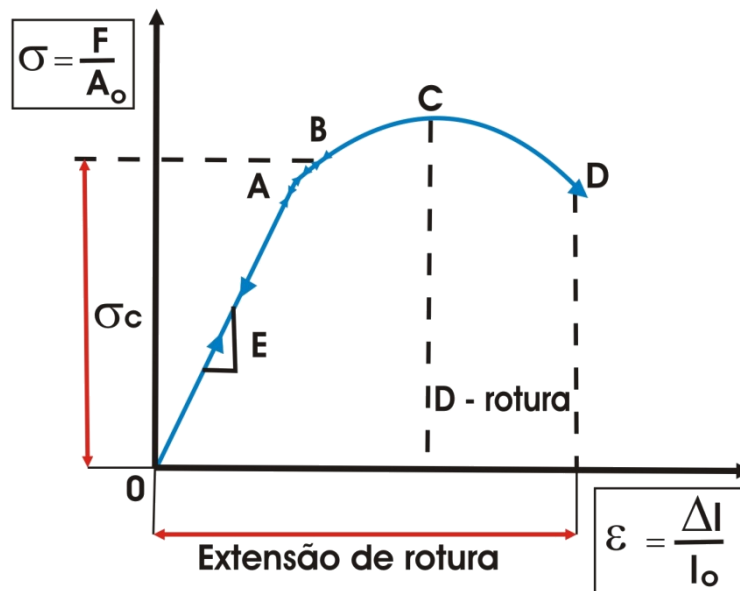


Figura 3.27 - Ensaio tensão – deformação ( $\sigma - \varepsilon$ ).

A região inicial na curva tensão - deformação ( $\sigma - \epsilon$ ) representa o comportamento elástico, traduzido pela Lei de Hooke:

$$\sigma = E * \epsilon \quad (3.47)$$

em que:

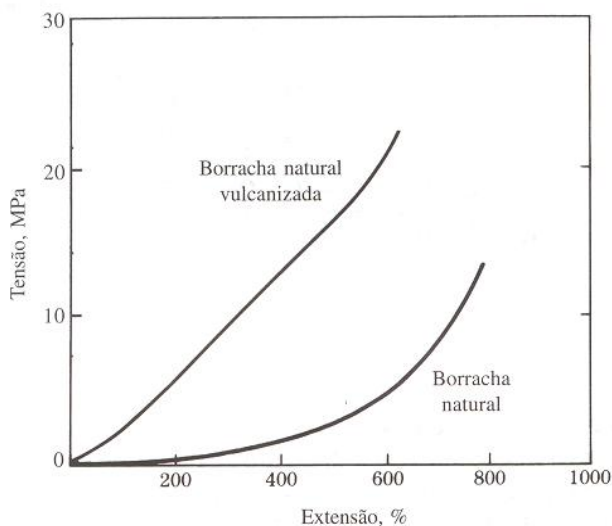
$E$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young.

A região  $OA$  é a região elástica e o ponto  $A$  representa o limite elástico. A partir do ponto  $A$ , o material entra na região plástica e, quando a força deixa de actuar, o material aumenta de comprimento. A tensão de cedência,  $\sigma_c$  é a tensão necessária para o material passar da região elástica para a região plástica (Branco, 1998).

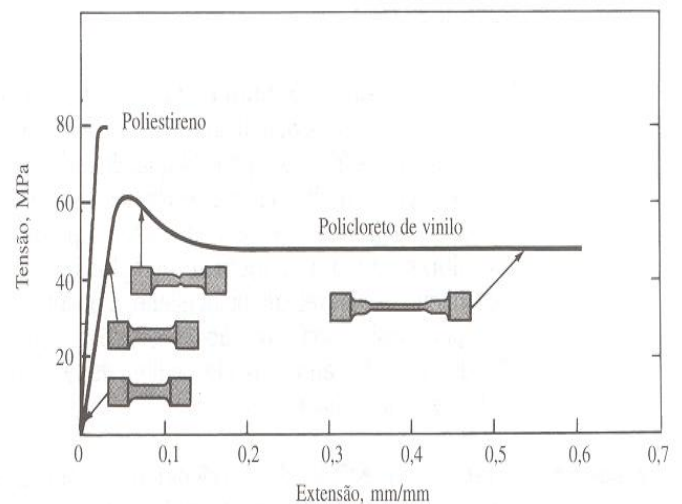
Na região plástica, a Lei de Hooke já não se aplica. Para alguns materiais poliméricos, a partir da tensão de cedência ( $\sigma_c$ ), os aumentos de deformação conduzem a valores mais elevados de tensão que os valores correspondentes à tensão de cedência (Nairn, 2003 & Davim, 2001).

A forma das curvas tensão - deformação depende da estrutura do material; das ligações químicas; do grau de cristalinidade do material; etc... (Bower, 2002).

As figuras 3.28 e 3.29 mostram quatro curvas típicas obtidas através desta técnica para vários tipos de materiais.



**Figura 3.28** - Tensão - Deformação para elastómeros (Smith, 1996).



**Figura 3.29** - Tensão - Deformação para dois tipos de materiais poliméricos: poliestireno e policloreto de vinilo (Smith, 1996)

O ensaio de tracção permite caracterizar as propriedades mecânicas dos materiais em diferentes direcções e avaliar a possível anisotropia dos mesmos.

A curva tensão – deformação permite determinar os parâmetros mecânicos mais relevantes, tais como: Módulo de Young ( $E$ ), tensão de cedência ( $\sigma_c$ ) e tensão de ruptura.

- **Módulo de Young** é o declive inicial da curva  $\sigma(\epsilon)$  (ver fig. 3.27) é designado por Módulo de *Young* ou elasticidade ( $E$ ) podendo ser descrito, pela seguinte equação:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.48)$$

onde:

$\sigma$  é a tensão;

$\epsilon$  é a deformação.

O Módulo de Young dá indicação acerca da resistência mecânica do material, uma vez que, quanto maior for o seu valor, maior é a resistência que o material oferece ao ser sujeito a uma força de deformação.

- **Tensão de cedência** ( $\sigma_c$ ) é o valor da tensão que delimita a região elástica da plástica. O ponto de cedência para a curva da figura 3.27 é o ponto de tensão máxima. Para o caso de uma curva típica como representa a figura 3.30, o ponto de cedência é determinado pela intersecção de duas rectas, uma na região elástica e outra na região plástica do material:



**Figura 3.30** - Ilustração da determinação do ponto de cedência.

Outros parâmetros tais como, a tensão e a deformação de ruptura podem ser igualmente obtidos.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Preparação das Amostras

#### 4.1.1. Preparação do Pó Cerâmico

Na preparação de 100g de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) nas proporções  $Zr/Ti=53/47$   $[Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3]$  calculou-se as massas dos óxidos a serem misturados. Num frasco de polipropileno foram colocados 68,88g de  $PbO$ ; 19,76g de  $ZrO_2$  e 11,36g de  $TiO_2$ , juntamente com bolas de zircónio de diâmetro aproximadamente igual a 1,5cm. Foi adicionada água destilada até formar uma suspensão.

Com o auxílio de um moinho de bolas, os óxidos foram misturados durante uma hora. Após este procedimento, a suspensão foi calcinada num cadinho de alumina, durante 3 horas à temperatura de  $850^{\circ}C$ .

Os processos de mistura e calcinação foram suficientes para a completa interacção entre os óxidos. O Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) calcinado foi descompactado e, após sucessivas moagens, foram realizadas sedigrafias até se obter os seguintes diâmetros médios dos grãos:  $0,84\mu m$ ;  $1,68\mu m$  e  $2,35\mu m$ .

#### 4.1.2. Preparação do Material Compósito

Os compósitos de Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) com Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)  $(PbZr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$  foram preparados da seguinte forma: inicialmente a resina de Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) (Atochem FLORAFLON F 4000-HD) foi dissolvida em dimetilformamida (DMF) à temperatura de  $60^{\circ}C$ . A completa dissolução só foi possível com o auxílio de uma placa de aquecimento com agitação magnética (*Agimatic-E da Selecta*).

Depois da dissolução do Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) adicionou-se o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) na forma de pó cerâmico nas várias concentrações em estudo, 10%; 20%; 30% e 40%.

A massa de cerâmico a adicionar foi definida através da seguinte equação:

$$m_{PZT} = 4,33 \times \frac{\%V_{PZT}}{\%V_{PVDF}} \times m_{PVDF}$$

onde:

$m$  = massa

$\%V$  = percentagem em volume

$4,33 = \rho_{PZT} / \rho_{PVDF}$  (relação entre as densidades do pó cerâmico e do polímero)

O aquecimento e a agitação do material compósito foram garantidos até que se obteve uma completa homogeneização e viscosidade desejada. Após a homogeneização, a suspensão foi depositada sobre uma placa de vidro previamente limpa e seca. Com o auxílio de um extensor foi espalhado o compósito unidirecionalmente na placa de vidro.

Filmes  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF foram obtidos por cristalização isotérmica, à temperatura 110°C e 65 °C, respectivamente, durante 20 minutos.

## 4.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Nesta técnica a preparação das amostras consistiu na deposição térmica de uma camada fina de ouro. As imagens de SEM foram obtidas com uma energia de 15kV no aparelho *Leica Cambridge S360*.

## 4.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A preparação das amostras consistiu em cortar o material compósito com uma largura suficiente.

O equipamento utilizado foi o espectrómetro *Perkin-Elmer 1600*, no modo de transmissão entre 400 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup> à temperatura ambiente.



#### 4.4. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Cortou-se e pesou-se numa balança (erro de 0.05 mg), o material necessário que posteriormente foi introduzido dentro de umas cápsulas de alumínio que se colocaram no aparelho de medida *Mettler Toledo DSC 823*, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min numa atmosfera controlada por azoto.

#### 4.5. Espectroscopia Dielétrica

De forma a obter a geometria do condensador de placas paralelas foram depositados eléctrodos circulares (raio = 4.8 mm) de alumínio na superfície das amostras pela técnica de evaporação térmica.

O aparelho utilizado para as medições das constantes dieléctricas foi o *Polymer Laboratories DETA*, o qual determinou a capacidade e a  $\tan \delta$  da amostra.

A amostra  $\alpha$ -PVDF com 40% de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) e tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$  foi medida na gama de temperatura entre os - 60 °C e 175 °C e a gama de frequências variou entre os 100 Hz e 100 kHz. A velocidade de aquecimento foi de 1 °C/min e a voltagem aplicada de 0.5 V. As restantes amostras foram medidas entre 100 Hz e 100 kHz à temperatura ambiente.

#### 4.6. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

Nesta técnica a preparação das amostras consistiu em cortar amostras na forma de rectângulos de espessura 21-62  $\mu\text{m}$  (medido com um micrómetro digital de erro 0.2  $\mu\text{m}$ ), largura de 5mm e comprimentos de 10mm (medidos usando uma craveira de erro 5  $\mu\text{m}$ ).

A técnica de DMA foi executada num equipamento *Seiko de modelo DMS210* no modo de tensão.

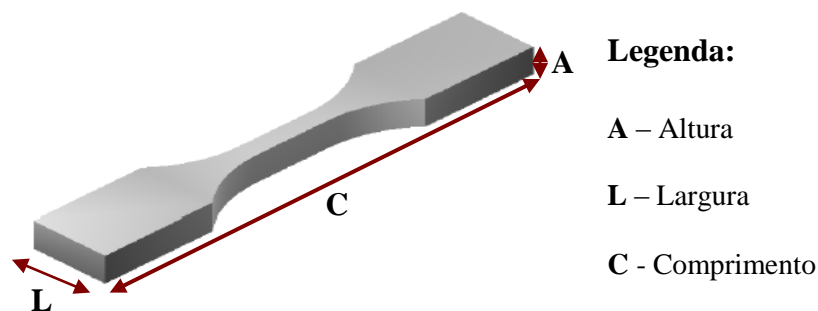
Para todas as amostras foi medido o módulo elástico ( $E'$ ) e o factor de amortecimento, ( $\tan \delta$ ), num gama de frequências de 0.05 Hz a 20 Hz à temperatura ambiente. Para a amostra de  $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT e tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$  foi medido

para a frequência de 1 Hz, o módulo elástico ( $E'$ ) e o factor de amortecimento ( $\tan \delta$ ), numa variação de temperaturas de - 120 °C a 100 °C a velocidade de aquecimento de 2°C/min.

De referir que para cada amostra de material compósito foram realizados dez ensaios.

#### 4.7. Tensão – Deformação ( $\sigma - \epsilon$ )

As amostra submetidas a esta técnica têm uma espessura de 21–62 $\mu\text{m}$ , comprimento de 6–9mm e largura de 2–4mm (Figura 4.1.).



**Figura 4.1** - Ilustração esquemática de uma amostra para realizar ensaios de tracção.

O valor do módulo de elasticidade ( $E$ ) foi obtido pelo método da tangente com uma deformação de 2.0% para os materiais compósitos.

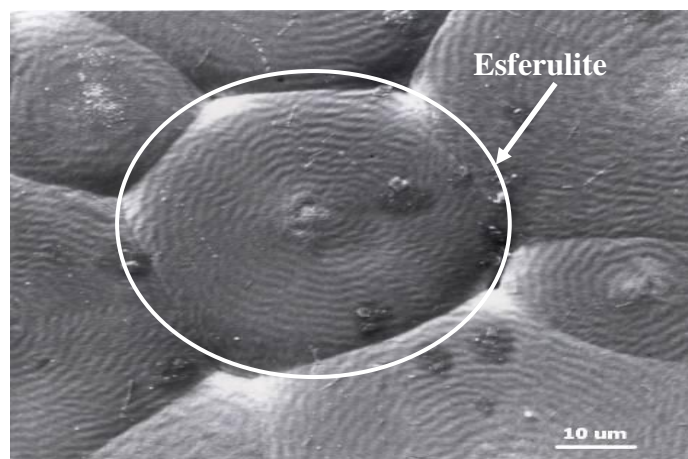
Os ensaios mecânicos de tensão - deformação foram realizados num equipamento universal de ensaios MINIMAT da *Polymer Laboratories* a uma velocidade constante de 2 mm/min para toda a gama de temperaturas estudadas (80 °C a 120 °C).

## 5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo é analisada e discutida a influência da percentagem de material cerâmico, do tamanho de grão e da matriz polimérica nos materiais compósitos de Titanato Zirconato de Chumbo com Poli Fluoreto de Vinilideno (PZT-PVDF) com recurso às técnicas de caracterização descritas no subcapítulo 3.

### 5.1 – Análise Microestrutural

Na figura 5.1 observa-se que a morfologia do  $\alpha$ -PVDF puro é do tipo esferulítico, sendo que as esferulítes têm um tamanho superior a 30  $\mu\text{m}$  de diâmetro e apresentam círculos em forma de anéis a partir do seu centro.



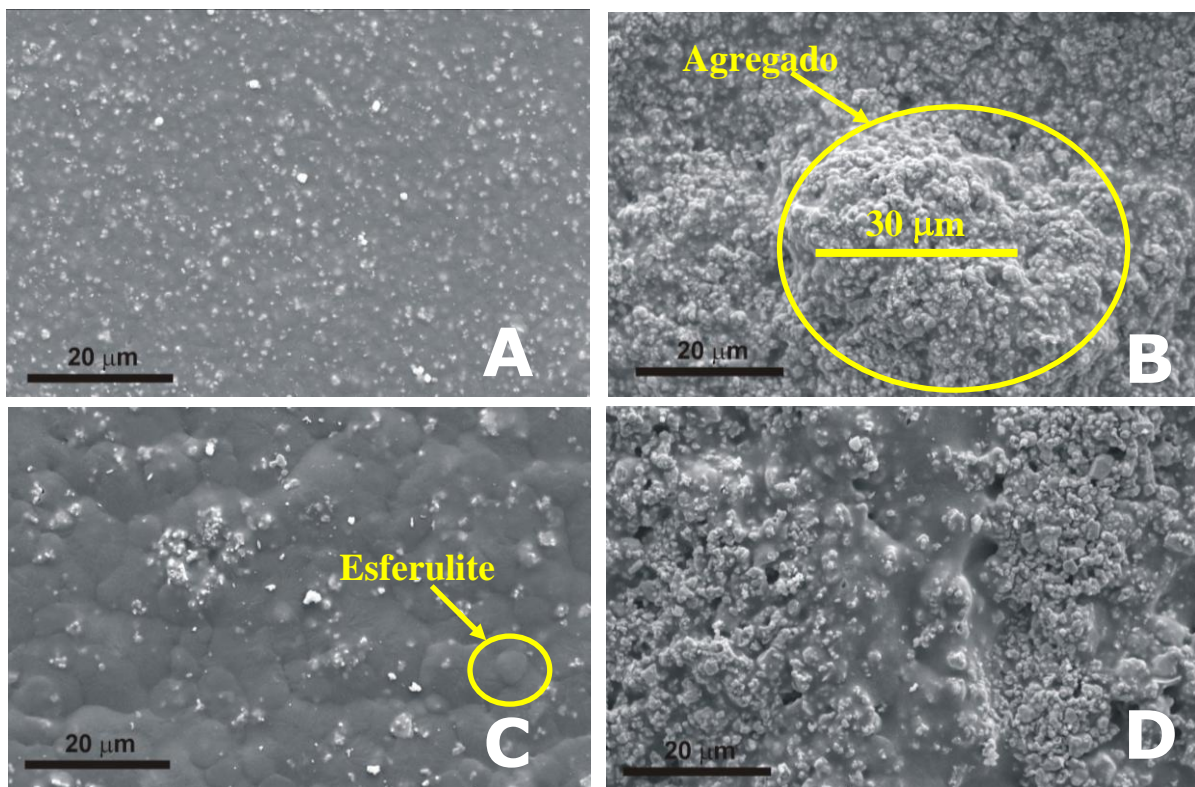
**Figura 5.1** - Imagem obtida pela técnica de SEM de uma amostra de  $\alpha$ -PVDF arrefecida à temperatura ambiente.

As amostras da fase  $\beta$  obtidas a partir de solução a temperaturas inferiores a 60°C apresentam elevada porosidade ao contrário do verificado para o  $\alpha$ -PVDF contudo, a morfologia destas amostras também é esferulítica com um tamanho de esferulíte mais reduzido,  $\approx 5 \mu\text{m}$ .(figura 5.2 da página seguinte).



**Figura 5.2** - Imagem de SEM para a amostra de  $\beta$ -PVDF obtida por solução.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram a superfície do material compósito para as diferentes matrizes em função da percentagem do reforço cerâmico e do tamanho médio de grão do mesmo.



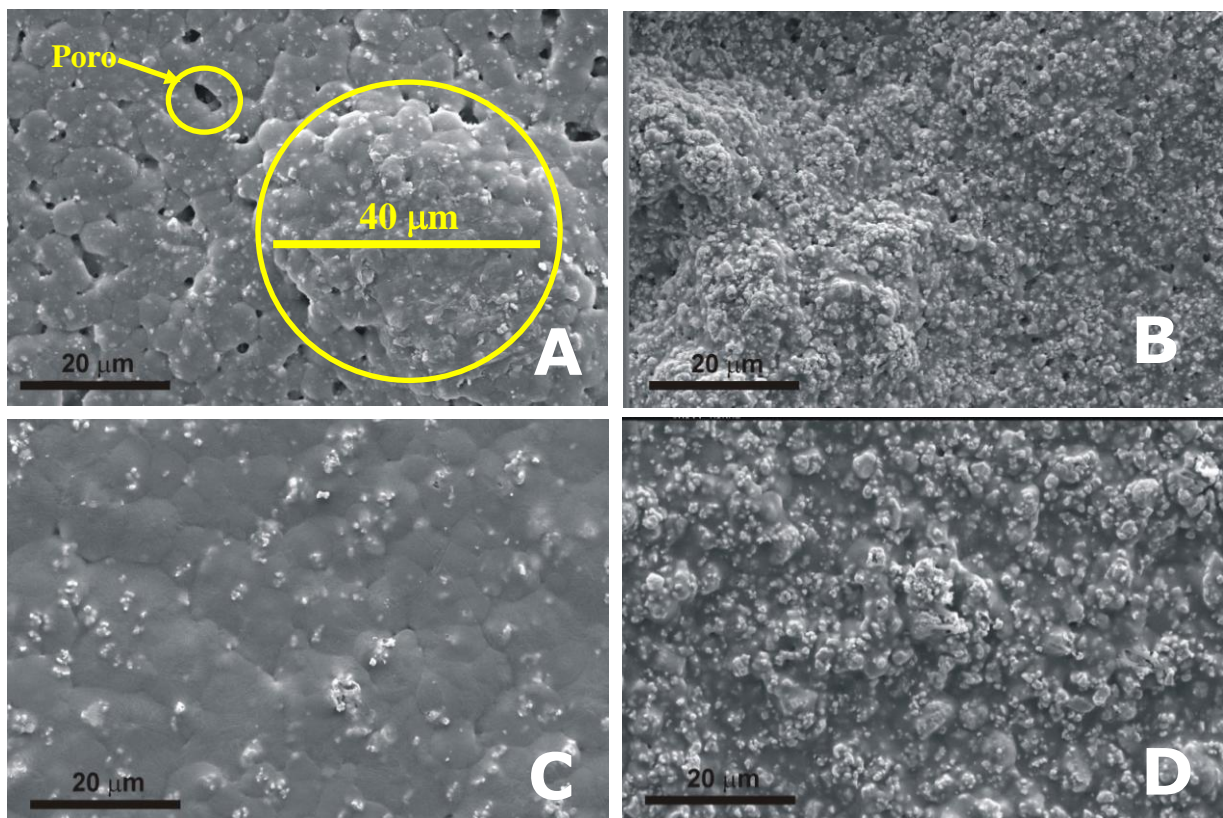
**Figura 5.3** - Imagens de SEM para  $\alpha$ -PVDF: (A) 10% PZT,  $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (B) 40% PZT,  $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (C) 10% PZT,  $\phi=2.35\mu\text{m}$ ; (D) 40% PZT,  $\phi=2.35\mu\text{m}$ .

Observando as figuras 5.3 (A) e 5.3 (B) para o mesmo tamanho médio de grão verifica-se que o aumento da percentagem de PZT na matriz polimérica leva à formação de agregados que se formam durante a etapa de processamento.

Na figura 5.3 (C), a inclusão de material cerâmico na matriz polimérica não modifica a estrutura desta, uma vez que a estrutura esferulítica da fase  $\alpha$  é mantida (figura 5.1 e 5.3 (C)). Verifica-se que um maior tamanho de partícula provoca menor dispersão e maior formação de agregados (figura 5.3 (A) e 5.3 (C)).

Para uma concentração de 40% de cerâmico, o material compósito parece ser constituído apenas por material cerâmico, sendo que o polímero deverá ocupar uma posição interfacial (figura 5.3 (B) e 5.3 (D))

As imagens obtidas pela técnica de SEM da figura 5.4 mostram o material compósito em que a matriz polimérica se encontra na fase  $\beta$ .



**Figura 5.4** - Imagens de SEM para  $\beta$ -PVDF: (A) 10% PZT,  $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (B) 40% PZT,  $\phi=0.84\mu\text{m}$ ; (C) 10% PZT,  $\phi=2.35\mu\text{m}$ ; (D) 40% PZT,  $\phi=2.35\mu\text{m}$ .

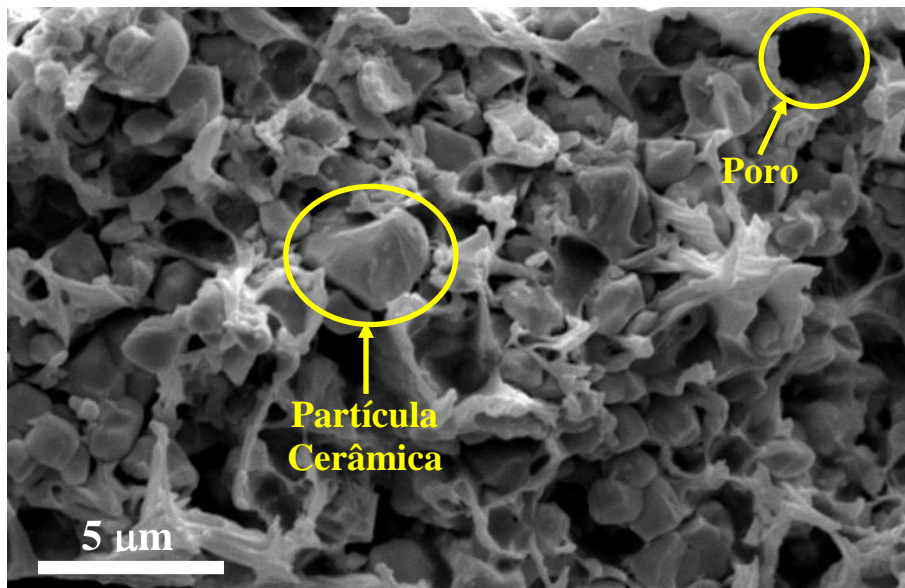
Da análise da figura 5.4 (A), verifica-se que a inclusão de material cerâmico na matriz polimérica não elimina a porosidade da fase  $\beta$  do PVDF (comparando com a figura 5.2).



Por outro lado, para menor tamanho de grão, o material compósito em  $\beta$ -PVDF (figura 5.4 (A)) possui agregados com dimensões superiores aos da fase  $\alpha$  do PVDF (figura 5.3 (A)).

Em geral, a microestrutura dos compósitos de  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF apresenta uma evolução similar com o aumento da percentagem de PZT.

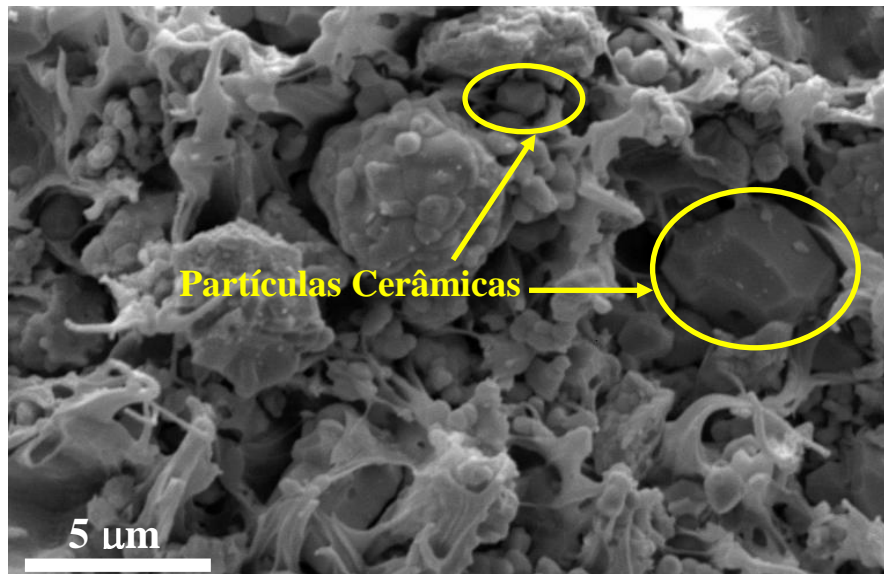
A figura 5.5 mostra uma imagem de SEM em corte transversal para o  $\beta$ -PVDF com uma percentagem de 30% de PZT e um tamanho médio de grão de  $1.68 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.5** - Imagem de SEM em corte transversal para  $\beta$ -PVDF, 30% PZT e  $\phi=1.68\mu\text{m}$ .

Observa-se na figura 5.5 que as amostras de fase  $\beta$ -PVDF possuem porosidade tridimensional e que as partículas cerâmicas de PZT possuem uma forma irregular.

A figura 5.6 mostra uma imagem de SEM obtida em corte transversal para o  $\beta$ -PVDF com uma percentagem de 40% de PZT e um tamanho médio de grão de  $2.35\ \mu\text{m}$ .



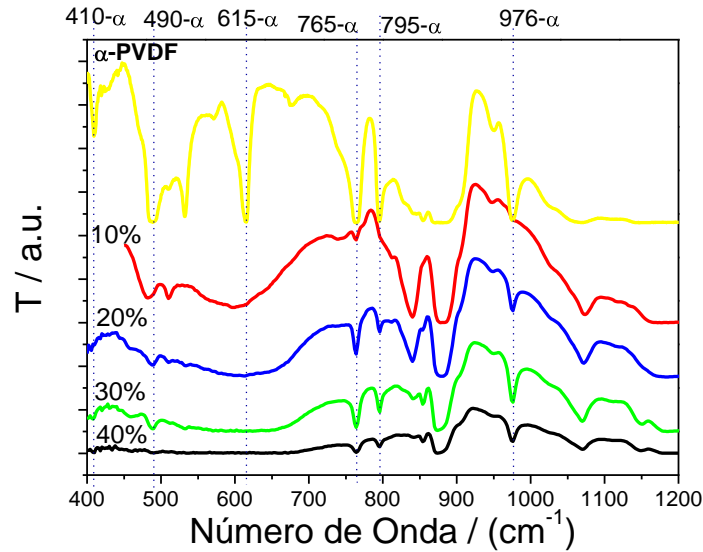
**Figura 5.6** - Imagem de SEM em corte transversal para  $\beta$ -PVDF, 40% PZT e  $\phi=2.35\mu\text{m}$ .

Na figura 5.6 verifica-se que as partículas cerâmicas possuem dispersão de tamanhos e forma irregular contudo, a porosidade do polímero mantém-se para todas as concentrações e tamanhos de grão.

## 5.2 – Identificação das Fases Poliméricas Presentes no Compósito

O espectro vibracional do material compósito é dominado essencialmente pelas bandas de absorção da matriz polimérica, o que permite identificar a fase deste,  $\alpha$  e/ou  $\beta$  presente no compósito.

Os resultados da *Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier* (FTIR) obtidos para o material compósito na fase  $\alpha$  do polímero em função da percentagem de material cerâmico e do tamanho médio de grão são apresentados nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 da página seguinte.

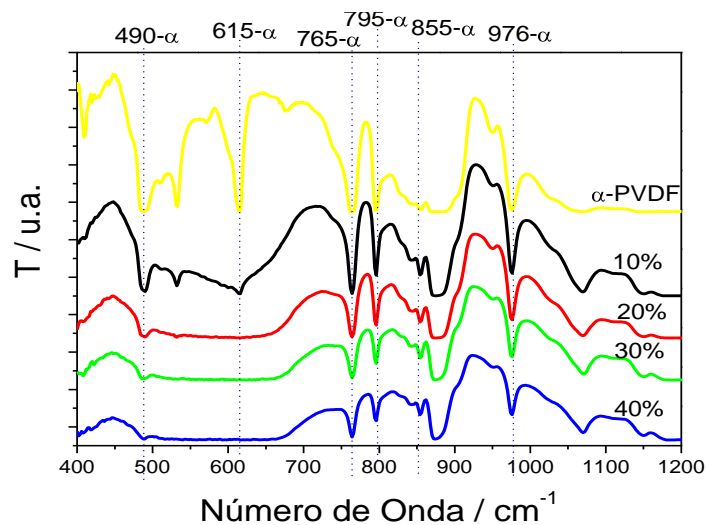


**Figura 5.7** - Espectro de FTIR para a fase  $\alpha$ -PVDF e tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$ .

Na figura 5.7 todos os espectros mostram uma estrutura de bandas similar, independentemente da concentração, isto é, a cristalização na presença do material cerâmico não afecta a fase do polímero. Neste sentido apenas existem picos característicos da fase  $\alpha$  (490  $\text{cm}^{-1}$ , 765  $\text{cm}^{-1}$  e 976  $\text{cm}^{-1}$ ).

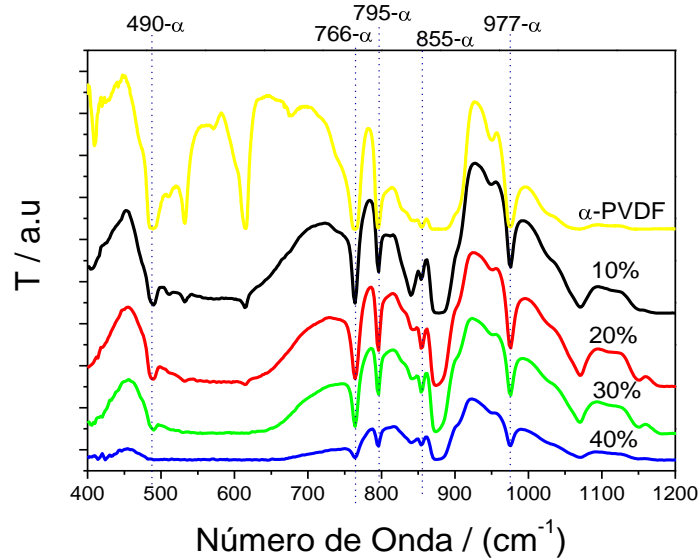
A banda de absorção que acontece a 615  $\text{cm}^{-1}$  no polímero puro praticamente não se observa nos materiais compósitos. Tal facto pode dever-se à ampla banda de absorção do PZT que estará a sobrepor-se à do material polimérico.

O mesmo comportamento é observado para outros tamanhos de grão (1.68  $\mu\text{m}$  e 2.35  $\mu\text{m}$ ) como se observa nas figuras 5.8 e 5.9.



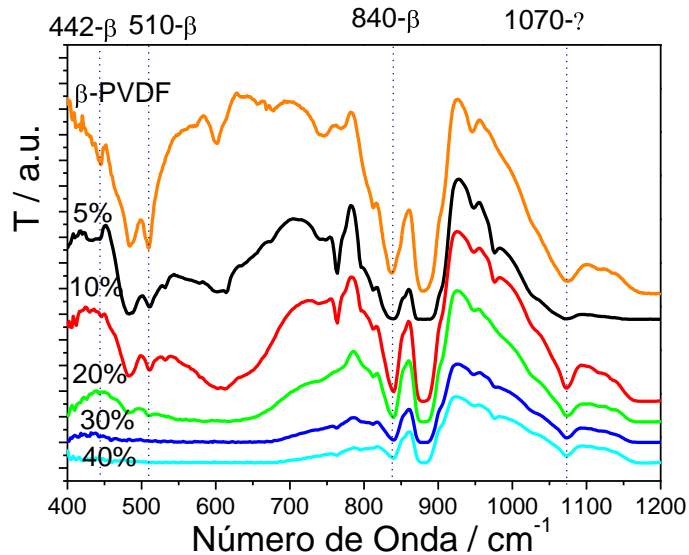
**Figura 5.8** - Espectro de FTIR para a fase  $\alpha$ -PVDF e tamanho médio de grão de 1.68  $\mu\text{m}$ .





**Figura 5.9** - Espectro de FTIR para a fase  $\alpha$ -PVDF e tamanho médio de grão de 2.35  $\mu\text{m}$ .

Os espectros de infravermelho obtidos para o material compósito na fase  $\beta$  da matriz polimérica em função da percentagem de material cerâmico e do tamanho médio de grão estão apresentados nas figuras 5.10 a 5.12.

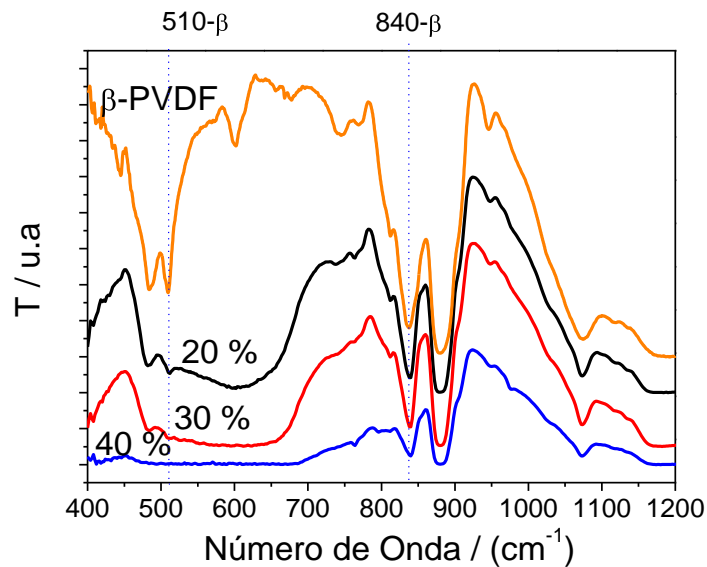


**Figura 5.10** - Espectro de FTIR para a fase  $\beta$ -PVDF e tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$ .

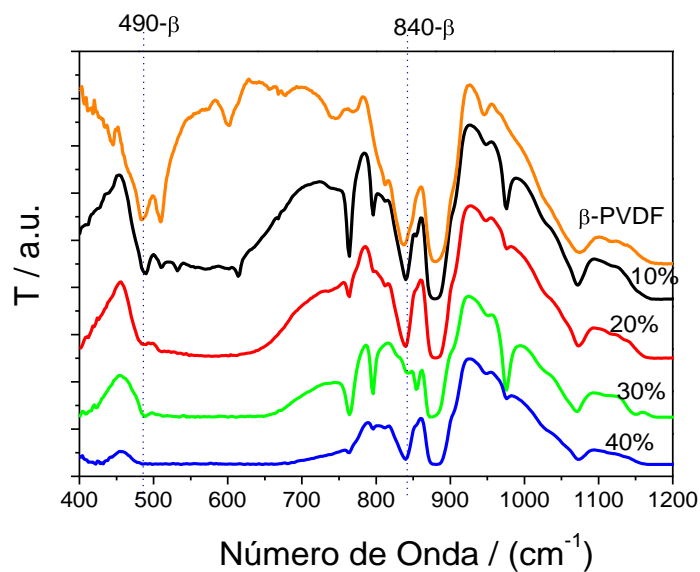
Analisando a figura 5.10, confirma-se que efectivamente só aparecem bandas relativas à fase  $\beta$  do polímero ( $510\text{ cm}^{-1}$  e  $840\text{ cm}^{-1}$ ). A fase em que o polímero cristaliza não é

afectada pela presença do material cerâmico. Não é detectada presença de  $\alpha$ -PVDF na matriz polimérica. O aumento da percentagem de PZT diminui as bandas de absorção da fase  $\beta$ .

Mais uma vez, o pico de absorção por volta dos  $600\text{ cm}^{-1}$  praticamente desaparece devido à banda de absorção do PZT ser intensa, ampla e se sobrepor. O mesmo comportamento é observado para os outros tamanhos de grão, como verificado nas figuras 5.11 e 5.12.



**Figura 5.11** - Espectro de FTIR para a fase  $\beta$ -PVDF e tamanho médio de grão de  $1.68\ \mu\text{m}$ .



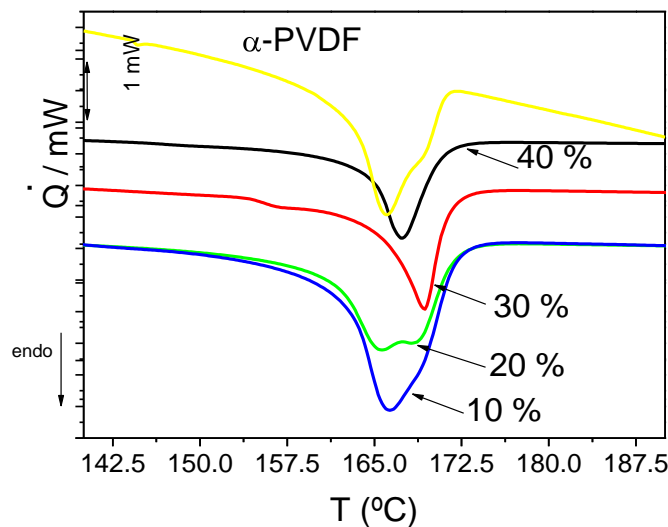
**Figura 5.12** - Espectro de FTIR para a fase  $\beta$  - PVDF e tamanho médio de grão de  $2.35\ \mu\text{m}$ .

Da análise de todos os gráficos anteriormente descritos pode-se dizer que a introdução de material cerâmico durante a cristalização não altera a fase do polímero presente no compósito. O único efeito visível foi a redução generalizada da transmitância, como seria de esperar. Também, não se detectam novos modos de vibração, nem alterações significativas nos modos de vibração existentes no polímero, o que é indicativo da não interação química entre o polímero e o cerâmico, mantendo-se como dois subsistemas independentes no material compósito.

### 5.3 – Temperatura de Fusão e Grau de Cristalinidade

As amostras processadas com diferentes concentrações e tamanhos de grão de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) nas diferentes matrizes poliméricas foram submetidas a ensaios de DSC a uma velocidade de varrimento de  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .

A figura 5.13 mostra os termogramas obtidos para a amostra de matriz  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $1.68\ \mu\text{m}$ .



**Figura 5.13** - Curvas de DSC para a amostra  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $1.68\ \mu\text{m}$ .

Observa-se que a área do pico de fusão diminui com o aumento da percentagem de PZT. Esta diminuição deve-se à menor quantidade de material polimérico presente na amostra.

Para que todos os termogramas ficassem na mesma figura foi necessário os deslocar ao longo do eixo dos yy. O duplo pico que se observa nos termogramas de DSC pode ser devido à desfragmentação de algumas cristalites (Sencadas, 2005).

Dos termogramas de DSC da figura 5.13 determina-se para cada amostra, os parâmetros descritos no capítulo 3.3.3:

- Grau de Cristalinidade,  $\Delta X_c$ ,
- Temperatura de fusão,  $T_f$ .

A tabela 5.1 mostra os valores obtidos para o grau de cristalinidade e temperatura de fusão na fase  $\alpha$ -PVDF, em função das várias percentagens de material cerâmico e dos diferentes tamanhos médios de grão.

O valor da entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e do grau de cristalinidade ( $\Delta X_c$ ) para a amostra de  $\alpha$ -PVDF é de  $42.6\text{Jg}^{-1}$  e de 45.5%, respectivamente (Sencadas, 2005).

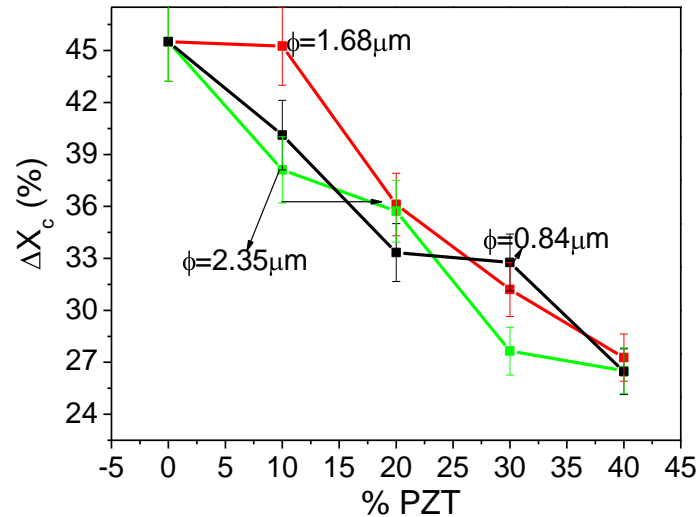
No cálculo do grau de cristalinidade do material compósito, normalizou-se os resultados obtidos para cada amostra em função da massa de material polimérico e da velocidade de varrimento dos diferentes ensaios, de forma a obter um termo de comparação entre os vários resultados experimentais.

O cálculo da entalpia foi executado tendo em conta a área de fusão da matriz de PVDF, uma vez que a temperatura em que o PZT pode ter algum efeito térmico relevante é maior do que a temperatura de fusão do material polimérico ( $T_f = 160^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$  (Lovinger, 1982)). A área de fusão que apresenta o termograma de DSC corresponde apenas ao material cristalino do polímero.

**Tabela 5.1** – Valores do grau de cristalinidade e temperatura de fusão para a amostra cuja matriz é composta por  $\alpha$ -PVDF para as diferentes percentagens de PZT e para os diferentes tamanhos médios de grão.

Tamanho médio de grão	$\phi=0.84\mu\text{m}$		$\phi=1.68\mu\text{m}$		$\phi=2.35\mu\text{m}$	
	$\Delta X_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta X_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta X_c$ (%)	$T_f$ (°C)
10% PZT	40.12	169.54	45.25	166.32	38.11	169.73
20% PZT	33.34	169.02	36.11	165.65	35.72	167.85
30% PZT	32.76	165.69	31.20	169.36	27.65	166.54
40% PZT	26.46	168.6	27.27	168.85	26.52	168.67

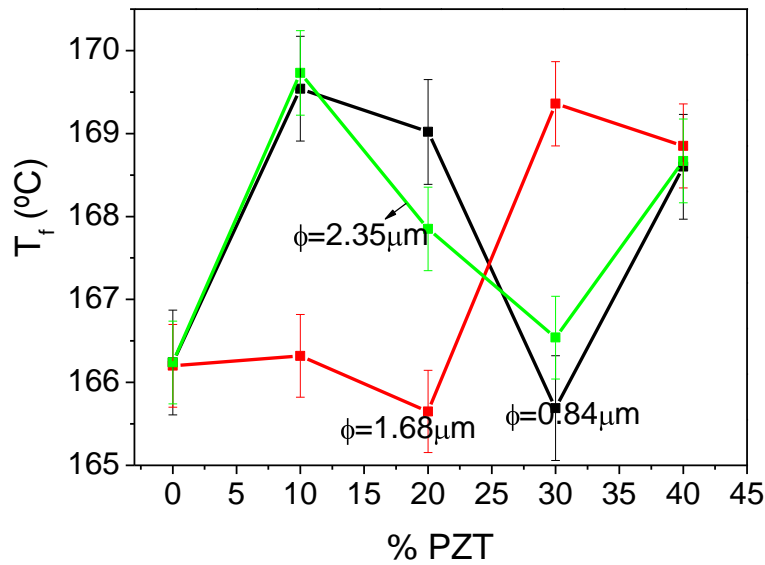
O grau de cristalinidade e a temperatura de fusão em função da percentagem de PZT para os três tamanhos médios de grão estão representados nas figuras 5.14 e 5.15 respectivamente.



**Figura 5.14** - Gráfico do grau de cristalinidade para a amostra  $\alpha$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os três tamanhos médios de grão.

Da análise da figura 5.14, observa-se que a fracção cristalina na matriz polimérica do material compósito é influenciada pela presença de material cerâmico durante a cristalização. Aparentemente não depende do tamanho de grão estando as variações dentro do erro experimental.

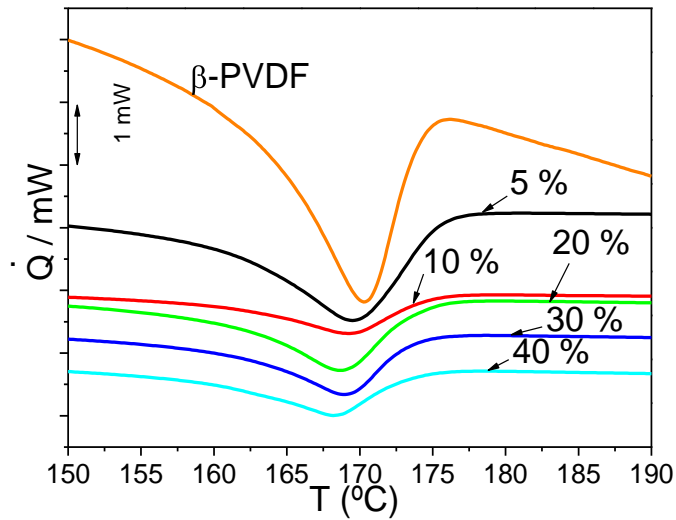
Assim demonstrado que a introdução de material cerâmico no PVDF embora não influencie o tipo de fase que cristaliza a matriz polimérica, sim influencia o grau de cristalinidade do polímero, diminuindo o grau de cristalinidade do mesmo.



**Figura 5.15** - Temperatura de fusão para a amostra  $\alpha$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os três tamanhos médios de grão.

Na figura 5.15 observa-se que a variação do pico da temperatura de fusão calculada na figura 5.13 é pequena e, em geral não segue um padrão sistemático, pelo que não se pode concluir que a temperatura de fusão é afectada pela percentagem de PZT ou, pelo tamanho médio de grão. A estrutura dupla do pico de fusão pode dever-se à destruição e fragmentação das cristalites presentes no material polimérico (Sencadas, 2005). As cristalites possuem maior energia superficial do que os cristais que se encontram numa estrutura cristalina ordenada e perfeita portanto, necessitam de menor energia térmica para que a fusão ocorra (Sencadas, 2005).

A figura 5.16 ilustra os termogramas obtidos para a amostra  $\beta$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.16** - Curvas de DSC para a amostra  $\beta$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$ .

Da análise da figura 5.16 observa-se que a área do pico de fusão diminui com o aumento da percentagem de PZT.

O valor da entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) e do grau de cristalinidade ( $\Delta X_c$ ) para a amostra de  $\beta$ -PVDF é de  $50,3\text{Jg}^{-1}$  e de  $50,3\%$ , respectivamente (Sencadas, 2005).

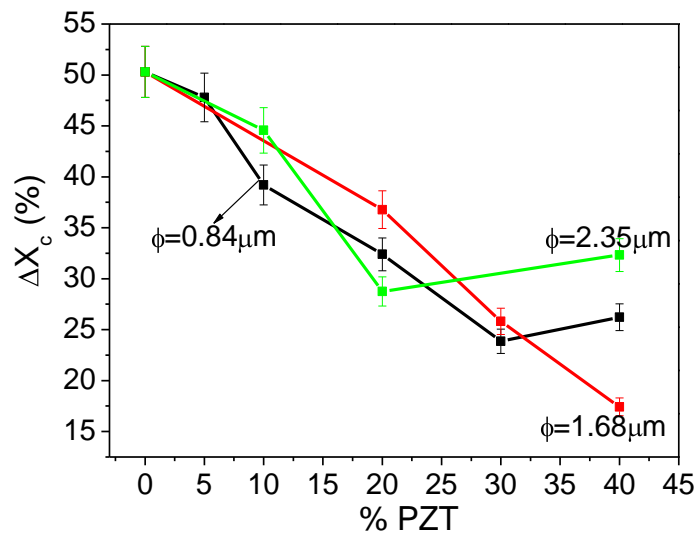
O mesmo procedimento realizado para as amostras de fase  $\alpha$  foi executado para o cálculo do grau de cristalinidade do material compósito de fase  $\beta$ .

A tabela 5.2 da página seguinte mostra os valores do grau de cristalinidade e temperatura de fusão para a amostra na fase  $\beta$  nas várias percentagens de material cerâmico e com diferentes tamanhos médios de grão.

**Tabela 5.2** - Valores do grau de cristalinidade e temperatura de fusão para a amostra  $\beta$ -PVDF para as diferentes percentagens de PZT e também para os diferentes tamanhos médios de grão.

Tamanho médio de grão	$\phi=0.84\mu\text{m}$		$\phi=1.68\mu\text{m}$		$\phi=2.35\mu\text{m}$	
	$\Delta X_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta X_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta X_c$ (%)	$T_f$ (°C)
5% PZT	47.8	169.26	-----	-----	-----	-----
10% PZT	39.20	169.05	-----	-----	44.56	169.05
20% PZT	32.39	168.51	36.78	168.21	28.75	168.72
30% PZT	23.85	168.72	25.81	168.73	-----	-----
40% PZT	26.23	168.04	17.42	168.17	32.32	168.85

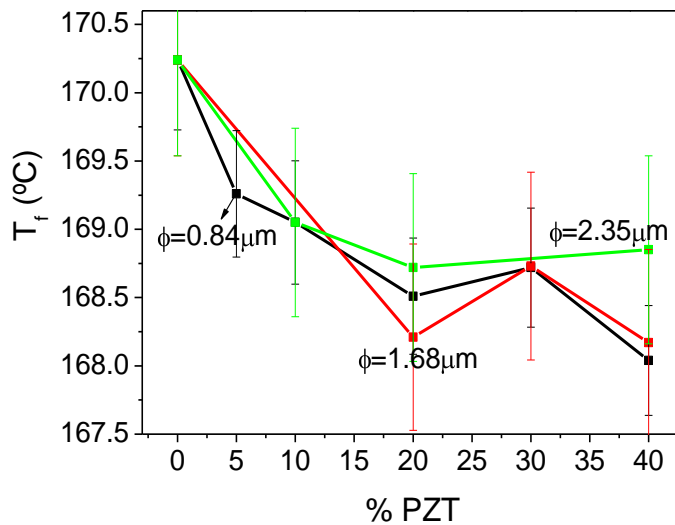
O grau de cristalinidade e a temperatura de fusão em função da percentagem de PZT para os diferentes tamanhos médios de grão estão representados nas figuras 5.17 e 5.18, respectivamente;



**Figura 5.17** - Gráfico do grau de cristalinidade para a amostra  $\beta$ -PVDF em função das diferentes percentagens de PZT para os diferentes tamanhos médios de grão.

Da figura 5.17 observa-se que o grau de cristalinidade para todas as amostras diminuiu com o aumento da percentagem de PZT, excepto para as amostras com 40% de PZT de tamanhos médios de grão 0.84  $\mu\text{m}$  e 2.35  $\mu\text{m}$ , o que não é dependente do tamanho médio de grão.





**Figura 5.18** - Gráfico da temperatura de fusão para a amostra  $\beta$ -PVDF em função das diferentes porcentagens de PZT para os três tamanhos médios de grão.

Na figura 5.18, a temperatura de fusão diminui com o aumento da porcentagem de PZT para os três tamanhos médios de grão usados nas amostras.

A temperatura de fusão relaciona-se com a densidade das lamelas cristalinas e com a perfeição dos cristais que se encontram nas esferulítes. Quanto maior forem as lamelas cristalinas, mais elevada é a temperatura para a qual ocorre a fusão (Zucolotto, 2004), concluindo-se que as partículas cerâmicas diminuem o tamanho das lamelas cristalinas.

É importante remarcar que nos cálculos anteriores foi assumido que a quantidade nominal da massa de polímero em cada uma das amostras, o que poderá levar a algum erro nos cálculos devido a eventuais heterogeneidades na distribuição de material cerâmico. No entanto, pelas observações realizadas em SEM (Figuras 5.3 e 5.4) a distribuição parece relativamente homogênea.

## 5.4 – Resposta Dielétrica

Início a análise e discussão dos resultados obtidos por esta técnica a partir de um varrimento em temperatura para várias frequências. De seguida apresento e discuto os resultados obtidos para todas as amostras à temperatura ambiente em função da concentração de material cerâmico, do tamanho médio de grão e da matriz polimérica.

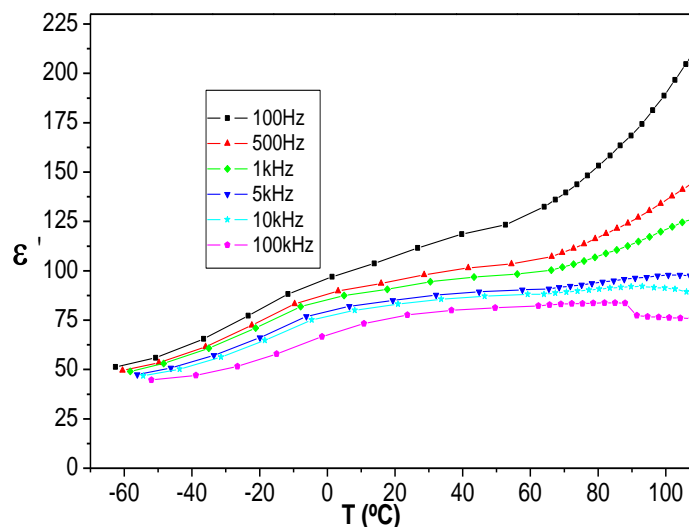
### 5.4.1- Propriedades Dielétricas em Função da Temperatura

Na figura 5.19 mostro a constante dielétrica em função da temperatura para a amostra de PZT:PVDF com 40% de PZT, diâmetro médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$  e matriz polimérica de  $\alpha$ -PVDF. Escolhi esta amostra pois o efeito do cerâmico nas propriedades dielétricas deverá ser um dos maiores, que posteriormente será demonstrado.

Na mesma figura, a constante dielétrica dependente da frequência e da temperatura de forma similar como para o  $\alpha$ -PVDF puro.

A constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura, verificando-se um aumento significativo por volta dos  $-20^\circ\text{C}$  e dos  $80^\circ\text{C}$ .

À temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , o comportamento da constante dielétrica aumenta para as frequências mais baixas (100 Hz, 500 Hz e 1 kHz) e mantêm-se praticamente constante para as frequências mais elevadas, sendo que para a mais elevada, 100 kHz, até diminui suavemente. Este comportamento sugere o efeito de condutividade.

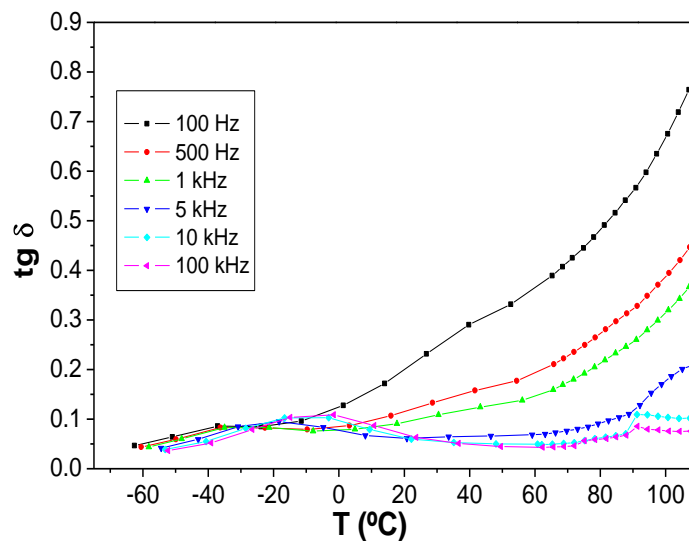


**Figura 5.19** - Constante dielétrica em função da temperatura para  $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT e tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$ .

O facto da constante dielétrica aumentar a partir da temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  indica a ocorrência da transição vítrea do material polimérico, que corresponde à relaxação  $\beta$  associada à componente amorfa do material identificada na figura 5.21 através dos picos da  $\text{tg } \delta$ .

Na figura 5.19, verifica-se que o valor da constante dielétrica aumenta com a inclusão do material cerâmico na matriz do polímero e, para a temperatura ambiente com frequência de 1 kHz obtêm-se cerca de  $\epsilon=90$ , valor substancialmente mais elevado que o obtido para o polímero puro ( $\epsilon=6.16$ ) (Cunha, 2005).

A figura 5.20 mostra a  $\text{tg } \delta$  em função da temperatura para a mesma amostra a várias frequências. A  $\text{tg } \delta$  apresenta a relaxação  $\beta$  a baixas temperaturas ( $-40^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$ ), identificada como um máximo dependente da frequência. Para temperaturas acima da temperatura ambiente,  $\text{tg } \delta$  aumenta com o aumento da temperatura para todas as frequências, principalmente para as mais baixas, relacionado com o aparecimento da condutividade.



**Figura 5.20** - Factor de perdas dielétricas em função da temperatura para várias frequência para  $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT com um tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$ .

O fenómeno de condutividade do material compósito foi analisado através da equação 3.22 (figura 5.21),

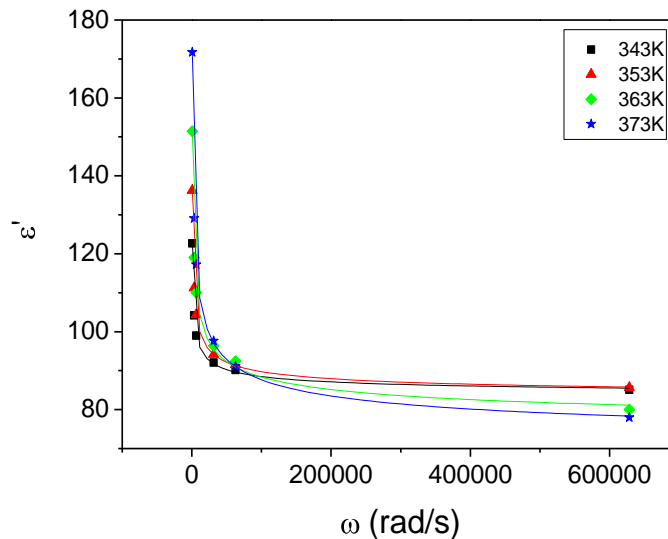
$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + A\omega^{-n} \quad (5.1)$$

Os resultados obtidos para cada um dos parâmetros são apresentados na tabela 5.3.

**Tabela 5.3-** Tabela dos valores obtidos nos ajustes dos gráficos da Figura 5.21 com a equação 3.22.

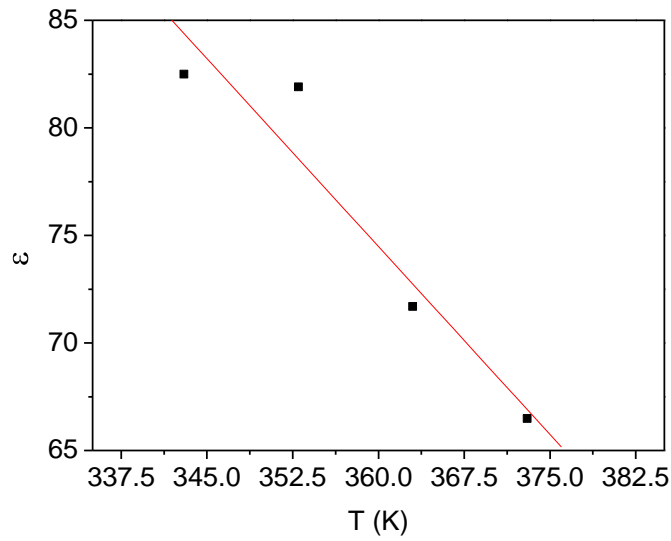
$\alpha$ - PVDF:PZT(40%)	$\varepsilon_{\infty}$	A	n
<b>343 K</b>	82	453	0.37
<b>353 K</b>	81	635	0.38
<b>363 K</b>	71	575	0.30
<b>373 K</b>	66	805	0.31

Na figura 5.21 estão representados os pontos obtidos da constante dielétrica para cada frequência, a quatro temperaturas diferentes, para o material compósito na matriz  $\alpha$ -PVDF com 40% PZT e tamanho médio de grão de  $0.84\mu\text{m}$  e os respectivos ajustes (linhas a cheio).

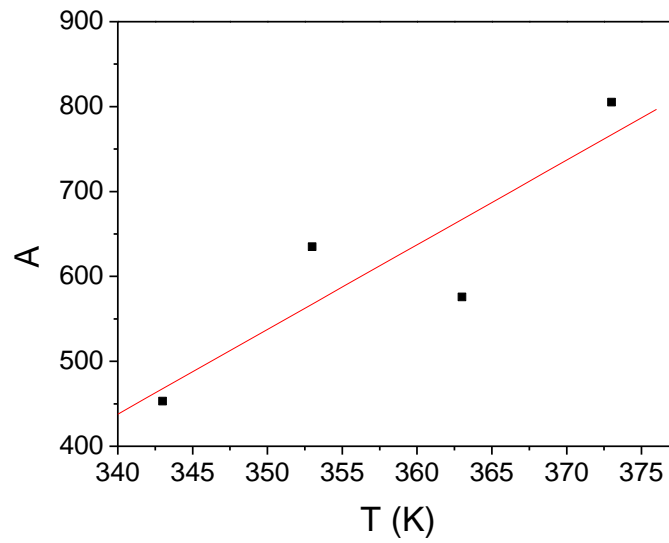


**Figura 5.21** - Dependência da constante dielétrica com a frequência angular a altas temperaturas para o  $\alpha$ -PVDF com 40% PZT e um tamanho médio de grão de  $0.84\mu\text{m}$ , assim como os ajustes com a equação anterior.

O valor de  $\epsilon_{\infty}$  decresce (figura 5.22) e o valor de  $A$  aumenta, ambos linearmente com a temperatura (figura 5.23).



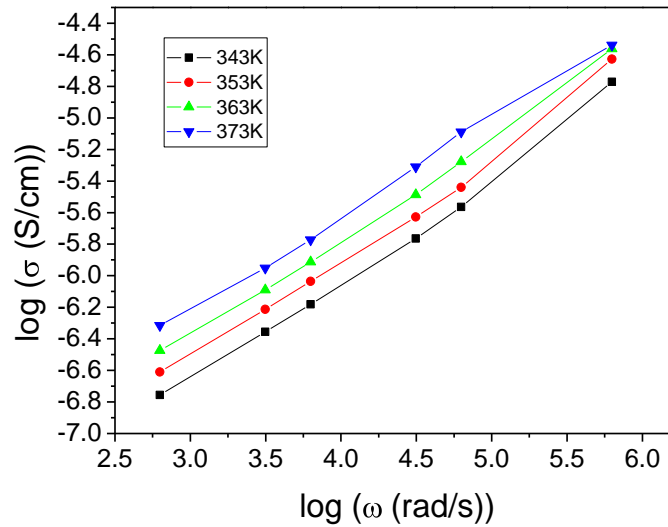
**Figura 5.22** -  $\epsilon_{\infty}$  em função da temperatura.



**Figura 5.23** -  $A$  em função da temperatura

O valor de  $n$  é relativamente independente da temperatura indicando que o mecanismo de condução não varia com a temperatura.

Analogamente também se pode representar a condutividade (equação 3.22) em função da frequência angular.



**Figura 5.24** - Gráfico do logaritmo da condutividade em função do logaritmo da frequência angular.

Observa-se na figura 5.24, que a dispersão é ligeiramente superior para baixas frequências. Dos comportamentos e valores obtidos conclui-se que estes são indicativos de condutividade por saltos em meios desordenados e, que os efeitos da condutividade são devidos exclusivamente à matriz polimérica onde as partículas cerâmicas não influenciam o tipo de condução nem o número de transportadores de carga e/ou a sua mobilidade (Barbosa, 2003).

A figura 5.25 apresenta o logaritmo do produto da condutividade em função do inverso da temperatura, de modo a permitir a análise de acordo com a equação 3.24. Foram escolhidas para análise quatro frequências intermédias, pois as outras estão nos limites da capacidade do aparelho experimental, o que pode estar sujeito a maiores erros.

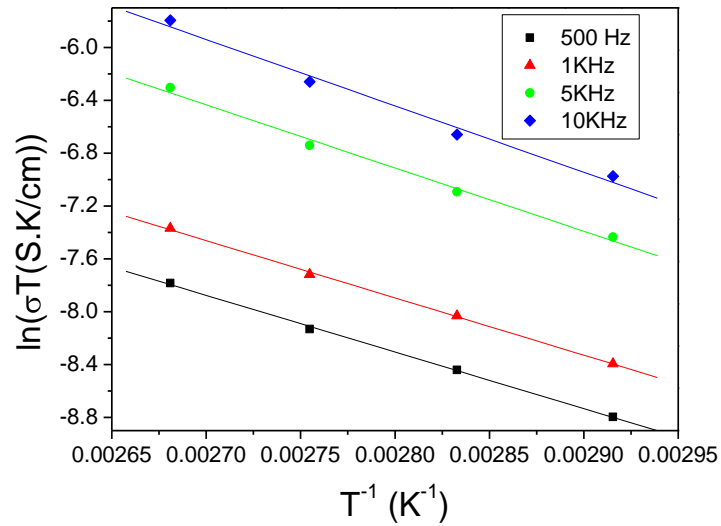


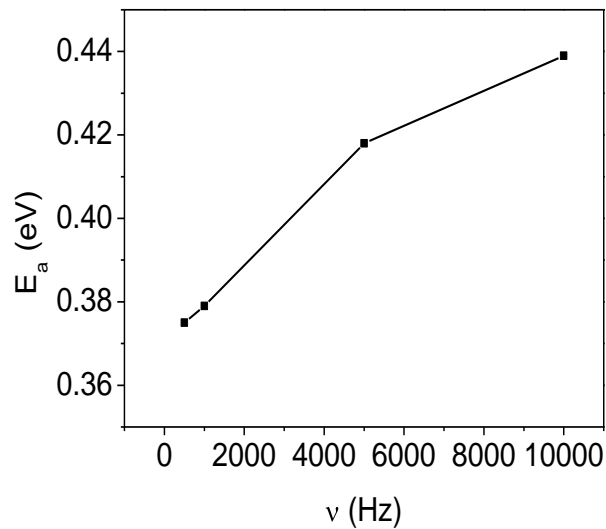
Figura 5.25 - Logaritmo da condutividade pelo inverso da temperatura.

Os resultados do ajuste estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Valores do factor pré-exponencial B e da energia de activação  $E_a$  obtidos para  $\alpha$ -PVDF; PZT: 40%;  $\phi=0.84\mu\text{m}$  segundo a eq. 3.24.

Frequência	500 Hz	1 kHz	5 kHz	10 kHz
B	47.47	81.45	772.78	2472.54
$E_a$ (eV)	0.375	0.379	0.418	0.439

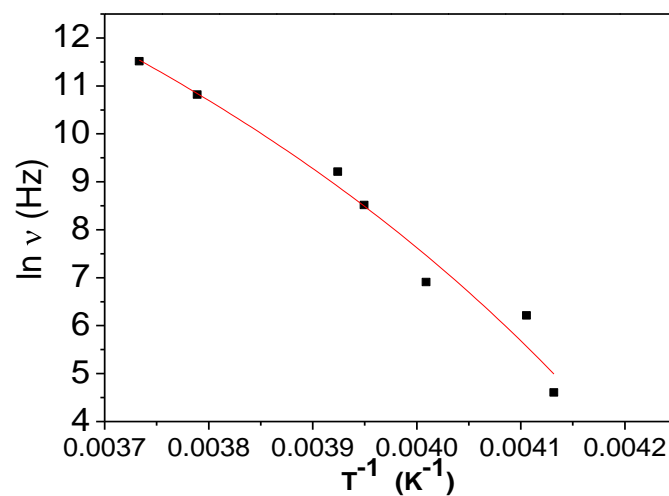
Representando a energia de activação ( $E_a$ ) em função da frequência ( $\nu$ ) (figura 5.26):



**Figura 5.26** - Energia de activação em função da frequência.

O aumento da frequência é acompanhado pelo aumento linear da energia de activação, devido ao facto das vibrações do momento dipolar tenderem a diminuir (Baranov, 2003).

A dinâmica da transição vítrea não possui um comportamento do tipo *Arrhenius* por isso, recorre-se à *Lei de Vogel-Fulcher* (equação 3.26) para determinar os parâmetros da relaxação.



**Figura 5.27** -  $\ln \nu$  em função do inverso da temperatura. A linha vermelha representa o ajuste feito através da *Lei de Vogel-Fulcher*.



Os valores obtidos para cada um dos parâmetros da equação de *Vogel-Fulcher*, para o material compósito e para  $\alpha$ -PVDF (Cunha, 2005) apresentam-se na tabela 5.5.

**Tabela 5.5** - Parâmetros obtidos pelo ajuste de *Vogel-Fulcher*:  $\tau_0$ : factor pré-exponencial,  $E_{VF}$ : energia de activação de *Vogel-Fulcher*,  $T_{VF}$ : temperatura de *Vogel-Fulcher*,  $T_g$ : a temperatura de transição vítrea,  $m$ : fragilidade do material. O valor de  $m$  e  $T_g$  são dados para um tempo de cem segundos.

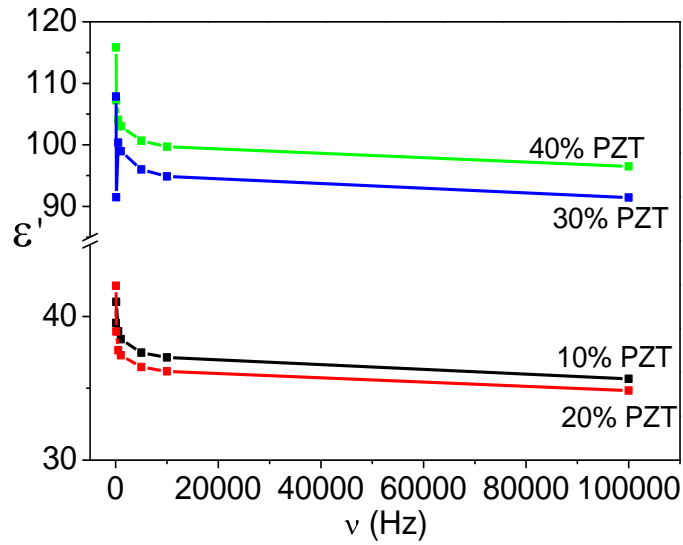
	$E_{VF}$ (eV)	$T_{VF}$ (K)	$\tau_0$ (s)	$T_g$ (K)	$m$
$\alpha$ -PVDF:PZT(40%)	0.085	191.24	$2.51 \cdot 10^{-11}$	225.35	83
$\alpha$ -PVDF	0.129	168	$5.96 \cdot 10^{-13}$	213	66.7

Deste modo, verifica-se que o material compósito apresenta uma energia de activação de *Vogel-Fulcher* menor que a matriz polimérica pura. O tempo de relaxação e a temperatura de *Vogel-Fulcher* é menor para a matriz polimérica em comparação com o material compósito. As partículas cerâmicas inserem-se na parte amorfa do material, afectando significativamente a dinâmica da mesma, traduzida pelos aumentos da temperatura de transição vítrea, temperatura de *Vogel-Fulcher* e tempo de relaxação.

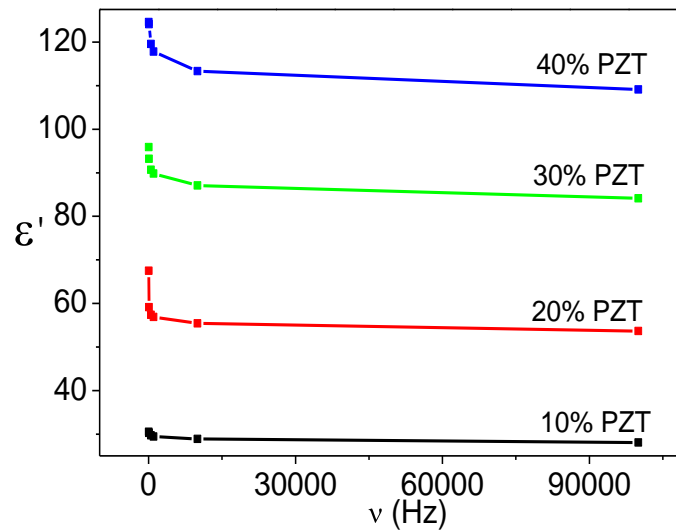
O elevado valor de  $m$  para o material compósito em comparação com a matriz polimérica pura mostra que, inserção das partículas cerâmicas na matriz polimérica torna o material mais frágil.

#### 5.4.2- Variação da Resposta Dielétrica com a Concentração de Cerâmico

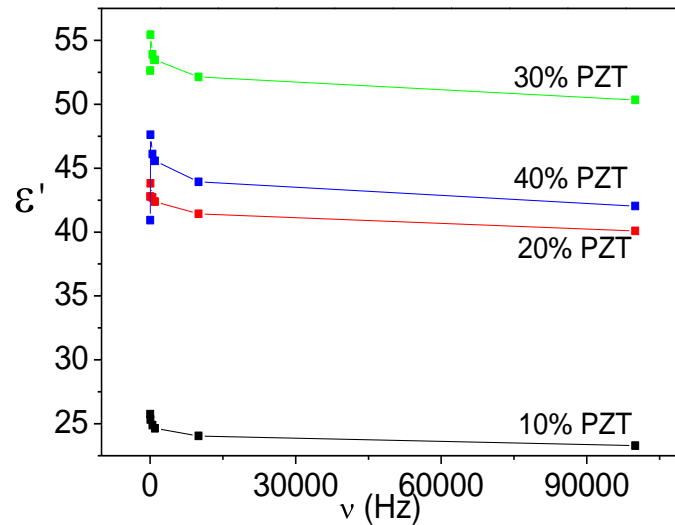
A dependência da constante dielétrica com a frequência foi medida à temperatura ambiente. Para a fase  $\alpha$ -PVDF, a variação da constante dielétrica com a frequência para o mesmo tamanho médio de grão e para as várias percentagens de material cerâmico são mostradas nas figuras 5.28; 5.29 e 5.30 representadas nas páginas seguintes.



**Figura 5.28** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\alpha$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 0,84  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.29** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\alpha$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 1,68  $\mu\text{m}$ .

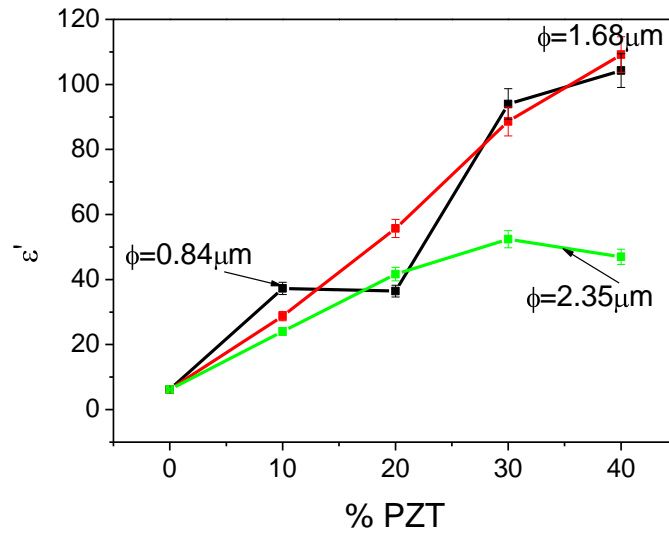


**Figura 5.30** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\alpha$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de 2,35  $\mu\text{m}$ .

Nas figuras 5.28, 5.29 e 5.30, observa-se que a tendência da variação da constante dielétrica com a frequência para a fase  $\alpha$ -PVDF é similar para os três tamanhos médios de grão de PZT. Para os dois menores tamanhos médios de grão de PZT, os valores da constante dielétrica para as respectivas percentagens de cerâmico são bastante próximos mas, para o tamanho médio de grão de 2.35  $\mu\text{m}$ , o valor da constante dielétrica é menor, cerca de metade em comparação com os restantes tamanhos médios de grão.

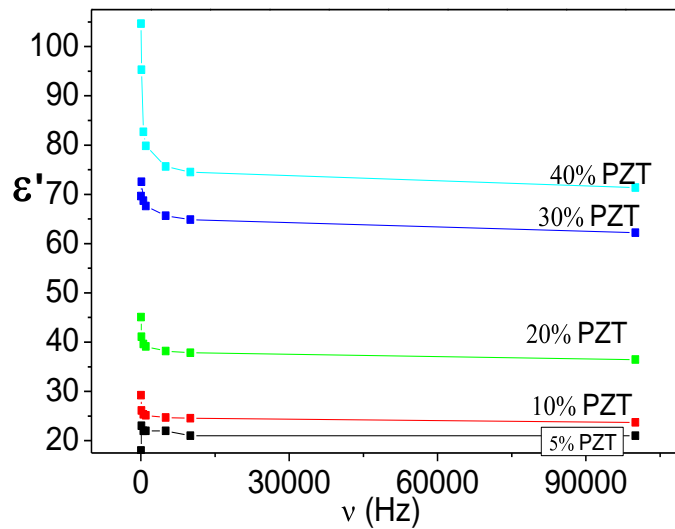
A constante dielétrica além de depender da frequência, depende do tamanho médio de grão e da percentagem de material cerâmico. No que diz respeito aos tamanhos médios de grão, a constante dielétrica é maior para os dois menores tamanhos médios de grão.

A figura 5.31 da página seguinte observa-se que a constante dielétrica depende mais da percentagem de material cerâmico presente no polímero, do que do tamanho médio de grão do material cerâmico. Para o maior tamanho de grão, parece existir um efeito de saturação. Isto pode estar relacionado com a fraca dispersão das partículas maiores para grandes concentrações, o que conduz a uma maior heterogeneidade na distribuição do material cerâmico.

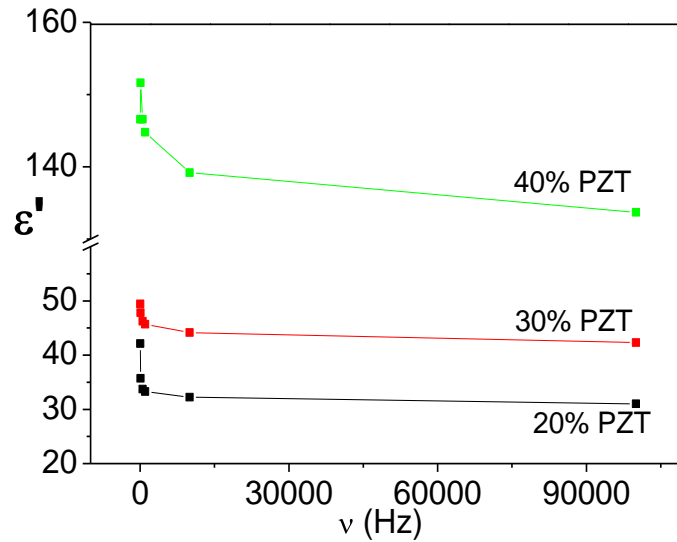


**Figura 5.31** - Constante dielétrica em função da porcentagem de PZT inserido na matriz de  $\alpha$ -PVDF para os diferentes tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz.

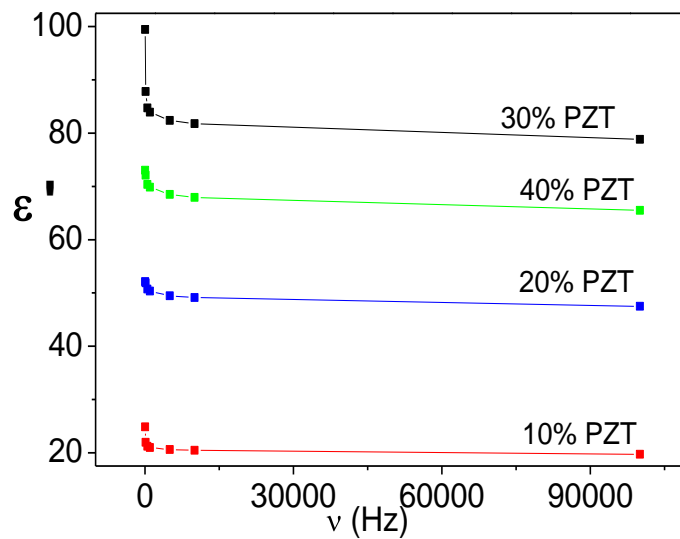
Para a fase  $\beta$  a variação da constante dielétrica com a frequência para o mesmo tamanho médio de grão é mostrado nas figuras seguintes (5.32, 5.33 e 5.34):



**Figura 5.32** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\beta$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de  $0,84\mu\text{m}$ .



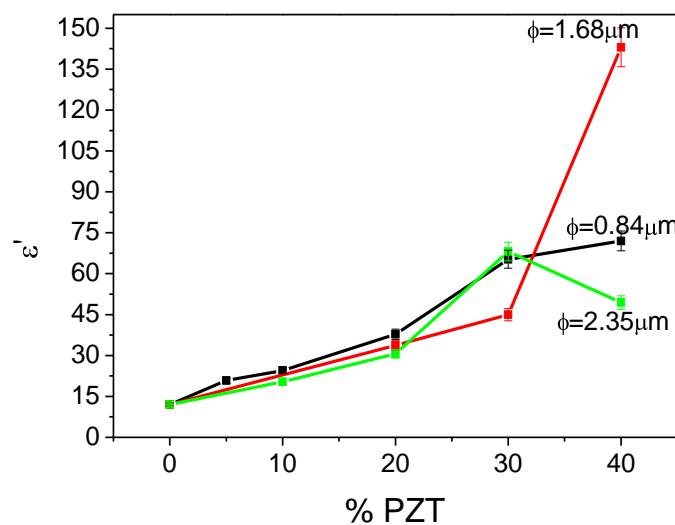
**Figura 5.33** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\beta$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de  $1,68 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.34** - Constante dielétrica em função da frequência para a fase  $\beta$ -PVDF com diferentes concentrações de PZT e tamanho médio de grão de  $2,35 \mu\text{m}$ .

Da análise das figuras 5.32, 5.33 e 5.34 verifica-se que a variação da constante dielétrica com a frequência tem um comportamento similar para os três tamanhos médios de grão, tanto para a fase  $\alpha$  como para a fase  $\beta$ .

A figura 5.35 mostra a constante dielétrica em função da percentagem de PZT para os três tamanhos médios de grão, na fase  $\beta$ -PVDF. Em geral, a constante dielétrica aumenta com o aumento da percentagem de PZT para os três tamanhos de grão para concentrações até 30% PZT e, o aumento é similar para os três tamanhos de grão. Para concentrações de 40% PZT, o valor da constante dielétrica aumenta para o tamanho de grão de  $1.68 \mu\text{m}$ . Nesta concentração, a formação de agregados pode jogar um papel importante na resposta dielétrica, devido à amostra não ser completamente homogênea, existindo zonas com maior concentração local de PZT, tal como foi observado pela análise de SEM.



**Figura 5.35** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\beta$ -PVDF para todos os tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz.

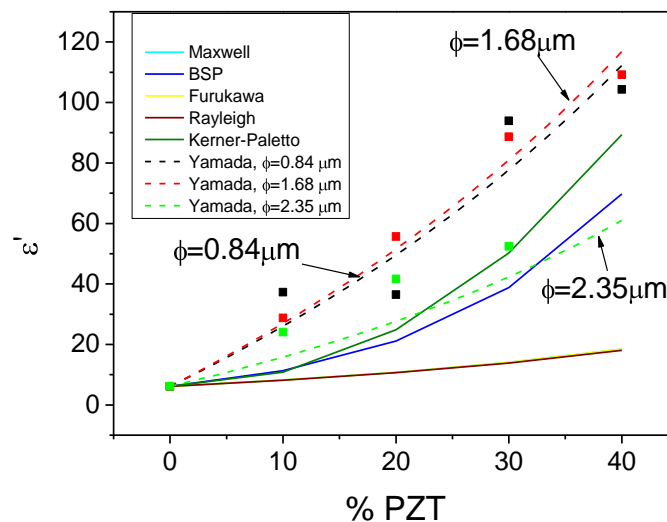
Comparando os gráficos das figuras 5.31 e 5.35, realizei um estudo da influência da matriz polimérica ( $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF) nas propriedades dielétricas dos materiais compósitos.

A matriz polimérica parece não ter um papel tão relevante como o tamanho de grão ou a concentração de cerâmico na resposta dielétrica do compósito, sendo os resultados bastante similares para a fase  $\alpha$  e a fase  $\beta$ . As maiores diferenças aparecem para concentrações de 40%, onde os efeitos de formação de agregados são relevantes. No entanto, os valores da constante dielétrica, de forma generalizada são maiores para a matriz polimérica na fase não polar  $\alpha$  do que na fase polar  $\beta$ .

Para estudar a origem física do comportamento observado nos gráficos da figura 5.31 (fase  $\alpha$ ) e da figura 5.35 (fase  $\beta$ ) apliquei os modelos teóricos apresentados no capítulo 3.3.4.3.

Em todos os modelos teóricos foram introduzidas as constantes dielétricas do polímero, fase  $\alpha$  ( $\epsilon_1=6.16$ ) e fase  $\beta$  ( $\epsilon_1=12$ ) e, a constante dielétrica do cerâmico ( $\epsilon_2=8109$ , que foram obtidos experimentalmente nas amostras puras dos polímeros e do cerâmico).

A figura 5.36 mostra a variação da constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\alpha$ -PVDF para os três tamanhos médios de grão, à temperatura ambiente e 1kHz, assim como, os ajustes com os modelos teóricos apresentados no capítulo 3.3.4.3.



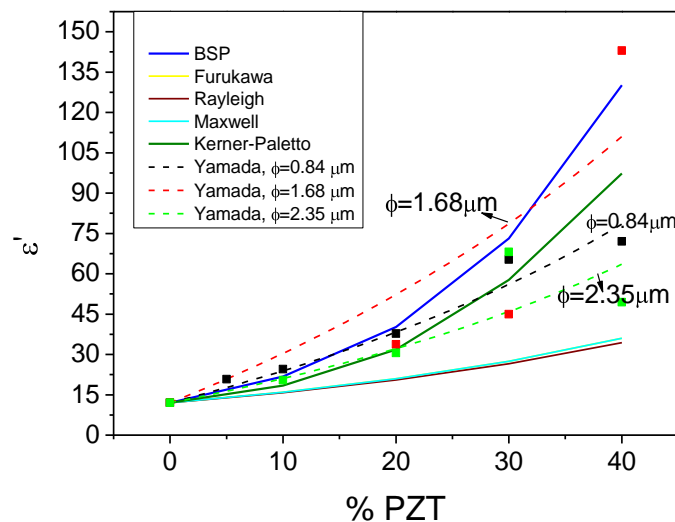
**Figura 5.36** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\alpha$ -PVDF para os diferentes tamanhos médios de grão à temperatura ambiente e 1kHz assim como o ajuste com os respectivos modelos teóricos.

As linhas a tracejado na figura 5.36 são os ajustes efectuados com o modelo de Yamada. Na tabela 5.6 encontra -se o valor do parâmetro de forma para cada tamanho de grão na fase  $\alpha$ -PVDF.

Dos outros modelos teóricos apresentados, ajustes a cheio da figura 5.36 os que se aproximam aos dados experimentais são os Modelos de *Bhimasankaram-Suryanarayana-Prasad* (BSP) e o de *Kerner-Paletto*. Estes modelos são adequados para grandes percentagens de material cerâmico e consideram haver interações entre as partículas, no entanto, não consideram efeitos do tamanho de grão.

Os restantes modelos teóricos são modelos mais simples que não se adaptam aos resultados experimentais sendo só adequados a pequenas percentagens de material cerâmico onde a interacção entre partículas pode ser negligenciada.

A figura 5.37 mostra a variação da constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\beta$ -PVDF para os três tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz, assim como, os ajustes com os modelos teóricos apresentados no capítulo 3.3.4.3.



**Figura 5.37** - Constante dielétrica em função da percentagem de PZT inserido na matriz de  $\beta$ -PVDF para os diferentes tamanhos médios de grão à temperatura ambiente a 1kHz e ajustes com respectivos modelos teóricos.

As linhas a tracejado na figura 5.37, são os ajustes efectuados para o Modelo de Yamada. Na tabela 5.6 encontra-se o valor do parâmetro de forma para cada tamanho de grão na fase  $\beta$ .

Tal como, para a fase  $\alpha$ , os modelos que mais se adequam aos dados experimentais são os Modelos de *Bhimasankaram-Suryanarayana-Prasad* e *Kerner-Paletto*. Partindo



dos pressupostos destes modelos e, comparando os dados experimentais verifica-se que a interacção entre as partículas cerâmicas têm um papel relevante, tal como explicitado no âmbito destes modelos.

Os Modelos de *Maxwell*, *Furukawa* e *Rayleigh* não se adaptam aos resultados experimentais pela mesma razão encontrada para a fase  $\alpha$ -PVDF.

Os valores do parâmetro de forma ajustados pelo Modelo de *Yamada* para as diferentes matrizes poliméricas e para os três tamanhos médios de grão encontram-se na tabela 5.6.

**Tabela 5.6** - Valores do parâmetro de forma ajustados com o modelo de Yamada.

Tamanho médio de Grão ( $\mu\text{m}$ )	0.84	1.68	2.35
<b>Valor do parâmetro de forma</b>			
<b>Fase <math>\alpha</math></b>	39	41	16
<b>Fase <math>\beta</math></b>	10	18	8

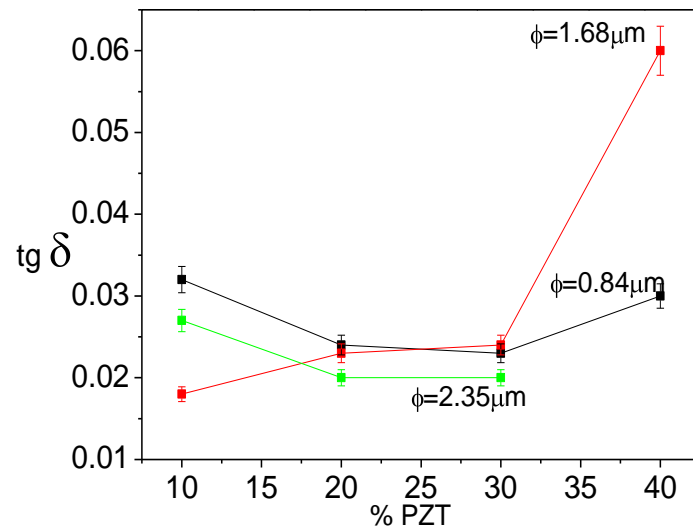
O valor teórico para o parâmetro de forma obtido pelo Modelo de *Yamada* para o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) com tamanho médio de grão de  $1.5\mu\text{m}$  é de 3.5 (Gregório, 1996). O parâmetro de forma dá a indicação da orientação e da distribuição, visto que quanto maior o parâmetro de forma menor é a distribuição das partículas na matriz polimérica.

Na tabela 5.6, observa-se uma grande diferença entre as duas matrizes poliméricas. O menor valor do parâmetro de forma é o da fase  $\beta$ , que pode dever-se às partículas cerâmicas se encontrarem nos poros entre as esferulites e, à polaridade das amostras na fase  $\beta$ .

O facto do valor do parâmetro de forma obtido para as duas fases poliméricas nos três tamanhos médios de grão ser muito superior ao valor teórico esperado pode ser devido tanto à forma das partículas como a uma distribuição não uniforme destas. Imagens de SEM (Fig. 5.6) mostram que efectivamente a formação de agregados é relevante para concentrações superiores a 10% de PZT.

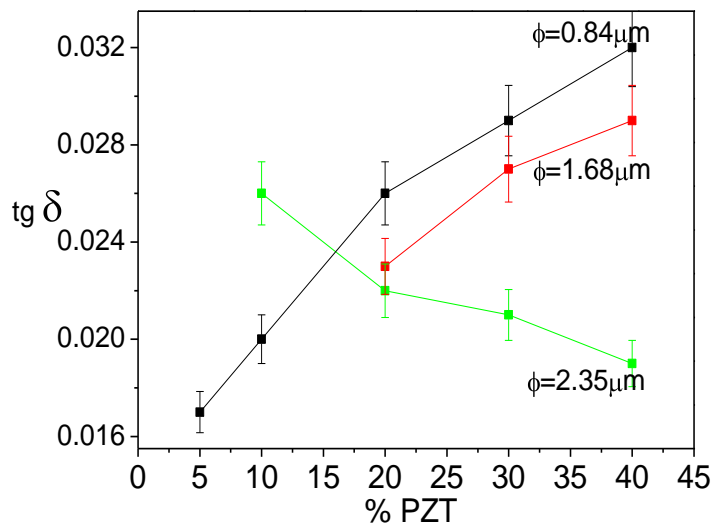
Tanto para a fase  $\alpha$  como para a fase  $\beta$ , o valor do parâmetro de forma é superior para o tamanho médio de grão de  $1.68\mu\text{m}$ .

As figuras 5.38 (fase  $\alpha$ ) e 5.39 (fase  $\beta$ ) apresentam a variação da  $\text{tg } \delta$  em função da percentagem de PZT para os três tamanhos médios de grão:



**Figura 5.38** - Factor de perdas em função da percentagem de PZT inserido na matriz do  $\alpha$ -PVDF medido à temperatura ambiente a 1 kHz.

Pela figura 5.38, observa-se que a  $\text{tg } \delta$  em função da percentagem de PZT varia pouco (excepto o ponto para  $\alpha$ -PVDF:PZT com 40% de PZT). Para o tamanho médio de grão  $\Phi=0.84 \mu\text{m}$  é praticamente constante mas, para o tamanho médio de grão  $\Phi=1.68 \mu\text{m}$  aumenta com a percentagem de PZT. Já para o tamanho médio de grão  $\Phi=2.35 \mu\text{m}$  mostra um comportamento similar ao tamanho  $\Phi=0.84 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.39** - Factor de perdas em função da percentagem de PZT inserido na matriz do  $\beta$ -PVDF medido à temperatura ambiente a 1 kHz.

Na figura 5.39, observa-se que os compósitos a partir da fase  $\beta$  sofrem maiores alterações em  $\text{tg } \delta$  em função da percentagem de PZT. Assim, o aumento é significativo, triplicando o seu valor, para  $\beta$ -PVDF:PZT com tamanho médio de grão de  $0.84\mu\text{m}$ . Nesta fase  $\beta$ , a  $\text{tg } \delta$  aumenta com a percentagem de PZT para os dois menores tamanhos médios de grão diminuindo para o tamanho médio de grão  $\Phi=2.35\ \mu\text{m}$ .

## **5.4 – Resposta Mecânica Dinâmica**

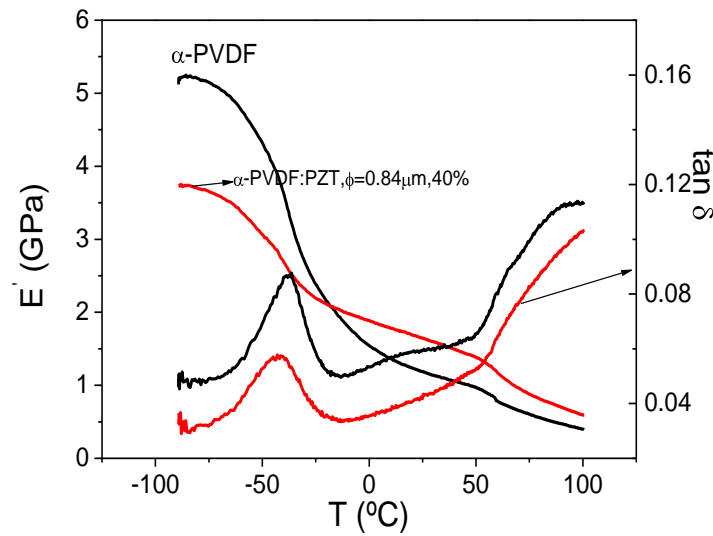
Início a análise e discussão dos resultados a partir de uma amostra com 40% de PZT e tamanho médio de grão de  $0.84\ \mu\text{m}$  na matriz polimérica  $\alpha$ -PVDF medida em função da temperatura para a frequência de 1Hz.

De seguida apresento e discuto os resultados obtidos para todas as amostras à temperatura ambiente em função da concentração de material cerâmico, tamanho médio de grão e matriz polimérica.

### **5.4.1- Resposta Mecânica Dinâmica em Função da Temperatura**

Na figura 5.40 exhibe-se o módulo de rigidez ( $E'$ ) e, o factor de amortecimento ( $\tan \delta$ ), em função da temperatura para a amostra de PZT:PVDF com 40% de PZT e tamanho médio de grão de  $0.84\ \mu\text{m}$  na matriz polimérica de  $\alpha$ -PVDF. Comparei os resultados obtidos com uma amostra de  $\alpha$ -PVDF puro que foram inseridos na figura.

Uma vez que a matriz polimérica é um material termoplástico, o seu módulo de rigidez ( $E'$ ), diminui com o aumento da temperatura.



**Figura 5.40** - Módulo de rigidez ( $E'$ ) e factor de amortecimento ( $\tan \delta$ ), para as amostras

$\alpha$ -PVDF e  $\alpha$ -PVDF:PZT, com 40% de PZT com um tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$ .

Na temperatura de transição vítrea ( $T_g = -35^\circ\text{C}$ ), o valor do módulo de rigidez para a amostra de  $\alpha$ -PVDF é de 4.22 GPa e para o material composto é de 3 GPa. À temperatura ambiente, o módulo de rigidez é  $E' = 1.16$  GPa para o  $\alpha$ -PVDF e  $E' = 1.62$  GPa para o composto  $\alpha$ -PVDF:PZT. Existe um *cross-over* entre os comportamentos das duas amostras perto da temperatura de transição vítrea. Este efeito deve ser atribuído ao efeito da interfase polímero-cerâmico, que a temperaturas inferiores à da transição vítrea conferem maior flexibilidade ao composto.

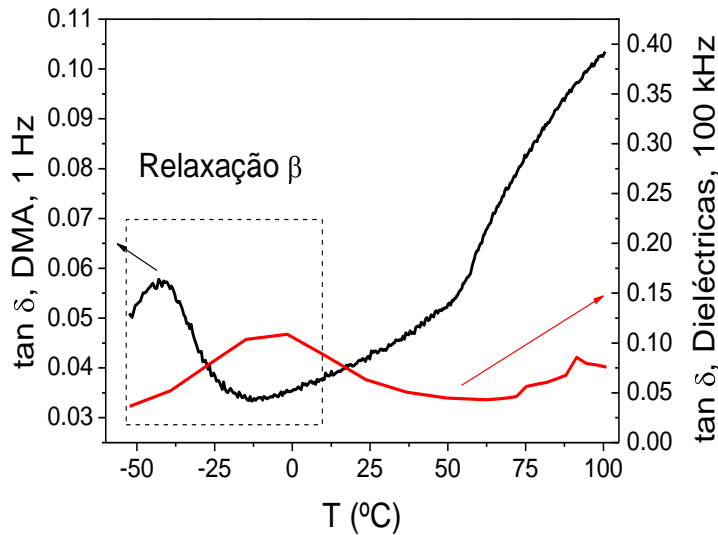
Relativamente ao factor de amortecimento ( $\tan \delta$ ), este apresenta um comportamento similar para ambas as amostras, sendo superior para a amostra de  $\alpha$ -PVDF. As amostras apresentam um pico na  $\tan \delta$  desfasado em  $4^\circ\text{C}$  entre o ponto máximo do pico da  $\tan \delta$  para cada amostra, sendo que o máximo do pico na  $\tan \delta$  ocorre a uma temperatura inferior para a amostra de  $\alpha$ -PVDF em comparação com o material composto.

Depois de atingindo a máximo, a  $\tan \delta$  diminui até a temperatura de  $-15^\circ\text{C}$  para ambas as amostras. Apartir desta temperatura, a  $\tan \delta$  aumenta com o aumento da temperatura sendo superior para o  $\alpha$ -PVDF.

O pico na  $\tan \delta$  para ambos os materiais descreve a existência de uma relaxação designada por relaxação  $\beta$  que traduz a transição vítrea do material. Este desfasamento

no pico da  $\tan \delta$ , verifica-se que a relaxação do material polimérico é influenciada pela presença do material cerâmico na matriz polimérica, tornando-o mais rígido, diminuindo a sua mobilidade e, aumentando a temperatura a que se dá a transição vítrea.

Na figura 5.41 está representada a  $\tan \delta$  em função da temperatura para o ensaio de DMA à frequência de 1 Hz e para o ensaio de espectroscopia dielétrica à frequência de 100 kHz. Esta figura mostra a complementaridade entre as duas técnicas.

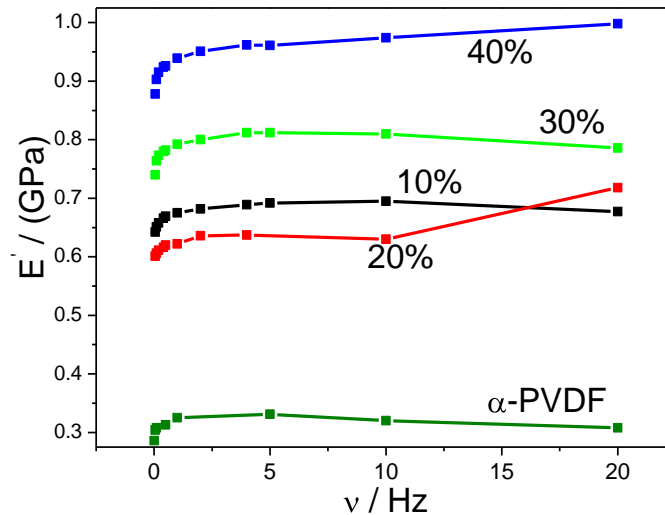


**Figura 5.41** -  $\tan \delta$  em função da temperatura para os ensaios de DMA e Espectroscopia Dielétrica à frequência de 1 Hz e 100 kHz, respectivamente.

Independente da técnica de medida, verifica-se que o comportamento da  $\tan \delta$  em função da temperatura é semelhante, o que indica um forte acoplamento a nível molecular entre os momentos dipolares responsáveis da relaxação dielétrica e, as unidades moleculares responsáveis da relaxação mecânica.

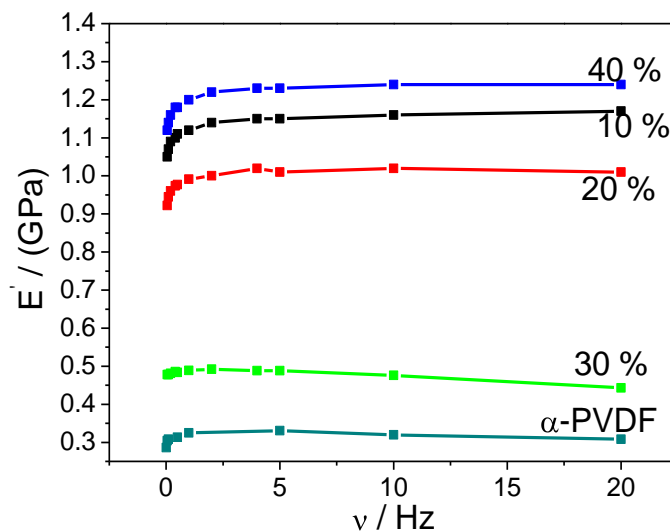
### 5.4.2- Resposta Mecânica Dinâmica em Função da Frequência

A dependência do módulo de rigidez ( $E'$ ) com a frequência foi medida à temperatura ambiente. Para a fase  $\alpha$ -PVDF, a variação do módulo de rigidez com a frequência para o mesmo tamanho médio de grão e para as várias percentagens de material cerâmico são mostradas nas figuras 5.42, 5.43 e 5.44.

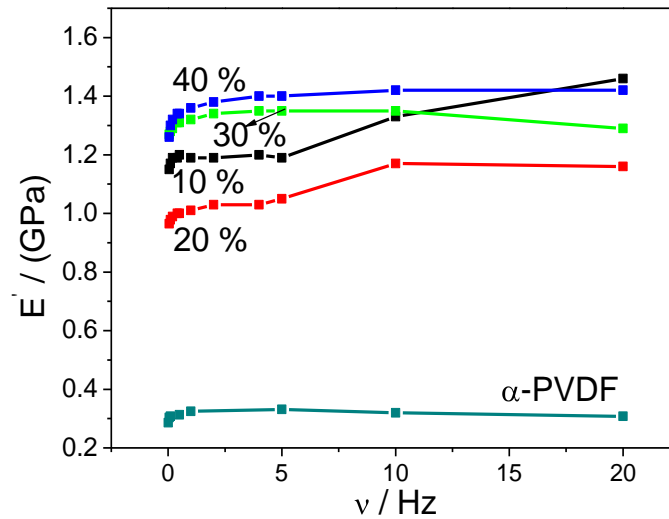


**Figura 5.42** - Variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da frequência para a amostra

$\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.43** - Variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da frequência para a amostra  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de  $1.68 \mu\text{m}$ .

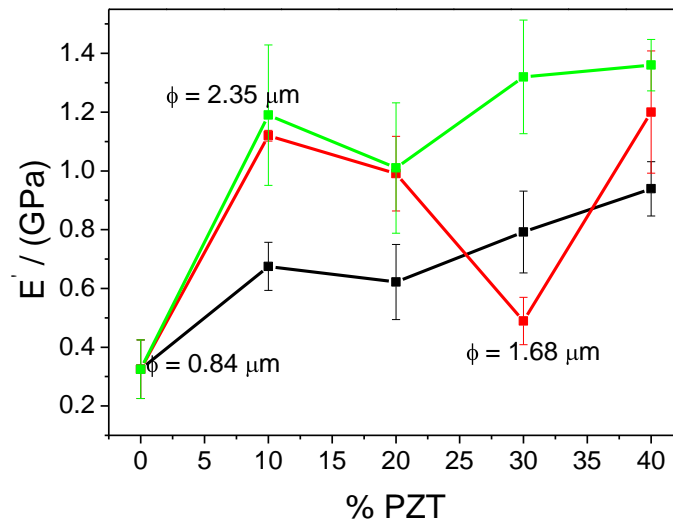


**Figura 5.44** - Variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da frequência para a amostra  $\alpha$ -PVDF com diferentes percentagens de PZT para o tamanho médio de grão de 2.35  $\mu\text{m}$ .

Como pode-se observar pelas figuras 5.42, 5.43 e 5.44, a tendência da variação da rigidez ( $E'$ ) com a frequência para a fase  $\alpha$  é muito similar para os três tamanhos médios de grão de PZT. Observa-se que o módulo de rigidez ( $E'$ ) depende da frequência, da percentagem e do tamanho médio de grão, sendo este maior quanto maior for o tamanho médio de grão. Em relação a percentagem de PZT, o módulo de rigidez ( $E'$ ) aumenta com o aumento da percentagem, ou seja, o módulo de rigidez ( $E'$ ) para 40 % de PZT é maior em comparação com a percentagem de 10% de PZT.

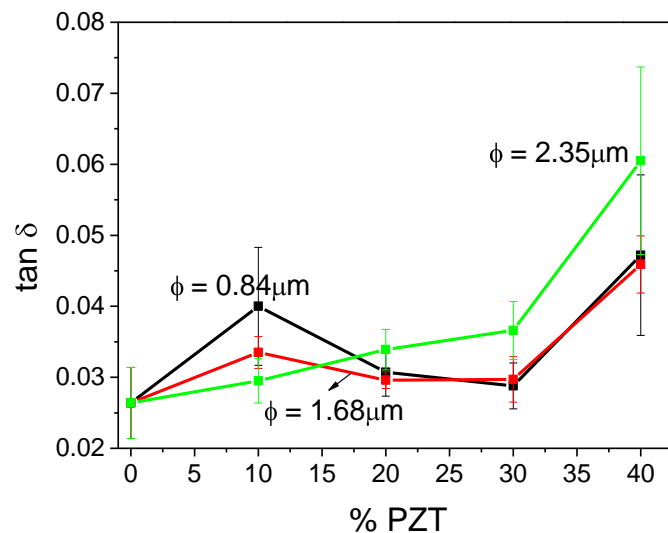
Para os três tamanhos médios de grão, a inclusão das partículas cerâmicas na matriz polimérica aumenta o módulo de rigidez ( $E'$ ), em comparação com a matriz polimérica sem material cerâmico, pelo que observa-se o efeito de reforço do material cerâmico. Observa-se que o aumento do módulo de rigidez ( $E'$ ) apresenta algumas anomalias provavelmente devido a heterogeneidades das amostras.

Na figura 5.45 apresento a variação do módulo de rigidez ( $E'$ ), em função da percentagem de PZT para os três tamanhos médios de grão na fase- $\alpha$ .



**Figura 5.45** - Variação do módulo de rigidez,  $E'$ , em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF à frequência de 1 Hz para os três tamanhos médios de grão.

Analogamente a figura 5.45 temos a variação da  $\tan \delta$  com a percentagem de PZT para a fase  $\alpha$ :



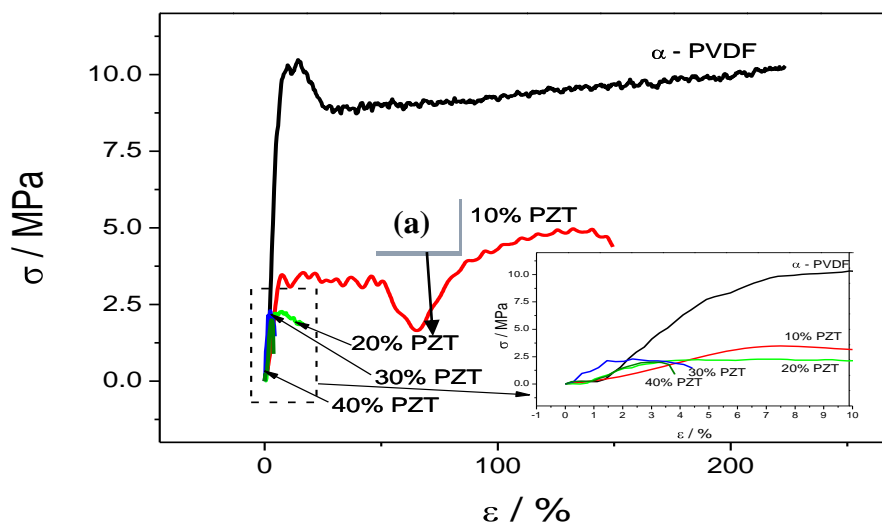
**Figura 5.46** - Variação do factor de amortecimento,  $\tan \delta$ , em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF à frequência de 1 Hz para os três tamanhos médios de grão.



Da análise da figura 5.46 observa-se um aumento da  $\tan \delta$  com o aumento da percentagem de PZT, sendo este mais sistemático e maior para o tamanho médio de grão de 2.35  $\mu\text{m}$ .

### 5.6 – Resposta Mecânica Quase-Estática: Tensão - Deformação

Na figura 5.47 apresentado os resultados dos ensaios mecânicos de Tensão - Deformação para a matriz polimérica  $\alpha$  e tamanho de médio de grão 0.84  $\mu\text{m}$  em função da percentagem de PZT para a temperatura de 80°C.

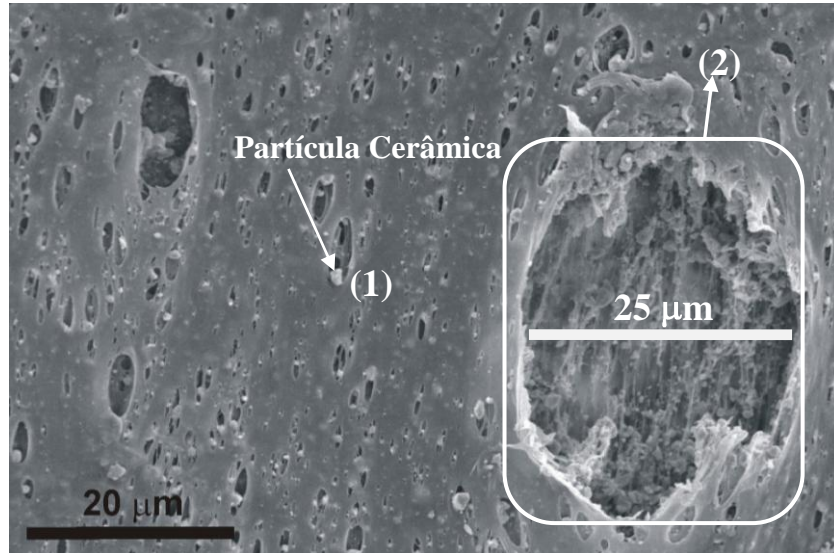


**Figura 5.47** - Gráfico de Tensão - Deformação em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF com o tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$  à temperatura de 80°C.

O *insert* da figura 5.47 representa a parte inicial das curvas de tensão – deformação.

Na figura 5.47 observa-se que a inclusão de material cerâmico na matriz polimérica afecta em grande medida as suas propriedades mecânicas. Em particular a tensão de cedência ( $\sigma_c$ ) diminui com o aumento da percentagem de PZT na matriz polimérica.

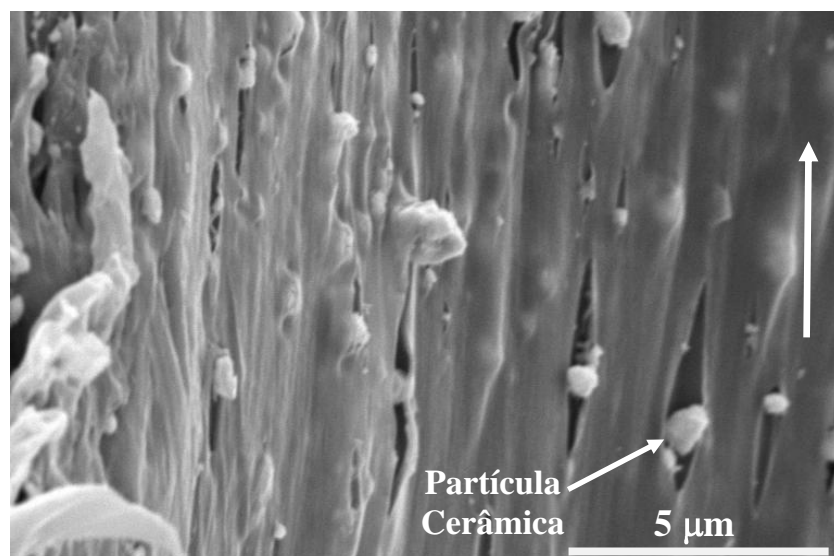
A figura 5.48 mostra uma imagem de SEM para o  $\alpha$ -PVDF com uma percentagem de 10% de PZT e um tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  estirada com 65 % de deformação à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  - **Ponto (a)** da figura 5.47.



**Figura 5.48** - Imagem de SEM para  $\alpha$ -PVDF, 10% PZT e  $\phi=0.84\mu\text{m}$  estirada com 65% de deformação à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

Desta imagem de SEM observa-se que do estiramento do compósito, o material começa a fracturar na zona onde se encontram as partículas cerâmicas (1 na figura 5.48 e Figura 5.49, em baixo).

Observa-se que o estiramento pode levar ao rompimento de agregados (2 na figura 5.48), que conduz a anomalias mecânicas observadas na Fig. 5.47, **ponto a**).



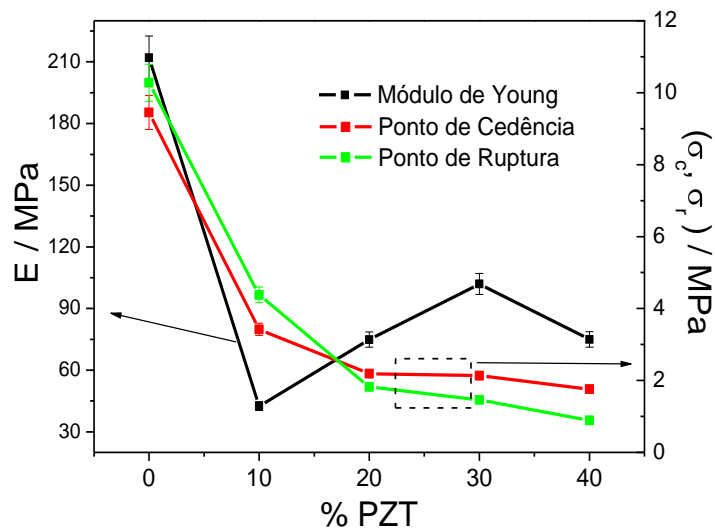
**Figura 5.49** - Imagem de SEM para  $\alpha$ -PVDF, 20% PZT e  $\phi=0.84\mu\text{m}$  estirada com 18% de deformação à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . A seta indica a direcção de estiramento.

Da figura 5.47 podemos obter os seguintes parâmetros mecânicos: Módulo de *Young*, Tensão de Cedência e Tensão de Ruptura.

**Tabela 5.7** - Valores do Módulo de *Young*, Tensão de Cedência e Tensão de Ruptura para as diferentes percentagens de PZT com o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Cedência (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
$\alpha$ -PVDF	212	9.45	10.28
10% PZT	42.5	3.42	4.38
20% PZT	74.9	2.19	1.82
30% PZT	102	2.13	1.46
40% PZT	75	1.76	0.89

Graficamente:

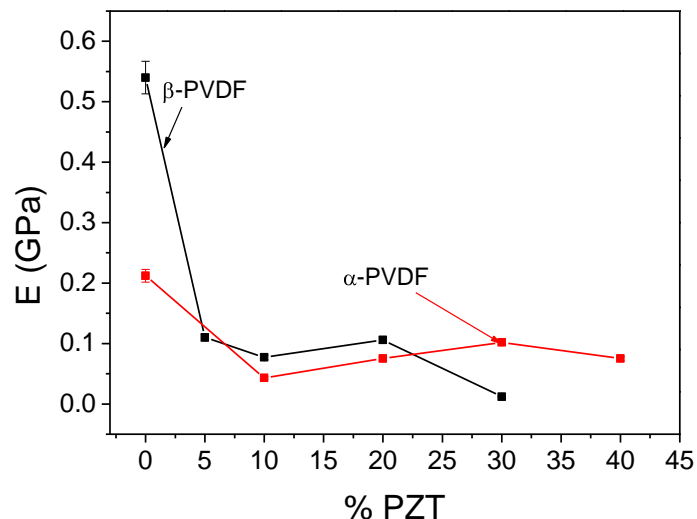


**Figura 5.50** - Módulo de *Young*, Tensão de Cedência e Tensão de Ruptura em função da percentagem de PZT para a amostra  $\alpha$ -PVDF para o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .

Na figura 5.50 verifica-se que o módulo de *Young* calculado até 2% de deformação, diminui significativamente com a inclusão de material cerâmico comparativamente ao material puro e, aumenta entre a percentagem de 10% e 30% de PZT. Já o ponto de cedência e o ponto de ruptura diminuem com o aumento da percentagem de PZT.

O comportamento para as amostras  $\beta$ -PVDF com um tamanho médio de grão de

0.84  $\mu\text{m}$  em função da percentagem de PZT à temperatura de 80°C é similar ao mostrado anteriormente para a matriz  $\alpha$ -PVDF, como verificado na variação do módulo de Young em função da percentagem de PZT (figura 5.51).

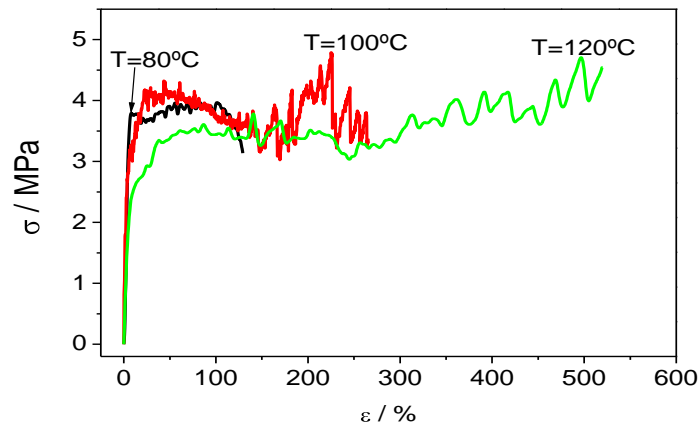


**Figura 5.51** - Módulo de Young em função da percentagem de PZT inserido nas matrizes de  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF para o tamanho médio de grão de 0.84  $\mu\text{m}$  à temperatura de 80°C.

Analisando a figura 5.51, observa-se que as propriedades mecânicas além de dependerem da percentagem de material cerâmico, também dependem da matriz polimérica. Em geral, obtêm-se maiores valores do módulo de Young para material compósito quando se inserem partículas cerâmicas na matriz de  $\beta$ -PVDF excepto para a percentagem de 30% de PZT.

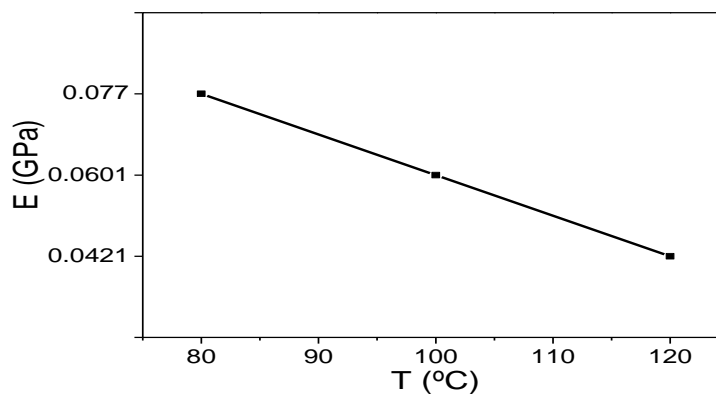
Também estudei as propriedades mecânicas do material compósito em função da temperatura.

Na figura 5.52 são apresentados os resultados de Tensão – Deformação para a matriz polimérica  $\beta$ -PVDF e tamanho de médio de grão 0.84  $\mu\text{m}$  em função da temperatura para a percentagem de 10% de PZT.



**Figura 5.52** - Gráfico de Tensão - Deformação em função da temperatura para a amostra  $\beta$ -PVDF com tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  e percentagem de PZT de 10%.

Da figura 5.52, verifica-se que a temperatura influencia as propriedades mecânicas do material compósito. A partir do ponto de cedência ( $\sigma_c$ ), as curvas mecânicas apresentam oscilações devido ao compósito começar a romper nas zonas onde se encontra o material cerâmico (figura 5.49). Também se observa que o aumento da temperatura, conduz ao aumento da deformação de rotura do material compósito devido ao aumento da viscosidade do mesmo. Este efeito leva igualmente a uma diminuição do Módulo de Young com a temperatura (Figura 5.53).



**Figura 5.53** - Módulo de Young em função da temperatura para a amostra  $\beta$ -PVDF com o tamanho médio de grão de  $0.84 \mu\text{m}$  e a percentagem de 10% PZT.

O aumento da temperatura permite uma maior fluidez das cadeias poliméricas no sentido da força aplicada, o que deverá ser independente da percentagem de material cerâmico e do tamanho médio de grão.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho realizei uma investigação em materiais compósitos com o objectivo de avaliar a influência na resposta dielétrica e mecânica da concentração de cerâmico, tamanho de grão e da matriz polimérica em compósitos de Poli Fluoreto de Vinilideno (PVDF) com Titanato Zirconato de Chumbo (PZT).

As análises microestruturais efectuadas pela técnica de SEM mostram que para baixas concentrações de cerâmico existe uma boa dispersão deste e, que o polímero cristaliza com a mesma microestrutura esferulítica. O aumento da concentração leva formação de agregados do cerâmico e a microestrutura esferulítica não é visível. Igualmente pode-se concluir que as partículas cerâmicas não eliminam a porosidade apresentada na fase  $\beta$  do PVDF.

Por outra parte, ensaios de FTIR indicam que a inclusão de material cerâmico não altera a fase do polímero, independentemente da concentração e do tamanho de grão.

Na técnica de DSC conclui-se que as partículas cerâmicas interferem na cristalização do material polimérico, influenciando a temperatura de fusão, através das variações da espessura das lamelas poliméricas e, o grão de cristalinidade.

Conclui-se que as propriedades térmicas determinadas pela técnica de DSC dependem fundamentalmente da percentagem de PZT, mas não dependem da matriz polimérica nem do tamanho médio de grão.

Pela técnica de espectroscopia dielétrica conclui-se que o comportamento da resposta dielétrica em temperatura é similar ao da matriz polimérica, observando-se tanto a relaxação *beta* como a condutividade a alta temperatura. A inclusão do PZT induz um aumento geral da constante dielétrica. O alto valor da fragilidade para o material compósito em comparação com a matriz polimérica pura, calculado através dos parâmetros da relaxação *beta* ajustado pela fórmula de *Vogel-Fulcher*, mostra que a inserção das partículas cerâmicas na matriz polimérica aumenta a fragilidade do material. A constante dielétrica em função da frequência tem um comportamento similar para todas as amostras, variando apenas o seu valor. Ao analisar a sua dependência em função do tamanho de grão, percentagem do PZT e matriz polimérica conclui-se que a constante dielétrica do compósito é maior que a constante dielétrica da matriz, mas menor que a do cerâmico, aumentando com a percentagem de PZT na matriz. O valor obtido para a constante dielétrica ( $\epsilon = 143$ ) é maior para a amostra

$\beta$ -PVDF com um diâmetro médio de  $\Phi=1.68 \mu\text{m}$  e com 40% de PZT. No entanto, o comportamento da constante dielétrica com o aumento de cerâmico, é consistente e de acordo com a teoria para concentrações menores que 30% de PZT, apresentando variações anômalas para a concentração de 40% de PZT, devido fundamentalmente a presença de grandes agregados.

Entre as matrizes, a fase  $\alpha$ -PVDF é a que tem maiores valores de constante dielétrica aumentando em função da percentagem de PZT. Para ambas as matrizes, os tamanhos médios grãos de  $\Phi=0.86 \mu\text{m}$  e  $\Phi=1.68 \mu\text{m}$  são os que apresentam uma maior constante dielétrica. Para a mesma percentagem, o maior tamanho médio de grão é o que tem uma menor constante dielétrica. A  $\text{tg } \delta$  tem um comportamento diferente para as fases do polímero, sendo praticamente constante na fase  $\alpha$  e proporcional à percentagem de PZT na fase  $\beta$ .

Os modelos teóricos que melhor se adaptam aos dados experimentais são o Modelo de *Bhimasankaram-Suryanarayana-Prasad* e o Modelo de *Kerner-Paletto* que indicam que a interação entre as partículas cerâmicas é um parâmetro relevante. Os ajustes com o Modelo de *Yamada* permitem avaliar a influência da concentração e da matriz polimérica na evolução do parâmetro de forma.

Pela técnica de DMA verifica-se que o comportamento do módulo de rigidez em função da temperatura para o material compósito é similar ao verificado para a matriz polimérica.

Existe um desfasamento no pico da  $\text{tan } \delta$  em função da temperatura para esses materiais, através do qual conclui-se que a relaxação do material é influenciada pela presença do material cerâmico na matriz polimérica. O material cerâmico aumenta a temperatura em que se dá a transição vítrea do mesmo, tornando-o mais rígido.

De forma geral, a matriz polimérica influencia a rigidez do material, sendo maior para a fase  $\beta$ . Conclui-se que o módulo de rigidez ( $E'$ ) é influenciado pela matriz polimérica, pela variação da percentagem de PZT e pelo tamanho médio de grão. O maior valor que se obtêm para o módulo de rigidez ( $E'$ ) foi para a matriz polimérica na fase  $\beta$  com um tamanho médio de grão de  $2.35 \mu\text{m}$  e uma percentagem de 40 % PZT.

Na técnica de tensão – deformação conclui-se que com a inclusão do material cerâmico na matriz polimérica afecta em grande medida as propriedades mecânicas quase-estáticas. As propriedades mecânicas quase-estáticas diminuem com o aumento da percentagem de PZT na matriz polimérica.

Tendo em conta o objectivo deste trabalho, conclui-se que as propriedades dieléctricas e as propriedades mecânicas dependem da matriz polimérica, da percentagem de material cerâmico e do tamanho médio de grão. O valor da constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) e do módulo de rigidez ( $E'$ ) é maior comparativamente ao material polimérico mas menor que o do material cerâmico.

As propriedades mecânicas estáticas dependem da matriz polimérica e da percentagem de material cerâmico e o valor do Módulo de *Young* diminui com o aumento da percentagem de PZT. As propriedades térmicas dependem fundamentalmente da percentagem de material cerâmico. A fase do polímero não é alterada com a inclusão do cerâmico e a porosidade também não é eliminada.



## 7. BIBLIOGRAFIA

### 1. LIVROS:

- BHUSHAN, B. (Ed.) (2003) “Springer Handbook of Nanotechnology”  
Springer – Verlag, Berlin
- BOWER, D. I. (2002) “An Introduction to Polymer Physics”  
Cambridge University Press, Cambridge
- BOWER, D. I. & MADDANS, W. F. (1989) “The Vibrational Spectroscopy of  
Polymers”  
Cambridge University Press, Cambridge
- BRANCO, C. A. G. DE M. (1998) “Mecânica dos Materiais”  
Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- CHANG, R. (1994) “Química, 5ª Edição”  
McGraw-Hill, Lisboa
- CUNHA, L. (2005) “Influência do Método de Preparação na Resposta  
Dieléctrica do Poli(Fluoreto de Vinilideno)”  
Universidade do Minho, Braga
- DAVIM, J. P.(2001) “Tecnologia dos Materiais Plásticos”  
Universidade Aberta, Lisboa
- GROOVER, M. P. (2002) “Fundamental of Modern Manufacturing”  
John Wiley & Sons, Inc , New York
- HUANG, C.; ZHANG, Q. M.; XIA, F & SU, J (2004) “Electroactive Polymer  
(EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potencial and Challenges”  
Edited by Yoseph Bar-Cohen (SPIE – The International Society for Optical  
Engineering)

- IKEDA, T. (1990) “Fundamentals of Piezoelectricity”  
Oxford University Press, Oxford Science Publications
  
- JONES, M. (1999) “Mechanics of Composite Materials”  
Taylor & Francis, Lda, Philadelphia
  
- KASAP, S. O. (2000) “Principles of Electrical Engineering Materials and  
Devices”  
McGraw-Hill International Editions
  
- KERMER, F. & SCHONHALS, A (eds) (2002) “Broadband Dielectric  
Spectroscopy”  
Springer – Verlag Berlin Heidelberg
  
- KLEIN, A. N. ; FREDEL, M. C. & WENDHAUSEN, P. A. P. (2001) “NOVOS  
MATERIAIS: Realidade e tendências de desenvolvimento”  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Brasília
  
- LANCEROS-MÉNDEZ, S. (2004) “Apontamentos das Aulas de Electricidade e  
Magnetismo”  
Universidade do Minho, Braga
  
- LINES, M. E. & GLASS, A. M. (1977) “Principles and Applications of  
Ferroelectrics and Related Materials”  
Oxford: Oxford Science Publications
  
- LOVINGER, A. J. (1982) “Developments in Crystalline Polymers”  
D. C. Basset, London
  
- MAZUMDAR, S. K. (2002) “Composites Manufacturing – Materials, Product  
and Process Engineering”  
CRC Press, Boca Raton

- MENARD, K. P. (1999) “Dynamical Mechanical Analysis: a practical introduction”  
CRC Press, Boca Raton
  
- MILTON, G. W. (2002) “The Theory of Composites”  
Cambridge University Press, Cambridge
  
- MOURA, M. F. S. F. ; MORAIS, A. B. & MAGALHÃES, M. G (2005)  
“Materiais Compósitos – materiais, fabrico e comportamento mecânico”  
Publindústria, Lisboa
  
- NAIRN, J. A. (2003) “Polymer Characterization”  
Springer
  
- NYE, J. F. (1957) “Physical Properties of Crystals – Their Representation by  
Tensors and Matrices”, Oxford University Press, Oxford Science  
Publications
  
- SANTOS, H. (2001) Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica  
“Evolução do Uso de Materiais Compósitos na Indústria Aeronáutica:  
Análise Logística”  
Universidade da Beira Interior, Covilhã
  
- SENCADAS, V. (2005), Master “Preparação de PVDF em Diversas Condições”  
Universidade do Minho, Guimarães
  
- SINÉZIO, J. C. C. (1990), PhD  
USP, Brasil
  
- SMITH, W. F. (1998) “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”  
McGraw-Hill, Lisboa

- SMOLENSKII, G. A.; BOKOV, V. A.; ISUPOV, V. A.; KRAINIK, N. N.; PASYNKOV, R. E. & SOKOLOV (1984) “Ferroelectricity and Related Phenomena”  
Amsterdam: Gordon and Breach science publishers, Volume 3.
- SPERLING, L. H. (1986) “Introduction to Physical Polymer Science”  
Wiley – Interscience Publication
- TIPLER, P. A. (2000) “Física – Electricidade e Magnetismo, Óptica (4ª ed)”  
LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A., Rio de Janeiro
- WARD, I. M. (1995) “Mechanical Properties of Solid Polymers”  
Wiley – Interscience

## 2. ARTIGOS:

- AKDOGAN, E. K.; ALLAHVERDI, M. & SAFARI, A. (2005) – “Piezoelectric Composites for Sensor and Actuator Applications”,  
*IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*,  
Vol 52 (5):746-775.
- BASKARAN, N. (2002) – “Conductivity Relaxation and Ion Transport Processes in Glassy Electrolytes”, *Journal of Applied Physics*, 92(2):825–833.
- BARANOV, A. I.; ANISIMOVA, V. N.; KHRIPUNOV, A. K. & BAKLAGINA YU G. (2003) – “Dielectric Properties and Dipole Glass Transition in Cellulose Acetobacter Xylinium”, *Ferroelectrics*, 286:141–151.
- BARBOSA, R.; MENDES, J. A.; SENCADAS, V.; MANO, J. F. & LANCEROS-MÉNDEZ S. (2003) – “Chain Reorientation in  $\beta$ -PVDF Films Upon Transverse Mechanical Deformation Studied by SEM and Dielectric Relaxation”, *Ferroelectrics*, 294: 73–83.

- 
- BHIMASANKARAM, T.; SURYANARANA, S. V. & PRASAD, G. (1998) – “Piezoelectric polymer composite materials”,  
*Current Science*, Vol 74 (11):967-976.
  
  - BOWEN, L. J. & FRENCH, K. W. (1992) – “Fabrication of Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites by Injection Molding”,  
*In Proceedings IEEE International Symposium Applications of Ferroelectrics*, 160-163.
  
  - CAPITÃO, R. C. & GREGÓRIO Jr., R. (2000) – “Morphology and Phase Transition of High Melt Temperature Crystallized Poly(vinylidene fluoride)”,  
*Journal of Material Science*, Vol 35 (2):299-306.
  
  - CESTARI, M. & GREGÓRIO Jr., R. (1994) – “Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene fluoride)”,  
*Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol 32 (5):859-870.
  
  - CHAN, H. L. W. & UNSWORTH, J. (1989) – “Simple Model for Piezoelectric Ceramic Polymer 1-3 Composites Used in Ultrasonic Transducer Applications”,  
*IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol 36 (4):434-441.
  
  - CHATTERTON, M.; KNIGHT, D.; MCINENLY, P. & TSANG, K. (2002, March)  
– “Advanced Polymer Structure, Properties and Processing”.  
Communication presented in the Department of Chemical Engineering, Queen’s University, Kingston, Ontário.
  
  - CREEDON, M. J. & SCHULZE, W. A. (1994) – “Axially Distorted 3-3 Piezoelectric Composites for Hydrophone Applications”, *Ferroelectrics*, Vol 153:333-339.

- 
- CROSS, L. E. (1996) – “Ferroelectric Materials for Electromechanical Transducer Applications”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol 43:108-115.
  
  - DAS – GUPTA, D. K. (1981) – “On the Nature of Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride”, *Ferroelectrics*, Vol 33:75-89.
  
  - DAVIES, G. T.; BROADHURST, M. G.; MCKINNEY, J. E. & COLLINS R. E. (1978) – “Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride – A model”, *Journal of Applied Physics*, Vol 49(10):4992-4997.
  
  - DIAS, C. J. & DAS – GUPTA, D. K. (1996) – “Inorganic Ceramic/Polymer Ferroelectric Composite Electrets”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol 3 (5):706-734.
  
  - EGUSA, S. & IWASAWA, N. (1993) – “Piezoelectric Paints: Preparation and Applications as Built-in Vibration Sensors of Structural Materials”, *Journal Material Science*, Vol 28:1667-1672.
  
  - FRANTTI, J.; IVANOV, S.; ERIKSSON, S; RUNDLOF, H.; LANTTO, V.; LAPPALAINEN, J & KAKIHANA, M. (2002) – “Phase Transitions of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  Ceramics”, *Physical Review B*, Vol 66, 064108-15.
  
  - FURUKAWA, T.; ISHIDA, K. & FUKADA, E. (1979) – “Piezoelectric Properties in the Composite Systems of Polymers and PZT Ceramics”, *Journal of Applied Physics*, Vol 50(7):4904-4912.
  
  - GLASSER, L. (1975) – “Proton Conduction and Injection in Solids”, *Chemical Reviews*, 75(1):21–59.
  
  - GLUSHANIN, S. V. & TOPOLOV, V. Y. (2005) – “A Hierarchy of Inclusions and Electromechanical Properties of 0–3 Ceramic/Polymer Composites”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38:2460–2467.

- 
- GREGÓRIO Jr., R. & UENO, E. M. (1999) – “Effect of Crystalline Phase, Orientation and Temperature on the Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)”, *Journal of Materials Science*, Vol 34 (18):4489-4500.
  
  - HEYMANS, N. & EL MOHAJIR, B. E. (2001) – “Changes in Structural and Mechanical Behaviour of PVDF with Processing and Thermomechanical Treatments. 1. Change in Structure”, *Polymer*, 42(13):5661–5667.
  
  - HILCZER, B.; KULEK, J.; MARKIEWICZ, E.; KOSEC, M. & MALIC, B. (2002) – “Dielectric relaxation in ferroelectric PZT-PVDF nanocomposites”, *Journal of Non – Crystalline Solids*, 305:167–173.
  
  - HOY, C. A. V.; BARDA, A.; GRIFFITH, M. & HALLORAN, J. W. (1998) – “Microfabrication of Ceramics by Co-extrusion”, *Journal of the American Ceramic Society*, 81:152–156.
  
  - JAYASUNDERE, N. & SMITH, B. V. (1993) – “Dielectric Constant for Binary Piezoelectric 0-3 Composites”, *Journal of Applied Physics*, 73(5):2462–2466.
  
  - KWOK, K. W.; CHAN, H. L. W. & CHOY, C. L. (1999) – “Lead Zirconate Titanate / Poly(vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) 1-3 Composites for Ultrasonic Transducer Applications”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol 46 (3):626-637.
  
  - LEVASSORT, F.; TOPOLOV, V. Y. & LETHIECQ, M. (2000) – “A Comparative Study of Different Methods of Evaluating Effective Electromechanical Properties of 0–3 and 1–3 Ceramic/Polymer Composites”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:2064–2068.
  
  - MALISKA, A. M. (2006) “Microscopia Eletrónica de Varredura e Microanálise”, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

- 
- MANO, J. F.; COSTA, A. M.; SCHMIDT, V. H. & LANCEROS-MÉNDEZ, S. (2001) – “FTIR and DSC Studies of Mechanically Deformed  $\beta$ -PVDF”, *Journal of Macromolecular Science – Physics*, 40 B (3-4):517–527.
  
  - MARRA, S. P.; RAMESH, K. T. & DOUGLAS, A. S. (1999) – “The mechanical properties of lead-titanate/polymer 0-3 composites”, *Composites Science and Technology*, Vol 59: 2163–2173.
  
  - MENISSEZ, C.; SIXOU, B.; DAVID, L. & VIGIER, G. (2005) – “Dielectric and Mechanical Relaxation Behaviour in Poly(butyl methacrylate) Isomers”, *Journal of Non – Crystalline Solids*, 351:595–603.
  
  - MURALIDHAR, C. & PILLAI, P. K. C. (1988) - “Effect on the Melting Point and Heat of Fusion of PVDF in Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>)/Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Composites”, *Materials Research Bulletin.*, Vol 23:323-326.
  
  - NALWA, H. S. (1991) – “Recent Developments in Ferroelectric Polymers”, *Journal of Macromolecular Science –Part C: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 31(4):341–432.
  
  - NAN, C. W. (2001) – “Comment on “Effective dielectric function of a random medium””, *Physical Review B*, 63:176201.
  
  - NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P. & CROSS, L. E. (1978) – “Connectivity and Piezoelectric - Pyroelectric Composites”, *Materials Research Bulletin*, Vol 13:525–536.
  
  - OHARA, Y.; MIYAYAMA, M.; KOUMOTO, K. & YANAGIDA. (1993) – “PZT-Polymer Piezoelectric Composites: A design for an Acceleration Sensor”, *Sensors and Actuators*, Vol.A36:121-126.



- 
- PALETTO, J.; GOUTTE, R. & EYRAUD, L. (1973) – “Theorie Approchee de la Permittivite Dielectrique d’un Melange”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.6:58-66.
  
  - SAVAKUS, H. P.; KLICKER, K. A. & NEWNHAM, R. E. (1981) - “PZT – Epoxy Piezoelectric Transducers: A simplified fabrication approach”, *Materials Research Bulletin.*, Vol 16:677-686.
  
  - SAYER, M.; JUDD, B.; EL-ASSAL, K. & PARSAD, E. (1981) - “Poling of piezoelectric ceramics”, *J. Canadian Ceram. Soc.*, 50.
  
  - SENCADAS, V.; COSTA, C. M.; MOREIRA, V. M.; MONTEIRO. J.; MENDIRATTA, S. K.; MANO, J. F. & LANCEROS-MÉNDEZ, S. (2005) - “Poling of  $\beta$ -Poly(vinylidene fluoride): Dielectric and IR Spectroscopy Studies”, *e-Polymers*, 002.
  
  - SENTHILKUMAR, R.; SRIDEVI, K.; VENKATESAN, J.; ANNAMALAI, V. & VIJAYA, M. S. (2005) - “Investigations on Ferroelectric PZT-PVDF Composites of 0 – 3Connectivity”, *Ferroelectrics*, Vol 325:121-130.
  
  - TING, R. Y.; SHAULOV, A. A. & SMITH, W. A. (1990) – “Piezoelectric Properties of 1-3 Composites of a Calcium Modified Lead Titanate in Epoxy Resins”, *IEEE Ultrasonics Symposium*, Vol 2(4-7):707-710.
  
  - TOPOLOV, V. Y. & KAMLAH, M. (2004) – “Piezoelectric Properties of PbTiO<sub>3</sub>-Based 0–3 and 0–1–3 Composites”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37:1576–1585.
  
  - TRESSLER, J. F.; ALKOY, S. & NEWNHAM, R. E. (1998) – “Piezoelectric Senosrs and Sensor Materials”, *Journal of Electroceramics*, 2(4):257–272.

- VENKATRAGAVARAJ, E.; SATISH, B.; VINOD, P. R. & VIJAYA, M. S. (2001) – “Piezoelectric Properties of Ferroelectric PZT–Polymer Composites”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34:487–492.
  
- WENGER, M. P.; BLANAS, P.; SHUFORD, R. J. & DAS-GUPTA, D. K. (1996, January). “Acoustic Emission Signal Detection by Ceramic/polymer Composite Piezoelectric Embedded in Glass-epoxy Laminates”. Communication presented in 4<sup>th</sup> International Conference on Polymer Characterization, Univ. of North Texas, Denton (USA).
  
- WILSON, S. A.; MAISTROS, G. M. & WHATMORE, R. W. (2005) – “Structure Modification of 0–3 Piezoelectric Ceramic/Polymer Composites Through Dielectrophoresis”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38:175–182.
  
- YAMADA, T.; UEDA, T. & KITAYAMA, T. (1982) – “Piezoelectricity of a High-Content Lead Zirconate Titanate/Polymer Composite”, *Journal of Applied Physics*, 53(6):4328–4332.
  
- YEBRA, C. L. (1997) – “Relajacion de la Conduktividad Electrica en Conductores Ionicos Cristalinos”.
  
- ZUCOLOTTO, V.; AVLYANOV, J.; GREGORIO Jr, R. & MATTOSO, L. H. C. (2004) – “Melt Processing of Composites of PVDF and Carbon Black Modified with Conducting Polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 94:553–557.

### 3. PÁGINAS WEB:

- HARRISON, I. R. (2001), <http://www.personal.psu.edu/faculty/i/r/irh1/>.