

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**SANDRA PATRÍCIA DA SILVA TITA**

**Filmes de compósitos termoplásticos com partículas piezoelétricas:  
processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento**

**São Carlos  
2020**



**SANDRA PATRÍCIA DA SILVA TITA**

**Filmes de compósitos termoplásticos com partículas piezoelétricas:  
processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento**

**Versão Corrigida**

(Versão original encontra-se na unidade que aloja  
o Programa de Pós-graduação)

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Assoc. José Ricardo Tarpani

**São Carlos  
2020**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

T617f Tita, Sandra Patrícia da Silva  
Filmes de compósitos termoplásticos com partículas piezoelétricas: processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento / Sandra Patrícia da Silva Tita; orientador José Ricardo Tarpani. São Carlos, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. Filmes inteligentes. 2. Ionômeros. 3. Compósitos termoplásticos. 4. PZT. 5. Sensor de dano.  
I. Título.

## **FOLHA DE JULGAMENTO**

Candidata: Bacharel **SANDRA PATRICIA DA SILVA TITA.**

Título da tese: " Filmes de compósitos termoplásticos com partículas piezoelétricas: processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento".

Data da defesa: 29/05/2020.

### **Comissão Julgadora**

### **Resultado**

Prof. Associado <b>José Ricardo Tarpani</b> <b>(Orientador)</b> (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	<b>Aprovada</b> ___
Profa. Associada <b>Marcia Cristina Branciforti</b> (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	<b>Aprovada</b> ___
Prof. Dr. <b>Luiz Antonio Pessan</b> (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	<b>Aprovada</b> ___
Profa. Dra. <b>Guilhermina Ferreira Teixeira</b> (Universidade Federal de Goiás/UFG)	<b>Aprovada</b> ___
Prof. Dr. <b>Rui Jorge Sousa Costa de Miranda Guedes</b> (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto/FEUP)	<b>Aprovada</b> ___

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Ao meu esposo amado, Volnei, pelo amor, pela doçura de sua presença em minha vida e pelo incansável incentivo ao meu trabalho.

Ao meu filho amado, Gabriel, pelo milagre do nosso encontro, pela sua alegria e pelo amor no seu olhar que me tornam mais forte todos os dias.



## AGRADECIMENTOS

***A Deus, por tudo que concede à minha vida.***

***À Família, pela saudade que me inspira e pela fortaleza que me compõe.***

Ao Prof. Assoc. José Ricardo Tarpani, por ter concedido a oportunidade de crescimento científico e intelectual durante a elaboração desse trabalho.

A todos amigos e colegas do GECOM (Group of Engineered Composite Materials) da EESC/USP, pelo apoio e companheirismo.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (EESC/USP), pelo apoio nas questões administrativas e burocráticas.

À Prof.a Tit. Maria Aparecida Zaghete Bertochi, por ter permitido gentilmente a utilização da infraestrutura do Laboratório Interdisciplinar de Estudos Cerâmicos (LIEC), do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, do Instituto de Química/Universidade Estadual Paulista-Araraquara (IQ/Unesp-Araraquara), durante as sínteses do material cerâmico, as preparações dos filmes de compósito e as respectivas caracterizações, além disso, pelas valiosas discussões no transcorrer dos trabalhos.

À Dr.a Guilhermina Ferreira Teixeira (LIEC/IQ/Unesp-Araraquara), pelas sínteses do material cerâmico, pela importante colaboração nas caracterizações, assim como pela participação em discussões de alto nível científico.

Ao Instituto de Química/Unesp-Araraquara, por disponibilizar infraestrutura e laboratórios necessários à realização de importantes etapas desse trabalho.

Ao Prof. Fernão Domingos de Montenegro Baptista Malheiro de Magalhães, do Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE), do Departamento de Engenharia Química/Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEQ/FEUP-Portugal), por acreditar na proposta desse trabalho, além de disponibilizar toda infraestrutura necessária à dispersão das partículas cerâmicas na matriz polimérica e à preparação dos filmes de compósitos, assim como viabilizou as análises das propriedades térmicas, térmicas dinâmico-mecânicas, elétricas e mecânicas.

À Ph.D Diana Paiva (LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal), cujas contribuições foram muito importantes às dispersões das partículas cerâmicas na matriz polimérica e às análises das propriedades térmicas, térmicas dinâmico-mecânicas, elétricas e



mecânicas.

À Ph.D Tânia Sofia Teixeira Lopes (LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal), cujas contribuições foram essenciais às análises das propriedades elétricas por espectroscopia de impedância.

Ao Msc. Roberto Carlos Pinto, do Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto-UPTEC (LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal), pelas importantes orientações e dicas ao estabelecimento dos parâmetros de operação da prensa hidráulica utilizada durante a preparação dos filmes flexíveis poliméricos via moldagens por compressão a quente.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP- Portugal), por permitir acessos aos seus laboratórios e à infraestrutura adequada à realização de importantes etapas dos trabalhos.

À DuPont, pelo fornecimento dos ionômeros utilizados como matrizes poliméricas dos filmes de compósitos desenvolvidos nesse trabalho.

Ao Msc. Bruno Bassi Millan Torres, do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross", do Instituto de Física de São Carlos/USP (IFSC/USP), pelas discussões durante as tentativas de obtenção de filmes poliméricos utilizando a metodologia de *solvent casting*.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo (Grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo), do IFSC/USP, pelas caracterizações através das técnicas de ressonância magnética nuclear no estado sólido, assim como pelas imprescindíveis discussões durante os estudos sobre a estrutura e a dinâmica molecular nos filmes poliméricos.

Ao Grupo de Estruturas Aeronáuticas do Departamento de Engenharia Aeronáutica da EESC/USP, por todo apoio dado aos testes para avaliar a capacidade de sensoriamento dos filmes para monitoramento de dano em estruturas aeronáuticas.

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, por onde passei, foram parte da força motriz para a concretização desse Sonho: servidores e colaboradores da seção de pós-graduação, das bibliotecas, dos laboratórios e dos setores de infraestrutura (limpeza, restaurantes universitários, segurança, serviços de saúde e tantos outros inesquecíveis parceiros).

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo período concedido de bolsa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



“O mais competente não discute, domina a sua ciência e cala-se.”

Voltaire (François-Marie Arouet)



## RESUMO

TITA, S. P. S. **Filmes de compósitos termoplásticos com partículas piezoelétricas: processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento.** 196p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Sensores baseados em compósitos termoplásticos com partículas cerâmicas que associem propriedades de sensoriamento, facilidade de processamento, adequadas propriedades mecânicas e boa flexibilidade são alvo de muitas pesquisas. Os estudos que visam à elaboração de filmes flexíveis de materiais compósitos baseados em ionômeros poliméricos-PZT, com frações volumétricas menores que 10% v/v PZT, para sensoriamento de danos em estruturas aeronáuticas são pouco explorados. Nestes estudos, preparou-se filmes de compósitos à base de copolímero EMAA(Na<sup>+</sup>) e de terpolímero EMAABA(Zn<sup>2+</sup>) com espessuras entre 50 e 100 µm. Foram utilizadas diferentes frações volumétricas de micropartículas cerâmicas de PZT nos compósitos SNaPZTx e SZnPZTx, sendo x iguais a 1, 3, 5 e 7% v/v de PZT. Dispersou-se o PZT na matriz por extrusão em equipamento com dupla rosca cônica e moldou-se os filmes por compressão a quente. Os filmes de matriz polimérica sem o PZT (SNa0 e SZn0) e seus respectivos compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx) foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e tração mecânica. Avaliou-se, por espectroscopia de impedância, a polarização dos filmes usando campo elétrico em banho de óleo de silicone com posterior determinação do coeficiente de carga piezoelétrico ( $d_{33}$ ). Por espectroscopia de impedância, avaliou-se também as tendências da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) e da condutividade elétrica nos filmes. Apresentou-se também testes para uma avaliação qualitativa da capacidade de sensoriamento dos filmes de compósitos. As melhores dispersões de PZT foram para as frações volumétricas de 3 e 5% para ambas matrizes termoplásticas. As análises térmicas (DSC e TG), os ensaios por DMTA e tração mecânica revelaram que as propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas não foram prejudicadas com a adição do material cerâmico. Mesmo sem polarização foi possível determinar sinais de propriedades elétricas, sendo os filmes compósitos SNaPZT1, SNaPZT3 e SZnPZT7 os que melhor responderam. Uma vez que não houve prejuízos nas diferentes propriedades avaliadas dos filmes de compósitos e com base nos resultados qualitativos dos testes para avaliar a capacidade de sensoriamento, conclui-se que é viável a aplicação dos filmes para monitoramento de danos estruturais.

Palavras-chave: Filmes inteligentes. Ionômeros. Compósito termoplástico. PZT. Sensor de dano.



## ABSTRACT

TITA, S. P. S. **Thermoplastic composite films with piezoelectric particles: processing, characterization and evaluation for sensing.** 196p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Piezoelectric sensors are based on thermoplastic composites with ceramic particles, which has sensor properties, easy processing, adequate mechanical properties and good flexibility have been researched. The studies that goal to produce flexible films of composite materials based on ionomers-PZT, and volume fractions lower than 10% v/v PZT, in order to monitor damage in aeronautical structures are low investigated. In the present study, it was obtained composite films based on EMAA(Na<sup>+</sup>) copolymer and EMAABA(Zn<sup>2+</sup>) terpolymer with thickness of 50-100 µm. It was used different volume fractions of PZT ceramic microparticles of SNaPZTx e SZnPZTx composites, where x is equal to 1, 3, 5 and 7% v/v of PZT. It was dispersed the PZT in the matrix via extrusion by using an equipment with double conic screws. After, the extruded was molded by using a hot press in order to obtain the flexible film. The films of polymer matrix without PZT (SNa0 and SZn0) and their respective composites (SNaPZTx and SZnPZTx) were characterized by X-ray diffraction (DRX), differential scanning calorimetric (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and mechanical tensile test. By using impedance microscopy, it was evaluated the piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of polarized films via electrical filed in silicon oil bath. By using impedance spectroscopy, it was also analyzed the tendency of the dielectric constant ( $\epsilon$ ) and the electrical conductivity of the films. Better dispersions of the PZT were found for volume fractions of 3 and 5% considering both thermoplastic matrixes. The thermal analysis (DSC and TG), and the DMTA results, as well as tensile tests showed that the thermal, mechanical and thermomechanical properties were not harmed with the addition of ceramic material. Even without polarization, it was possible to determine electrical signals (and properties), and SNaPZT1, SNaPZT3 e SZnPZT7 composites showed better responses. Considering that there were not harm effects for different properties of the composite films and based on the qualitative results of the test to evaluate the sensing capacity, it is possible to conclude that is feasible to apply the films for monitoring damage in structures.

Keywords: Smart films. Ionomers. Thermoplastic Composites. PZT. Damage sensor.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura molecular do ionômero Surlyn® 8940 (DuPont) com destaque (linhas tracejadas) do agregado iônico.....	31
Figura 1.2 – Diagrama do sistema binário $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ e da célula unitária em diferentes fases, acima e abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), sendo: $P_C$ , referente à fase paraelétrica de simetria cúbica; $F_{R(HT)}$ e $F_{R(LT)}$ , referentes às fases ferroelétricas com composições de simetrias romboédricas de alta e baixa temperatura, respectivamente; $FT$ , referente à fase ferroelétrica de simetria tetragonal; e $AF_T$ e $AF_O$ , referentes às fases antiferroelétricas tetragonal e ortorrômbica, respectivamente.....	35
Figura 1.3 – Representação esquemática da cela unitária de estruturas tipo perovskita, sendo: (a) estrutura tipo $ABO_3$ e (b) posições dos íons para o PZT.....	36
Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura perovskita considerando os octaedros de coordenação $BO_6$ .....	37
Figura 1.5 – Representação esquemática de diferentes tipos de conectividades em compósitos piezoelétricos.....	38
Figura 1.6 – Ensaio de certificação aeronáutica, sendo: (a) ensaio de pouso forçado com destaque para grandes deformações causadas pelo impacto da fuselagem no solo e (b) ensaio de certificação de asas em condição de carregamento de flexão máxima, também com a geração de grandes deformações na estrutura avaliada.....	40
Figura 2.1 – Estrutura da cadeia principal e dos grupos químicos pendentes presentes no ionômero Surlyn® 8940 fabricado pela DuPont, sendo: x, y e z correspondentes ao etileno, ácido metacrílico e metacrilato do íon-metal (M), respectivamente.....	47
Figura 2.2 – Estrutura molecular do <i>n</i> -butil acrilato presente como um dos comonômeros do Surlyn® 9320.....	48
Figura 2.3 – Representação esquemática dos efeitos do ciclo de aquecimento/resfriamento na transição ordem-desordem e na cristalização do ionômero.....	52
Figura 2.4 – Representação esquemática do <i>multiplet</i> iônico e da região de mobilidade restrita descrita pelo Modelo EHM copolímero poli(estireno-co-metacrilato de sódio).....	54
Figura 2.5 – Representação esquemática da formação dos <i>clusters</i> com o aumento do conteúdo iônico nos ionômeros, sendo as concentrações de íons representadas como: (a) baixa; (b) intermediária e (c) alta. Os <i>multiplets</i> estão representados como círculos escuros pequenos e as regiões de mobilidade restrita na cor cinza.....	55

Figura 2.6 – Representação esquemática das distribuições dos grupos iônicos nas cadeias poliméricas.....	56
Figura 2.7 – Copolimerização para obtenção do ionômero baseado no poli(etileno-co-ácido metacrílico), ou EMAA.....	57
Figura 2.8 – Representação esquemática da formação do radical de carbono durante uma polimerização via radicais livres, sendo: X <sup>o</sup> espécie radicalar iniciadora do processo de polimerização.....	58
Figura 2.9 – Representação esquemática da formação de rede supramolecular via (I)-Ligações de Hidrogênio, (II) Ionômeros, (III) Metal Ligante e (IV) $\pi - \pi$ Stacking.....	59
Figura 2.10 – Representação esquemática estrutura hierárquica dos ionômeros.....	60
Figura 2.11 – Representação esquemática de impacto balístico e fratura em placa de ionômero <i>selfhealing</i> .....	61
Figura 2.12 – Representação esquemática da movimentação dos íons (marcados com asteriscos) da célula unitária (em destaque com linhas pontilhadas) de um cristal piezoelétrico, sob excitação mecânica (compressão), e da consequente geração de dipolo elétrico (polarização).....	63
Figura 2.13 – Representação esquemática dos efeitos piezoelétricos (a) direto e (b) inverso.....	63
Figura 2.14 – Resumo da classificação dos cristais de acordo com o comportamento de polarização e a estrutura cristalina.....	65
Figura 2.15 – Correlação esquemática entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos.....	67
Figura 2.16 – Representação esquemática dos modos de acoplamento piezoelétrico $d_{33}$ e $d_{31}$ .....	68
Figura 2.17 – Síntese de material cerâmico pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini), sendo: (a) processo de quelação entre os sais do cátion e o ácido cítrico e (b) reação de polimerização, via esterificação, entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol (álcool poli-hidroxilado).....	70
Figura 2.18 – Unidade repetitiva $(-H_2C-CF_2-)_n$ presente na estrutura molecular do polímero PVDF.....	73
Figura 2.19 – Representação esquemática das conformações das cadeias poliméricas do PVDF, com destaque das fases cristalinas $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ .....	74
Figura 2.20 – Representação esquemática das conformações das cadeias poliméricas do PVDF: (a) $tg^+tg^-$ e (b) <i>all-trans</i> . As setas representam a direção dos momentos de dipolo elétrico do $CF_2$ com relação ao plano definido pelas cadeias carbônicas do polímero.....	75
Figura 3.1 – PZT em pó sintetizado pelo método de Pechini (método dos precursores poliméricos), antes de ser submetido à moagem em moinho de bolas.....	80

Figura 3.2 – Fluxograma esquemático das etapas de processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento dos filmes flexíveis poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx), sendo x igual a 1%, 3%, 5% e 7%....	82
Figura 3.3 – Ionômeros do tipo Surlyn® em <i>pellets</i> comercializado pela DuPont™, sendo: (a) Surlyn® 8940 (SNa0) e (b) Surlyn® 9320 (SZn0).....	83
Figura 3.4 – Extrusora Xplore® Netherlands, modelo IM5, com dupla rosca cônica, utilizada para distribuição/dispersão das partículas de PZT nas matrizes SNa0 e SZn0, sendo: (a) extrusora desligada; (b) extrusora em operação, sendo alimentada pelo material polimérico; e (c) detalhamento da dupla rosca cônica.....	84
Figura 3.5 – Molde utilizado na preparação dos filmes finos: (a) e (b) projeto; (c) molde fechado; (d) partes constituintes do molde; (e) e (f) utilização de filmes Kapton®.....	85
Figura 3.6 – Medição das espessuras dos filmes flexíveis com dispositivo Elcometer®, sendo: (a) detalhamento do medidor de espessura e (b) medição da espessura de amostra de filme flexível de compósito SNaPZT3.....	86
Figura 3.7 – Ensaio de tração utilizando equipamento da Mecmesin® modelo MultiTest 1-d, sendo: (a) visão geral do equipamento; e ensaios de tração em andamento referentes às amostras (b) SNaPZT5 e (c) SZnPZT1.....	89
Figura 4.1 – Padrão de difração de raios-X das partículas cerâmicas de PZT sintetizadas pelo Método Pechini, destacando-se: (a) picos e (b) sobreposições típicos da coexistência das fases tetragonal (T) e romboédrica (R) na região limítrofe da fase morfotrópica.....	94
Figura 4.2 – Padrões de difração de raios-X das partículas cerâmicas de PZT – Pb(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> - sintetizadas sob diferentes composições molares entre Zr/Ti, sendo: (a) x = 0,515, (b) x = 0,520, (c) x = 0,525 e (d) x = 0,530.....	95
Figura 4.3 – Imagens por MEV em modo SE ( <i>secondary electrons</i> ) das partículas de PZT sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini), com destaques de medidas das dimensões de algumas partículas individuais.....	96
Figura 4.4 – Imagens de MEV das superfícies de fraturas dos extrudados compósitos com matrizes SNa0 e SZn0, obtidos após extrusão (indicados com a letra “e” em sobrescrito), antes da moldagem dos filmes flexíveis por compressão a quente, sendo: (a) SNaPZT3 <sup>e</sup> , (b) SNaPZT5 <sup>e</sup> , (c) SZnPZT3 <sup>e</sup> e (d) SZnPZT5 <sup>e</sup> .....	97
Figura 4.5 – Imagens de MEV das superfícies de fratura criogênica dos filmes compósitos com matrizes SNa e SZn obtidos após extrusão e moldagem por compressão a quente, sendo: (a) SNa0, (b) SZn0, (c) SNaPZT3, (d) SZnPZT3, (e) SNaPZT5, e (f) SZnPZT5.....	99
Figura 4.6 – DRX dos filmes de SNa e dos compósitos SNaPZTx obtidos após extrusão e moldagem por compressão a quente, sendo: (a) três regiões diferentes de uma mesma amostra do filme SNa0; (b) nos filmes de SNaPZTx, destaques (asteriscos) dos picos referentes ao PZT (razão Zr/Ti de 52/48); (c) identificação dos planos cristalográficos do PZT nos filmes compósitos.....	101

Figura 4.7 – Padrões de difração de Raios-X do (a) polietileno de baixa densidade com destaque (círculo em linha tracejada na cor vermelha) do pico de fração referente ao plano (200), em 23°, de cristais ortorrômbicos e (b) copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) parcialmente neutralizado com íons sódio (Na <sup>+</sup> ) – ionômero EMAA-Na <sup>+</sup> .....	102
Figura 4.8 – DRX dos filmes de SZn e dos compósitos SZnPZTx obtidos após extrusão e moldagem por compressão a quente, sendo: (a) três regiões diferentes de uma mesma amostra do filme SZn0; (b) nos filmes de SZnPZTx, destaques (asteriscos) dos picos referentes ao PZT (razão Zr/Ti de 52/48); (c) identificação dos planos cristalográficos do PZT nos filmes compósitos.....	103
Figura 4.9 – Representação esquemática de um novo modelo morfológico para ionômero aleatório EMAA-Na <sup>+</sup> (do tipo SNa0) após o envelhecimento a seco sob temperatura ambiente, por duas semanas, sendo: região com aumento (destaque em círculo) para melhor visualizar os meros MAA e MAA-Na <sup>+</sup> (pontos abertos e fechados na cor verde, respectivamente). Os cristais secundários de polietileno se encontram na região amorfa.....	104
Figura 4.10 – Curvas de TG dos filmes poliméricos, sendo: (a) SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx).....	105
Figura 4.11 – Curvas de DSC dos filmes poliméricos referentes aos intervalos de temperaturas de transição ordem-desordem ( <i>healing</i> ), $t_{ord-desord}$ , sendo: (a) SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx).....	109
Figura 4.12 – Curvas de DSC dos filmes poliméricos referentes aos intervalos de temperaturas de cristalização ( $t_{crist}$ ), sendo: (a) SNa0 e seus compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) SZn0 e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).....	112
Figura 4.13 – Curvas de DSC dos filmes poliméricos referentes ao segundo aquecimento para determinação da $t_f$ , com destaques das regiões associadas às transições relacionadas aos <i>multiplets</i> (região A), às ramificações e aos grupos ácidos não neutralizados (região B) e aos grupos ácidos na forma de dímeros que agem como pontos de entrecruzamento (região B'), sendo: (a) matriz SNa0 sem PZT e seus compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) matriz SZn0 sem PZT e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).....	116
Figura 4.14 – RMN de estado sólido do filme flexível SNa0 (sem PZT) a partir da inversão a partir do modelo de Anderson Weiss do experimento DF-MSE em função do tempo de filtro.....	117
Figura 4.15 – Curvas DMA referentes aos filmes poliméricos de SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx), sendo: módulos de armazenamento (E') (a) apenas do filme SNa0 a partir de -140 °C e (b) de todos os filmes a partir de -100 °C; módulos de perda (E'') (c) apenas do filme do SNa0 a partir de -140 °C e (d) de todos os filmes a partir de -100 °C.....	119
Figura 4.16 – Tendência da variação dos valores dos módulos de armazenamento (E') em função da fração volumétrica de PZT para os filmes poliméricos de SNa0 e seus compósitos SNaPZTx, sendo: (a) -60 °C, (b) -20 °C, (c) 0 °C, (d) 20 °C, (e) 40 °C e (f) 55 °C.....	123

Figura 4.17 – Estudos por RMN de estado sólido dos filmes SNaPZTx, sendo “x” igual 0, 1, 3 e 7% v/v de PZT, utilizando as técnicas: (a) “ <sup>13</sup> C Cross-Polarization Magic Angle Spinning” ( <sup>13</sup> C CPMAS), em 43°C, com destaques dos deslocamentos químicos (em ppm) dos picos referentes aos grupos -CH <sub>2</sub> - de regiões cristalinas e amorfas da cadeia polimérica; e (b) “ <sup>13</sup> C Dipolar Chemical Shift Correlation” ( <sup>13</sup> C DIPSHIFT) em 83°C, com destaque da porção amorfa do SNaPZT7.....	124
Figura 4.18 – Comportamento linear dos valores dos módulos de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes poliméricos de SNa0 e seus compósitos SNaPZTx, sendo: (a) SNa0, (b) SNaPZT1, (c) SNaPZT3 e (d) SNaPZT7.....	125
Figura 4.19 – Curvas de DMA dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx), sendo tan δ em função da temperatura: (a) apenas do filme SNa0 a partir de -140 °C e (b) de todos os filmes a partir de -100 °C...	127
Figura 4.20 – Curvas DMA referentes aos filmes poliméricos de SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx), sendo: módulos de armazenamento (E') (a) apenas do filme SZn0 a partir de -140 °C e (b) de todos os filmes a partir de -100 °C; módulos de perda (E'') (c) apenas do filme do SZn0 a partir de -140 °C, com destaques das relaxações (β' e γ) observadas, e (d) de todos os filmes a partir de -100 °C.....	129
Figura 4.21 – Tendência da variação dos valores dos módulos de armazenamento (E') em função da fração volumétrica de PZT para os filmes poliméricos de SZn0 e seus compósitos SZnPZTx, sendo: (a) -60°C, (b) -40°C, (c) -20 °C, (d) 0°C, (e) 20°C e (f) 30°C.....	132
Figura 4.22 – Tendência da variação dos valores dos módulos de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes poliméricos de SZn0 e seus compósitos SZnPZTx, sendo: (a) SZn0, (b) SZnPZT1, (c) SZnPZT3 e (d) SZnPZT7.....	134
Figura 4.23 – Curvas de DMA dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx), sendo tanδ em função da temperatura: (a) apenas do filme SZn0 a partir de -140 °C e (b) de todos os filmes a partir de -100 °C.....	135
Figura 4.24 – Curvas de tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx).....	137
Figura 4.25 – Curvas de tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx).....	139
Figura 4.26 – Nível de deformação obtido pelos filmes de compósitos durante os ensaios de tração: (a) início do teste e (b) próximo à ruptura.....	140
Figura 4.27 – Comparativo das deformações máximas dos filmes de compósitos SNaPZTx (sendo x, de 0 a 7% v/v de PZT), SZnPZT30 (30% v/v de PZT) e somente PZT.....	141
Figura 5.1 – Representação esquemática dos tipos de percolação, segundo a teoria de percolação discreta, sendo: (a) percolação “bond” e (b) percolação “site”.....	145

Figura 5.2 – Curvas das constantes dielétricas obtidas por espectroscopia de impedância em função das frações volumétricas referentes aos filmes de SNaO e SZnO.....	147
Figura 5.3 – Curvas das constantes dielétricas e condutividades elétricas obtidas por espectroscopia de impedância em função das frações volumétricas, referentes aos filmes poliméricos de SNaO e seus compósitos com PZT (SNaPZTx).....	148
Figura 5.4 – Curvas das constantes dielétricas e condutividades elétricas obtidas por espectroscopia de impedância em função das frações volumétricas referentes aos filmes poliméricos de SZnO e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).....	149
Figura 5.5 – Configuração do sensor: filme de SNaPZT3 com eletrodos nas duas faces.....	152
Figura 5.6 – Fita de cobre adesiva.....	153
Figura 5.7 – Sensor com eletrodos de papel alumínio colados com tinta-prata.....	153
Figura 5.8 – Fios de cobre colados ao sensor piezoelétrico.....	154
Figura 5.9 – Aumento da amplitude do ruído do sensor pelo simples contato com a mão, sendo: (a) Sensor isolado e (b) Sensor em contato com a mão.....	155
Figura 5.10 – Sensor de filme de compósito SZnPZT5 (com eletrodos metálicos em ouro) deformado manualmente, apresentando sinal de resposta elétrica através do osciloscópio.....	156
Figura 5.11 – Configuração com a viga de aço sem furo para teste do sensor de filme de compósito SNaPZT3 (com eletrodos metálicos em ouro).....	157
Figura 5.12 – Configuração com a viga de aço com furo para teste do sensor de filme de compósito SNaPZT3 (com eletrodos metálicos em ouro): (a) esquema de montagem e (b) amostra utilizada.....	158
Figura 5.13 – Primeiro teste realizado na viga de aço com o sensor colado: deslocamento cíclico para baixo e para cima, bem como sinal de saída através do osciloscópio.....	159
Figura 5.14 – Segundo teste realizado na viga de aço com o sensor colado: deslocamento imposto para baixo e sinal de saída através do osciloscópio.....	160
Figura 5.15 – Aparato montado para o terceiro teste do sensor acoplado à viga de aço.....	161
Figura 5.16 – Terceiro teste realizado na viga de aço com o sensor colado: deslocamento imposto para baixo e sinal de saída através do <i>software</i> do LabAmp.....	162
Figura A.1 – Sistema de aquecimento utilizado na fusão do ionômero, sendo: 1) termopar, 2) banho de óleo de silicone, 3) placa de aquecimento e 4) béquer.....	179
Figura A.2 – Ionômero Surlyn® fundido em sistema aberto usando banho de óleo de silicone e placa de aquecimento.....	180

Figura A.3– Sistema de refluxo sob agitação magnética utilizado na preparação dos filmes pouco espessos através de <i>casting</i> em solução, sendo: 1) termopar, 2) banho de óleo de silicone, 3) placa de aquecimento, 4) balão de três bocas de fundo redondo, 5) condensador de bolas (Allihn) com circulação de água gelada e 6) termômetro.....	181
Figura A.4 – Dissolução dos ionômeros por <i>casting</i> em diferentes sistemas de solventes, sendo: Surlyn® sódio com concentração do ionômero igual a 20 g/L (a) apenas em xileno, (b) em xileno/n-butanol, (c) em xileno/n-butanol/etileno glicol, (d) a 5 g/L em xileno/n-butanol/etileno glicol; Surlyn® zinco a 5 g/L (e) em xileno/n-butanol/etileno glicol.....	183
Figura A.5 – Preparação dos compósitos ionômeros-PZT por <i>casting</i> no sistema de solventes xileno/n-butanol/etileno glicol a 5 g/L, sendo: Surlyn® Na (a) 0,1% PZT e (b) 1,0 % PZT; Surlyn® Zn (c) 0,1% PZT e (d) 1,0 % PZT.....	184
Figura A.6 – Adaptação de sistema de secagem sob vácuo dos filmes de ionômeros e de compósitos ionômeros-PZT obtidos por <i>casting</i> com solventes, sendo: (a) placa de aço inox com furos sob a qual as placas de petri ficaram acomodadas e (b) sistema de vácuo adaptado em estufa com circulação de ar.....	185
Figura A.7 – Espectro de absorção no IV das amostras de <i>pellets</i> do ionômero Surlyn® sódio, filmes de ionômero Surlyn® sódio e filmes de compósito ionômero Surlyn® sódio-1% PZT, obtidos por <i>casting</i> .....	186
Figura A.8 – Imagens de MEV dos filmes de compósitos ionômero Surlyn® Na-1% PZT obtidos por <i>casting</i> com solventes (xileno/n-butanol/etileno glicol).....	187
Figura B.1 – Circuito elétrico equivalente utilizado para verificar o comportamento elétrico do filme de compósito.....	189
Figura B.2 – Comportamento esperado do sistema.....	190
Figura B.3 – Circuito elétrico a ser utilizado para determinar as frequências de ressonância do filme piezoelétrico.....	191
Figura B.4 – (a) Fonte geradora de frequência e (b) osciloscópio usados para determinar as frequências de ressonância.....	191
Figura B.5 – Viga engastada (na posição horizontal) montada sobre um <i>shaker</i> para ensaio de vibração com excitação via aceleração de base.....	192
Figura B.6 – Viga engastada (na posição vertical) para ensaio de vibração com excitação na extremidade através de um <i>shaker</i> .....	193





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Densidades dos filmes poliméricos flexíveis com matriz SNa0 e seus compósitos SNaPZTx, sendo x igual a 1, 3, 5, 7, 20, 30 e 50% PZT, indicadas como $\rho_{sf}^{Na}$ .....	42
Tabela 1.2 – Densidades dos filmes poliméricos com matriz SZn0 e seus compósitos SZnPZTx, sendo x = 1, 3, 5, 7, 20, 30 e 50% PZT, indicadas como $\rho_{sf}^{Zn}$ .....	43
Tabela 2.1 – Principais materiais compósitos piezoelétricos: classes cristalinas e os sistemas cristalinos.....	66
Tabela 2.2 – Quadro comparativo entre algumas propriedades das matrizes do tipo EMAANa, EMAABAZn e PVDF.....	76
Tabela 4.1 – Determinação das frações volumétricas de PZT nos filmes poliméricos das matrizes sem PZT (SNa0 e SZn0) e dos compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).....	106
Tabela 4.2 – Perda de massa em função da temperatura para os filmes poliméricos SNa0 sem PZT e seus compósitos (SNaPZTx).....	107
Tabela 4.3 – Perda de massa em função da temperatura para os filmes poliméricos SZn0 sem PZT e seus compósitos (SZnPZTx).....	107
Tabela 4.4 – Temperaturas dos picos endotérmicos referentes aos eventos de ordem-desordem ( <i>healing</i> ), $t_{ord-desord}$ , dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e de seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).....	111
Tabela 4.5 – Temperaturas dos picos exotérmicos referentes à cristalização ( $t_{crist}$ ), entalpias de cristalização normalizadas ( $\Delta H_{crist}^*$ ) e índice de cristalinidade dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e de seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).....	113
Tabela 4.6 – Temperaturas dos picos endotérmicos do segundo aquecimento referentes à fusão ( $t_f$ ) dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).....	117
Tabela 4.7 – Módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 e seus compósitos SNaPZTx.....	121
Tabela 4.8 – Módulos de perda ( $E''$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 e seus compósitos SNaPZTx.....	122
Tabela 4.9 – Variações percentuais dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, obtidas por DMA, entre os filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 (utilizado como referência) e seus compósitos SNaPZTx.....	122

Tabela 4.10 – Quadro comparativo dos resultados obtidos da $T_{g,clusters}$ (ou $t_{ord-desord}$ ) por DMA, considerando as temperaturas <i>onset</i> dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e as temperaturas dos picos das curvas de módulo de perda ( $E''$ ), com os resultados das $t_{ord-desord}$ obtidos nas análises por DSC para os filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 e seus compósitos SNaPZTx.....	126
Tabela 4.11 – Módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.....	130
Tabela 4.12 – Módulos de perda ( $E''$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.....	131
Tabela 4.13 – Variações percentuais dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, obtidas por DMA, entre os filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.....	133
Tabela 4.14 – Quadro comparativo dos resultados obtidos por DMA, considerando as temperaturas <i>onset</i> dos módulos de armazenamento ( $E'$ ), as temperaturas dos picos das curvas de módulo de perda ( $E''$ ) e as temperaturas dos picos das curvas de $\tan\delta$ com os resultados das $T_g$ obtidos nas análises por DSC para os filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.....	136
Tabela 4.15 – Valores médios dos ensaios de tração referentes aos filmes poliméricos de SNa0 e seus compósitos com PZT (SNaPZTx).....	138
Tabela 4.16 – Valores médios dos ensaios de tração referentes aos filmes poliméricos de SZn0 e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).....	139
Tabela 5.1 – Dados e parâmetros utilizados no equipamento e no <i>software</i> do LabAmp.....	161

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Alumínio
BSE	<i>Backscattered electrons</i>
CFRP	<i>Carbon Fiber Reinforced Plastic</i>
DMTA ou DMA	<i>Dynamic mechanical thermal analysis</i>
DRX	Difração de raios-X
DSC	<i>Differential scanning calorimetric</i>
ECO-92	Conferência das Nações Unidas sobre o meio ambiente e desenvolvimento (realizada em 1992)
EHM	Modelo morfológico de Eisenberg, Hird e Moore
EMAA	<i>Ethylene methacrylic acid copolymer</i>
EMAABA	<i>Ethylene methacrylic acid butyl acrylate terpolymer</i>
FR(HT)	<i>Rhombohedral ferroelectric phase (high temperature)</i>
FR(LT)	<i>Rhombohedral ferroelectric phase (low temperature)</i>
FT	<i>Tetragonal phase</i>
M	<i>Monoclinic phase</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPB	<i>Morphotropic phase boundary</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
PC	<i>Cubic paraelectric phase</i>
PVDF	<i>Poly(vinylidene fluoride)</i>
PZT	<i>Lead zirconate titanate</i> (Titanato zirconato de chumbo)
RMN	Ressonância magnética nuclear
SE	<i>Secondary electrons</i>
SF	<i>Smart film</i>
SNa0	Filmes flexíveis poliméricos baseados no copolímero do tipo EMAA, parcialmente neutralizado com sódio, sem PZT
SNaPZTx	Filmes flexíveis de compósitos poliméricos baseados no copolímero do tipo EMAA, parcialmente neutralizado com sódio, sob diferentes frações volumétricas de PZT ( $x = 1, 3, 5$ ou 7% v/v de PZT)
SZn0	Filmes flexíveis poliméricos baseados no terpolímero do tipo EMAABA, parcialmente neutralizado com zinco, sem PZT
SZnPZTx	Filmes flexíveis de compósitos poliméricos baseados no terpolímero do tipo EMAABA, parcialmente neutralizado com zinco, sob diferentes frações volumétricas de PZT ( $x = 1, 3, 5$ ou 7% v/v de PZT)
TG	Termogravimetria



## LISTA DE SÍMBOLOS

$PbTiO_3$	titanato de chumbo
$PbZrO_3$	zirconato de chumbo
$PbTiO_3$ - $PbZrO_3$	solução sólida (sistema binário) de titanato zirconato de chumbo
$ABO_3$	fórmula geral da estrutura perovskita
Zr	símbolo químico do zircônio
Ti	símbolo químico do titânio
$Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$	fórmula geral da solução sólida de titanato zirconato de chumbo
$(Zr,Ti)O_6$	Formula química do octaedro constituinte da estrutura da perovskita
Pb	símbolo químico do chumbo
Ca	símbolo químico do cálcio
Ba	símbolo químico do bário
Mg	símbolo químico do magnésio
Nb	símbolo químico do nióbio
$\rho_c$	densidade do compósito
$\rho_{pzt}$	densidade das partículas de PZT
$\rho_p$	densidade do copolímero (ionômero) Surlyn <sup>®</sup>
$\phi_p$	fração volumétricas do copolímero (ionômero) Surlyn <sup>®</sup>
$\phi_{pzt}$	fração volumétricas de PZT
$m_{pzt}$	massa de PZT
$m_p$	massa do copolímero (ionômero) Surlyn <sup>®</sup> ;
$\rho_{sf}^{Na}$	densidades dos filmes poliméricos sem PZT e seus compósitos com PZT baseados no copolímero (ionômero) Surlyn <sup>®</sup> 8940
$\rho_{sf}^{Zn}$	densidades dos filmes poliméricos sem PZT e seus compósitos com PZT baseados no terpolímero (ionômero) Surlyn <sup>®</sup> 9320
$\rho_{Al}$	densidade do alumínio aeronáutico
$\rho_{CFRP}$	densidade do compósito de resina epóxi reforçado com fibras de carbono
$\sigma_y$	tensão de escoamento
$\sigma_{rup}$	tensão de ruptura
$\epsilon_{max}$	deformação máxima
C	capacitância para um capacitor com dois eletrodos planos (placas) paralelos e idênticos com área $A$ e separados pela distância $d$
$\epsilon_o$	permissividade no vácuo ou no espaço livre
$\epsilon_r$	permissividade relativa ou constante dielétrica do isolante
$A$	área dos eletrodos planos (placas)
$d$	distância entre dois eletrodos planos (placas) paralelos

$w$	frequência de entrada
$V_i$	diferença de potencial aplicada pelo gerador de frequência
$V_s$	tensão na saída do filme piezolétrico
$E_a$	energia de ativação
$T_{onset}$	temperatura de início (ou final) extrapolado
$t_{ord-desord}$	temperatura de transição ordem-desordem dos <i>clusters</i> iônicos ( <i>healing</i> )
$t_f$	temperatura de fusão do ionômero
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$\Delta H_{crist}$	entalpia de cristalização
$\Delta H_{crist}^*$	entalpia de cristalização normalizada
$\Delta H_f^0$	entalpia de fusão do polietileno hipotético 100% cristalino
$\Delta H_f$	entalpia de fusão
$W_{matriz}$	fração em massa da matriz (ionômero) no filme de compósito
$t_{crist}$	temperatura de cristalização

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>31</b>
1.1 Ionômeros: definição, obtenção e algumas aplicações .....	31
1.2 Materiais Ferroelétricos, Piezoeletricidade e PZT .....	33
1.3 Compósitos baseados em polímero-cerâmicas piezoelétricas .....	36
1.4 Motivação .....	39
1.5 Objetivos.....	45
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>47</b>
2.1 Ionômeros - Surlyn®: o termo .....	47
2.1.1 Conceito e Morfologia .....	49
2.1.1.1 Modelo baseado na presença de multiplets e clusters.....	50
2.1.1.2 Modelo das transições ordem-desordem dos clusters iônicos .....	51
2.1.1.3 Modelo de restrição da mobilidade das cadeias/multiplets-clusters .....	53
2.1.2 Sínteses de ionômeros semicristalinos.....	55
2.1.3 Aplicações do Surlyn® com ênfase em selfhealing .....	58
2.2 Materiais piezoelétricos.....	62
2.2.1 Síntese da cerâmica piezoelétrica PZT – Método de Pechini .....	69
2.2.2 Compósitos piezoelétricos.....	71
2.2.3 Análise comparativa: PVDF/PZT vs. Surlyn®/PZT .....	72
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>79</b>
3.1 Obtenção e caracterização das partículas de $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ .....	79
3.2 Cálculos das massas empregadas de PZT .....	81
3.3 Obtenção dos filmes flexíveis dos ionômeros e seus compósitos .....	81
3.3.1 Secagem prévia dos ionômeros .....	82
3.3.2 Distribuição e dispersão das partículas de PZT por extrusão .....	83
3.3.3 Obtenção dos filmes flexíveis via moldagem por compressão.....	84
3.4 Caracterização dos filmes flexíveis dos ionômeros e seus compósitos .....	85
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	86
3.4.2 Difração de raios-X (DRX).....	87
3.4.3 Termogravimetria (TG).....	87
3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	87
3.4.5 Análise térmico-dinâmico-mecânica (DMA).....	88
3.4.6 Tração mecânica (quase-estática e monotônica) .....	88
3.4.7 Espectroscopia de impedância.....	90



3.5 Polarização dos filmes flexíveis.....	90
3.6 Determinação do coeficiente piezoelétrico longitudinal – $d_{33}$ .....	91
3.7 Avaliação do potencial de sensoriamento dos filmes flexíveis de compósito .....	91
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>93</b>
4.1 Resultados das análises das partículas de PZT .....	93
4.2 Análise da distribuição e dispersão das partículas nos filmes de compósitos via MEV .....	96
4.3 Caracterização dos filmes flexíveis compósitos.....	98
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	98
4.3.2 Difração de raio-X (DRX).....	100
4.3.3 Termogravimetria (TG) .....	105
4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	108
4.3.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA ou DMA) .....	118
4.3.6 Ensaios de Tração .....	136
<b>5. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SENSORIAMENTO .....</b>	<b>143</b>
5.1 Determinação do coeficiente de carga piezoelétrico $d_{33}$ .....	143
5.2 Espectroscopia de impedância.....	144
5.3 Testes qualitativos de aplicação do filme de compósito como sensor .....	151
<b>6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>165</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>167</b>
<b>APÊNDICE A – Metodologias avaliadas para a obtenção de filmes poliméricos .....</b>	<b>179</b>
A.1 Fusão do ionômero através de sistema com banho de óleo de silicone e placa de aquecimento .....	179
A.2 Dissolução do polímero, dispersão e distribuição das partículas pelo método “casting” em solução .....	180
<b>APÊNDICE B – Testes preliminares dos filmes de compósito visando aplicação para monitoramento de danos estruturais .....</b>	<b>189</b>
B.1 Avaliação da resposta piezoelétrica do filme de compósito com eletrodos: Considerações preliminares.....	189
B.2 Ensaios preliminares de aplicação do filme de compósito .....	192

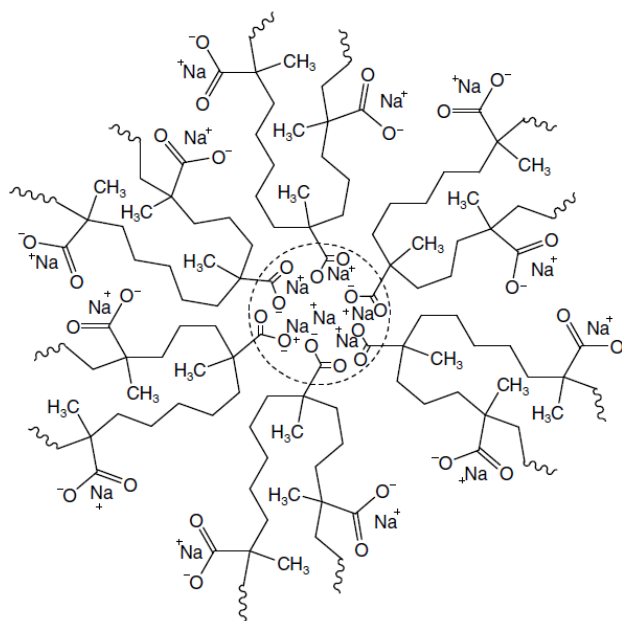
## 1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo visa apresentar algumas definições importantes que serão empregadas ao longo desta Tese, bem como as principais motivações, que se desdobraram nos objetivos a serem alcançados neste trabalho.

### 1.1 Ionômeros: definição, obtenção e algumas aplicações

A definição mais aceita para os ionômeros os considera como sendo polímeros cujas propriedades volumétricas sofrem influências de interações iônicas resultantes da presença de grupos pendentes iônicos (polares) ligados covalentemente ao esqueleto polimérico apolar (como mostrado na Figura 1.1), normalmente em baixas frações molares (até 15% molar), e situados em regiões discretas do material polimérico conhecidas como agregados iônicos (EISENBERG, A.; RINAUDO, M., 1990; EISENBERG; HIRD; MOORE, 1990).

Figura 1.1 – Representação esquemática da estrutura molecular do ionômero Surlyn® 8940 (DuPont) com destaque (linhas tracejadas) do agregado iônico.



Fonte: Varley; Zwaag (2008).

Quanto às metodologias de sínteses de ionômeros, existem duas classes: (a) síntese direta, por copolimerização entre um monômero com baixo nível de funcionalização e um monômero olefínico (insaturado) e (b) por pós-funcionalização de um polímero saturado (KALISTA, Jr., 2009). Os mecanismos de reação das sínteses diretas são mais utilizados (ZHANG et al., 2014). Nas sínteses de ionômeros contendo íons carboxilatos, como o caso dos derivados do copolímero poli(etileno-ácido metacrílico), ou EMAA, utilizados neste trabalho, são comumente conduzidas as metodologia de síntese direta, ou seja, pela copolimerização via radicais livres entre ácido acrílico ou metacrílico (ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados) e etileno, estireno ou comonômeros similares, sob alta pressão. Na etapa seguinte, os polímeros na forma ácida são neutralizados com hidróxidos, acetatos, óxidos ou sais contendo cátions (íons positivamente carregados, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc) e de acordo com o grau de neutralização desejado (MACKNIGHT, 1987).

Encontram-se na literatura alguns modelos morfológicos com a finalidade de elucidar a microestrutura dos ionômeros, sendo os mais aceitos: (a) modelo baseado na presença de *multiplets* e *clusters* (EISENBERG, 1970), segundo o qual as espécies iônicas incorporadas na estrutura polimérica estabelecem interações em regiões discretas resultando na formação de agregados iônicos (*multiplets*), estes interagem entre si formando os *clusters*; (b) modelo das transições ordem-desordem dos *clusters* iônicos (TADANO et al., 1989), no qual os *clusters* sofrem transições de primeira ordem durante o aquecimento em temperatura inferior à temperatura de fusão do polímero, denominada de temperatura de ordem-desordem; e (c) modelo de restrição da mobilidade das cadeias/*multiplets-clusters*, em que se considera as sobreposições de regiões de mobilidade restrita vizinhas, com consequente formação dos *clusters*, devido ao aumento do conteúdo iônico. Esses modelos serão detalhados no Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica (seção 2.1.1) deste trabalho.

Os modelos morfológicos evidenciam que os ionômeros, por consequência da sua própria natureza, são estruturas supramoleculares (DOHLER; MICHAEL; BINDER, 2013), pois possuem pontos de entrecruzamento de natureza física, estabelecidos pelos grupos iônicos (*multiplets*), que são termicamente reversíveis. Além disso, o processo de reversibilidade dos pontos de entrecruzamento físicos pode favorecer um mecanismo de dissipação de energia (térmica), o que afetará a tenacidade do material e, ainda, induzirá o comportamento de *selfhealing*

(autorregeneração) (ZHANG et al., 2014).

Devido à facilidade de processamento (podem ser projetados em formas geométricas complexas), viabilidade de reutilização (podem ser fundidos e moldados várias vezes) e ductilidade (podem sofrer grandes deformações) dos polímeros flexíveis termoplásticos, é crescente o interesse por compósitos com matriz de ionômeros. Por exemplo, particulados cerâmicos (titanato zirconato de chumbo ou PZT) tem sido empregados como carga em matriz poli(etileno-co-ácido metacrílico) a fim de se desenvolver compósitos com conectividade 0-3 nos casos dos denominados materiais inteligentes (*smart materials*) (JAMES et al., 2014; JAMES, 2015).

## 1.2 Materiais Ferroelétricos, Piezoeletricidade e PZT

Os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem polarização espontânea (quando do alinhamento dos momentos de dipolo por unidade de volume na ausência de um campo elétrico) e, cumulativamente, apresentarem a capacidade de sofrer a inversão da polarização (alteração do vetor polarização) sob aplicação de um campo elétrico externo (FUZARI JUNIOR, 2011; KAO, 2004). Ressalta-se que, nos materiais dielétricos não incluídos no conjunto dos ferroelétricos (ver Figura 2.15 da seção 2.2 do Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica), a polarização responde como uma função linear frente ao campo elétrico externo sob o qual esses materiais foram submetidos e, no caso dos materiais que fazem parte exclusivamente do conjunto dos ferroelétricos, a resposta entre a polarização e o campo elétrico aplicado se revela como uma função não linear, na forma de um ciclo de histerese ferroelétrica (MESQUITA, 2011). Fuzari Junior (2011) destaca que os materiais ferroelétricos sempre apresentarão piezoeletricidade, mas nem todos os materiais piezoelétricos serão classificados como ferroelétricos (com polarização espontânea e inversão de polarização).

Piezoeletricidade consiste na interação linear entre os estados mecânico e elétrico em cristais que não possuem centro de simetria (MEDEIROS, 2012), ou seja, o efeito piezoelétrico apresenta uma dependência direta da deformação mecânica (FUZARI JUNIOR, 2011). A ausência de centro de simetria é indispensável para que haja piezoeletricidade, uma vez que isso permitirá movimentos dos íons positivos e negativos presentes no cristal gerando os momentos de dipolos elétricos (polarização) (MEDEIROS, 2012). Portanto, a piezoeletricidade ocorre tanto em

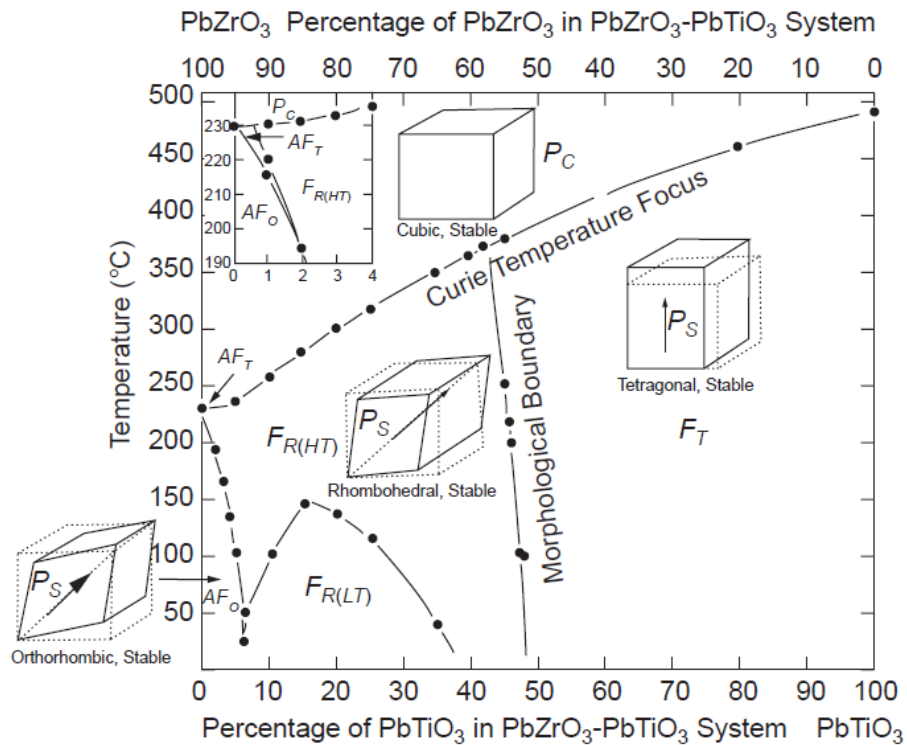
estados ferroelétricos como em estados não ferroelétricos (Kao, 2004).

Estudos envolvendo os conceitos de piezoeletricidade e ferroeletricidade são encontrados em muitos trabalhos nos quais se explora a solução sólida constituída de titanato e zirconato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$ , respectivamente. Dessa solução sólida, resulta o sistema cerâmico de estrutura perovskita, também conhecido como titanato zirconato de chumbo com fórmula estrutural geral  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) (FUZARI JUNIOR, 2011; JAMES, 2015; JAMES et al., 2016; MESQUITA, 2011). As excelentes propriedades piezoelétricas e ferroelétricas do PZT, assim como alta constante dielétrica e polarização remanescente, conferem a esse material cerâmico a possibilidade de ser aplicado em diferentes tipos de tecnologias, por exemplo, em transdutores, sensores piezoelétricos e piroelétricos, dispositivos de memórias ferroelétricas, dentre outras (ARBATTI; SHAN; CHENG, 2007; KAO, 2004).

No diagrama de fases (Figura 1.2) do sistema binário  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  (PZT), observa-se que esse material cerâmico possui diferentes fases e estruturas de redes que dependem da composição Zr/Ti e da temperatura (BOUCHER et al., 2006). Conforme discute Mesquita (2011), sob temperaturas altas, os componentes do sistema  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  apresentam a estrutura cúbica e, sob temperaturas baixas, há a formação de diferentes estruturas cristalinas de menor simetria como consequência do deslocamento nas posições do cátion (zircônio ou titânio), das inclinações dos octaedros  $(\text{Zr,Ti})\text{O}_6$  e das distorções na estrutura (ver detalhes das distorções sofridas pela célula unitária mostradas na Figura 1.2). O autor completa que, ainda sob baixas temperaturas, formam-se compostos que cristalizam em diferentes redes cristalinas, quais sejam: ortorrômbica, romboédrica e tetragonal. Como se observa no diagrama de fases do sistema binário  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  mostrado na Figura 1.2, é possível controlar a composição e a microestrutura desse material cerâmico e, desse modo, adequar suas propriedades de acordo com a aplicação final desejada (KAO, 2004).

As melhores propriedades piezoelétricas são encontradas na composição limítrofe à fase morfotrópica (*morphological boundary, MPB*), em razões molares próximas a 50% de Ti, em que coexistem as fases tetragonal e romboédrica, o que resulta nas excelentes propriedades piezoelétrica do PZT (GUARANY et al., 2007).

Figura 1.2 – Diagrama do sistema binário  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  e da célula unitária em diferentes fases, acima e abaixo da temperatura de Curie ( $T_c$ ), sendo:  $P_C$ , referente à fase paraelétrica de simetria cúbica;  $F_{R(HT)}$  e  $F_{R(LT)}$ , referentes às fases ferroelétricas com composições de simetrias romboédricas de alta e baixa temperatura, respectivamente;  $F_T$ , referente à fase ferroelétrica de simetria tetragonal; e  $AF_T$  e  $AF_O$ , referentes às fases antiferroelétricas tetragonal e ortorrômbica, respectivamente.



Fonte: Kao (2004, tradução do autor).

Segundo Kao (2004), muitos materiais sofrem mudanças, mesmo em pequenas magnitudes, nas suas dimensões quando submetidos a um tipo específico de força (assim como, campo elétrico e tensão mecânica) ou, ainda, quando submetidos a alguma variação de temperatura (aquecimento). A depender da composição das fases cristalinas do material, essas mudanças causadas nas suas dimensões poderão resultar em polarização elétrica e, desse modo, provocar a ocorrência de efeitos ferroelétricos, piezoelétricos ou piroelétricos.

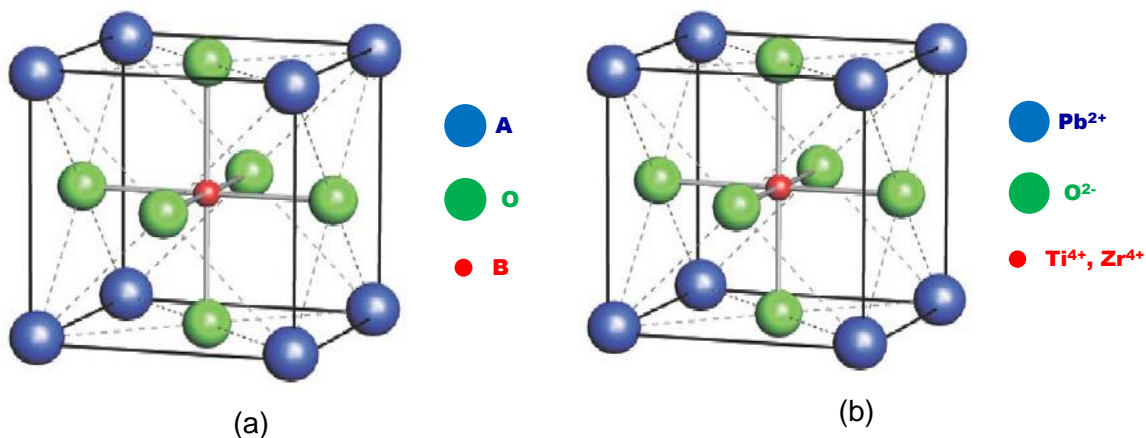
Ressalta-se ainda que o efeito piezoelétrico é classificado como *direto* e *inverso*. No efeito piezoelétrico *direto*, quando aplicada uma excitação mecânica no material, gera-se um sinal elétrico como resposta. De forma contrária, no efeito piezoelétrico *inverso*, sob a ação de uma excitação elétrica, o material gera resposta mecânica. No presente trabalho será explorado o efeito piezoelétrico *direto*, ou seja,

uma estrutura mecânica (por exemplo, uma viga metálica) monitorada por um novo tipo de sensor, que produzirá diferentes respostas elétricas (devido ao grau de danificação) a um dado carregamento mecânico aplicado na referida estrutura.

### 1.3 Compósitos baseados em polímero-cerâmicas piezoelétricas

Embora o PZT (cerâmica de estrutura perovskita, com fórmula química  $ABO_3$  – Figura 1.3, onde A e B correspondem aos cátions metálicos e O ao átomo de oxigênio) apresente ótimas propriedades piezoelétricas, sendo muito utilizado em transdutores, atuadores e sensores, existe a limitação de se projetar dispositivos exclusivamente constituídos por esse material e com formas geométricas complexas, devido à fragilidade e susceptibilidade às trincas inerentes aos materiais cerâmicos. Uma solução para contornar essa limitação consiste em dispersar as partículas cerâmicas em materiais poliméricos termoplásticos dúcteis capazes de proporcionar características mecânicas atrativas às diferentes aplicações (tais como, aumento da ductilidade, melhora na conformabilidade, etc) sem causar prejuízos na capacidade de sensoriamento do compósito assim obtido (JAMES, 2015).

Figura 1.3 – Representação esquemática da célula unitária de estruturas tipo perovskita, sendo: (a) estrutura tipo  $ABO_3$ ; (b) posições dos íons para o PZT.

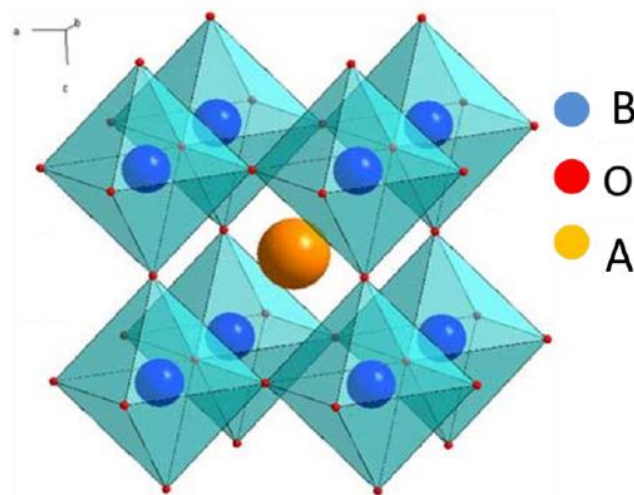


Fonte: Adaptado de Vijatovic, Bobic e Stojanovic (VIJATOVIC; BOBIC; STOJANOVIC, 2008)

A estrutura perovskita também pode ser visualizada considerando os octaedros de coordenação do tipo  $BO_6$  (Figura 1.4) ligados pelos vértices (TEIXEIRA,

2015). Nas estruturas  $ABO_3$  (Figura 1.3) e  $BO_6$  (Figura 1.4), os cátions metálicos do tipo A são mono, di ou trivalente (por exemplo, Pb, Ca e Ba) e os cátions metálicos do tipo B são tri, tetra ou pentavalente (por exemplo, Ti, Mg e Nb) (MESQUITA, 2011; TEIXEIRA, 2015).

Figura 1.4 – Representação esquemática da estrutura perovskita considerando os octaedros de coordenação  $BO_6$



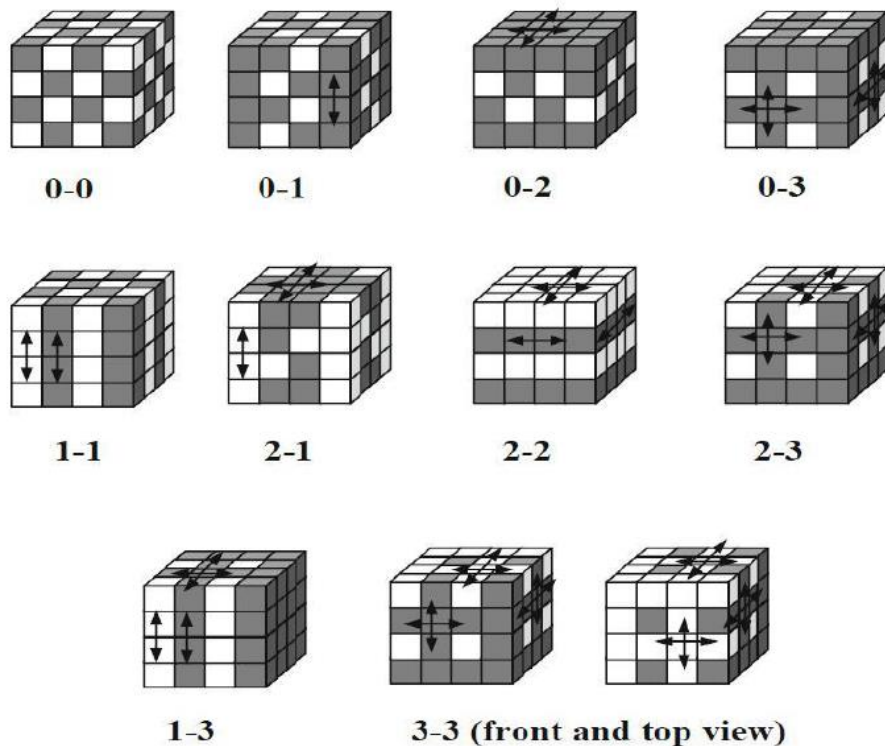
Fonte: Teixeira (2015).

A classificação de materiais compósitos piezoelétricos segue o conceito de conectividade entre as fases constituintes, quais sejam, matriz polimérica contínua e particulado cerâmico. Para compósitos bifásicos, a conectividade de cada fase recebe dois números (Figura 1.5). O primeiro número normalmente está relacionado à fase ativa (no caso, o PZT) e o segundo número à fase passiva (matriz polimérica) (JAMES, 2015). Quando uma das fases se mostrar autoconectada fisicamente nas direções x, y e z, diz-se que esta fase apresenta conectividade dimensional “3”. Caso a outra fase se mostrar conectada apenas na direção z, denomina-se conectividade dimensional “1”. Sendo assim, esse compósito hipotético exibe conectividade 1-3 (JAMES, 2015).

Segundo James et al. (2014), os compósitos com conectividade 0-3, que costumam apresentar metodologias simples de fabricação e obtenção em formas complexas, ainda são muito estudados, mesmo não sendo os que apresentam as melhores respostas piezoelétricas.



Figura 1.5 – Representação esquemática de diferentes tipos de conectividades em compósitos piezoelétricos.



Fonte: James (2015, p. 7, tradução do autor).

Projetar sensores com base em compósitos piezoelétricos que associem propriedades de sensoriamento satisfatórias com facilidade de processamento, exibam adequadas propriedades mecânicas, além de boa flexibilidade e capacidade de regeneração de danos em microescala contínua sendo um desafio para as mais diversas áreas de pesquisa (JAMES et al., 2014).

Neste trabalho, os compósitos obtidos resultaram em conectividade 2-3, pois as metodologias empregadas para a dispersão/distribuição das partículas de PZT (extrusão) e para a preparação dos filmes flexíveis (moldagem por compressão a quente) resultaram nessa conectividade.

Além disso, no desenvolvimento dos filmes flexíveis de compósitos polímero-cerâmica do presente estudo, escolheu-se a utilização de PZT sintetizado em parceria com um dos centros de pesquisa colaboradores (em vez de marcas comerciais) devido às questões como: menor custo; quantidade necessária de material cerâmico dentro do intervalo escolhido de dimensões (escala nanométrica) para a preparação dos filmes, o que justificou a escolha do método dos precursores

poliméricos para as sínteses de PZT, também conhecido como método de Pechini (mais detalhes na seção 2.2.1 do Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica e na seção 3.1 do Capítulo 3 - Materiais e Métodos), uma vez que proporciona um maior rendimento de partículas de PZT - em escala nanométrica, conforme observado por Oliveira (2012). Sendo, portanto, compatível à condução efetiva das investigações e possibilitando obter um material cerâmico com as melhores propriedades piezoelétricas, que são as composições de redes cristalinas na região limítrofe à fase morfotrópica (OLIVEIRA, 2012; SAKAMOTO et al., 2011). Ademais, tem-se a rapidez na disponibilização do material cerâmico sintetizado, garantindo o cumprimento de prazos determinados no planejamento das etapas da presente tese.

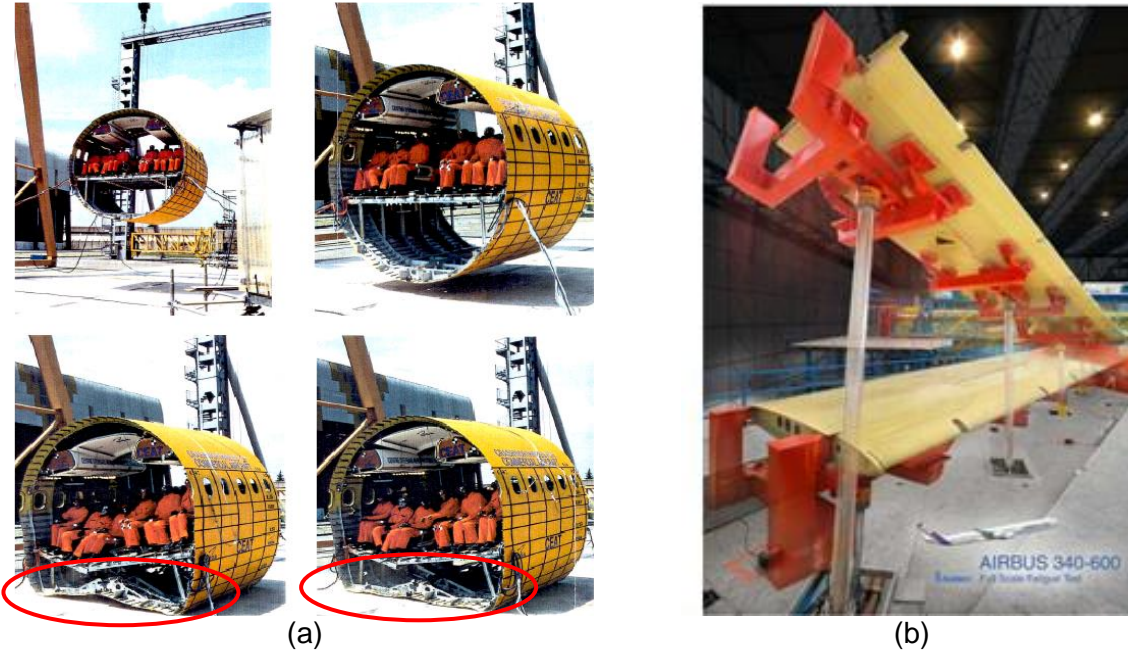
#### 1.4 Motivação

Sensores com as características anteriormente descritas na seção 1.3 são de ampla aplicação na indústria aeronáutica, principalmente quando se trata do monitoramento de danos estruturais, implicando diretamente na segurança de voo das aeronaves.

Um material polimérico comercial que tem sido avaliado, visando aplicações em sensoriamento, é o poli(fluoreto de vinilideno), PVDF, na forma de filme fino, visto ele possuir características piezoelétricas 10 vezes superior relativamente a outros polímeros, sendo que o seu coeficiente de piezoeletricidade pode alcançar até 7 pC/N (KAWAI, 1969).

Por outro lado, ressalta-se que os materiais mais utilizados nas estruturas aeronáuticas são as ligas alumínio, com densidade de aproximadamente 2760 kg/m<sup>3</sup> (MIL-HDBK-5J, 2003), e os materiais compósitos de resina epóxi reforçada com fibras de carbono, cuja densidade é de aproximadamente 1300 kg/m<sup>3</sup> (MIL-HDBK-17-2F, 2002). Desse modo, não se considera apropriado que a densidade do sensor seja superior às densidades dos materiais empregados em elementos estruturais aeronáuticos que possuam grandes áreas, como, por exemplo, painéis utilizados em fuselagens e asas, que haverão de ser recobertos pelo filme de compósito piezoelétrico (Figura 1.6). Apesar de boas propriedades piezoelétricas, o PVDF apresenta densidade de aproximadamente 1900 kg/m<sup>3</sup> (TEIXEIRA, 2015), que é inferior a da liga de alumínio, porém é superior a do compósito de resina epóxi reforçada com fibras de carbono.

Figura 1.6 – Ensaio de certificação aeronáutica, sendo: (a) ensaio de pouso forçado com destaque para grandes deformações causadas pelo impacto da fuselagem no solo e (b) ensaio de certificação de asas em condição de carregamento de flexão máxima, também com a geração de grandes deformações na estrutura avaliada.



Fonte: Adaptado de Tita (TITA, 2007)

Considerando o cenário supradescrito, passa a ser muito estratégico para o segmento aeronáutico o desenvolvimento de sensores fabricados a partir de matrizes poliméricas regeneráveis (*healing*) de ionômeros Surlyn® 8940 (menos flexível), baseado no copolímero de etileno/ácido metacrílico, e Surlyn® 9320 (mais flexível), baseado no terpolímero de etileno/ácido metacrílico/*n*-butil acrilato, ambos fabricados e comercializados pela DuPont™, cujas densidades são inferiores a 1000 kg/m<sup>3</sup> (DUPONT PACKAGING & INDUSTRIAL POLYMERS, 2010a, 2010b), com adição de partículas de PZT. Todavia, a exigência preliminar para tal desenvolvimento estabelece uma densidade final do sensor inferior ou ao menos próxima à densidade do material que compõe a estrutura aeronáutica a ser por ele revestida. Como a aplicação de compósitos baseados em resina epóxi/fibras de carbono tem se tornado cada vez mais uma realidade no segmento aeronáutico (TITA, 2016), optou-se como critério para o presente trabalho desenvolver e caracterizar filmes flexíveis de compósitos com densidade não superior a 1500 kg/m<sup>3</sup> e, posteriormente, avaliar seu potencial de sensoriamento de danos estruturais.

Portanto, a escolha das frações volumétricas de material cerâmico (PZT) a serem investigadas neste trabalho é de suma importância para a obtenção de filmes compósitos poliméricos capazes de monitorar danos em estruturas aeronáuticas. Ressalta-se ainda que estas estruturas podem sofrer grandes deformações e, portanto, um dos grandes desafios consiste na busca por um filme final com a menor densidade possível (haja vista a densidade do PZT - aproximadamente  $7900 \text{ kg/m}^3$  ou  $7,90 \text{ g/cm}^3$ ), mas que ainda apresente a capacidade de monitoramento não destrutivo de dano, esteja a aeronave em serviço (por exemplo: em voo) ou não (por exemplo: durante ensaios de certificação aeronáutica). Como destacado anteriormente, o monitoramento de danos em grandes regiões como fuselagens e asas (Figura 1.6), ou seja, não apenas de pontos localizados das aeronaves, necessita de sensores tão leves quanto os materiais utilizados em seus componentes.

Diante do que foi destacado, torna-se extremamente importante os cálculos preliminares das densidades dos compósitos de matrizes Surlyn® 8940 (menos flexível) e Surlyn® 9320 (mais flexível) com partículas PZT. Realizaram-se, portanto, cálculos das densidades dos filmes de compósitos empregando a Regra das Misturas, conforme a Equação 1.1 a seguir:

$$\rho_c = \rho_{pzt} \phi_{pzt} + \rho_p \phi_p \quad (1.1)$$

sendo:  $\rho_c$ , densidade do compósito;  $\rho_{pzt}$ , densidade das partículas de PZT;  $\rho_p$ , densidade do ionômero Surlyn®;  $\phi_p$ , fração volumétrica do Surlyn®; e  $\phi_{pzt}$ , fração volumétrica de PZT, considerando-se os seguintes valores de  $\phi_{pzt}$ : 1, 3, 5, 7, 20, 30 e 50%.

As densidades das partículas de PZT (indicada como  $\rho_{pzt}$ ), em torno de  $7900 \text{ kg/m}^3$ , e das matrizes de ionômero Surlyn® 8940 parcialmente neutralizado com sódio (sem PZT), representada como  $\text{SNaO}$  ( $\rho_p^{\text{Na}}$  sem PZT igual a  $950 \text{ kg/m}^3$ ), e de ionômero Surlyn® 9320 parcialmente neutralizado com zinco (sem PZT), representada como  $\text{SZnO}$  ( $\rho_p^{\text{Zn}}$  sem PZT igual a  $960 \text{ kg/m}^3$ ), foram utilizadas nos cálculos das densidades dos filmes flexíveis dos compósitos ou *smart films* (Tabelas 1.1 e 1.2).

Tabela 1.1 – Densidades dos filmes poliméricos flexíveis com matriz SNa0 e seus compósitos SNaPZTx, sendo x igual a 1, 3, 5, 7, 20, 30 e 50% PZT, indicadas como  $\rho_{sf}^{Na}$ .

Smart Films	Fração Volumétrica SNa - $\phi_p^{Na}$ [%]	Fração Volumétrica PZT - $\phi_{pzt}$ [%]	Densidade Filme - $\rho_{sf}^{Na}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Relação entre densidades*	
				$\rho_{sf}^{Na}/\rho_{CFRP}^{a,c}$	$\rho_{sf}^{Na}/\rho_{Al}^{b,d}$
SNa0	100	0	950,0	0,73	0,34
SNaPZT1	99	1	1019,5	0,78	0,37
SNaPZT3	97	3	1158,5	0,89	0,42
SNaPZT5	95	5	1297,5	1,00	0,47
SNaPZT7	93	7	1436,5	1,11	0,52
SNaPZT20	80	20	2340,0	1,80	0,85
SNaPZT30	70	30	3035,0	2,33	1,10
SNaPZT50	50	50	4425,0	3,40	1,60

(\*) Comparação entre as densidades estimadas ( $\rho_{sf}^{Na}$ ) dos filmes poliméricos flexíveis sem PZT (SNa0) e de compósitos (SNaPZTx) com as densidades: <sup>a</sup>dos compósitos baseados em matriz de resina epóxi/fibras de carbono (CFRP); e <sup>b</sup>dos materiais baseados em ligas alumínio (Al); <sup>c</sup>Compósitos resina epóxi/fibras de carbono:  $\rho_{CFRP} \approx 1300$  kg/m<sup>3</sup>; <sup>d</sup>Alumínio:  $\rho_{Al} \approx 2760$  kg/m<sup>3</sup>.

Fonte: Próprio autor (2018).

Na tomada de decisão sobre as frações volumétricas de PZT a serem estudadas, compararam-se as razões entre as densidades dos filmes flexíveis de compósitos com matriz SNa0 e SZn0, representadas respectivamente por  $\rho_{sf}^{Na}$  e  $\rho_{sf}^{Zn}$ , e as densidades dos materiais utilizados em estruturas aeronáuticas, a saber, resina epóxi reforçados com fibras de carbono ( $\rho_{CFRP}$ ) e ligas de alumínio ( $\rho_{Al}$ ), sendo os resultados listados nas Tabelas 1.1 e 1.2.

Considerando os filmes flexíveis de compósitos SNaPZTx e SZnPZTx, observa-se que o valor máximo de fração volumétrica de PZT a ser estudado não deve superar 7% v/v (Tabelas 1.1 e 1.2), uma vez que, acima dessa fração volumétrica, as densidades dos filmes flexíveis finais superariam as dos materiais estruturais mais utilizados na fabricação de aeronaves. Observa-se que, para fins de monitoramento de danos, os filmes flexíveis com frações volumétricas até 20% v/v de PZT poderiam ser empregados apenas em regiões das aeronaves fabricadas com liga de Al, porém isso limitaria a utilização dos sensores propostos nesse trabalho, que se destinam indistintamente a todas classes de materiais estruturais aeronáuticos.

Tabela 1.2 – Densidades dos filmes poliméricos com matriz SZn0 e seus compósitos SZnPZTx, sendo x igual a 1, 3, 5, 7, 20, 30 e 50% PZT, indicadas como  $\rho_{sf}^{Zn}$ .

Smart Films	Fração Volumétrica SZn - $\phi_p^{Zn}$ [%]	Fração Volumétrica PZT - $\phi_{pzt}$ [%]	Densidade Filme - $\rho_{sf}^{Zn}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Relação entre densidades*	
				$\rho_{sf}^{Zn}/\rho_{CFRP}^{a,c}$	$\rho_{sf}^{Zn}/\rho_{Al}^{b,d}$
SZn0	100	0	960,0	0,74	0,35
SZnPZT1	99	1	1029,4	0,79	0,37
SZnPZT3	97	3	1168,2	0,90	0,42
SZnPZT5	95	5	1307,0	1,01	0,47
SZnPZT7	93	7	1445,8	1,11	0,52
SZnPZT20	80	20	2348,0	1,81	0,85
SZnPZT30	70	30	3042,0	2,34	1,10
SZnPZT50	50	50	4430,0	3,41	1,61

(\*) Comparação entre as densidades estimadas ( $\rho_{sf}^{Zn}$ ) dos filmes poliméricos flexíveis sem PZT (SZn0) e de compósitos (SZnPZTx) com as densidades: <sup>a</sup>dos compósitos baseados em matriz de resina epóxi/fibras de carbono (CFRP); e <sup>b</sup>dos materiais baseados em ligas alumínio (Al); <sup>c</sup>Compósitos resina epóxi/fibras de carbono:  $\rho_{CFRP} \approx 1300$  kg/m<sup>3</sup>; <sup>d</sup>Alumínio:  $\rho_{Al} \approx 2760$  kg/m<sup>3</sup>.

Fonte: Próprio autor (2018).

Assim como a densidade, a espessura do filme de compósito também é importante para aplicações aeronáuticas, uma vez que implicará em questões de peso. Portanto, no presente trabalho, optou-se pela fabricação de filmes com espessuras entre 50 e 100  $\mu$ m, pelos mesmos motivos abordados com relação à densidade, além de ampliar as possibilidades de sua utilização em regiões de difícil acesso e/ou de envolver estruturas com grandes curvaturas.

Outro aspecto a ser destacado é que após a danificação do componente estrutural (por exemplo, por ação de carga de impacto), espera-se que o sensor que o reveste externamente também sofra danos, por exemplo, endentação, furação, rasgamento, deformação plástica excessiva, etc. Dessa forma, torna-se muito importante destacar não somente a capacidade da matriz polimérica, que constitui o sensor compósito, em se deformar, mas também, de se regenerar (*healing*) ao longo do tempo, eventualmente sob a ação de aquecimento moderado, o que viabilizaria a continuidade funcional do sensor por tempo mais prolongado. De fato, o segundo critério de seleção da matriz, baseou-se na capacidade da mesma se regenerar. Dessa forma, os ionômeros Surlyn<sup>®</sup>, baseados no copolímero aleatório poli(etileno-co-ácido metacrílico) e no terpolímero aleatório de etileno/ácido metacrílico/*n*-butil

acrilato, foram selecionados para o desenvolvimento deste trabalho, uma vez que a eles se reputam propriedades autorregenerativas (JAMES et al., 2014; JAMES et al., 2016; VARLEY; ZWAAG van der, 2008) e ainda com efeito de memória de forma sob carregamentos mecânico e térmico (LU; LI, 2016). Neste sentido, mostrou-se relevante avaliar a partir de qual fração volumétrica de PZT ocorre a interferência significativa da fase cerâmica na dinâmica molecular da matriz de ionômero, uma vez que, se houver modificações na sua mobilidade molecular, a regeneração da mesma (*healing*) e a consequente reutilização do sensor serão igualmente afetadas.

Uma das alternativas para se avaliarem os fenômenos supracitados é por intermédio de técnicas combinadas de RMN de estado sólido, abordando-se as mudanças/alterações das dinâmicas moleculares dos ionômeros sem e com a presença de PZT, em função da temperatura e de diferentes frações volumétricas do mesmo. Os resultados poderiam assim contribuir nas tomadas de decisões quanto às condições mais favoráveis de aplicação dos filmes flexíveis de compósitos como sensores de danos. Neste sentido, sabe-se que os movimentos moleculares dos sólidos orgânicos poliméricos afetam suas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas (WAKABAYASHI; REGISTER, 2006; JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005). Além disso, reconhece-se que os agregados iônicos presentes nestes sistemas interferem fortemente nestas movimentações (SAMPATH; HALL, 2018). A estrutura agregada iônica deve ser estudada no que se refere à sua influência na dinâmica molecular do polímero e, conseqüentemente, nas suas propriedades volumétricas, gerando assim subsídios para desenvolver e aprimorar produtos nos quais se empreguem esses tipos de materiais.

Ressalta-se, ainda, que, devido às matérias-primas a serem utilizadas durante o desenvolvimento dos trabalhos, houve a preocupação permanente com relação ao desenvolvimento sustentável dos materiais propostos desde seus estágios iniciais de obtenção até sua aplicação final. Conforme esboçado preliminarmente no relatório denominado “Nosso Futuro Comum” emitido pela Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (UNITED NATIONS, 1987), instituída pela Organização das Nações Unidas (ONU), e reiterado pela Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (1992), chamada ECO-92, o conceito intertemporal do desenvolvimento sustentável se mostrou evidente quando se estabeleceu que a satisfação de necessidades do presente não pode resultar em prejuízos à capacidade das gerações futuras de atender suas próprias necessidades

(UNITED NATIONS, 2012). Em sendo assim, torna-se imprescindível a integração de sistemas em que se considerem as complexas variáveis existentes em questões sociais, energéticas, econômicas e ambientais (LIU et al., 2015). Diante desse contexto, na condução desse trabalho, todos os desafios a serem superados contaram, na medida possível, com decisões que melhor correlacionassem, de forma sustentável, as questões e as propriedades relativas à densidade, resistência química, flexibilidade, conformabilidade, reciclabilidade e ao custo, com o menor impacto possível aos recursos naturais disponíveis, dentro de uma perspectiva intertemporal.

### 1.5 Objetivos

Com base nas motivações anteriormente descritas, objetiva-se de modo geral, no presente trabalho, desenvolver filmes de compósitos termoplásticos ionoméricos contendo particulado piezoelétrico que possuam características específicas para aplicação de longo prazo como sensor de monitoramento de danos em estruturas aeronáuticas. Estas características incluem densidade inferior àquelas dos materiais que o filme inteligente (*smart film*) revestirá externamente, habilidade de se deformar sem que se danifique e, caso danificado, que tenha capacidade de se regenerar (*heal*) de forma completamente ou parcialmente autônoma.

Dada à amplitude do objetivo geral, o mesmo pode ser subdividido nos seguintes objetivos específicos:

- Desenvolvimento de uma metodologia de fabricação de filmes flexíveis polímero-cerâmica (*smart films*) com fração volumétrica máxima de material cerâmico de 7%;
- Utilização de técnicas de caracterização microestrutural, dielétrica, piezoelétrica, térmica e termomecânica dos compósitos para determinar o melhor percentual volumétrico e a melhor distribuição espacial das partículas cerâmicas para o desenvolvimento adequado do produto nas condições impostas em serviço;
- Avaliação do comportamento mecânico dos filmes flexíveis por meio de ensaios de tração;
- Verificação, com base na literatura de RMN de estado sólido, sobre quais frações volumétricas de PZT menos afetam a mobilidade molecular da matriz polimérica;



- Verificação de existência ou não da correlação entre frações volumétricas de PZT/mobilidade molecular do polímero através de respostas qualitativas das propriedades elétricas (constante dielétrica ou permissividade relativa e condutividade elétrica);
- Realização de testes para avaliar o potencial dos *smart films* para serem empregados como sensores de monitoramento de dano estrutural.

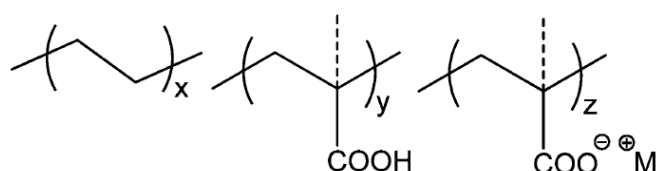
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo estabelece o estado-da-arte dos principais temas que compõem a presente Tese.

### 2.1 Ionômeros - Surlyn®: o termo

O termo *ionômero* foi utilizado pela primeira vez, entre os anos de 1961 e 1964, por Rees, da *E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc.*, em trabalhos envolvendo copolímeros estatísticos baseados em etileno/ácido metacrílico (comumente citado na literatura pela abreviação EMAA), parcialmente neutralizados com íons de sódio ou zinco (SAMPATH; HALL, 2018; ZHANG et al., 2014). No mesmo período (1964), a DuPont introduziu comercialmente os ionômeros obtidos dos copolímeros etileno/ácido metacrílico sob a denominação de “*Surlyn*” (Figura 2.1). Portanto, há registros na literatura de que a patente original dos ionômeros pertence à Rees (1966), mas a sua comercialização inicial foi realizada pela DuPont™ (*Surlyn*®) (ZHANG et al., 2014). Atualmente, os ionômeros de etileno/ácido metacrílico podem ser encontrados sob as mais diferentes denominações comerciais, algumas delas podem ser *React-A-Seal*® (Reactive Target Systems, Inc.) e *Surlyn*® (DuPont™), a depender do fabricante correlacionado.

Figura 2.1 – Estrutura da cadeia principal e dos grupos químicos pendentes presentes no ionômero *Surlyn*® 8940 fabricado pela DuPont, sendo: x, y e z correspondentes ao etileno, ácido metacrílico e metacrilato do íon-metal (M), respectivamente.



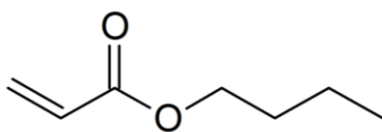
Fonte: Zhang et al. (2014).

Segundo Zhang et al. (2014) e James et al. (2014), os ionômeros

poliméricos oferecem um amplo espectro de oportunidades para pesquisadores desenvolverem novos materiais, uma vez que comportamentos específicos presentes nesses materiais (alta flexibilidade, boas propriedades mecânicas, excelente adesão com materiais cerâmicos e capacidade de regeneração após dano sob temperaturas moderadas), decorrentes de suas estruturas moleculares, viabilizam a investigação de diversas propriedades, tais como: físicas, mecânicas, dinâmicas moleculares, termo-dinâmico-mecânicas, dielétricas, térmicas e ópticas, dentre outras. A consequência disso pode ser observada, quando do resultado das buscas de artigos científicos utilizando o termo *ionômero*, no número de publicações científicas existentes e no alcance do desenvolvimento de novas tecnologias encontradas, por exemplo, com relação à obtenção de *smart materials*, células fotovoltaicas, sensores piezoelétricos e biomateriais.

Neste trabalho, foram estudados os ionômeros Surlyn® 8940, baseado no copolímero de etileno/ácido metacrílico (EMAA), e Surlyn® 9320, baseado no terpolímero de etileno/ácido metacrílico/*n*-butil acrilato (EMAABA), ambos fabricados e comercializados pela DuPont™. A presença do comonômero *n*-butil acrilato (Figura 2.2) na estrutura molecular proporciona maior amolecimento (*softening*) ao ionômero Surlyn® 9320 quando comparado ao Surlyn® 8940 (ZHANG et al., 2014).

Figura 2.2 – Estrutura molecular do *n*-butil acrilato presente como um dos comonômeros do Surlyn® 9320.



Fonte: Adaptado de Clayden e colaboradores (CLAYDEN et al., 2001).

O Surlyn® 8940 apresenta 5,4 mol% de grupos de ácidos metacrílicos, com 30% de neutralização utilizando cátions de sódio (Na<sup>+</sup>), e o Surlyn® 9320 apresenta 10 mol% de grupos ácidos metacrílicos, com 50% de neutralização utilizando cátions de zinco (Zn<sup>2+</sup>) (SULLIVAN; BINETTE; COMEAU, 2017).

### 2.1.1 Conceito e Morfologia

Segundo Eisenberg e Kim (1998), ionômeros consistem em polímeros termoplásticos que apresentam baixas frações molares de funcionalidades iônicas (não superiores a 15 mol%) ligadas covalentemente à cadeia principal polimérica. Os grupos iônicos hidrofílicos (polares) se afastam da matriz polimérica hidrofóbica (apolar) e estabelecem domínios iônicos, que atuam como pontos físicos de entrecruzamento (TADANO et al., 1989).

Geralmente, nos ionômeros, as interações iônicas e as propriedades das cadeias poliméricas são dependentes da estrutura da cadeia polimérica (apolar), da concentração de íons, do grau de neutralização e dos tipos de ânions e cátions presentes (ANTONY; DE, 2001). Devido às diferenças energéticas entre os grupos iônicos (polares) e as cadeias poliméricas (apolares) ocorre a formação de regiões discretas denominadas de *multiplets* e *clusters*. (KALISTA Jr., 2009). Eisenberg (1970) denominou *multiplet* como sendo um agregado constituído de vários pares iônicos (ou seja, apenas contendo material iônico) cujo número do referido agregado será limitado por efeitos estéricos dos segmentos de cadeias poliméricas adjacentes e pelo tamanho do par iônico. Os *clusters* são tipicamente regiões separadas em microfases constituídas por pares iônicos e porções de cadeias poliméricas (EISENBERG, 1970; ANTONY; DE, 2001).

Devido às definições de ionômeros e polieletrólitos, baseadas na porcentagem de monômeros contendo grupos iônicos em suas estruturas moleculares, serem semelhantes, principalmente quando em solução, Eisenberg e Rinaudo (1990) estabeleceram que ionômeros são “polímeros nos quais as propriedades volumétricas são governadas por interações iônicas em regiões discretas (agregados iônicos)” e polieletrólitos são “polímeros nos quais as propriedades em solução, com solventes de altas constantes dielétricas, apresentam-se governadas por interações eletrostáticas em distâncias maiores que as dimensões moleculares típicas”. Além disso, ressalta-se que o nível de substituição molar de grupos iônicos presentes nos polieletrólitos consiste em valores próximos a 100 mol% e nos ionômeros, no máximo, atingem valores próximos a 15 mol% (EISENBERG; KIM, 1998; GRADY, 2008; ZHANG et al., 2017).

Em consequência das atrações muito particulares proporcionadas pela presença dos grupos iônicos (agregados iônicos), os ionômeros apresentam uma

interessante microestrutura (KALISTA Jr., 2009). A fim de melhor entender essa microestrutura, torna-se necessário o detalhamento de alguns modelos morfológicos encontrados na literatura, quais sejam: (a) Modelo baseado na presença de *clusters* e *multiplets* (EISENBERG, 1970); (b) Modelo das transições ordem-desordem dos *clusters* iônicos (TADANO et al., 1989); e (c) Modelo de restrição da mobilidade das cadeias/*multiplets-clusters*.

#### 2.1.1.1 Modelo baseado na presença de *multiplets* e *clusters*

O primeiro modelo proposto a fim de explicar a morfologia da microestrutura dos ionômeros, e suas implicações nas propriedades finais desses materiais, foi o descrito por Eisenberg, em 1970. Neste caso, determinou-se que as espécies iônicas incorporadas na estrutura polimérica dos ionômeros estabelecem interações viáveis energeticamente (pares iônicos) em regiões discretas que resultam na formação de agregados iônicos (*multiplets*). (EISENBERG, 1970).

A força eletrostática resultante das interações entre os íons dos pares iônicos viabiliza a formação dos *multiplets*, sendo fortemente influenciada pelo tamanho do íon e pela componente iônica parcial das ligações. Portanto, a formação dos *multiplets* condiciona-se à relação entre as intensidades das forças eletrostáticas e de atração das cadeias poliméricas, ou seja, somente ocorrerão as formações de *multiplets* caso as forças eletrostáticas entre os pares dos íons forem superiores as forças de atração entre as cadeias poliméricas (apolares) (EISENBERG, 1970).

Em seu modelo, Eisenberg (1970) defendeu que a Lei de Coulomb representa e explica as interações entre os grupos iônicos, uma vez que descrevem as forças eletrostáticas entre duas partículas eletricamente carregadas. O conteúdo iônico foi considerado, portanto, como uma das variáveis mais importantes, pois define a proximidade entre as espécies iônicas. Quanto maior a distância entre os íons, mais fracas serão as forças Coulombianas, o que prejudicará a formação dos *multiplets*. Considerações importantes foram feitas acerca da relação entre as constantes dielétricas e as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero, o autor concluiu que, se ambas forem baixas, a formação dos agregados iônicos será facilitada. Conforme esse modelo, algumas premissas devem ser consideradas: (a) para que seja viável energeticamente a formação dos agregados, as interações eletrostáticas devem ser de longo alcance, podendo ser fortes em meios orgânicos com baixa

constante dielétrica; (b) quando os grupos iônicos se unem para originar um *cluster*, há liberação de energia eletrostática; (c) o trabalho entrópico elástico varia quando da formação do *cluster*, pois há deformação das cadeias poliméricas com aumento da desordem do sistema. Além disso, as cadeias localizadas entre os grupos iônicos se ligarão aos *clusters* apenas em regiões vizinhas aos mesmos; e (d) os *clusters* serão desestabilizados em uma temperatura crítica ( $T_c$ ), haverá, então, equilíbrio entre as forças entrópico-elásticas de oposição e as forças eletrostáticas na  $T_c$ .

Eisenberg (1970) também estabeleceu que, com o aumento da concentração de íons na cadeia polimérica, a distância média de separação *intercluster* diminuirá. Portanto, o modelo teórico de Eisenberg se baseou principalmente em efeitos estéricos, que regem o número de pares de íons constituintes de um agregado iônico esférico no qual existe apenas material de natureza iônica, ou seja, com material orgânico (cadeia carbônica) ausente.

Segundo sumariza Higueta (2017), nesse modelo de Eisenberg, houve a limitação de não ser considerada a cristalinidade presente em materiais poliméricos, que consiste em uma propriedade capaz de afetar a distância média de separação *intercluster* e, ainda, não correlaciona suas observações com as propriedades mecânicas nos ionômeros.

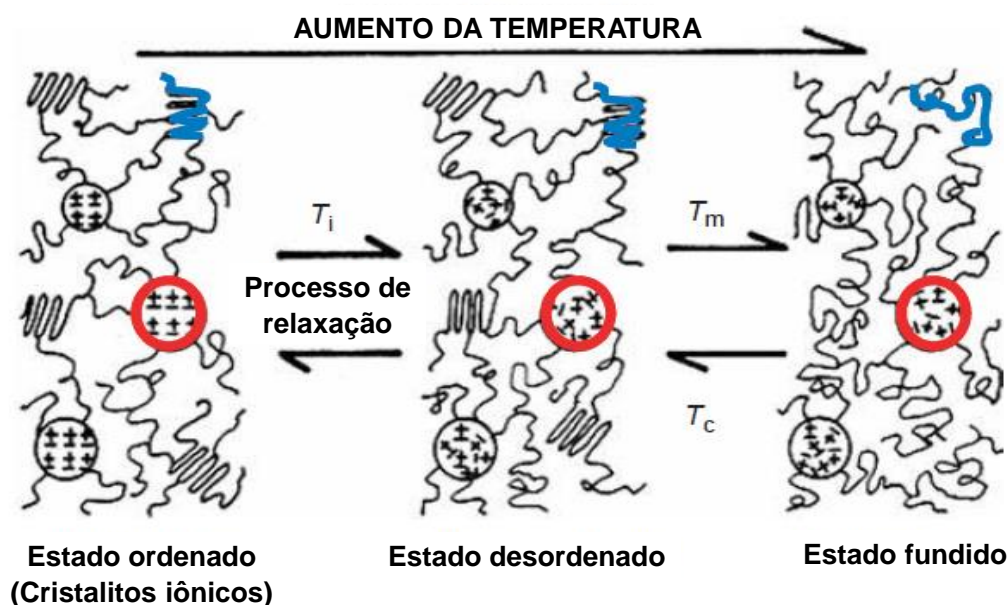
Portanto, a maioria dos modelos morfológicos que seguiram os anos após as publicações de Eisenberg (EISENBERG, 1970; EISENBERG; NAVRATIL, 1973) basearam-se em suas considerações preliminares e, até a atualidade, apresentam-se como versões complementares ao seu modelo precursor.

### 2.1.1.2 Modelo das transições ordem-desordem dos clusters iônicos

O efeito do caráter iônico muito particular dos agregados também afeta as características térmicas do ionômero. Tadano et al. (1989), em seus estudos utilizando o sistema complexo de sais de zinco ( $Zn^{2+}$ ) com etileno-ácido metacrílico-bis(aminometil)ciclohexano [1,3-( $H_2NCH_2$ ) $_2C_6H_{10}$ ], E/MAA-xZn-yBAC, mostraram que os *clusters* sofrem transições de primeira ordem durante o aquecimento, o que chamaram de “temperatura de transição ordem-desordem” dos *clusters*. Em suas pesquisas, consideraram que na estrutura do ionômero há três fases: *clusters* iônicos, região cristalina do polietileno e região amorfa. Segundos os autores, a transição ordem-desordem ocorre em temperatura inferior (denominada de  $T_i$ ) à temperatura de

fusão ( $T_m$ ) da região cristalina do polietileno, durante a qual ocorre a destruição da ordem dos grupos iônicos presentes nos agregados (*multiplets*). Quando o aquecimento supera a temperatura  $T_i$  (Figura 2.3), os cristais da cadeia de polietileno continuam preservados. Tadano et al. (1989) também observaram que ao se aumentar a temperatura, mas garantindo  $T_i < T_m$ , a taxa do processo de transição ordem-desordem foi reduzida, processando-se muito lentamente.

Figura 2.3 – Representação esquemática dos efeitos do ciclo de aquecimento/resfriamento na transição ordem-desordem e na cristalização do ionômero.



Fonte: Adaptado de Tadano e colaboradores (TADANO et al., 1989) e de Kalista Jr. (2009).

Com o incremento da temperatura até atingir  $T_m$ , inicia-se o processo de fusão dos cristalitos das porções de polietileno presentes na cadeia do ionômero (ver detalhes na cor azul na Figura 2.3) ainda com a existência de desordem dos *clusters* iônicos. Sob resfriamento, até atingir a temperatura  $T_c$ , os cristalitos da porção polietileno se reorganizam. Ao se atingir a temperatura ambiente, as regiões iônicas permanecem desorganizadas. Inicia-se, portanto, um processo de reordenação que levará um longo período (TADANO et al., 1989). Kalista Jr. (2009) observou, em seus estudos com ionômeros baseados em copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), a reordenação completa dos *clusters* iônicos somente após, aproximadamente, 38 dias.

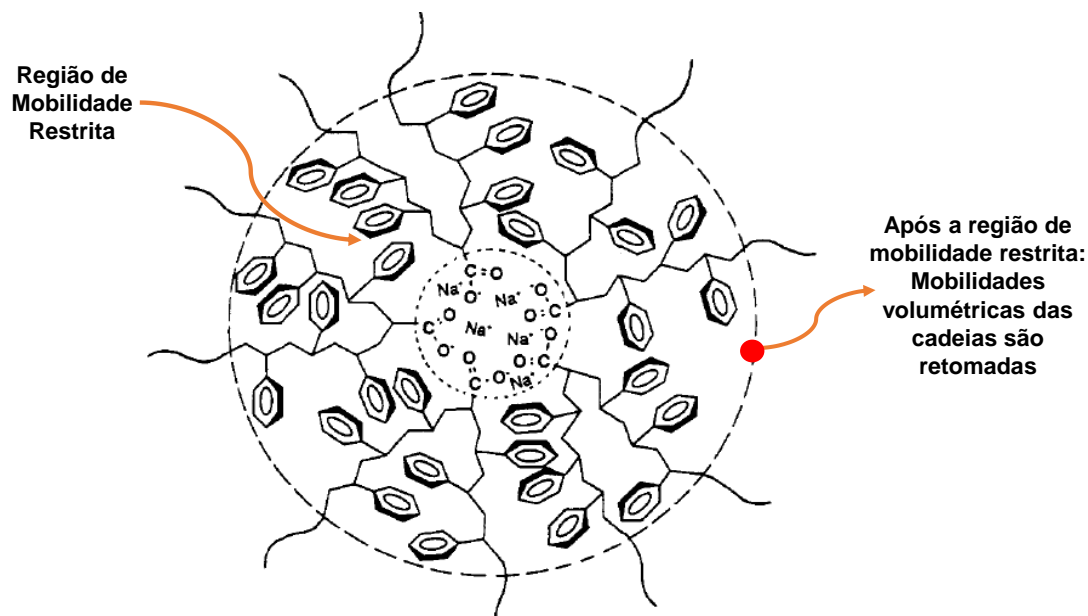
O modelo defendido por Tadano et al. (1989) recebeu críticas no que se refere à identificação do pico endotérmico observado por calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry - DSC*) com ocorrência em temperaturas intermediárias entre  $T_i$  e  $T_m$ , pois concluíram que era decorrente da transição ordem-desordem processada no interior dos *clusters* iônicos. Alguns trabalhos encontrados na literatura consideraram que esse pico se relaciona às fusões de cristais imperfeitos ou secundários presentes nas porções cristalinas das cadeias de polietileno, conforme determinaram Loo et al. (2005) após estudos utilizando os métodos de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (*small-angle X-ray scattering-SAXS*) e difração de raios-X a amplo ângulo (*wide-angle X-ray diffraction-WAXD*).

### 2.1.1.3 Modelo de restrição da mobilidade das cadeias/multiplets-clusters

Eisenberg, Hird e Moore (1990) utilizaram amostras do ionômero baseado no copolímero poli(estireno-co-metacrilato de sódio) e conceitos de *multiplets/clusters* publicados em trabalho anterior (EISENBERG, 1970). Além disso, exploraram as técnicas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e de análise termo-dinâmico-mecânicas (*dynamic mechanical thermal analysis - DMTA*), pois havia a preocupação de estabelecer correlação entre a morfologia dos ionômeros e as suas propriedades mecânicas. Nesse novo modelo morfológico para ionômeros, abreviado como Modelo EHM (iniciais dos nomes de seus autores), defendeu-se que os pares iônicos (*multiplets*) ancoram as cadeias poliméricas a que pertencem. Por consequência desse ancoramento, os autores afirmaram que há o estabelecimento da reticulação física com redução considerável da mobilidade dos segmentos de cadeia polimérica nas vizinhanças do agregado iônico (*multiplet*). Ressaltou-se, ainda, que, dentre todos os parâmetros iônicos que devem ser considerados em termos de formação dos *multiplets*, a força das interações eletrostáticas entre os íons pode ser considerada como o mais importante. Quanto mais fortes forem as interações eletrostáticas entre os íons, mais rígido será o *multiplet* e, assim, mais efetiva será a restrição de mobilidade da cadeia polimérica nas vizinhanças do *multiplet*. Na Figura 2.4, pode-se verificar esquematicamente uma região de mobilidade restrita.



Figura 2.4 – Representação esquemática do *multiplet* iônico e da região de mobilidade restrita descrita pelo Modelo EHM copolímero poli(estireno-co-metacrilato de sódio).

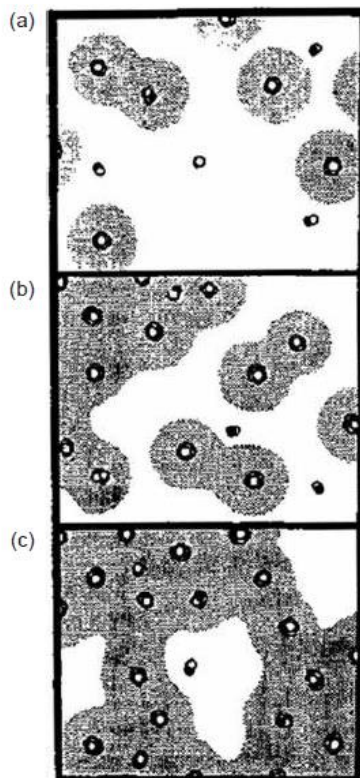


Fonte: Adaptado de Eisenberg, Hird e Moore (EISENBERG; HIRD; MOORE, 1990).

Conforme o Modelo EHM sugere (Figura 2.4), a região de mobilidade restrita estende-se do *multiplet* até a linha tracejada mais externa. Além desses limites, cadeias poliméricas retornam às suas mobilidades volumétricas típicas. Os autores reforçam que a fronteira entre a região de mobilidade restrita e o restante do polímero não é bem definida, sendo a Figura 2.4 apenas uma representação aproximada. A espessura da região de mobilidade restrita depende também da flexibilidade da cadeia polimérica. Quanto mais flexível for a cadeia polimérica, menos espessa será a região de mobilidade restrita. (EISENBERG; HIRD; MOORE, 1990)

Segundo os autores do Modelo EHM (EISENBERG; HIRD; MOORE, 1990) aumentando-se o conteúdo iônico, aumenta-se também o número de *multiplets* presentes nas estruturas dos ionômeros com conseqüente aumento de suas densidades e ocorrência de sobreposições de regiões de mobilidades restritas vizinhas, o que resultará na formação de uma região de mobilidade restrita mais uniforme ao longo de toda cadeia polimérica, conforme mostrado na Figura 2.5. A nova região contínua resultante foi denominada de *cluster*, sendo caracterizada como uma nova fase dentro do ionômero com sua própria temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Figura 2.5 – Representação esquemática da formação dos *clusters* com o aumento do conteúdo iônico nos ionômeros, sendo as concentrações de íons representas como: (a) baixa; (b) intermediária e (c) alta. Os *multiplets* estão representados como círculos escuros pequenos e as regiões de mobilidade restrita na cor cinza.



Fonte: Adaptado de Eisenberg, Hird e Moore (EISENBERG; HIRD; MOORE, 1990); Kalista Jr. (2009).

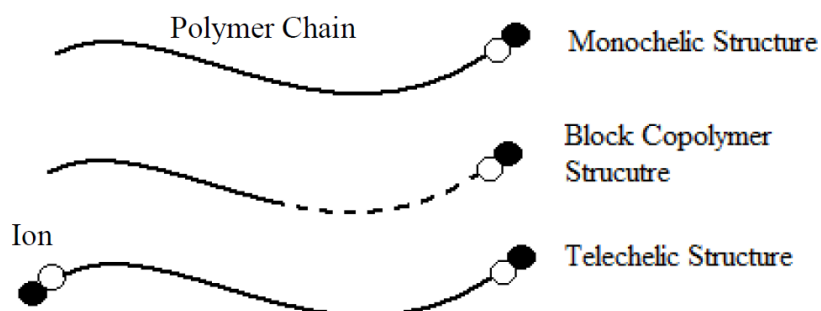
### 2.1.2 Sínteses de ionômeros semicristalinos

As interações iônicas mais comuns encontradas nos ionômeros envolvem ânions dos tipos carboxilatos e sulfonatos e cátions dos Grupos 1A, 2A e de metais de transição (KALISTA JR., 2009). Outros sais derivados de fosfonatos, sulfatos, tioglicolatos, amônio ou piridínio também são utilizados como fontes de íons na preparação dos ionômeros (JÉRÔME; MAZUREK, 1997). De uma forma geral, as metodologias de sínteses de ionômeros resumem-se em duas classes: (a) *síntese direta*, por copolimerização entre um monômero com baixo nível de funcionalização e um monômero olefínico (insaturado) e (b) por *pós-funcionalização de um polímero saturado* (KALISTA, JR., 2009). Os mecanismos de reação das sínteses diretas são mais utilizados, uma vez que os de pós-funcionalização de um polímero saturado

necessitam de condições mais agressivas e/ou produzem muitos subprodutos de reação, além de resultar em baixos rendimentos de funcionalização da cadeia polimérica (ZHANG et al., 2014).

Ressalta-se que a distribuição dos grupos iônicos nas macromoléculas consiste em uma variável de grande relevância sobre as propriedades do material final. Os sistemas que possuem grupos iônicos podem ser classificados como: (a) polímeros com distribuição aleatória de grupos iônicos e (b) polímeros com distribuição regular de unidades iônicas (JÉRÔME; MAZUREK, 1997). As distribuições sistemáticas ou aleatórias dos grupos iônicos podem ser: (a) dentro da cadeia polimérica principal (ionenos); (b) na(s) extremidade(s) das cadeias poliméricas (*monochelics* e *telechelics*); e (c) em blocos de segmentos de copolímero (Figura 2.6) (JOHNSTON; ADHIKARI, 2017; REYNOLDS, 2011).

Figura 2.6 – Representação esquemática das distribuições dos grupos iônicos nas cadeias poliméricas.

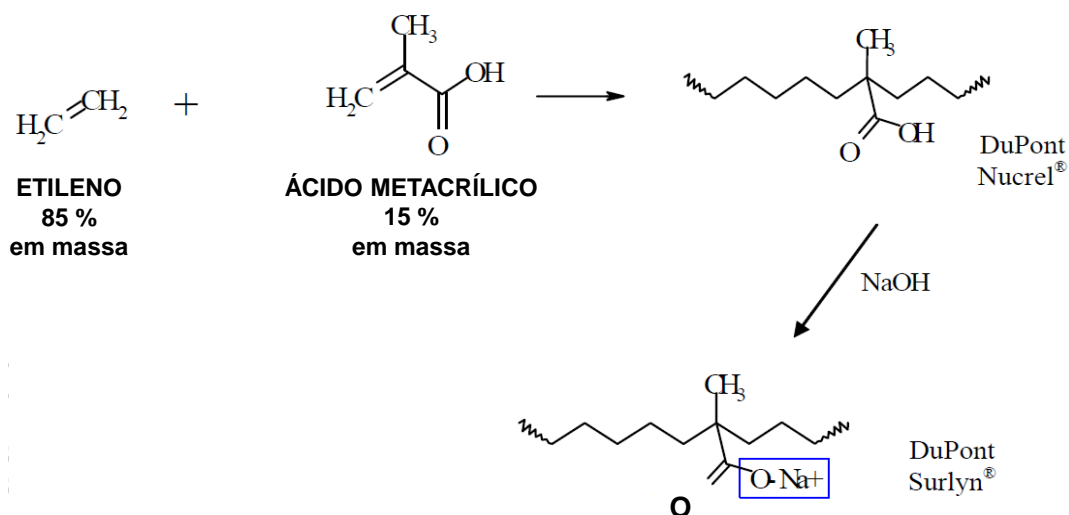


Fonte: Reynolds (2011, tradução do autor).

Os ionômeros contendo íons carboxilatos, como o caso dos derivados do copolímero poli(etileno-ácido metacrílico), ou EMAA, abreviação do nome em Inglês *poly(ethylene-co-methacrylic acid)*, utilizados neste trabalho e comercialmente denominados de Surlyn® (DuPont), são comumente obtidos conforme a metodologia de síntese direta, ou seja, pela copolimerização *via* radicais livres entre ácido acrílico ou metacrílico (ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados) e etileno, estireno ou comônômeros similares, sob alta pressão. Na etapa seguinte, os polímeros na forma ácida são neutralizados com hidróxidos, acetatos, óxidos ou sais de metais (tais como,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , dentre outros), e de acordo com o grau de neutralização desejado (MACKNIGHT, 1987). A neutralização resultará na formação do ionômero e,

conseqüentemente, ocorrerá o estabelecimento de uma rede tridimensional polimérica (STATZ, 1986). Na Figura 2.7, por exemplo, está mostrada a reação simplificada de copolimerização via radicais livres referente à obtenção de um dos ionômeros Surlyn® (neutralizado com íons sódio-Surlyn® 8940) estudados neste trabalho. Observa-se, portanto, a obtenção preliminar do derivado ácido não neutralizado conhecido comercialmente como Nucrel® (DuPont™). (KALISTA Jr., 2003).

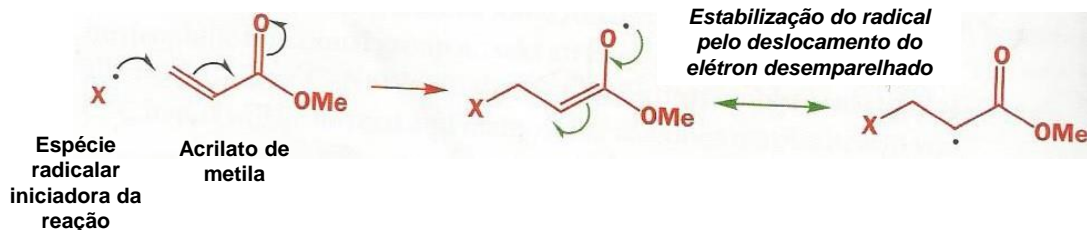
Figura 2.7 – Copolimerização para obtenção do ionômero baseado no poli(etileno-co-ácido metacrílico), ou EMAA.



Fonte: Adaptado de Kalista Jr. (KALISTA JR., 2003).

Segundo Clayden et al. (2001), alcenos conjugados com grupos carbonílicos, como no caso dos acrilatos e metacrilatos derivados dos ácidos acrílicos, são polimerizados sem dificuldade por uma ampla variedade de mecanismos. Reações de polimerização via radicais livres ocorrem facilmente, pois a espécie radicalar de carbono gerada sofre estabilização devido à conjugação do elétron desemparelhado com o grupo carbonila (Figura 2.8).

Figura 2.8 – Representação esquemática da formação do radical de carbono durante uma polimerização via radicais livres, sendo:  $X^\bullet$  espécie radicalar iniciadora do processo de polimerização.



Fonte: Adaptado de Clayden e colaboradores (CLAYDEN et al., 2001).

Essas considerações se aplicam aos mecanismos de copolimerização via radicais livres para obtenção de ionômeros baseados no copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico), o Surlyn<sup>®</sup> 8940, e no terpolímero poli(etileno-ácido metacrílico-*n*-butil acrilato), o Surlyn<sup>®</sup> 9320, utilizados neste trabalho.

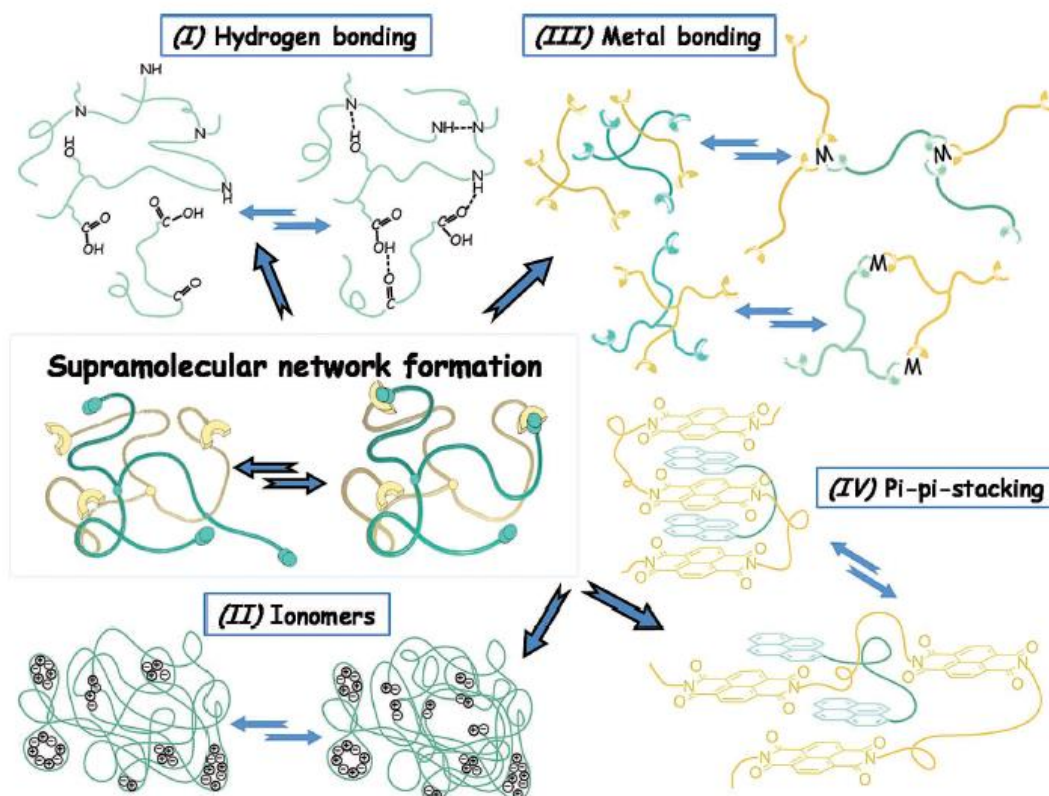
### 2.1.3 Aplicações do Surlyn<sup>®</sup> com ênfase em *selfhealing*

Polímeros supramoleculares são aqueles que possuem unidades monoméricas reunidas por interações secundárias altamente direcionais e reversíveis, sendo a direcionabilidade e a força da ligação supramolecular características importantes dos sistemas para que possam ser considerados polímeros conforme descrevem as teorias da física de polímeros (GREEF; MEIJER, 2008; GREEF et al., 2009).

As interações secundárias, ou seja, de natureza não covalentes que podem ser estabelecidas em polímeros supramoleculares ressaltam os aspectos de reversibilidade e dinâmica moleculares de redes como fatores necessários para o entendimento e a avaliação da autorregeneração/regeneração de danos em materiais poliméricos. As interações supramoleculares podem afetar as propriedades dos materiais como as resistências mecânicas, o módulo de elasticidade e a viscosidade, além de haver a possibilidade de mudanças nas ordens intrínsecas das cadeias poliméricas. Na Figura 2.9, estão mostrados os diversos tipos de interações secundárias presentes em estruturas supramoleculares de polímeros com capacidade

de autorregeneração/regeneração (*selfhealing/healing*) (HERBST et al., 2013), observa-se que os ionômeros seguem como uma das possibilidades para a formação de rede supramolecular.

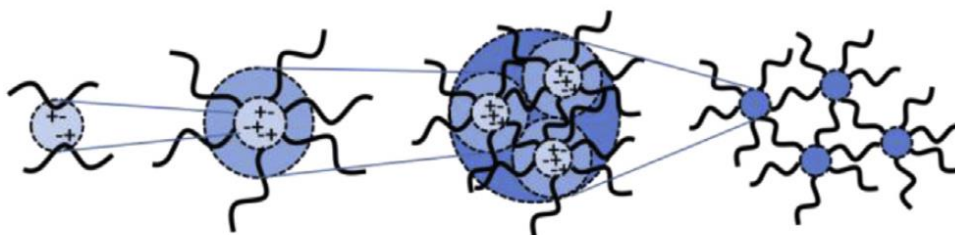
Figura 2.9 – Representação esquemática da formação de rede supramolecular via (I) Ligações de Hidrogênio, (II) Ionômeros, (III) Metal Ligante e (IV)  $\pi - \pi$  Stacking.



Fonte: Herbst et al. (2013, tradução do autor).

Considerando a estrutura hierárquica dos ionômeros, são encontrados grupos iônicos, *multiplets*, *clusters* e região de mobilidade restrita que, sob a lógica dos modelos morfológicos dos ionômeros e do conceito de estruturas supramoleculares, ratificam o enquadramento desses polímeros como materiais *selfhealing* (BOSE et al., 2015). Na Figura 2.10, essa hierarquia está mostrada para o melhor entendimento da sua importância nas interações supramoleculares dos ionômeros. Quanto à natureza das interações secundárias (não covalentes) presentes nos ionômeros pode-se enumerar: (a) íon-íon (ligações iônicas); (b) íon-dipolo (coordenação com íons de metais); e (c) dipolo-dipolo (interações secundárias entre cadeias poliméricas) (ZHANG et al., 2014).

Figura 2.10 – Representação esquemática da estrutura hierárquica dos ionômeros.



Fonte: Bose et al. (2015).

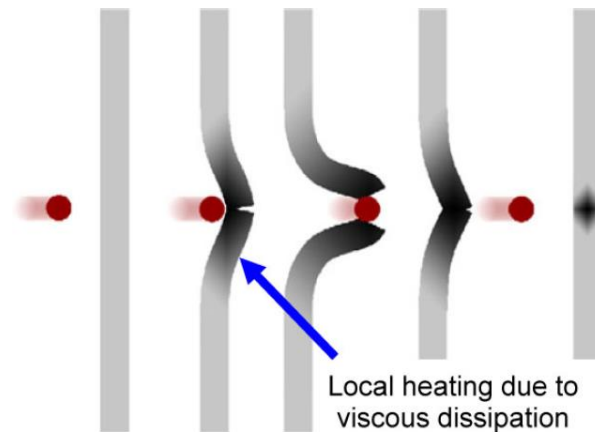
Os ionômeros costumam possuir grupos iônicos aleatoriamente distribuídos ao longo da cadeia principal do polímero. Os grupos iônicos polares se separam das porções apolares da cadeia polimérica e se agregam em domínios com dimensões nanométricas. As regiões agregadas em domínios resultam na formação de *multiplets* iônicos, que se sobrepõem formando os *clusters*, estes últimos, portanto, interagem e se comportam como entrecruzamento de natureza reversível e dinâmica (BOSE et al., 2015). Portanto, devido à sua própria natureza, os ionômeros são supramoleculares (DOHLER; MICHAEL; BINDER, 2013).

Nos últimos anos, há crescente ênfase para o desenvolvimento de polímeros capazes de se autorreparar após danos mecânicos ou, ainda, a reparação ser induzida pela aplicação de um estímulo, por exemplo, calor (DOHLER; MICHAEL; BINDER, 2013). Sistemas como ionômeros possuem pontos de entrecruzamento de natureza física, estabelecidos pelos grupos iônicos (*multiplets*), e são termicamente reversíveis. Desse modo, as interações intermoleculares dos pares iônicos ou as estruturas supramoleculares estabelecidas por essas interações podem ser rompidas sob aplicação de tensão mecânica, mas com a vantagem de serem reestabelecidas com a remoção da tensão aplicada. Durante o processo de reversibilidade dos pontos de entrecruzamento físicos, pode ocorrer o favorecimento de um mecanismo de dissipação de energia (térmica) que afetará a tenacidade do material e, ainda, induzirá o comportamento de *selfhealing* (autorregeneração) (ZHANG et al., 2014).

Os ionômeros Surlyn® têm sido um dos pioneiros a serem estudados no que se refere à sua capacidade *selfhealing* em experimentos de impacto balístico (FALL, 2001). Na Figura 2.11 está mostrado esquematicamente um experimento de punção (penetração), sob alta velocidade, de projétil balístico em placas de ionômero

do tipo Surlyn®.

Figura 2.11 – Representação esquemática de impacto balístico e fratura em placa de ionômero *selfhealing*.



Fonte: Zhang et al. (2014, tradução do autor).

Verifica-se que o projétil sob alta velocidade (Figura 2.11), rompe (rasga) a placa de polímero e provoca a formação de um orifício (dano). No local do impacto, ocorre o aquecimento devido à dissipação de energia durante a fratura, que é suficiente para produzir um fluxo de material viscoso no local, provocando o reparo do dano (ZHANG et al., 2014)

Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos que investigam a aplicação dos ionômeros do tipo Surlyn® no que se refere à sua atuação como polímero *selfhealing/healing*. Nas mais diversas áreas, cresce a cada dia o interesse em materiais que sejam capazes de se autorregenerar ou regenerar (após estímulo externo) de danos em estágios iniciais, visto que minimiza a probabilidade de substituição desses materiais e, conseqüentemente, afeta na redução de custos de manutenção e na prevenção de acidentes de diferentes naturezas (BANSHIWAL; TRIPATHI, 2019; KALISTA Jr.; PFLUG; VARLEY, 2013; ZHANG et al., 2014).

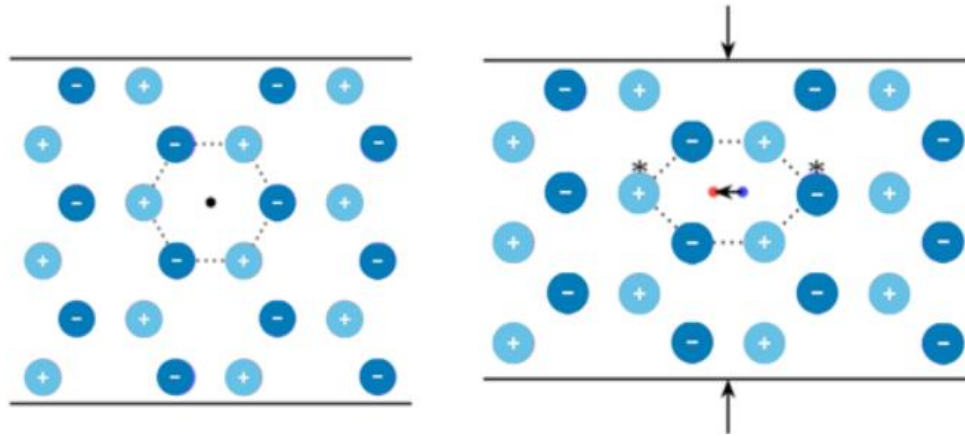


## 2.2 Materiais piezoelétricos

Em 1880, Pierre e Jacques Curie descobriram o efeito piezoelétrico (SILVA, 2007), pois verificaram que uma carga de superfície podia ser medida quando uma força mecânica era aplicada a certos cristais, que tinham sofrido um tratamento superficial. Os pesquisadores observaram que havia uma relação entre temperatura e intensidade de carga de superfície. No entanto, não conseguiram prever o "efeito piezoelétrico inverso", que foi provado matematicamente por Gabriel Lippmann em 1881. O efeito piezoelétrico foi utilizado em uma aplicação prática pela primeira vez por Paul Langevin, no desenvolvimento de sonares durante a primeira guerra mundial. O pesquisador utilizou cristais de quartzo acoplados a massas metálicas para gerar ultrassom na faixa de algumas dezenas de kHz. Posteriormente, nas décadas de 40 e 50 (do século XX), as cerâmicas piezoelétricas de Titanato de Bário e de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) começaram a ser exploradas (ZAMBRANO; PEREIRA, 2004), o que impulsionou várias pesquisas devido à viabilidade de utilização desses materiais na indústria de componentes eletrônicos (MESQUITA, 2011). O desenvolvimento das cerâmicas piezoelétricas foi muito estratégico, pois as mesmas, após polarização, apresentavam melhores propriedades que os cristais. Além disso, permitem ter geometrias e dimensões diferentes por serem fabricadas através da sinterização de pós-cerâmicos conformados via prensagem (ZAMBRANO; PEREIRA, 2004).

A piezoelectricidade pode ser definida como a interação linear entre o estado mecânico e o estado elétrico em cristais sem centro de simetria. A ausência de centro de simetria é a condição mais importante para a presença da piezoelectricidade (ISOLDI, 2008). Quando não há centro de simetria os íons positivos e negativos se movimentam, um em relação ao outro gerando dipolos elétricos (polarização) (Figura 2.12) (RUSU, 2019). Um exemplo de material com este efeito é o quartzo, pois ao se aplicar pequenas pressões paralelamente a um de seus eixos, o mesmo produz uma corrente elétrica. Portanto, a piezoelectricidade é a propriedade que certos materiais cristalinos apresentam de gerar eletricidade quando submetidos à tensão mecânica, sendo então denominados materiais piezoelétricos (ISOLDI, 2008).

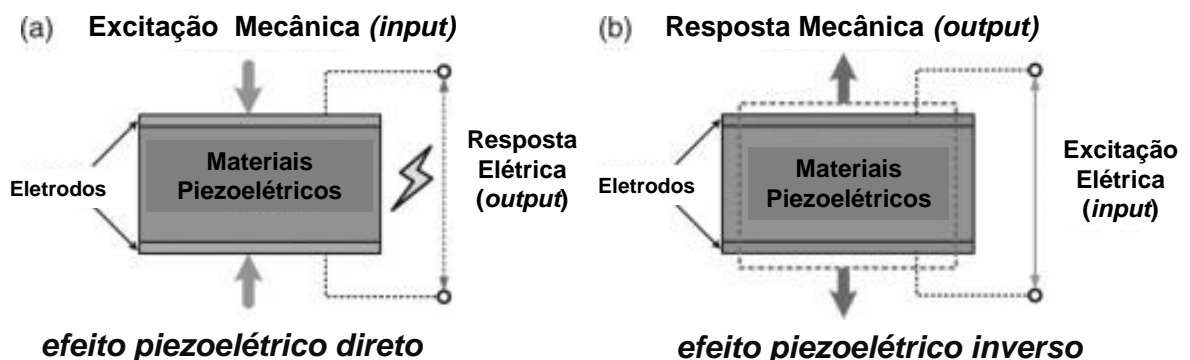
Figura 2.12 – Representação esquemática da movimentação dos íons (marcados com asteriscos) da célula unitária (em destaque com linhas pontilhadas) de um cristal piezoelétrico, sob excitação mecânica (compressão), e da consequente geração de dipolo elétrico (polarização).



Fonte: Rusu (2019).

A Figura 2.13 apresenta um esquema dos efeitos piezoelétrico direto e inverso. No efeito piezoelétrico direto, aplica-se uma excitação mecânica (*input*) para se obter uma resposta elétrica (*output*). No efeito piezoelétrico inverso, aplica-se uma excitação elétrica (*input*) para se obter uma resposta mecânica (*output*), sendo o acoplamento entre as variáveis elétricas e mecânicas descrito por coeficientes (SILVA, 2007).

Figura 2.13 – Representação esquemática dos efeitos piezoelétricos (a) direto e (b) inverso.



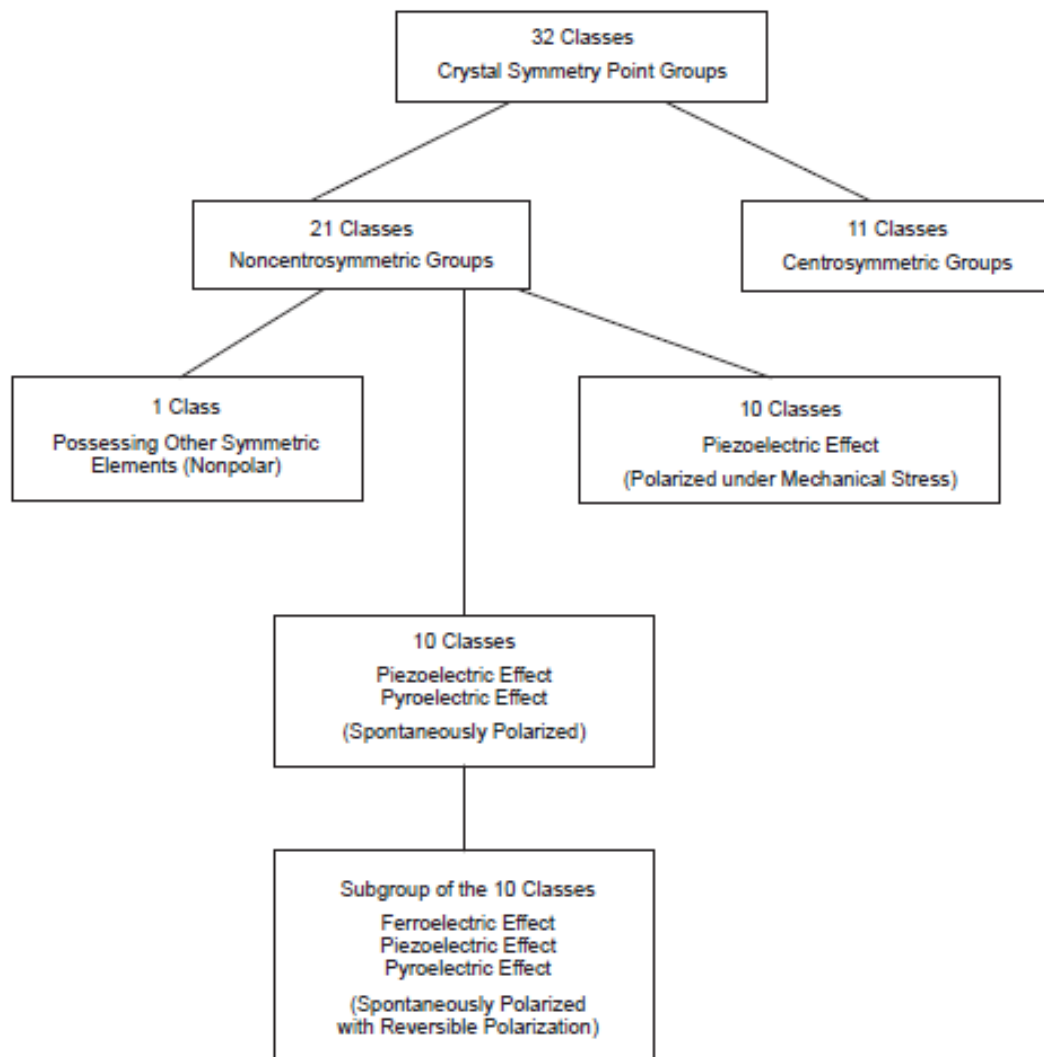
Fonte: Adaptado de An, Kim e Sohn (AN; KIM; SOHN, 2014).

Segundo Kao (2004), os cristais apresentam uma composição química bem definida, nas quais existem íons carregados positivamente (espécies capazes de compartilhar parte de seus elétrons de valência com outros átomos) e íons carregados negativamente (espécies capazes de receber parte de elétrons de outros átomos) dispostos espacialmente de modo a ocupar posições específicas da rede cristalina e, assim, estabelecer o que se denomina como *estrutura da rede cristalina*. Para as menores unidades repetitivas da rede cristalina dá-se o nome de *célula unitária*, sendo a simetria específica da célula unitária responsável por determinar se um dado cristal apresenta propriedades ferroelétricas, piroelétricas ou piezoelétricas. Considerando os elementos de simetria de posição e orientação translacional, 230 grupos podem ser encontrados, divididos em 32 classes, desconsiderando as repetições translacionais. As classes baseiam-se apenas em orientações e qualquer ponto são definidos em termos de coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  com relação à origem da simetria. Denomina-se cristal *centrossimétrico* aquele no qual o movimento de cada ponto  $x$ ,  $y$  e  $z$  para um novo ponto  $-x$ ,  $-y$  e  $-z$  não causa diferenças perceptíveis, sendo, portanto, cristais apolares e, conseqüentemente, não possui polarização finita ou momento de dipolo.

Ainda com relação aos elementos de simetria, as 32 classes distintas são divididas em 7 sistemas cristalinos diferentes, quais sejam (em ordem crescente de simetria): triclinico (altamente assimétrico), monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico (altamente simétrico) (KAO, 2004; TEIXEIRA, 2015).

Dentre as 32 classes, 21 são classificadas como não centrossimétricos, mas devido à combinação dos outros elementos de simetria, apenas uma classe não centrossimétrica não exhibe o efeito piezoelétrico, as demais (20) são piezoelétricos. Dentre os 20 cristais piezoelétricos, 10 são classificados como piroelétricos (KAO, 2004). O referido autor relacionou resumidamente o comportamento de polarização e a estrutura cristalina conforme mostrado na Figura 2.14.

Figura 2.14 – Resumo da classificação dos cristais de acordo com o comportamento de polarização e a estrutura cristalina.



Fonte: Kao (2004, tradução do autor).

Ressalta-se que os materiais piezoelétricos variam sua polarização sob tensão mecânica e os materiais piroelétricos variam sua polarização sob efeito de variações na temperatura. Os materiais ferroelétricos classificam-se como subgrupo dos cristais piroelétricos. A polarização em materiais ferroelétricos é reversível sob a presença de um campo elétrico externo. Sendo assim, a ferroeletricidade pode ser considerada como um fenômeno derivado da piezoeletricidade e da piroeletricidade, uma vez que os materiais definidos como ferroelétricos devem apresentar cumulativamente as duas características essenciais: polarização espontânea e a reversibilidade da polarização sob a atuação de um campo elétrico (KAO, 2004;

KHANBAREH, 2016).

A Tabela 2.1 relaciona alguns dos principais materiais compósitos piezoelétricos, suas classes e seus sistemas cristalinos.

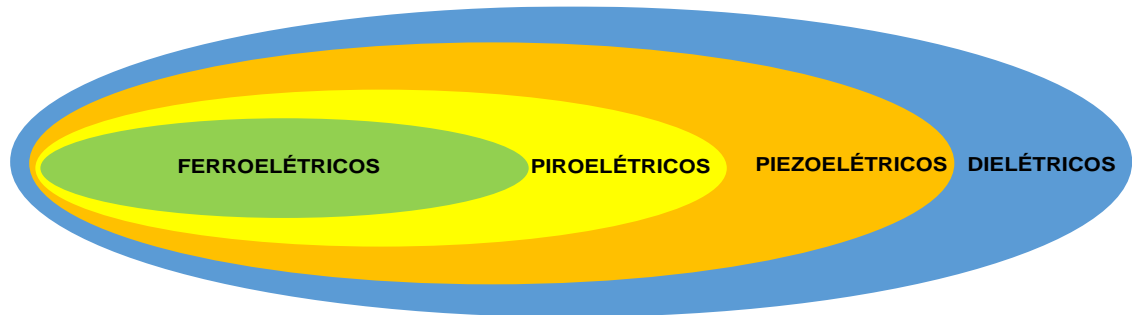
Tabela 2.1 – Principais materiais compósitos piezoelétricos: classes cristalinas e os sistemas cristalinos.

Material	Classe	Sistema cristalino
Sulfeto de cádmio Titanato zirconato de chumbo (PZT) Difluoreto de polivinilideno (PVDF) Óxido de zinco Sulfeto de zinco	6mm	Hexagonal
Dihidrogenofosfato de amônio Dihidrogenofosfato de potássio	$\bar{4}2m$	Tetragonal
Niobato de sódio de bário	mm2	Ortorrômico
Titanato de bário	4mm	Tetragonal
Niobato de lítio Tantalato de lítio	3m	Trigonal
Sal de Rochelle	222	Rômico
Germanato de bismuto Arseneto de gálio	$\bar{4}3m$	Cúbico
Dióxido de telúrio	422	Tetragonal

Fonte: Adaptado de Kar-Gupta e Venkatesh (KAR-GUPTA; VENKATESH, 2007).

Na Figura 2.15, está mostrada esquematicamente a relação entre os diferentes tipos de matérias dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fuzari Jr. (2011) e Khanbareh (2016) ressaltam que: (a) materiais dielétricos são materiais isolantes capazes de serem polarizados sob ação de um campo elétrico; (b) materiais piezoelétricos podem ser eletricamente polarizados sob tensão mecânica e, inversamente, podem sofrer deformação mecânica sob a ação de um campo elétrico; (c) materiais piroelétricos pertencem ao grupo dos piezoelétricos capazes de sofrer mudanças na polarização sob variações de temperatura; e (d) materiais ferroelétricos são subgrupos de materiais piroelétricos e apresentam ambas as propriedades mencionadas anteriormente, piroeletricidade e piezoeletricidade.

Figura 2.15 – Correlação esquemática entre os materiais dielétricos, piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos.



Fonte: Khanbareh (2016, tradução nossa).

Para materiais que não são piezoelétricos, o comportamento mecânico e o comportamento elétrico são independentes um do outro. Porém, para materiais piezoelétricos, os comportamentos mecânico e elétrico estão acoplados, onde as variáveis mecânicas de tensão e de deformação estão relacionadas entre si e também com as variáveis elétricas (campo elétrico e deslocamento elétrico). O emprego de materiais piezoelétricos somente será efetivo, caso a resposta da tensão e do campo elétrico aplicado a um material cerâmico seja capaz de ser prevista. Para tal, pode-se estabelecer uma equação constitutiva linear para relacionar as variáveis mecânicas e elétricas de materiais piezoelétricos (MEDEIROS, 2012).

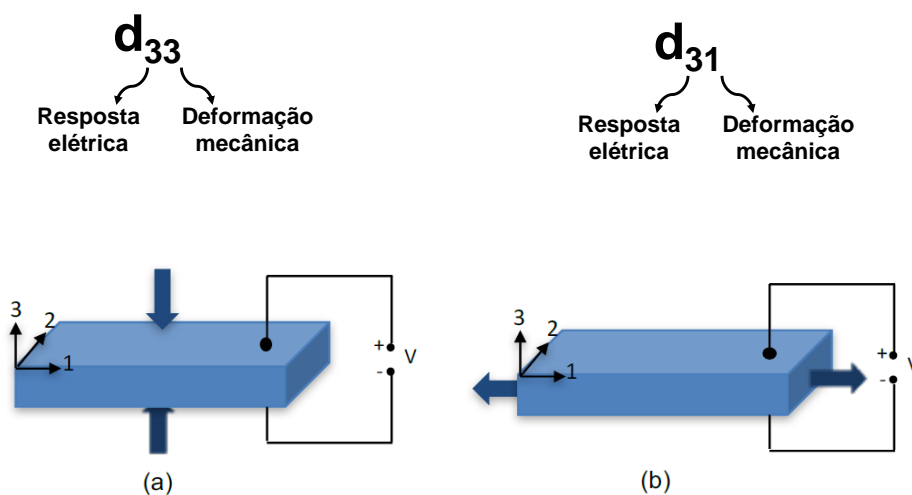
Segundo Medeiros (2012), de uma maneira geral, as equações constitutivas para materiais cerâmicos são obtidas através das relações mecânicas e dielétricas, adicionando a essas relações os termos de acoplamento piezoelétricos. Portanto, as tensões ou deformações mecânicas podem ser calculadas com base na Lei de Hooke, adicionando ao tensor constitutivo os termos para efeito piezoelétrico. Deve-se ressaltar que as equações constitutivas piezoelétricas estão estabelecidas na norma IEEE ANSI/IEEE Standard 176 (1987), que fundamenta toda a modelagem elétrica de *Active Fiber Sensor-AFS*.

As equações constitutivas piezoelétricas em forma matricial podem ser escritas da seguinte maneira (IEEE ANSI/IEEE STANDARD, 1987):

$$\begin{Bmatrix} S \\ D \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} s^E & d \\ d & \varepsilon^T \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T \\ E \end{Bmatrix}, \quad (2.1)$$

Sendo que a Equação 2.1 é uma equação de campos acoplados que relaciona o campo elétrico aplicado ( $E$ ), o deslocamento elétrico ( $D$ ), a deformação mecânica ( $S$ ) e a tensão mecânica ( $T$ ). As propriedades de material, tais como a permissividade dielétrica ( $\varepsilon^T$  – obtida para tensão mecânica  $T$  constante), o acoplamento piezoelétrico ( $d$ ) e a flexibilidade mecânica ( $s^E$  – obtida para campo elétrico  $E$  constante) são empregadas para relacionar os efeitos mecânico e elétrico. Ressalta-se que o parâmetro piezoelétrico mais comum é o coeficiente de acoplamento piezoelétrico  $d_{33}$ , sendo que o primeiro subíndice “3” corresponde à resposta elétrica medida na direção 3 frente a excitação mecânica também na direção 3, representada pelo segundo subíndice “3” (Figura 2.16(a)). Portanto, na Figura 2.16(b), evidencia-se o coeficiente de acoplamento  $d_{31}$  que relaciona uma resposta elétrica na direção 3 (representada pelo primeiro subíndice 3) frente a uma excitação mecânica na direção 1 (representada pelo segundo subíndice 1).

Figura 2.16 – Representação esquemática dos modos de acoplamento piezoelétrico  $d_{33}$  e  $d_{31}$ , sendo: (a) resposta elétrica na direção 3 com excitação mecânica na direção 3 e (b) resposta elétrica na direção 3 com excitação mecânica na direção 1.



Fonte: Adaptado de Jahan (JAHAN, 2018).

Em resumo, tem-se que os coeficientes piezoelétricos são dados por  $d_{ij}$ , podendo ser  $i$  relacionado à resposta elétrica e  $j$  à deformação mecânica (ou vice-versa). Como visto, o coeficiente  $d_{33}$  relaciona-se à polarização induzida (na mesma direção de polarização do material) por unidade de carregamento mecânico ou a resposta mecânica induzida pela aplicação de um campo elétrico. Ademais, o valor de um dado coeficiente  $d_{ij}$  costuma ser medido em pico Coulombs por Newton (pC/N). Por fim, destaca-se que vários materiais podem apresentar resposta ao efeito piezoelétrico, dentre eles, as cerâmicas e os polímeros.

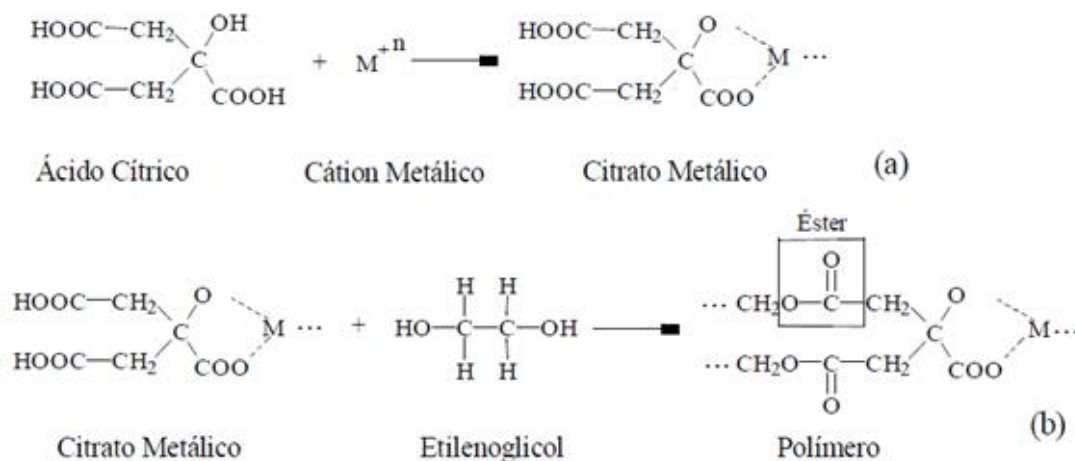
### 2.2.1 Síntese da cerâmica piezoelétrica PZT – Método de Pechini

O material cerâmico piezoelétrico PZT pode ser sintetizado a partir do método dos precursores poliméricos, também conhecido por método de Pechini (PECHINI, 1967). Neste método, ocorre a quelação ou complexação de sais de cátions, sendo estes últimos constituintes do material cerâmico almejado, conduzida em meio reacional orgânico em cuja composição estão presentes ácido cítrico e etilenoglicol (OLIVEIRA, 2012). Oliveira (2012) ressaltou que as soluções aquosas dos cátions possuem concentrações conhecidas e pré-determinadas, o que viabiliza o controle estequiométrico, no caso do PZT, da razão zircônio/titânio (Zr/Ti), resultando em diferenças na estrutura cristalina e nas propriedades elétricas finais do material cerâmico.

Conforme mostrado da Figura 2.17a, o processo de quelação do ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, ou seja, do ácido cítrico (poderia ser outro ácido, assim como, ácido láctico ou ácido glicólico), ocorre quando da sua (ácido) mistura com os sais de cátions em solução aquosa. Costuma-se utilizar sais de cátions sob as formas, por exemplo, de acetatos, cloretos, nitratos, carbonatos ou hidróxidos (OLIVEIRA, 2012). A eliminação da água formada na reação ocorre pela adição de um álcool poli-hidroxilado, por exemplo, o etilenoglicol, sob aquecimento no intervalo de temperatura entre 90 e 100°C. Ocorre, portanto, a reação de polimerização, via esterificação, entre o citrato do íon metálico e o álcool poli-hidroxilado (Figura 2.17b), a resina resultante é altamente viscosa (PARIS, 2000).



Figura 2.17 – Síntese de material cerâmico pelo método dos precursores poliméricos (Método de Pechini), sendo: (a) processo de quelação entre os sais do cátion e o ácido cítrico e (b) reação de polimerização, via esterificação, entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol (álcool poli-hidroxilado).



Fonte: Paris (2000).

Na etapa seguinte, promove-se a queima da matéria orgânica e a eliminação da água, por meio de tratamento térmico, sob temperatura de aproximadamente 400°C (PARIS, 2000).

A fim de se obter a fase estequiométrica inorgânica almejada (por exemplo, no caso desse trabalho, razão de Zr/Ti igual a 52/48 mol%), segue-se com vários tratamentos térmicos, que diferem para os diversos tipos de materiais (a depender dos íons metálicos escolhidos), o que resultará no óxido metálico desejado, como a solução sólida binária dos óxidos de  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  ou  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ , conhecido como PZT (OLIVEIRA, 2012; PARIS, 2000).

Segundo Sakamoto et al. (2011) e Oliveira (2012), pelo método de Pechini, foi possível se obter rendimentos maiores de partículas de PZT com dimensões próximas à escala nanométrica, após moagem do pó cerâmico em moinho de bolas, quando comparado ao método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Esses resultados observados na literatura incentivaram o emprego do método de Pechini nas sínteses das partículas utilizadas neste trabalho.

### 2.2.2 Compósitos piezoelétricos

Os materiais, nas mais variadas formas, podem adquirir uma ampla faixa de propriedades. Contudo, apenas um material não é suficiente para proporcionar um balanço perfeito das propriedades requeridas para uma aplicação específica. Na prática, muitas vezes de maneira acidental ou empírica, descobriu-se que a combinação de dois ou mais materiais, muito frequentemente, é uma combinação vantajosa de propriedades (MEDEIROS, 2012).

Neste cenário, a tendência crescente é o estudo de materiais com características físicas que possibilitem a realização de tarefas múltiplas, como as ligas com memória de forma, polímeros eletroativos e materiais compósitos piezoelétricos. Cada um destes materiais aceita um tipo de campo de entrada e resulta em um campo de saída de outra forma (MEDEIROS, 2012).

Compósitos piezoelétricos utilizando partículas cerâmicas de PZT e matriz polimérica termoplástica têm sido de grande interesse para a comunidade científica nas últimas décadas (FREITAS et al., 2018), pois associam as propriedades piezoelétricas e piezoelétricas das cerâmicas com a flexibilidade mecânica, estabilidade química e possibilidade de processamento em diferentes formas dos polímeros (FREITAS et al., 2018; GOWDHAMAN; ANTONYRAJ; ANNAMALAI, 2015). O resultado de tudo isso é o desenvolvimento de um material com alta permissividade dielétrica e com melhorias da condutividade térmica e da resistência mecânica, o que poderia não ser obtido com a utilização de um material, unicamente, do tipo cerâmico (GOWDHAMAN; ANTONYRAJ; ANNAMALAI, 2015).

Segundo Medeiros (2012), o desenvolvimento de filmes de compósito piezoelétrico, que sejam fabricados a partir de uma matriz polimérica reforçada por partículas piezoelétricas, é extremamente atrativo para a indústria aeronáutica que tem utilizado de forma mais ampla materiais compósitos de matriz polimérica com reforço em fibra de carbono. Novamente, tais filmes podem ser instalados não somente na superfície da estrutura, mas também embebidos dentro da mesma, tornando assim, possível o monitoramento de danos de forma mais localizada, ou seja, dentro do material compósito.

Na classificação de compósitos multifásicos, como os piezoelétricos, torna-se importante considerar o parâmetro da *conectividade*, que descreve o relacionamento interespaçial entre os materiais constituintes de uma multifase que,

no caso dos compósitos piezoelétricos, são as partículas cerâmicas e a matriz polimérica. A nomenclatura usada para referir-se aos padrões de conectividade envolve dois dígitos que se referem à fase cerâmica e à matriz fase polimérica, respectivamente, como segue: (0-0), (0-1), (0-2), (0-3), (1-1), (1-2), (1-3), (2-3) e (3-3), ou seja, o primeiro dígito refere-se à conectividade da fase cerâmica, e o segundo dígito à conectividade da fase polimérica, como já discutido anteriormente através da Figura 1.5. Há 10 padrões de conectividade quando se considera sistemas com duas fases, como os compósitos piezoelétricos, cada fase tem a possibilidade de se autoconectar em zero, uma, duas ou três dimensões (BOWEN; TOPOLOV, 2003; KHANBAREH, 2016; NEWNHAM; SKINNER; CROSS, 1978). Por exemplo, se um compósito cerâmica/matriz polimérica apresentar conectividade 0-3, significa que as partículas cerâmicas estão dispersas na matriz polimérica e esta última se autoconecta nas três dimensões, portanto, as cerâmicas não entram em contato entre si (TEIXEIRA, 2015). Conforme abordado na seção 1.3 do Capítulo 1 do presente trabalho, devido à metodologia de fabricação definida como a mais adequada, foram preparados filmes poliméricos flexíveis de compósitos com a conectividade 2-3.

No geral, os objetivos dos estudos sobre compósitos piezoelétricos se resumem no seu emprego com a finalidade de melhorar as propriedades eletromecânicas do material a ser fabricado e, dentre diversos pontos a serem criteriosamente avaliados, a escolha da matriz consiste em um dos pontos mais sensíveis nos trabalhos de pesquisa (FREITAS et al., 2018).

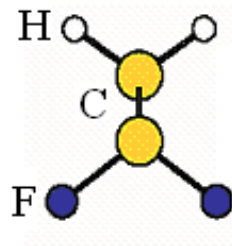
### 2.2.3 Análise comparativa: PVDF/PZT vs. Surlyn®/PZT

Dentre os polímeros ferroelétricos semicristalinos que se destacam por apresentarem boa flexibilidade, fácil conformação e simples fabricação, os mais estudados são: poli(fluoreto de vinilideno), conhecido como PVDF (iniciais do Inglês *poly(vinylidene fluoride)*), epóxi, poli(vinilideno-tetrafluoretileno), conhecido como PVDFTrFE (iniciais do Inglês *polyvinylidene-trifluoroethylene*), poliamidas, resinas poliésteres, poliuretanas e cloreto de polivinilideno (SUNDARAM et al., 2014).

A matriz de poli(fluoreto de vinilideno), que é um material polimérico de cadeia linear ferroelétrico e semicristalino, com grau de cristalinidade próximo de 50%, destaca-se pelos seus altos valores de coeficientes piezo e piroelétricos quando comparados com àqueles determinados nos demais polímeros ferroelétricos

encontrados na literatura (SALMAZZO et al., 2014), além de ser resistente aos ataques químicos de diferentes produtos (TEIXEIRA, 2015). Quanto à sua estrutura molecular, existem átomos de carbono ligados aos átomos de hidrogênio e flúor ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-$ )<sub>n</sub> de forma alternada, conforme mostra a Figura 2.18 (JAHAN, 2018; TEIXEIRA, 2015).

Figura 2.18 – Unidade repetitiva ( $-\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_2-$ )<sub>n</sub> presente na estrutura molecular do polímero PVDF.

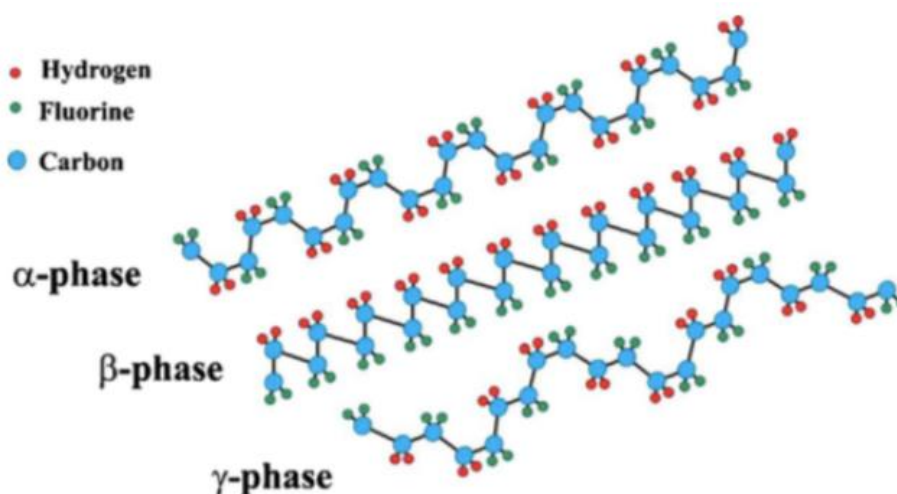


Fonte: Adaptado de Jahan (JAHAN, 2018).

Teixeira (2015) relatou em seu trabalho uma densidade da matriz PVDF de aproximadamente  $1900 \text{ kg/m}^3$ . Jahan (2018) relatou valores de densidades, para a mesma matriz, iguais a  $1740 \text{ kg/m}^3$  (fase amorfa) e  $2000 \text{ kg/m}^3$  (fase cristalina), sob temperatura ambiente, além de ponto de fusão entre  $160-165^\circ\text{C}$  e de temperatura de transição vítrea em torno de  $-35^\circ\text{C}$ . A constante dielétrica (ou permissividade relativa) dessa matriz polimérica ferroelétrica é considerada pequena, em torno de 10 a 15, mesmo assim exibe forte efeito piezoelétrico quando comparada a outros polímeros (AN; KIM; SOHN, 2014; KAO, 2004).

Devido às diferentes conformações de cadeias poliméricas assumidas pelo PVDF, esse material apresenta polimorfismo, podendo existir quatro fases cristalinas, conhecidas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , e  $\delta$ , sendo as mais importantes do ponto de vista prático as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (Figura 2.19) (JAHAN, 2018; KAO, 2004).

Figura 2.19 – Representação esquemática das conformações das cadeias poliméricas do PVDF, com destaque das fases cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

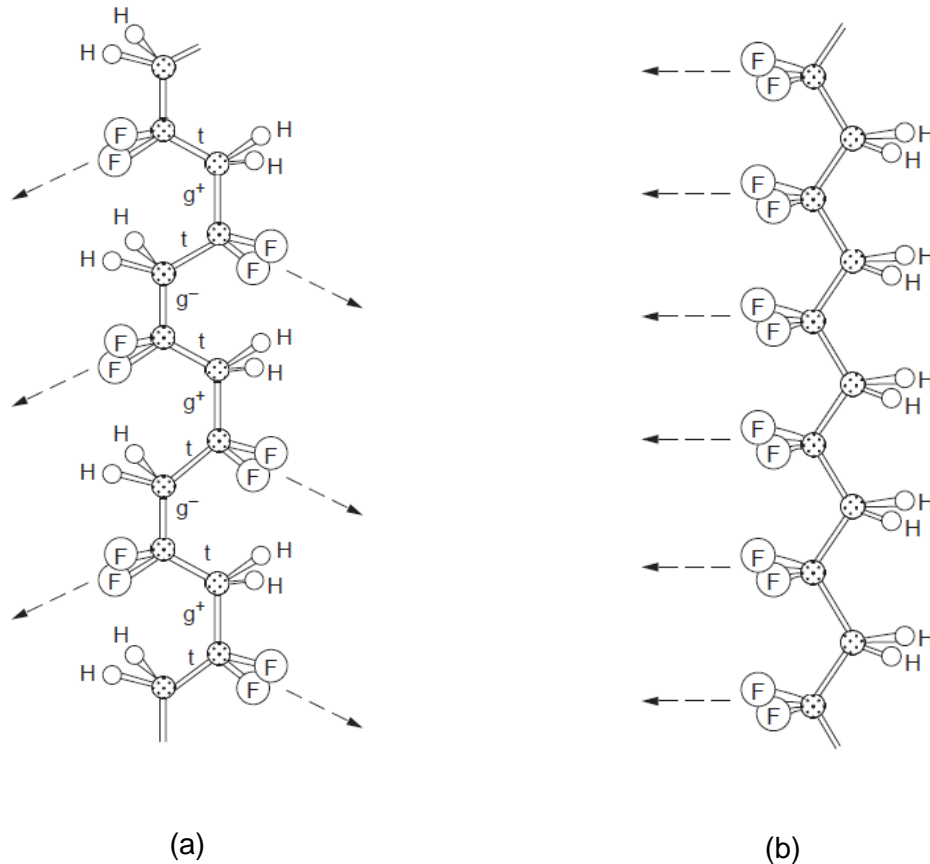


Fonte: Johan (2018, tradução do autor).

Segundo Kao (2004) e Salmazzo et al. (2014), a fase  $\alpha$  é considerada a mais comum, sendo obtida, geralmente, a partir da cristalização do polímero fundido, ou a partir da cristalização em solução. Os autores ainda relatam que, nessa fase  $\alpha$ , a conformação assumida é a  $tg^+tg^-$  (*trans-gauche-trans-gauche*), apresentando momentos de dipolos com componentes paralelo e normal à cadeia polimérica. Devido à essa conformação, os momentos de dipolo elétrico de duas cadeias na célula unitária são antiparalelos e o cristal não apresenta polarização espontânea (momento de dipolo elétrico é nulo), conforme mostra a Figura 2.20(a). Johan (2018) relata que as cadeias poliméricas da fase  $\delta$  também assumem a conformação  $tg^+tg^-$  (*trans-gauche-trans-gauche*) e a fase  $\gamma$  a conformação  $t_3g^+t_3g^-$ , é polar, mas não tanto quanto da fase  $\beta$ , pois seu momento de dipolo elétrico resultante é mais fraco que no caso da fase  $\beta$  (apenas para esse caso), as conformações  $tg^+tg^-$  e *all-trans* estão mostradas na Figura 2.20.

A conformação assumida pelas cadeias poliméricas da fase  $\beta$  (altamente polar) é a *all-trans* (Figura 2.20(b)), com momento de dipolo resultante perpendicular às cadeias poliméricas. Essa fase é ferroelétrica, uma vez que há possibilidade de rotação das cadeias sob a aplicação de um campo elétrico, o que a torna muito estratégicos aos estudos para aplicação desses materiais em sensores e atuadores (KAO, 2004; SALMAZZO et al., 2014).

Figura 2.20 – Representação esquemática das conformações das cadeias poliméricas do PVDF: (a)  $tg^+tg^-$  e (b) *all-trans*. As setas representam a direção dos momentos de dipolo elétrico do  $CF_2$  com relação ao plano definido pelas cadeias carbônicas do polímero.



Fonte: Adaptado de Kao (KAO, 2004).

Os compósitos constituídos de polímeros ferroelétricos (por exemplo, PVDF) e cerâmicas (por exemplo, PZT) são muito estudados para fins de aplicação em hidrofones, geração de imagens na área biomédica com ultrassom e aplicações em testes não destrutivos (GOWDHAMAN; ANTONYRAJ; ANNAMALAI, 2015).

Com relação ao PVDF, não se encontram, na literatura, estudos que confirmem a presença de interações secundárias necessárias e suficientes para que se estabeleça uma estrutura supramolecular, em conformidade com as teorias da física de polímeros. Conseqüentemente, o PVDF não pode ser caracterizado como um material capaz de autorregenerar/regenerar (*selfhealing/healing*) danos em estágios iniciais.

Algumas propriedades das matrizes termoplásticas do tipo Surlyn<sup>®</sup> (como as EMAA<sub>Na</sub> e EMAABA<sub>Zn</sub>) e da matriz PVDF foram resumidas e comparadas

na Tabela 2.2 a seguir. As densidades das matrizes Surlyn<sup>®</sup> 8940 (tipo EMAA<sub>Na</sub>), igual a 950 kg/m<sup>3</sup>, e Surlyn<sup>®</sup> 9320 (tipo EMAABA<sub>Zn</sub>), igual a 960 kg/m<sup>3</sup>, determinadas pelo fabricante DuPont Packaging & Industrial Polymers (2010a, 2010b), são menores que a da matriz PVDF, conforme destacam Teixeira (2015), igual a 1900 kg/m<sup>3</sup>, e Jahan (2018), entre 1740 e 2000 kg/m<sup>3</sup>. Estudos por análises térmicas dinâmico-mecânicas (DMA) revelaram amplos intervalos de temperaturas referentes às diferentes relaxações presentes nos ionômeros (relaxações  $\beta$ ,  $\beta'$  e  $\alpha$ ), por exemplo, para as matrizes dos tipos EMAA<sub>Na</sub>, entre -60 e 50°C (WAKABAYASHI; REGISTER, 2006), e EMAABA<sub>Zn</sub>, entre -40 e 50°C (DESCHANEL et al., 2009). Considerando os gradientes de temperaturas de transições referentes aos segmentos de cadeias poliméricas presentes dentro e fora das regiões de mobilidade restrita das matrizes de ionômeros (EMAA<sub>Na</sub> e EMAABA<sub>Zn</sub>) (MIWA et al., 2013), diferentes possibilidades de aplicações desses materiais podem lhes ser conferidas. Apesar das matrizes dos tipos EMAA<sub>Na</sub> e EMAABA<sub>Zn</sub> apresentarem temperaturas de fusão mais baixas, quando comparadas com a temperatura de fusão do PVDF, a capacidade de regeneração (*healing*) confere uma vantagem adicional à utilização das primeiras (EMAA<sub>Na</sub> e EMAABA<sub>Zn</sub>) no que se refere à reciclabilidade.

Tabela 2.2 – Quadro comparativo entre algumas propriedades das matrizes do tipo EMAA<sub>Na</sub>, EMAABA<sub>Zn</sub> e PVDF.

PROPRIEDADES	EMAA <sub>Na</sub>	EMAABA <sub>Zn</sub>	PVDF
Densidade [kg/m <sup>3</sup> ]	950 <sup>a</sup>	960 <sup>b</sup>	~1900 <sup>c</sup> 1740 (fase amorfa) e 2000 (fase cristalina) <sup>d</sup>
Temperaturas [°C]	-60 a 50 (relaxações $\beta$ e $\alpha$ ) <sup>e</sup>	-40 a 50 (relaxações $\beta'$ ) <sup>f</sup>	-35 (transição vítrea) <sup>d</sup>
T <sub>fusão</sub> [°C]	94 <sup>a</sup>	70 <sup>b</sup>	160 a 165 <sup>d</sup>
<i>healing</i>	sim	sim <sup>g</sup>	não
Condutividade [S/m]	...	3,96 x 10 <sup>-12g</sup>	9,5 x 10 <sup>-9c</sup>
$\epsilon$	2,4 <sup>h</sup>	2,5 <sup>g</sup>	1,89 <sup>c</sup> 10 – 15 (valores máximos) <sup>i</sup>

Fonte: <sup>a</sup>DuPont Packaging & Industrial Polymers (2010a), <sup>b</sup>DuPont Packaging & Industrial Polymers (2010b), <sup>c</sup>Teixeira (2015), <sup>d</sup>Jahan (2018), <sup>e</sup>Wakabayashi e Register (2006), <sup>f</sup>Deschanel et al. (2009), <sup>g</sup>James (2015), <sup>h</sup>DuPont Packaging & Industrial Polymers (2002) e <sup>i</sup>Kao (2004).

Conforme determinado por Teixeira (2015), o valor da constante dielétrica (ou permissividade relativa) do PVDF foi de aproximadamente 1,89, sendo muito próximo aos valores das permissividades relativas referentes às matrizes do tipo EMAA<sub>Na</sub> e EMAABA<sub>Zn</sub> determinados pela DuPont Packaging & Industrial Polymers (2002), igual a 2,4 (Surlyn<sup>®</sup> 8940), e por James (2015), igual a 2,5 (Surlyn<sup>®</sup> 9320). Portanto, observando-se os valores encontrados na literatura (Tabela 2.2), a permissividade relativa de baixa magnitude demonstra o potencial de aplicação das matrizes Surlyn<sup>®</sup> em sensores baseados nos compósitos com matrizes poliméricas e materiais cerâmicos piezoelétricos.

Em sendo assim, conforme mostrado no Capítulo de Introdução (Capítulo 1) e nessa Revisão Bibliográfica, constata-se algumas diferenças entre os compósitos de PVDF/PZT e os compósitos de ionômeros Surlyn<sup>®</sup>/PZT estudados neste trabalho, tais como: (a) nos compósitos PVDF/PZT, não há possibilidade da matriz polimérica regenerar (*healing*) danos iniciais; e (b) as densidades dos compósitos PVDF/PZT são muito superiores às dos compósitos Surlyn<sup>®</sup>/PZT, pois apenas a matriz PVDF por si própria já apresenta densidade (entre 1740 a 2000 kg/m<sup>3</sup>) que supera àquelas encontradas em materiais compósitos de aplicação aeronáutica, por exemplo, os baseados em fibra de carbono/resina epóxi, que possuem densidades em torno de 1300 kg/m<sup>3</sup>.

Diante do exposto, neste trabalho, optou-se pela utilização de matrizes do tipo Surlyn<sup>®</sup>, em vez de PVDF, para a fabricação filmes flexíveis de compósitos para o sensoriamento de danos com foco em estruturas aeronáuticas.





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo versa, inicialmente, sobre a obtenção e a caracterização das partículas de PZT empregadas no presente trabalho. Na sequência, é exibida a equação empregada nos cálculos das massas de PZT, em função das massas dos ionômeros - Surlyn<sup>®</sup> 8940 (copolímero de etileno/ácido metacrílico parcialmente neutralizado com íons Na<sup>+</sup>) e Surlyn<sup>®</sup> 9320 (terpolímero de etileno/ácido metacrílico/*n*-butil acrilato parcialmente neutralizado com íons Zn<sup>2+</sup>) – e das frações volumétricas de PZT determinadas no Capítulo 1. Em seguida, o texto aborda a obtenção e a caracterização dos filmes flexíveis dos ionômeros puros e dos filmes flexíveis de compósitos, avaliando-se a questão da dispersão e distribuição das partículas após extrusão da massa de compósito e subsequente moldagem por compressão. Por fim, descreve-se como os filmes flexíveis foram caracterizados por diversas técnicas experimentais.

#### 3.1 Obtenção e caracterização das partículas de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$

O método de Pechini (PECHINI, 1967) foi escolhido para a obtenção das partículas cerâmicas (na forma de solução sólida de titanato zirconato de chumbo – PZT - razão molar zircônio/ titânio igual a 52/48) principalmente devido ao rendimento final de pó cerâmico obtido (após moagem em moinho de bolas), com dimensões de partículas em torno da escala nanométrica, verificado em trabalho desenvolvido por Oliveira (2012). Para fins de familiarização com a metodologia, realizou-se apenas a primeira síntese das partículas cerâmicas de PZT utilizadas neste trabalho (Figura 3.1), as demais sínteses, ainda pelo método Pechini, foram conduzidas pelos pesquisadores colaboradores do Laboratório Interdisciplinar de Estudos Cerâmicos (LIEC), do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química-Instituto de Química/Campus de Araraquara da Universidade Estadual Paulista (IQ-Unesp/Araraquara), seguindo protocolo estabelecido em trabalho anterior desenvolvido no LIEC (OLIVEIRA, 2012).

Figura 3.1 – PZT em pó sintetizado pelo método de Pechini (método dos precursores poliméricos), antes de ser submetido à moagem em moinho de bolas.



Fonte: Próprio autor (2016).

As partículas cerâmicas de PZT foram caracterizadas no IQ-Unesp/Araraquara: por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (JEOL® JSM 7500F), para fins de avaliação da morfologia e determinação das dimensões das partículas individuais e dos *clusters*; e por difratometria de raios-X (Rigaku® Rotaflex com ânodo rotatório, modelo Rint 2000 e radiação  $K\alpha$  de cobre, com velocidade de varredura de 3 s a cada  $0,02\theta$ ), visando à identificação dos picos de difração referentes às fases cristalinas presentes.

Para as sínteses das partículas de PZT, as soluções de citrato de titânio e citrato de zircônio previamente preparadas e padronizadas foram fornecidas pelo LIEC (IQ/Unesp Araraquara), que seguiu metodologia descrita em trabalho anterior de Oliveira (2012), sendo as massas necessárias das soluções de citrato calculadas considerando-se a razão zircônio/titânio de 52/48. As soluções de citrato foram pesadas e homogeneizadas, sob agitação e aquecimento (até  $90^{\circ}\text{C}$ ). Após os cálculos da massa de chumbo necessária, a partir de uma solução aquosa de nitrato de chumbo (preparada, padronizada e fornecida pelo LIEC), determinou-se a massa da solução nitrato a ser utilizada na reação. Adicionou-se, portanto, a massa determinada da solução de nitrato de chumbo sob agitação e aquecimento ( $90^{\circ}\text{C}$ ) e, em seguida, acrescentou-se o ácido cítrico. Obedeceu-se a razão molar entre chumbo:ácido cítrico:etilenoglicol igual a 1:4:16, respectivamente. Adicionou-se o

etilenoglicol após se obter uma solução límpida, a fim de resultar na formação de um poliéster. A resina polimérica obtida foi submetida à combustão num forno sob temperatura de 350°C por 4 h. O material resultante da queima foi macerado com pistilo e almofariz (Figura 3.1), sendo submetido à moagem, em moinho de bolas de zircônia (Moinho Marconi para jarros MA 500/CF/1), com adição de álcool isopropílico, por 3 h. Seguiu-se com a etapa de calcinação em forno tipo mufla sob temperatura de 400°C por 4 h e, pela segunda vez, o material calcinado foi submetido à moagem em moinho de bolas. Calcinou-se mais uma vez o material obtido da segunda moagem, sob temperatura de 600°C, por aproximadamente 4 h, e realizou-se a terceira e última moagem em moinho de bola, resultando no PZT com as dimensões utilizadas neste trabalho.

### 3.2 Cálculos das massas empregadas de PZT

Conforme verificado no Capítulo 1-Introdução (seção 1.4-Motivação do Capítulo 1-Introdução), as frações volumétricas de PZT selecionadas para a fabricação dos filmes compósitos poliméricos foram de, respectivamente, 1%, 3%, 5% e 7%.

Para o cálculo das correspondentes massas de PZT, utilizou-se a Equação 3.1 (DANG et al., 2004; TEIXEIRA et al., 2015) a seguir:

$$m_{\text{pzt}} = \frac{m_p \rho_{\text{pzt}}}{\rho_p} \cdot \frac{\phi_{\text{pzt}}}{1 - \phi_{\text{pzt}}} \quad (3.1)$$

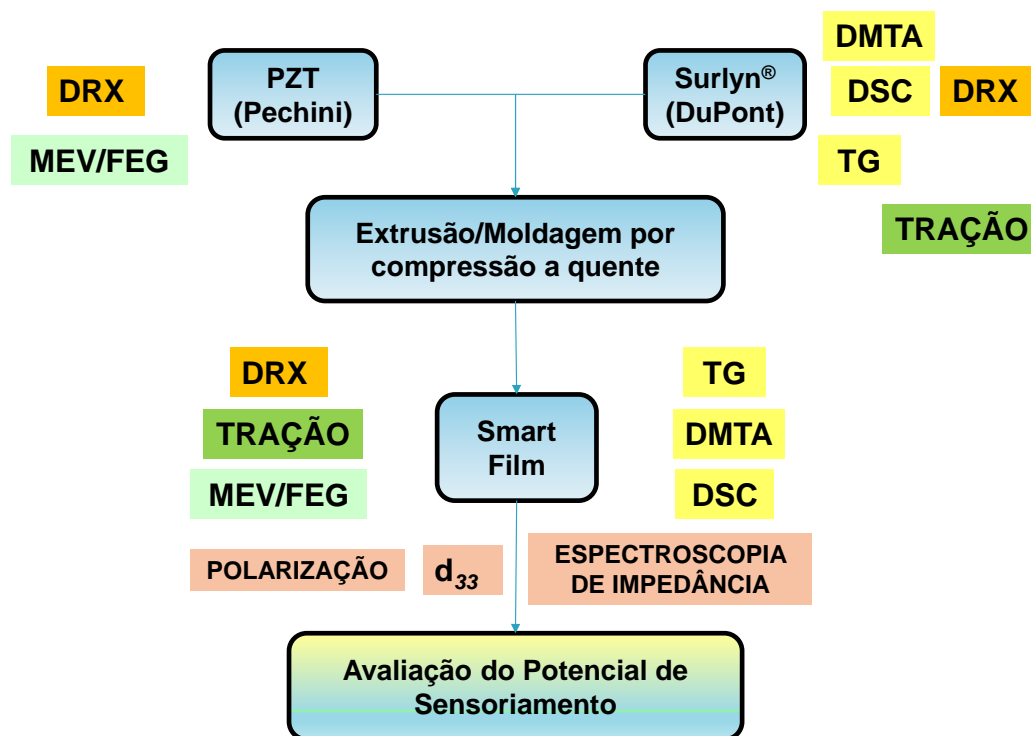
sendo:  $m_{\text{pzt}}$  a massa de PZT;  $m_p$  a massa do ionômero Surlyn®;  $\rho_p$  a densidade do ionômero Surlyn®;  $\rho_{\text{pzt}}$  a densidade das partículas de PZT; e  $\phi_{\text{pzt}}$  as frações volumétricas de PZT.

### 3.3 Obtenção dos filmes flexíveis dos ionômeros e seus compósitos

O Apêndice A descreve as metodologias preliminarmente avaliadas para a obtenção dos filmes poliméricos puros e seus compósitos, bem como fornecem justificativas que levaram a proposta final de manufatura descrita no item a seguir, incluindo a distribuição e dispersão das partículas cerâmicas (PZT) seguida de

moldagem por compressão, ou seja, a obtenção dos filmes de compósitos. No fluxograma mostrado na Figura 3.2, estão mostradas resumidamente as etapas de processamento e caracterização dos filmes poliméricos flexíveis das matrizes do tipo Surlyn® 8940 e Surlyn® 9320, denominados de SNa0 e SZn0 (sem PZT), respectivamente, assim como de processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento de danos dos seus respectivos filmes flexíveis dos compósitos poliméricos, denominados de SNaPZTx e SZnPZTx (*smart films*), sendo x as frações volumétricas de PZT iguais a 1%, 3%, 5% e 7%.

Figura 3.2 – Fluxograma das etapas de processamento, caracterização e avaliação para sensoriamento dos filmes poliméricos flexíveis sem PZT (SNa0 e SZn0) e seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx), sendo x igual a 1%, 3%, 5% e 7%.



Fonte: Próprio autor (2016).

### 3.3.1 Secagem prévia dos ionômeros

Os dois ionômeros Surlyn® 8940 e Surlyn® 9320 puros (Figura 3.3), SNa0 e SZn0, foram fornecidos pela DuPont (na forma de *pellets*). Anteriormente à sua utilização, os *pellets* foram submetidos à secagem em estufa com circulação de ar, sob as temperaturas de 60 a 65°C, no caso do Surlyn® 8940, e de 50°C, no caso do Surlyn® 9320, por 12 horas.

Figura 3.3 – Ionômeros do tipo Surlyn® em *pellets* comercializado pela DuPont™, sendo: (a) Surlyn® 8940 (SNa0) e (b) Surlyn® 9320 (SZn0).



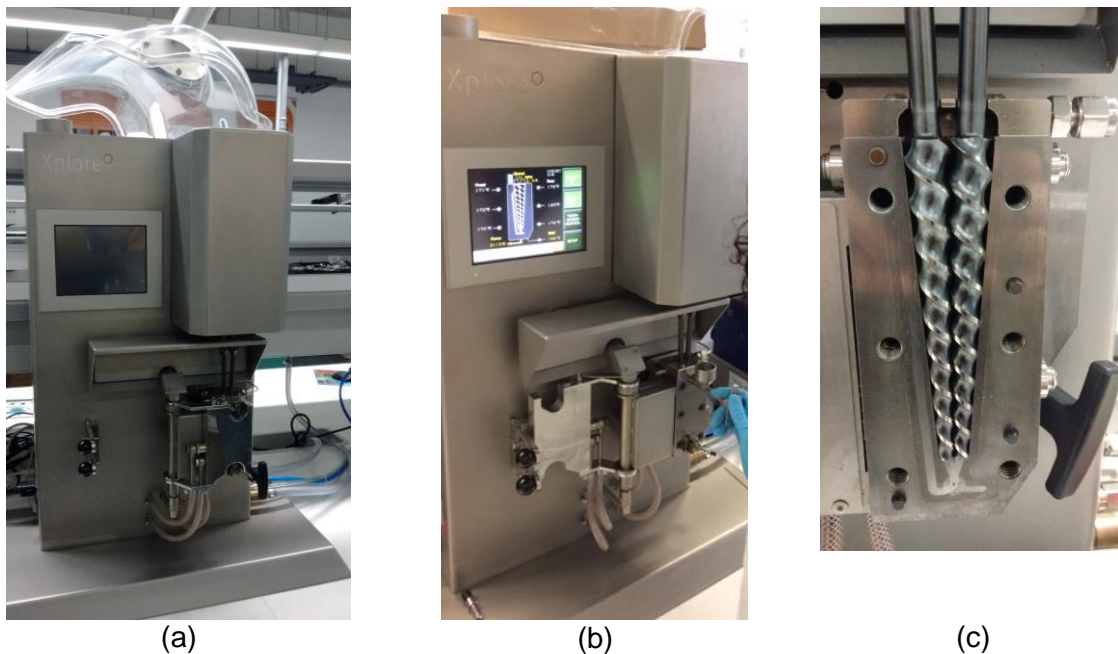
Fonte: Próprio autor (2016).

### 3.3.2 Distribuição e dispersão das partículas de PZT por extrusão

A metodologia bem sucedida para distribuição e dispersão das partículas de PZT foi desenvolvida e implementada no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia (LEPABE), Departamento de Engenharia Química/Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP-Portugal).

Para a dispersão e distribuição das partículas cerâmicas (PZT) nos ionômeros Surlyn®, utilizou-se uma miniextrusora Xplore® Netherlands modelo IM5 com dupla rosca cônica e capacidade para processar volumes de 5 mL (Figura 3.4). Todas as amostras de compósitos (ionômeros-PZT) foram processadas a 170°C, sob um torque de 4,5 kN, com velocidades de rotação das roscas de 100 rpm (durante a alimentação) e de 350 rpm (durante a mistura dos materiais). O tempo de residência das amostras na extrusora durante a etapa de mistura foi de 3 a 5 min. Conforme já destacado na seção 1.5-Motivação do Capítulo 1-Introdução, foram obtidas amostras com frações volumétricas de 1, 3, 5 e 7% de PZT.

Figura 3.4 – Extrusora Xplore® Netherlands, modelo IM5, com dupla rosca cônica, utilizada para distribuição/dispersão das partículas de PZT nas matrizes SNaO e SZnO, sendo: (a) extrusora desligada; (b) extrusora em operação, sendo alimentada pelo material polimérico; e (c) detalhamento da dupla rosca cônica.



Fonte: Próprio autor (2017).

### 3.3.3 Obtenção dos filmes flexíveis via moldagem por compressão

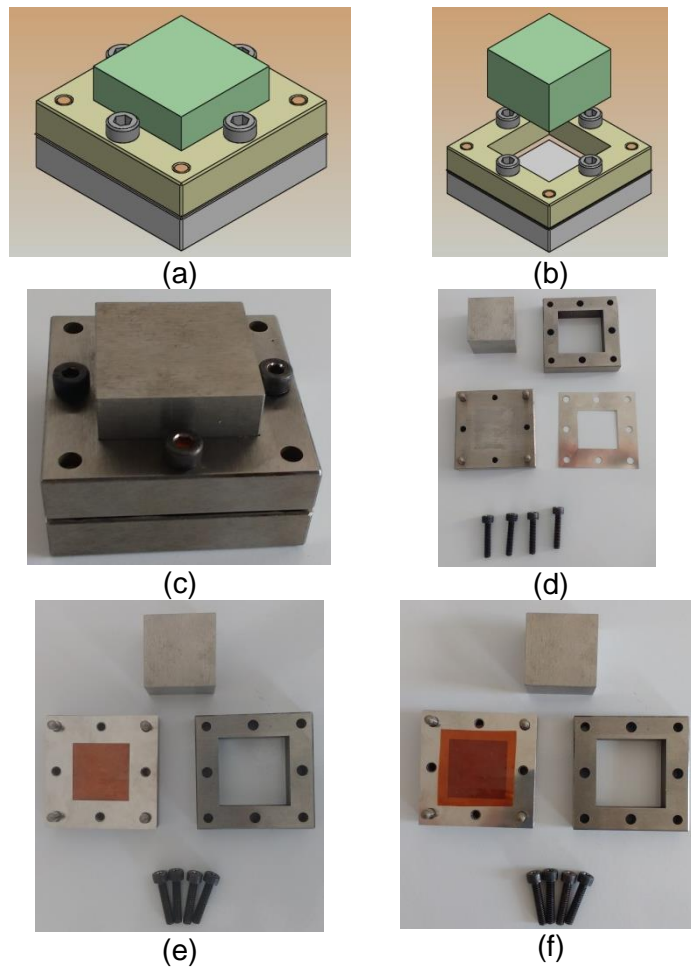
A obtenção dos filmes de ionômeros e de seus compósitos foi realizada via moldagem por compressão dos *pellets* e dos extrudados, respectivamente. As prensas utilizadas possuíam controle de aquecimento e pertencem ao Laboratório Interdisciplinar de Estudos Cerâmicos (LIEC)/Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química (IQ-Unesp/Araraquara) e ao LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal.

O sistema de prensagem foi aquecido a 175°C, sem aplicação de pressão por 10 min. Em seguida, foi aplicada uma pressão de 21,3 MPa por 2 min, utilizando-se um minimolde metálico projetado e fabricado especialmente para este estudo de acordo com as dimensões desejadas (cavidade com 25,4 mm x 25,4 mm x 50 µm).

A Figura 3.5 mostra o minimolde empregado nas prensagens, sendo que o referido ferramental permitiu a fabricação de filmes flexíveis com espessura mínima de 50 µm. Ademais, tornou-se necessária a utilização de filmes de Kapton® para auxiliar nas desmoldagens dos filmes fabricados. Tudo isto garantiu a obtenção de

filmes flexíveis com dimensões bem controladas, visando atender aspectos relacionados com flexibilidade e limites de peso dos sensores, que foram mencionados no Capítulo 1.

Figura 3.5 – Molde utilizado na preparação dos filmes flexíveis: (a) e (b) projeto; (c) molde fechado; (d) partes constituintes do molde; (e) e (f) utilização de filmes Kapton®.



Fonte: Próprio autor (2016).

### 3.4 Caracterização dos filmes flexíveis dos ionômeros e seus compósitos

Caracterizou-se os ionômeros SNa0 e SZn0 (filmes flexíveis) assim como seus respectivos compósitos com PZT (extrudados e filmes flexíveis), SNaPZTx e SZnPZTx, empregando diversos tipos de técnicas e métodos. Todas as espessuras dos filmes flexíveis foram determinadas utilizando um dispositivo digital Elcometer® (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Medição das espessuras dos filmes flexíveis com dispositivo Elcometer®, sendo: (a) detalhamento do medidor de espessura e (b) medição da espessura de amostra de filme flexível de compósito SNaPZT3 (indicado pela seta).



Fonte: Próprio autor (2017).

### 3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na avaliação preliminar acerca do sucesso da manufatura dos compósitos extrudados (SNaPZTx<sup>e</sup> e SZnPZTx<sup>e</sup>) e, na sequência, após a fabricação dos filmes poliméricos puros (SNa0 e SZn0) e dos filmes de compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx), obtidos após moldagens por compressão, analisou-se (em duplicatas) amostras previamente fraturadas em nitrogênio líquido, com superfícies de fratura revestidas com ouro (*sputtering*), por microscopia eletrônica de varredura, em equipamentos FEI Inspect® e modelos S50 e F-50, aos quais são acoplados analisadores de raios X por dispersão de energia (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy-EDS*) e analisador por difração de elétrons retroespalhados (Electron Backscatter Diffraction-EBSD).

Os equipamentos descritos pertencem ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar) e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos (LME/SMM/EESC/USP).

Os resultados obtidos na forma de imagens foram comparados entre si.

### 3.4.2 Difração de raios-X (DRX)

Visando-se à identificação dos picos de difração referentes às fases cristalinas presentes nas amostras, realizou-se análises em triplicata dos filmes flexíveis dos ionômeros sem PZT, SNa0 e SZn0, e em duplicata dos filmes flexíveis dos respectivos compósitos, SNaPZTx e SZnPZTx, utilizando-se difratômetro de raios-X Bruker® modelo D8 Advance equipado com uma fonte de radiação de Cu.

O equipamento descrito pertence ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEQ/FEUP-Portugal).

### 3.4.3 Termogravimetria (TG)

Avaliou-se as variações percentuais das massas das amostras em função da temperatura devido a diferentes processos como, por exemplo, a liberação de produtos voláteis (por desidratação ou vaporização), decomposição e degradação (sendo este último responsável pelas maiores variações de massas). Utilizou-se equipamento Netzsch® STA 449 F3 Jupiter® (pertencente ao LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal), com atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 40 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 550°C. As amostras foram utilizadas na forma de discos de 4,5 mg (filmes poliméricos de SNa0, SZn0, SNaPZTx e SZnPZTx).

### 3.4.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Investigou-se alguns comportamentos térmicos das amostras (transição vítrea, transição ordem-desordem dos *clusters* iônicos, fusão de cristais - primários e secundários - e cristalização das porções polietileno presentes nos ionômeros) utilizando-se um equipamento Netzsch® modelo DSC 214 Polyma® (pertencente ao LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal), sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min. As análises foram conduzidas com amostras de 5,0 mg de cada filme polimérico estudado (SNa0, SZn0, SNaPZTx e SZnPZTx), considerou-se o intervalo de temperaturas de -120 a 150°C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Realizou-se 4 (quatro) estágios de varredura de temperaturas, conforme segue:

- Estágio 1: 20°C; 10 K/min; 150°C
- Estágio 2: 150°C; 10 K/min; -120°C
- Estágio 3: -120°C; 5 min; -120°C (isoterma)
- Estágio 4: -120°C; 10 K/min; 150°C

### 3.4.5 Análise térmico-dinâmico-mecânica (DMA)

Determinou-se os módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ), bem como a relação entre os mesmos,  $E''/E'$ , conhecida como  $\tan\delta$ , a fim de comparar os resultados obtidos referentes às amostras de filmes flexíveis poliméricos sem (SNa0 e SZn0) e com diferentes frações volumétricas de PZT (SNaPZTx e SZnPZTx). Avaliou-se as possíveis mudanças no comportamento térmico dinâmico-mecânico em função da presença de PZT. Estudou-se a interferência ou não desse material cerâmico nos intervalos de temperaturas referentes às relaxações moleculares primárias e secundárias devido aos movimentos de cadeias poliméricas principais, de ramificações e/ou de grupos laterais, assim como outros movimentos segmentais, observadas em matrizes do tipo SNa0 e SZn0. Utilizou-se equipamento Netzsch® modelo 242 E Artemis®, operando em modo tração, e amostras retangulares de filmes poliméricos (SNa0, SZn0, SNaPZTx e SZnPZTx), em duplicatas, com dimensões 12,00x0,05x4,00 mm<sup>3</sup>. Os ensaios foram conduzidos de -140 a 60°C (para os filmes com matriz SNa0) e de -140 a 35°C (para os filmes com matriz SZn0), sob uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, em atmosfera controlada de nitrogênio durante ambas as etapas de resfriamento e aquecimento das amostras.

A frequência de carregamento mecânico utilizada foi de 5 Hz e a força dinâmica máxima de 12 N para uma amplitude máxima de extensão da amostra de 40  $\mu\text{m}$ .

### 3.4.6 Tração mecânica (quase-estática e monotônica)

Utilizando-se ensaios de tração mecânica, determinou-se o módulo de elasticidade ( $E$ ), a tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ), a tensão de ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) e a deformação máxima ( $\epsilon_{max}$ ) para todos os filmes flexíveis poliméricos, a fim de se comparar a influência ou não do PZT nessas propriedades mecânicas. Considerou-se

gráficos de tensão de engenharia *versus* deformação de engenharia durante as análises qualitativas dos resultados. Empregou-se o equipamento da Mecmesin® modelo MultiTest 1-d (Figura 3.7) alocado no LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal, operando com célula de carga de 200 N e velocidade de deslocamento entre garras de 10 mm/min. Os corpos de prova com formato retangular (em duplicatas) dos filmes flexíveis poliméricos (SNa0, SZn0, SNaPZTx e SZnPZTx) possuíam dimensões de 25,00x0,06x10,00 mm<sup>3</sup>, contabilizado no comprimento dos *end-tabs* para evitar danos pelas garras de acoplamento das amostras, sendo ensaiados monotonicamente sob tração quase estática.

Figura 3.7 – Ensaio de tração utilizando equipamento da Mecmesin® modelo MultiTest 1-d, sendo: (a) visão geral do equipamento; e ensaios de tração em andamento referentes às amostras (b) SNaPZT5 e (c) SZnPZT1.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor (2017).

### 3.4.7 Espectroscopia de impedância

Avaliou-se qualitativamente as propriedades de condutividade e constante dielétrica (ou permissividade relativa) dos filmes flexíveis poliméricos sem (SNa0 e SZn0) e com diferentes frações volumétricas de PZT (SNaPZTx e SZnPZTx). Utilizando-se um potenciostato galvanostato Metrohm-Autolab® modelo PGSTAT 128N, instalado no LEPABE/DEQ/FEUP-Portugal, pôde-se realizar as medidas de impedância com os filmes flexíveis (SNa0, SZn0, SNaPZTx e SZnPZTx) não polarizados numa faixa de frequências entre 1,0 Hz e 1,0 MHz, empregando-se sete diferentes potenciais (0, 2, 4, 6, 8 e 10 V), sob temperatura ambiente.

As amostras foram recobertas com ouro (*sputtering*) em equipamento Leica® modelo EM ACE200, operando com corrente de 60 mA, em modo *diffuse*, por 150 s, aplicando-se três ciclos de purga a  $8 \times 10^{-2}$  mbar.

### 3.5 Polarização dos filmes flexíveis

Visando identificar, apenas de forma qualitativa, resposta piezoelétrica nos filmes flexíveis poliméricos, realizou-se alguns testes preliminares de polarização dos compósitos SNaPZT5 e SNaPZT7 (por possuírem as maiores frações volumétricas de PZT na matriz do tipo SNa0), usando uma fonte de alta tensão (*DC Power Supply*) sob temperatura de 90°C, por 1 h. Aplicou-se um campo elétrico DC (sigla DC do Inglês *direct current* ou corrente contínua) de 25 kV/mm nas amostras imersas em óleo de silicone. Após 1 h, resfriou-se as amostras à temperatura ambiente ainda sob a ação do campo elétrico, com a finalidade de evitar (ou minimizar) a despolarização dos filmes a partir da remoção do campo elétrico aplicado. A fim de viabilizar o processo de polarização, todas as amostras foram previamente revestidas com um filme de metal (tinta prata), tornando-as condutoras do campo elétrico aplicado.

Os cálculos do campo elétrico aplicado em cada amostra de filme de compósito foram realizados em conformidade com a Equação 3.2:

$$E = \frac{V}{l} \quad (3.2)$$

sendo: E, o campo elétrico aplicado; V, a tensão elétrica aplicada; e l, a espessura do

filme flexível de compósito.

Ressalta-se que, na avaliação do potencial de sensoriamento (Capítulo 5), os filmes flexíveis de compósitos não foram previamente polarizados, no sentido de se verificar a possibilidade de reduzir custos para aplicações reais apresentadas no Capítulo 1 (seção 1.4-Motivação). Além disso, buscou-se eliminar etapas experimentais inviáveis em termos práticos, pois o recobrimento de estruturas aeronáuticas pelo sensor implicaria na utilização de filmes de compósitos com grandes dimensões.

### **3.6 Determinação do coeficiente piezoelétrico longitudinal – $d_{33}$**

Os coeficientes piezoelétricos longitudinais ( $d_{33}$ ) do filme polimérico puros (SNa0) e dos filmes de compósitos com 5 e 7% v/v de PZT (SNaPZT5 e SNaPZT7, respectivamente) foram determinados utilizando o equipamento Sinocera® modelo YE2730A, após a polarização dos filmes (conforme a seção 3.5).

Realizou-se medidas em 10 pontos diferentes de cada um dos filmes flexíveis poliméricos SNa0, SNaPZT5 e SNaPZT7, previamente polarizadas, e calculou-se a média dos valores obtidos. Os demais filmes não foram avaliados devido ao processo prévio de polarização ter sido considerado uma etapa inviável às futuras metodologias de preparação em larga escala dos filmes com grandes dimensões.

### **3.7 Avaliação do potencial de sensoriamento dos filmes flexíveis de compósito**

Dada a relevância desse assunto, decidiu-se apresentá-lo em capítulo próprio (Capítulo 5), uma vez que as montagens de todos os testes realizados não obedecem a padrões e normas até o momento estabelecidos. Em sendo assim, neste item, apenas serão apresentados os critérios para selecionar os filmes flexíveis de compósito que foram utilizados durante os testes de avaliação do potencial de sensoriamento.

Na avaliação qualitativa do potencial de aplicação dos filmes compósitos como sensor de monitoramento de danos em estruturas, utilizou-se, inicialmente, os resultados obtidos (conforme descrito na seção 3.6) referentes ao coeficiente de acoplamento piezoelétrico  $d_{33}$ . Os filmes poliméricos de compósitos que apresentaram

tendência de proporcionar os melhores sinais elétricos, conforme avaliações prévias dos resultados obtidos por espectroscopia de impedância (seção 3.4.7), foram selecionados para os testes de sensoriamento.

No Capítulo 5 também será abordado um trabalho de cooperação com o Grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo, do Instituto de Física de São Carlos/USP (IFSC/USP), em que se avaliou a mobilidade molecular da matriz polimérica via técnicas de RMN em estado sólido nas amostras dos filmes flexíveis do polímero puro (SNa0) e dos filmes flexíveis de compósito SNaPZT1, SNaPZT3 e SNaPZT7. Com os resultados obtidos, determinou-se em qual filme flexível de compósito SNaPZTx houve o menor prejuízo à dinâmica molecular da estrutura supramolecular do ionômero.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

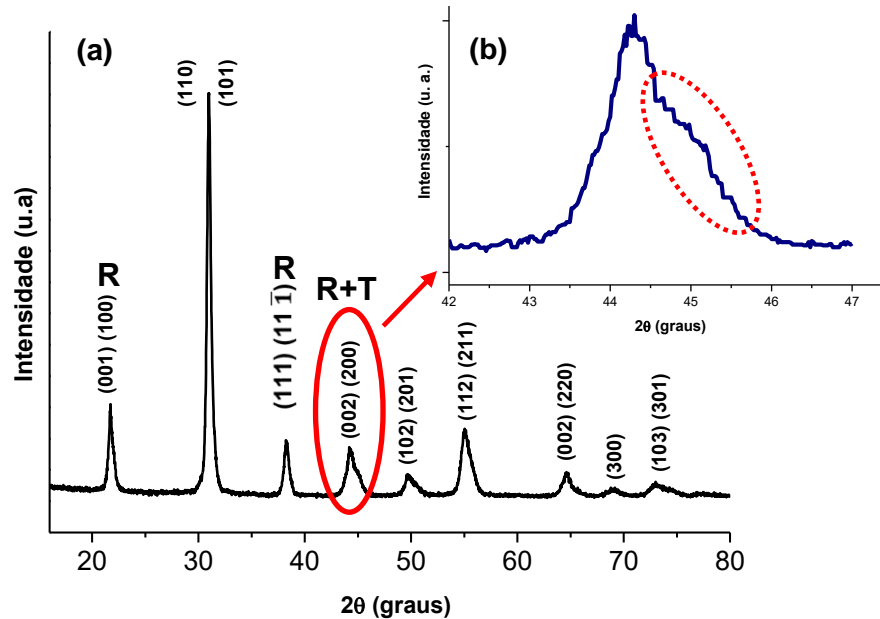
O presente capítulo discute os resultados obtidos a partir dos testes que foram realizados. Num primeiro momento, são avaliadas as partículas de PZT em termos de fases cristalinas presentes, morfologia e tamanho de partícula. Em seguida, são caracterizadas a dispersão e a distribuição das partículas nos filmes flexíveis de compósitos de matriz termoplástica. Posteriormente, são estudados os potenciais efeitos de processamento (manufatura) nos comportamentos dielétrico e piezoelétrico dos filmes flexíveis de compósito. Subsequentemente, são avaliadas as propriedades térmicas, térmico-dinâmico-mecânicas e mecânicas dos filmes. Finalmente, é discutida a aplicação dos filmes obtidos como sensores de danos e deformações em estruturas aeronáuticas.

### 4.1 Resultados das análises das partículas de PZT

Em conformidade com resultados encontrados na literatura (JAMES, 2015; MISHRA; PANDEY; SINGH, 1996; ZAK et al., 2011), observou-se no padrão de difração de raios-X do pó cerâmico de PZT,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  utilizado neste trabalho a coexistência dos picos de difração referentes à fase romboédrica (200) e às fases tetragonais (002) e (200) na mesma região de  $2\theta$ , indicadas na Figura 4.1 com as letras R e T, respectivamente, sendo uma evidência de região de limite morfotrópico de transição de fases (MISHRA; PANDEY; SINGH, 1996; SINGH et al., 1993).



Figura 4.1 – Padrão de difração de raios-X das partículas cerâmicas de PZT sintetizadas pelo Método Pechini, destacando-se: (a) picos e (b) sobreposições típicas da coexistência das fases tetragonal (T) e romboédrica (R) na região limítrofe da fase morfotrópica.



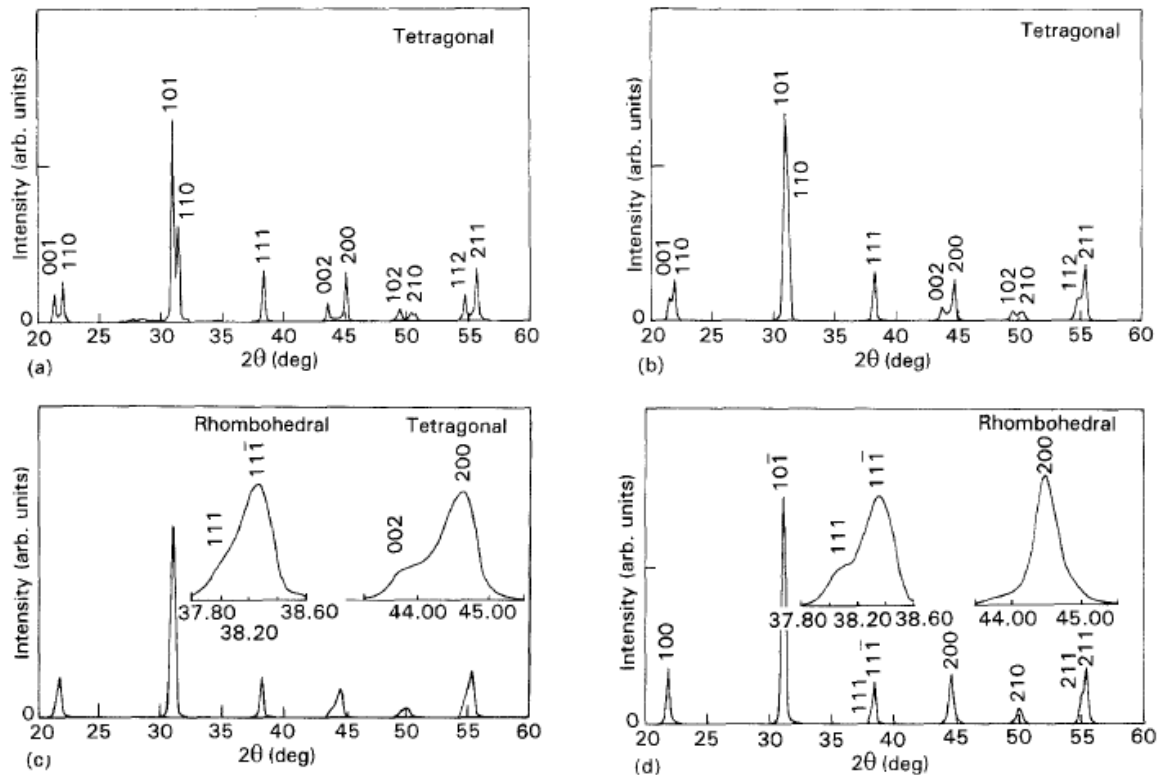
Fonte: Próprio autor (2016).

A coexistência das fases tetragonal (T) e romboédrica (R) foi confirmada nos difratogramas de raios-X da Figura 4.1, pois como observado por Singh et al. (1993) e por James (2015) - Figura 4.2, no mesmo difratograma, a presença de um *doublet* (dois picos sobrepostos R+T), na região de  $2\theta$  entre  $44^\circ$  e  $47^\circ$ , refere-se principalmente à fase tetragonal (mas ainda há contribuição do pico na direção (200) referente à fase romboédrica) e de dois *singlets*, nas regiões de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $23^\circ$  e entre  $37^\circ$  e  $38^\circ$ , referem-se à fase romboédrica.

Estudos concluíram que melhores propriedades piezoelétricas das partículas de PZT foram atingidas quando da coexistência das fases tetragonal (T) e romboédrica (R) na região limítrofe da fase morfotrópica. Esse comportamento foi observado em partículas com uma composição molar de  $Zr = 0,52$  (HIREMATH; KINGON; BIGGERS, 1983), o que é explicado pela existência de um maior número de direções possíveis de polarização ferroelétrica presentes simultaneamente quando se tem a coexistências das fases R e T, sendo seis direções na fase tetragonal (T) e oito direções na fase romboédrica (R) (KARAPUZHA et al., 2016; MISHRA; PANDEY; SINGH, 1996). Ressalta-se que os autores atribuíram o aumento da resposta

eletromecânica do PZT à instabilidade da fase tetragonal, em função da temperatura, na região limítrofe da fase morfotrópica.

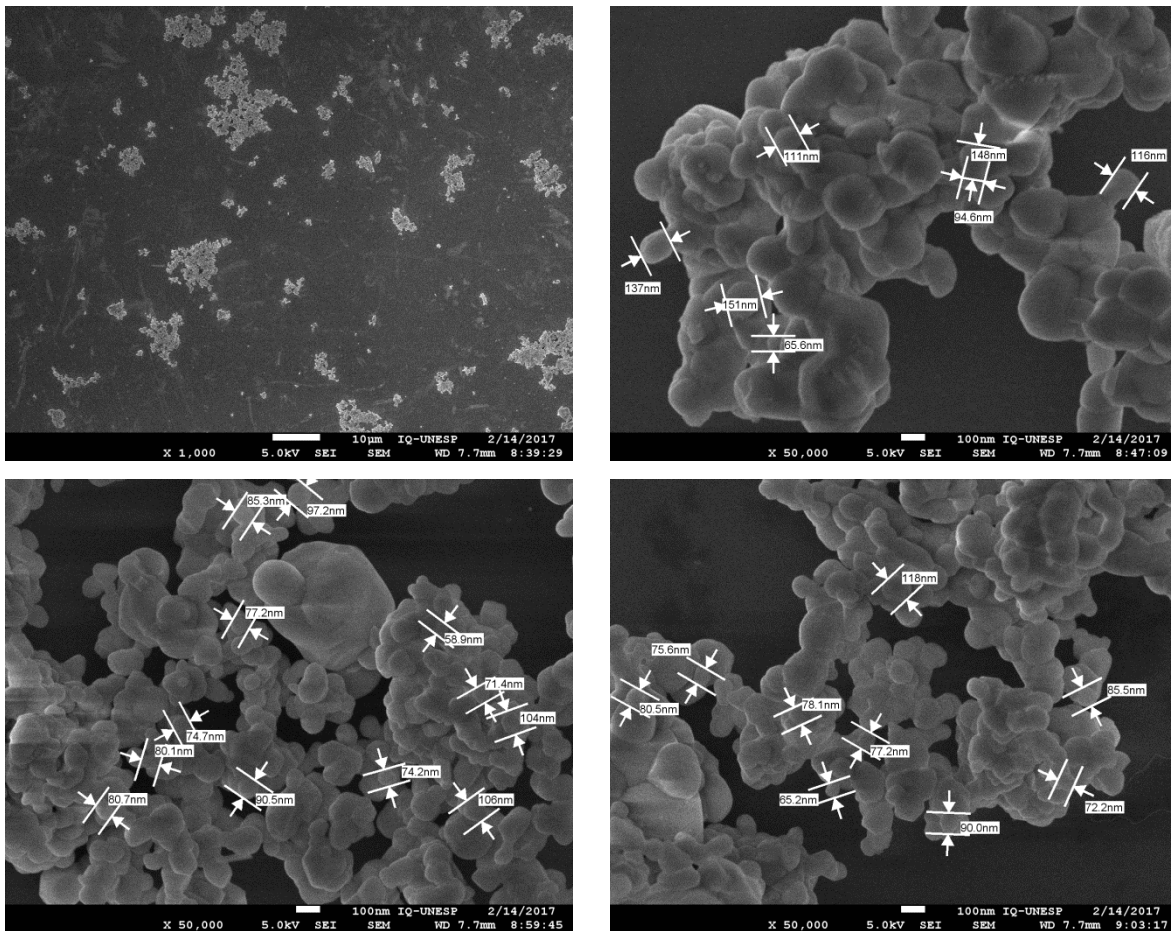
Figura 4.2 – Padrões de difração de raios-X das partículas cerâmicas de PZT –  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  - sintetizadas sob diferentes composições molares entre Zr/Ti, sendo: (a)  $x = 0,515$ , (b)  $x = 0,520$ , (c)  $x = 0,525$  e (d)  $x = 0,530$ .



Fonte: Singh et al. (1993).

Nas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se que as partículas cerâmicas (Figura 4.3), inicialmente, apresentaram-se aglomeradas em *clusters*, mesmo assim foi possível realizar medidas dos diâmetros, resultando em valores no intervalo de 65,2 (para as partículas individuais) a 262,0 nm (para os *clusters*).

Figura 4.3 – Imagens por MEV em modo SE (*secondary electrons*) das partículas de PZT sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini), com destaques de medidas das dimensões de algumas partículas individuais.



Fonte: Próprio autor (2017).

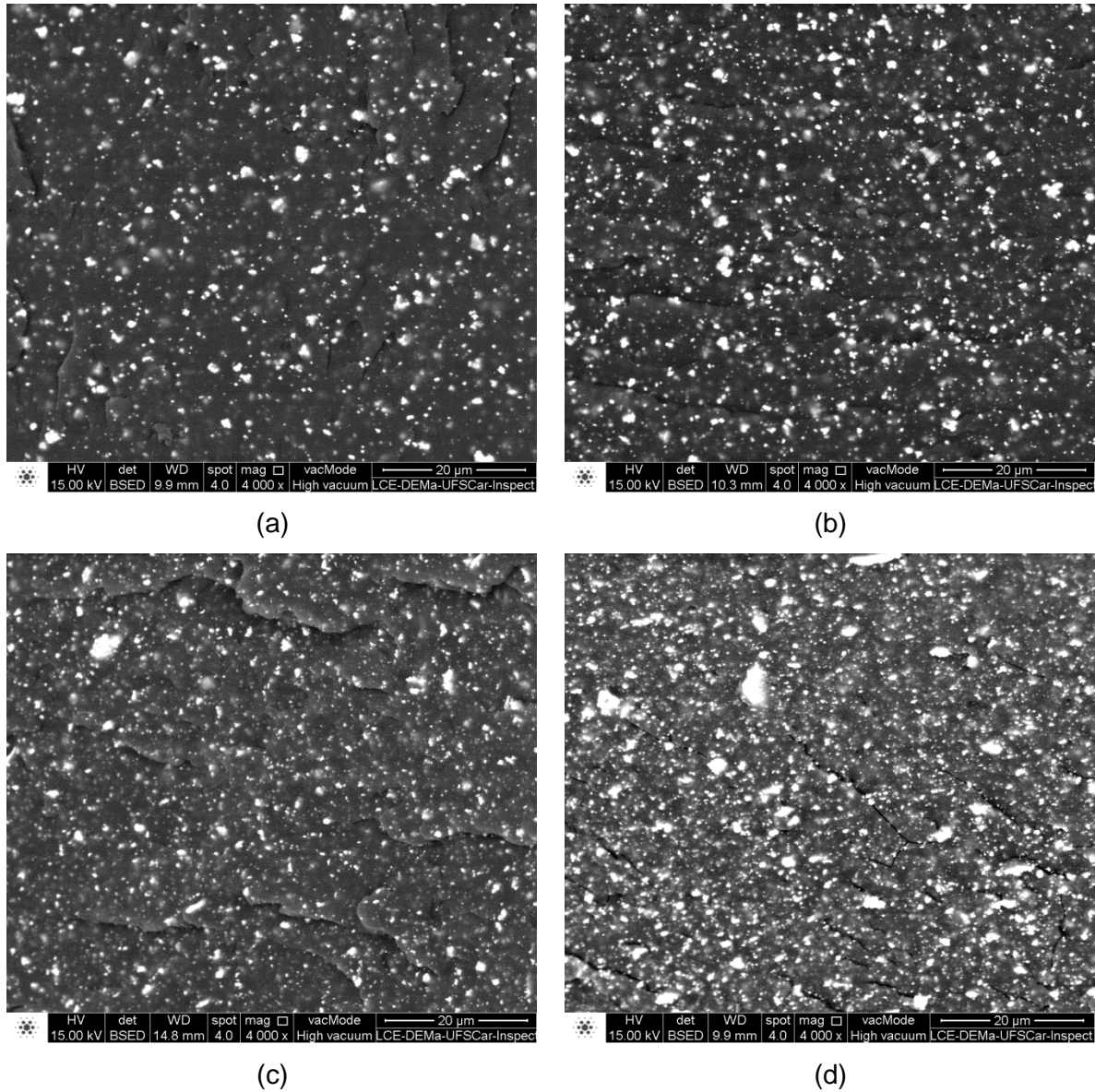
Ressalta-se que, neste trabalho, devido à aplicação final desejada para os filmes flexíveis compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx), almejou-se a obtenção de filmes com ~ 50 μm de espessura mínima, isso permitiu, considerando-se as frações volumétricas de PZT empregadas, a utilização de partículas cerâmicas com diâmetros na faixa de 65 a 260 nm.

#### 4.2 Análise da distribuição e dispersão das partículas nos filmes de compósitos via MEV

Após obterem-se extrudados compósitos por distribuição e dispersão das partículas de PZT em matriz termoplástica Surlyn, realizaram-se análises por MEV

das superfícies de fraturas criadas em temperatura criogênica (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Imagens de MEV das superfícies de fraturas dos extrudados compósitos com matrizes SNa0 e SZn0, obtidos após extrusão (indicados com letra “e” em sobrescrito), antes da moldagem dos filmes flexíveis por compressão a quente, sendo: (a) SNaPZT3<sup>e</sup>, (b) SNaPZT5<sup>e</sup>, (c) SZnPZT3<sup>e</sup> e (d) SZnPZT5<sup>e</sup>.



Fonte: Próprio autor (2017).

Compararam-se diferentes velocidades de rotação das duplas roscas durante as extrusões (200, 300 e 350 rpm) e diferentes frações volumétricas de PZT (1, 3, 5 e 7%). Os melhores resultados de distribuição e dispersão foram nas velocidades de 300 a 350 rpm. As frações volumétricas ótimas de PZT foram de 3 e

5% em ambas as matrizes SNa0 e SZn0. Ressalta-se que as imagens por MEV da Figura 4.4 se referem aos materiais compósitos com matrizes SNa0 e SZn0 apenas extrudados, ou seja, antes de serem submetidos à moldagem por compressão, aqui identificados pela letra “e” em sobrescrito. Vale lembrar que os filmes flexíveis de compósitos foram obtidos por compressão a quente. Optou-se por eliminar o efeito da matriz utilizando-se o modo BSE (*backscattered electrons*) do MEV, a fim de melhor visualizar a distribuição e a dispersão das partículas no material extrudado. Devido ao sinal obtido por BSE ser gerado por interações entre o feixe primário (feixe de elétrons incidentes na amostra) e os elétrons presentes em regiões mais internas do material sob análise, as imagens obtidas pelo modo BSE fornecem informações diferentes a depender dos contrastes em função do relevo (imagem topográfica da região) e da composição (imagem em função do número atômico dos elementos existentes na região) (GOLDSTEIN et al. 2003). Portanto, as distribuições/dispersões das partículas de PZT nas matrizes poliméricas foram melhor observadas por MEV utilizando-se o modo BSE.

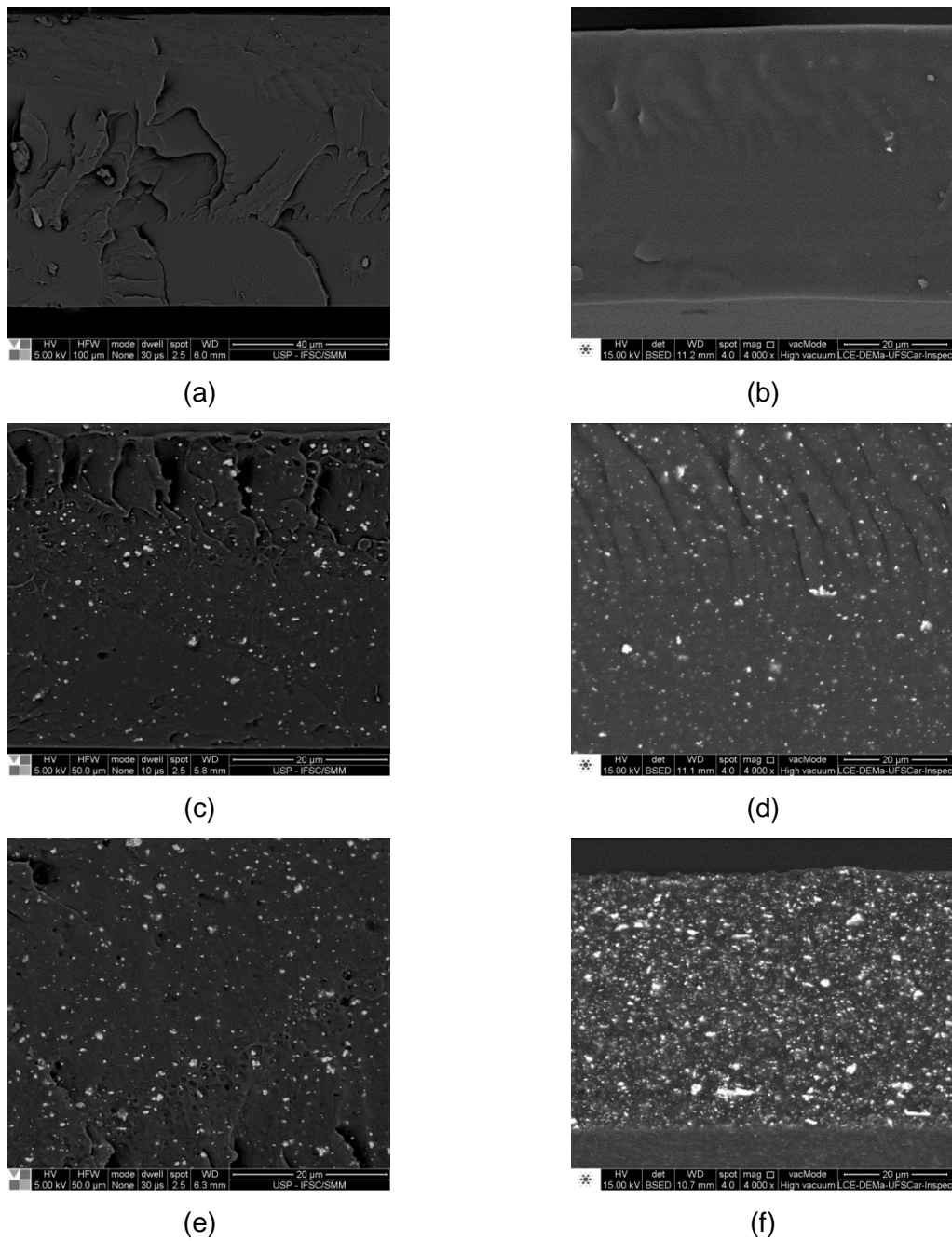
As imagens obtidas por MEV (Figura 4.4) mostraram que a distribuição e a dispersão do PZT no material extrudado foram eficientes, gerando um compósito bastante homogêneo. Isso indicou a excelência do processo de extrusão como metodologia de obtenção de nanocompósitos de partículas cerâmicas imersas em matriz polimérica termoplástica.

### **4.3 Caracterização dos filmes flexíveis compósitos**

#### **4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Avaliou-se a distribuição e a dispersão das partículas cerâmicas nos filmes obtidos após extrusão e compressão a quente. Análises de MEV das fraturas estão mostradas na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Imagens de MEV das superfícies de fratura criogênica dos filmes compósitos com matrizes SNa e SZn obtidos após extrusão e moldagem por compressão a quente, sendo: (a) SNa0, (b) SZn0, (c) SNaPZT3, (d) SZnPZT3, (e) SNaPZT5, e (f) SZnPZT5.



Fonte: Próprio autor (2017).

Comparou-se os filmes compósitos contendo 3 e 5% de PZT de ambas as matrizes: SNaPZT3, SNaPZT5, SZnPZT3 e SZnPZT5. Na obtenção das imagens, empregou-se o modo BSE do MEV, a fim de verificar a distribuição e dispersão das partículas cerâmicas em regiões mais internas das matrizes poliméricas dos referidos

compósitos.

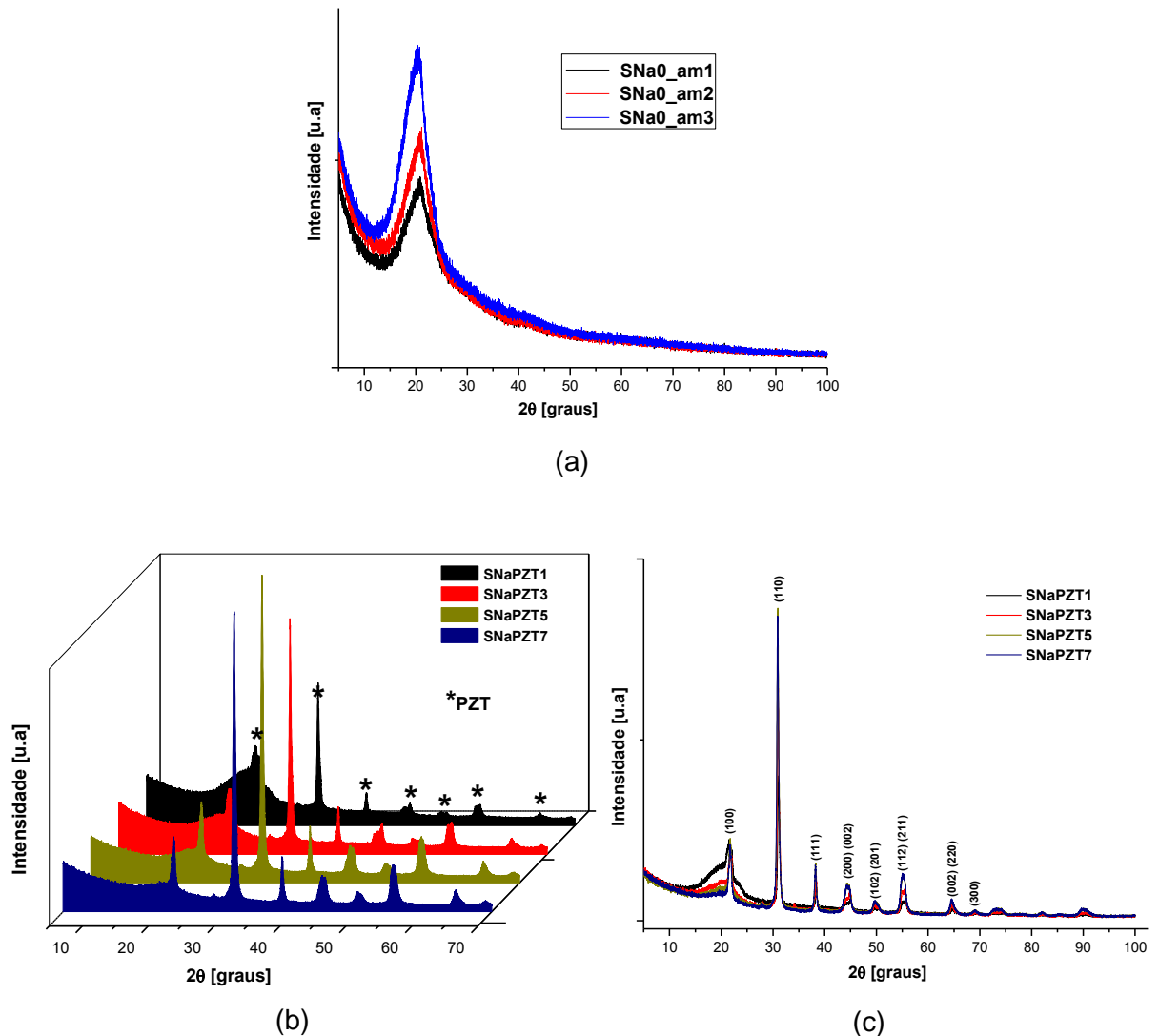
As medidas das espessuras dos filmes flexíveis poliméricos (nos quais se utilizou ambas as matrizes SNa0 e SZn0, sem ou com PZT) foram realizadas utilizando-se um dispositivo eletrônico da marca *Alcometer* (Figura 3.6), conforme mostrado na seção 3.4 do Capítulo 3–Materiais e Métodos. Os resultados das medidas das espessuras médias dos filmes SNaPZTx foi igual a  $(75,0 \pm 11,6)$   $\mu\text{m}$  e dos filmes SZnPZTx foi igual a  $(57,7 \pm 8,4)$   $\mu\text{m}$ . Ainda utilizando-se as imagens obtidas por MEV, mediu-se os tamanhos médios das partículas e *clusters* presentes nos filmes de compósitos. Observou-se a predominância de partículas e *clusters* com dimensões inferiores a 100 nm e 250 nm, respectivamente. Dimensões essas compatíveis com as espessuras dos filmes obtidos.

#### 4.3.2 Difração de raio-X (DRX)

Os padrões de difração por DRX dos filmes flexíveis das matrizes termoplásticas SNa0 e SZn0 (sem PZT) e dos respectivos filmes compósitos SNaPZTx e SZnPZTx são mostrados nas Figuras 4.6 e 4.8.

As Figuras 4.6(a) e 4.8(a) se referem a três regiões diferentes de cada filme das matrizes poliméricas SNa0 e SZn0. Buscou-se verificar a existência de diferenças significativas nos padrões de difração em um mesmo filme das matrizes poliméricas, após extrusão e sua moldagem por compressão a quente. Nessas Figuras, referentes às análises por DRX de amostras dos filmes flexíveis com matrizes de SNa0 e SZn0, observou-se a ausência de um dos picos típicos dos cristais ortorrômbicos do polietileno.

Figura 4.6 – DRX dos filmes de SNa e dos compostos SNaPZTx obtidos após extrusão e moldagem por compressão a quente, sendo: (a) três regiões diferentes de uma mesma amostra do filme SNa0; (b) nos filmes de SNaPZTx, destaques (asteriscos) dos picos referentes ao PZT (razão Zr/Ti de 52/48); (c) identificação dos planos cristalográficos do PZT nos filmes compostos.

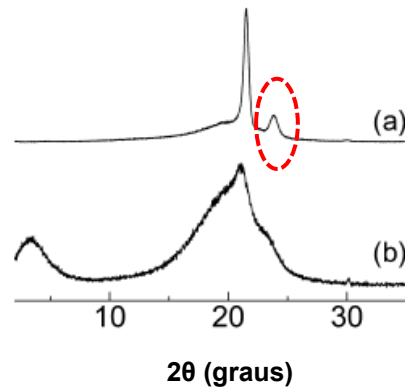


Fonte: Próprio autor (2017).

O pico referente ao plano (110) foi visualizado em torno de  $21^\circ$ , mas o pico referente ao plano (200), em  $23^\circ$ , não foi observado. Esses resultados estão em conformidade com os obtidos por Longworth e Vaughan (1968), assim como os encontrados por Miwa, Kondo e Kutsumizu (2013), cujos padrões de difração de raios-X encontram-se mostrados na Figura 4.7.



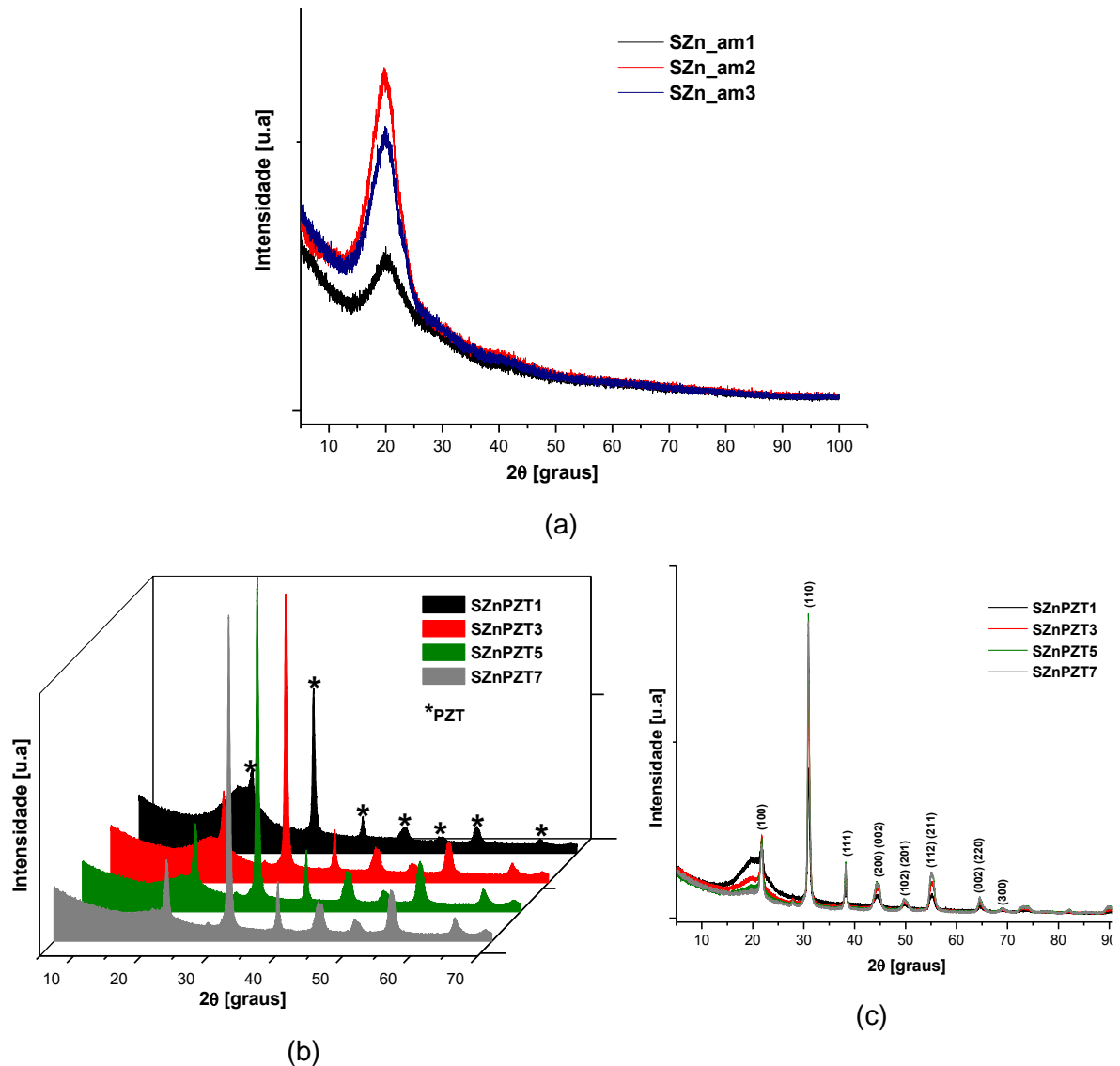
Figura 4.7 – Padrões de difração de Raios-X do (a) polietileno de baixa densidade com destaque (círculo em linha tracejada na cor vermelha) do pico de fração referente ao plano (200), em 23°, de cristais ortorrômnicos e (b) copolímero poli(etileno-co-ácido metacrílico) parcialmente neutralizado com íons sódio ( $\text{Na}^+$ ) – ionômero EMAA- $\text{Na}^+$ .



Fontes: Adaptado de Miwa, Kondo e Kutsumizu (MIWA; KONDO; KUTSUMIZU, 2013, tradução nossa).

Trabalhos anteriores concluíram que as interações iônicas presentes nos *multipletes* e, conseqüentemente, nos agregados iônicos aumentam a viscosidade do material ionômero, reduzindo a mobilidade dos segmentos etilênicos da cadeia e inviabilizando a exclusão de grupos referentes ao ácido metacrílico (MAA) e aos seus derivados íons carboxilatos (respectivamente,  $\text{MAA}\cdot\text{Na}^+$  e  $\text{MAA}_2\cdot\text{Zn}^{2+}$ ) presentes nas lamelas (LONGWORTH; VAUGHAN, 1968; KUTSUMIZU et al., 2002; MIWA; KONDO; KUTSUMIZU, 2013). Isso, portanto, justificou a ausência do pico de difração referente ao plano (200), em 23°, característico dos cristais ortorrômnicos do polietileno, como verificado nas Figuras 4.6(a) e 4.8(a).

Figura 4.8 – DRX dos filmes de SZn e dos compósitos SZnPZTx obtidos após extrusão e moldagem por compressão a quente, sendo: (a) três regiões diferentes de uma mesma amostra do filme SZn0; (b) nos filmes de SZnPZTx, destaques (asteriscos) dos picos referentes ao PZT (razão Zr/Ti de 52/48); (c) identificação dos planos cristalográficos do PZT nos filmes compósitos.

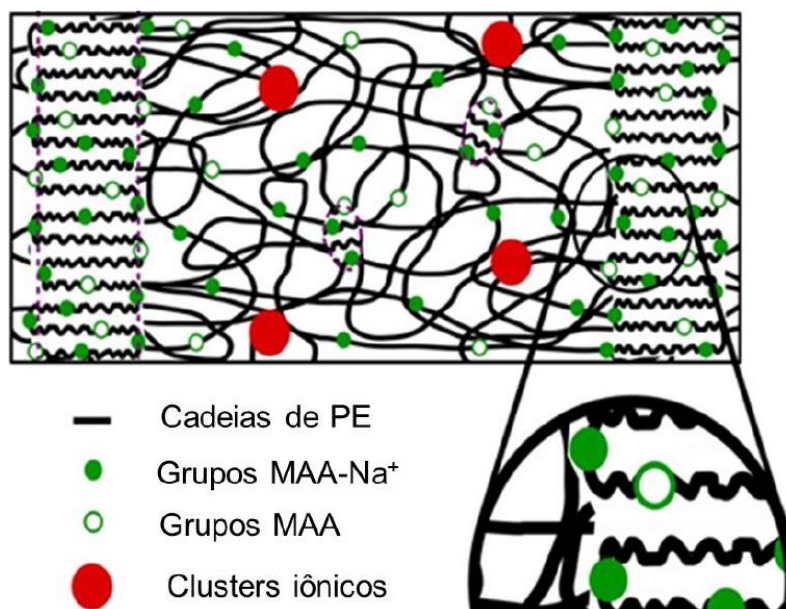


Fonte: Próprio autor (2017).

Higuita (2017) e Gómez, Gasparini e Canevarolo (2019), em seus estudos sobre a proposta de um novo modelo morfológico para o ionômero semicristalino EMAA-Na<sup>+</sup> por técnicas termo-ópticas, representaram esquematicamente a presença dos grupos referentes ao ácido metacrílico (MAA) e aos seus derivados íons carboxilatos (MAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) no ionômero antes e após tratamentos térmicos de envelhecimento a seco e úmido. Na Figura 4.9 está mostrado

o modelo morfológico proposto pelos autores após o ionômero ser submetido a recozimento a seco sob temperatura ambiente por duas semanas. Nota-se, portanto, que os cristais primários de polietileno são formados por lamelas nas quais estão presentes, ao longo dos seus segmentos etilênicos, os comonômeros não cristalizáveis de MAA e  $\text{MAA}\cdot\text{Na}^+$  (pontos abertos e fechados na cor verde, respectivamente, mostrados na região ampliada da Figura 4.9). A representação esquemática da Figura 4.9 se aplica ao presente estudo por DRX (Figuras 4.6(a) e 4.8(a)), visto que o pico de difração referente ao plano (200), em  $23^\circ$ , característico dos cristais ortorrômbicos do polietileno não foi visualizado em ambas as matrizes poliméricas (SNa0 e SZn0), devido às presenças dos comonômeros não cristalizáveis dentro dos segmentos etilênicos constituintes das lamelas dos ionômeros Surlyn<sup>®</sup> 8940 (presença dos comonômeros MAA e  $\text{MAA}\cdot\text{Na}^+$ ) e Surlyn<sup>®</sup> 9320 (presença dos comonômeros MAA e  $\text{MAA}_2\cdot\text{Zn}^{2+}$ ).

Figura 4.9 – Representação esquemática de um novo modelo morfológico para ionômero aleatório  $\text{EMAA}\cdot\text{Na}^+$  (do tipo SNa0) após o envelhecimento a seco sob temperatura ambiente, por duas semanas, sendo: região com aumento (destaque em círculo) para melhor visualizar os meros MAA e  $\text{MAA}\cdot\text{Na}^+$  (pontos abertos e fechados na cor verde, respectivamente). Os cristais secundários de polietileno se encontram na região amorfa.



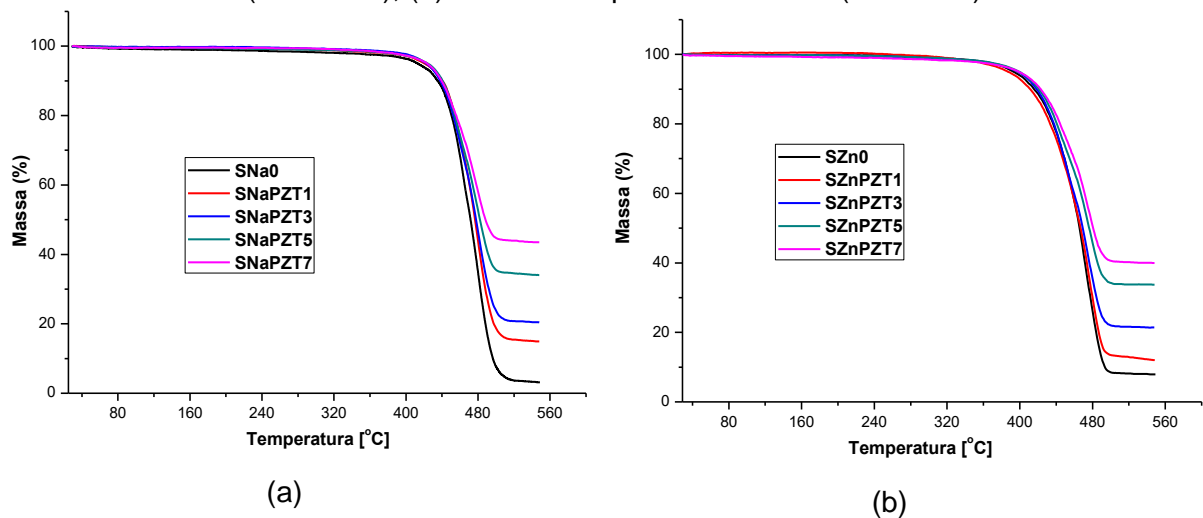
Fonte: Adaptado de Higuita (HIGUITA, 2017) e de Gómez, Gasparini e Canevarolo (GOMÉZ; GASPARINI; CANEVAROLO, 2019).

Ressalta-se que os resultados ainda mostraram a permanência dos picos de difração do material cerâmico (PZT) referentes à fase romboédrica (200) e à fase tetragonal (002) e (200) na mesma região de  $2\theta$  (entre  $42$  e  $47^\circ$ ), o que mais uma vez evidencia que estão na região de limite morfotrópico de transição de fases (HIREMATH; KINGON; BIGGERS, 1983; MISHRA; PANDEY; SINGH, 1996). A presença das duas fases (romboédrica e tetragonal) em torno dessa região, aumenta a possibilidade da ocorrência de alinhamento dos domínios ferroelétricos durante a polarização com a aplicação de um campo elétrico (DC – *direct current*) forte (MISHRA; PANDEY; SINGH, 1996) e, conseqüentemente, resulta em melhores propriedades piezoelétricas e dielétricas (BOUCHER et al., 2006).

#### 4.3.3 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (Figuras 4.10(a) e 4.10(b)) dos filmes poliméricos mostram que, até a temperatura de aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , não se verifica perda significativa de massa. Comparando-se as curvas obtidas para as matrizes de SNa0 (Figura 4.10(a)) e SZn0 (Figura 4.10(b)) com os seus compósitos SNaPZTx e SZnPZTx, respectivamente, observa-se que a adição de PZT, independentemente da sua fração volumétrica, não altera o comportamento de perda de massa dos filmes compósitos.

Figura 4.10 – Curvas de TG dos filmes poliméricos, sendo: (a) SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx).



Fonte: Próprio autor (2017).

Por intermédio de TG, as frações volumétricas reais das partículas de

PZT foram verificadas (Tabela 4.1). Nos cálculos, consideraram-se as massas de resíduos e a Equação 3.1 da seção 3.2 (Capítulo 3 – Materiais e Métodos) deste trabalho. Os valores obtidos são compatíveis às frações volumétricas desejadas (respectivamente, 1, 3, 5 e 7% v/v), e as diferenças foram consideradas aceitáveis, sendo plenamente razoáveis quando considerados os erros de medidas e as limitações da metodologia empregada nas análises.

Tabela 4.1 – Determinação das frações volumétricas reais de PZT nos filmes poliméricos das matrizes sem PZT (SNa0 e SZn0) e de seus respectivos compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).

Material	PZT (% v/v) na matriz SNa	Material	PZT (% v/v) na matriz SZn
SNa0	0,00	SZn0	0,00
SNaPZT1	1,58	SZnPZT1	1,63
SNaPZT3	2,45	SZnPZT3	3,20
SNaPZT5	5,11	SZnPZT5	5,83
SNaPZT7	7,52	SZnPZT7	7,48

Fonte: Próprio autor (2017).

As perdas de massa dos filmes de SNa0 e SZn0, tais como observadas em função da temperatura, foram similares entre si quando comparadas para frações volumétricas idênticas de PZT (Tabelas 4.2 e 4.3).

As temperaturas de degradação *onset* (temperaturas de início extrapolado) -  $T_{onset}$  - apresentaram uma sutil diferença de comportamento dependendo do tipo de matriz empregada. Nos filmes compósitos SNaPZTx (Tabela 4.2), observou-se uma tendência à diminuição da  $T_{onset}$  com o aumento da fração volumétrica de PZT. Com o incremento da fração volumétrica de 1 para 7% de PZT, a diminuição da  $T_{onset}$  foi de  $-9,8^{\circ}\text{C}$  ( $\sim -10,0^{\circ}\text{C}$ ).

Tabela 4.2 – Perda de massa em função da temperatura para os filmes poliméricos SNa0 sem PZT e seus compósitos (SNaPZTx).

Material	Perda de Massa (%)			$T_{onset}$ (°C)
	até 200 °C	até 300 °C	até 548 °C	
SNa0	-1,14	-1,76	-96,84	446,3
SNaPZT1	-0,54	-1,04	-85,08	449,9
SNaPZT3	-0,24	-0,72	-79,59	445,5
SNaPZT5	-0,70	-1,04	-65,93	443,1
SNaPZT7	-0,51	-0,72	-56,51	440,1

Fonte: Próprio autor (2017).

Nos filmes de compósitos SZnPZTx (Tabela 4.3), observou-se uma tendência ao aumento da  $T_{onset}$  com o aumento da fração volumétrica de PZT. Um aumento da fração volumétrica de 1 para 7% de PZT incrementou  $T_{onset}$  de 5,9°C (~ 6,0°C). Ressalta-se que, para os filmes de compósito com frações volumétricas intermediárias (SZnPZT3 e SZnPZT5), houve tendência de redução da  $T_{onset}$ , relativamente ao filme compósito contendo a mínima quantidade de fase cerâmica (SZnPZT1). Sendo assim, o filme SZnPZT7 foi único caso em que, de fato, houve tendência ao incremento da  $T_{onset}$ , quando comparado com os filmes poliméricos referentes à matriz SZn0 e aos demais compósitos.

Tabela 4.3 – Perda de massa em função da temperatura para os filmes poliméricos SZn0 sem PZT e seus compósitos (SZnPZTx).

Material	Perda de Massa (%)			$T_{onset}$ (°C)
	até 200 °C	até 300 °C	até 548 °C	
SZn0	-0,25	-0,83	-92,10	436,5
SZnPZT1	0,42	-0,60	-88,00	436,6
SZnPZT3	-0,28	-1,11	-78,60	430,9
SZnPZT5	-0,29	-0,93	-66,25	433,1
SZnPZT7	-0,87	-1,52	-60,06	442,5

Fonte: Próprio autor (2017).

Ao se comparar as  $T_{onset}$  dos filmes poliméricos referentes às matrizes SNaO e SZnO com seus respectivos compósitos SNaPZTx e SZnPZTx (Tabelas 4.2 e 4.3), verifica-se que todas as variações de temperatura ( $\Delta T$ ) foram inferiores à  $10^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T < 10^{\circ}\text{C}$ ), confirmando que a adição de PZT, para todas as frações volumétricas estudadas, praticamente não afetou essa propriedade ( $T_{onset}$ ).

#### 4.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

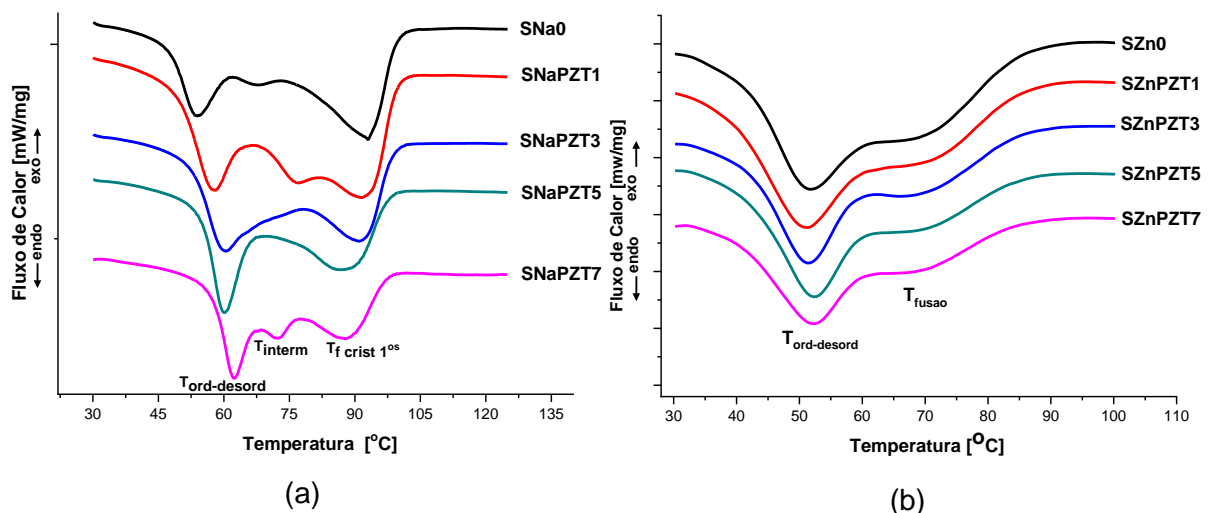
As análises por DSC objetivaram verificar mudanças ou não nos perfis dos eventos térmicos de transição ordem-desordem (*healing*) dos agregados iônicos ( $t_{ord-desord}$ ), fusão ( $t_f$ ), cristalização ( $t_{crist}$ ) e transição vítrea ( $T_g$ ) nos filmes flexíveis poliméricos estudados, com matrizes do tipo Surlyn<sup>®</sup>. Nessas matrizes poliméricas, estão presentes três regiões distintas de grande importância, quais sejam: lamelas cristalinas da porção polietileno, porção amorfa da matriz e *multiplets* de pares iônicos entre íons carboxilatos e cátions (tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) (JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005). A presença de *multipletes* na estrutura molecular dos ionômeros influencia de forma significativa nas propriedades mecânica, térmico dinâmico-mecânica, térmica e elétrica. Na Figura 4.9 (seção 4.3.2-Difração de raio-X), essas estruturas (cristais do polietileno, região amorfa e *multiplets*) foram mostradas esquematicamente por Higuita (2017) e Gómez, Gasparini e Canevarolo (2019) e devem ser consideradas durante as interpretações dos resultados por DSC a seguir. Os autores foram motivados pelos estudos anteriores de Register e colaboradores e de Kutsumizu e colaboradores (reunidos nas Referências Bibliográficas deste trabalho).

Os picos endotérmicos da  $t_{ord-desord}$  (Figura 4.11(a) e Tabela 4.4) dos filmes de compósitos SNaPZTx sofrem deslocamentos para temperaturas maiores, com o aumento da fração volumétrica de PZT. Ressalta-se que há estudos que indicam que o pico referente à  $t_{ord-desord}$  cresce em intensidade e se desloca para temperaturas maiores como uma função do tempo de relaxação dos *clusters* (JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005). Segundo Wakabayashi e Register (2006), a ocorrência desses picos em temperaturas moderadas é consequência da fusão de cristais secundários formados durante a estocagem dos filmes flexíveis poliméricos sob temperatura ambiente e sua extensão é uma função do tempo de armazenamento do material, sob temperatura ambiente. Entre os anos de 1998 e 2009, Register e colaboradores (conforme todos os seus trabalhos elencados nas Referências

Bibliográficas desta Tese) desenvolveram a argumentação, fortemente aceita atualmente, que correlaciona a ocorrência de duas transformações morfológicas simultâneas à transição observada em  $t_{ord-desord}$ : a devitrificação das regiões ricas em íons e a fusão de cristais secundários. Os autores também abordaram a existência de uma relação sinérgica entre os agregados iônicos e os cristalitos secundários nos ionômeros que, sob temperaturas inferiores àquela da fusão dos cristalitos primários, estabelecem caminhos rígidos de percolação na fase amorfa, comportando-se como materiais compósitos contendo duas fases.

Nos compósitos SNaPZTx, com o aumento da temperatura, percebe-se a presença de um pico endotérmico intermediário ( $t_{interm}$ ) entre os picos de  $t_{ord-desord}$  e  $t_f$  (Figura 4.11(a)). Esse pico endotérmico (um “ombro”) costuma ser relacionado às mudanças de tamanhos de cristalitos presentes no polietileno, às diferenças nas massas moleculares das cadeias poliméricas (como consequência das diferentes condições experimentais seguidas durante os processamentos desses tipos de materiais poliméricos) e, ainda, à fusão dos cristalitos secundários (KHABBAZ; ALBERTSSON; KARLSSON, 1999; GULMINE et al., 2003).

Figura 4.11 – Curvas de DSC dos filmes poliméricos referentes aos intervalos de temperaturas de transição ordem-desordem (*healing*),  $t_{ord-desord}$ , sendo: (a) SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx).



Fonte: Próprio autor (2017).

Nos filmes de compósitos SZnPZTx (Figura 4.11(b)), os picos



endotérmicos referentes às  $t_{ord-desord}$  e  $t_f$  permaneceram sem diferenças significativas após a adição das partículas cerâmicas (Tabela 4.4). Estudos anteriores realizados por Jia, Kleinhammes e Wu (2005) concluíram que a ocorrência do pico endotérmico observado em torno de 50°C não é resultado restrito de mudanças estruturais (ordem-desordem) ou de variações nas propriedades dinâmicas dos *multiplets*, mas também como consequência de mudanças relacionadas aos cristalitos presentes na porção polietileno de regiões próximas a esses *multiplets*. Na matriz polimérica dos filmes do ionômero SZn (e respectivos compósitos) existe em sua estrutura molecular o comonômero de *n*-butil acrilato (Figura 2.2, na seção 2.1 do Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica), além dos comonômeros etileno e ácido metacrílico (Figura 2.7, na seção 2.1.2 do Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica). Portanto, devem ocorrer diferenças nos arranjos espaciais assumidos pelas cadeias poliméricas (apolares), com consequências nos efeitos estéricos presentes nos segmentos de cadeia e na densidade de íons presentes nos *clusters*. Ainda, conforme se verifica nos estudos de Eisenberg (1970), considerando-se apenas a porção de material iônico, os efeitos estéricos podem impor restrições ao número de pares de íons possíveis em um agregado iônico esférico, ou seja, os efeitos da concentração de íons no polímero também afetam o número de pares de íons constituintes do agregado, uma vez que a separação *intercluster* poderá ser diminuída (com o incremento da concentração de íons) ou aumentada (com a diminuição da concentração de íons).

Vanhoorne e Register (1996) verificaram que os grupos ésteres (ésteres de etila) não apresentam tendência de associar-se com íons presentes nos *multiplets*. Segundo os autores, a fusão dos cristais do polietileno no ionômero EMAA-Na<sup>+</sup> ocorre embora os *clusters* ainda estejam em estado de desordem, proporcionando um aumento na resistência do fundido. Os autores ainda relatam que os íons Zn<sup>2+</sup> formam complexos de coordenação específica com os grupos carboxilatos e, quando o nível de neutralização é aumentado, implica em grupos ácidos não neutralizados dispersos na matriz polimérica, visto que os íons Zn<sup>2+</sup> não interagem tão eficientemente com o grupo -COOH como os íons Na<sup>+</sup>. Nesses estudos, verificou-se que os íons Na<sup>+</sup> presentes nos agregados iônicos podem interagir também (por coordenação) com os grupos ácidos (-COOH) não neutralizados.

Reforçando as observações de Vanhoorne e Register (1996), Kutsumizu et al. (2000) concluíram que devido às diferentes formas de coordenação assumidas entre os íons Zn<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup> e os íons carboxilatos dos *multiplets*, assim como aos

diferentes graus de neutralização dos grupos ácidos por esses cátions, as temperaturas dos picos de  $t_{ord-desord}$  e  $t_f$  e as formas das curvas de DSC podem ser afetadas. Nesses estudos, os autores observaram que a maioria (~ 90%) dos grupos –COONa dos ionômeros estavam presentes nos *clusters* iônicos e, no caso dos ionômeros neutralizados parcialmente com íons  $Zn^{2+}$ , os agregados iônicos estavam dispersos e quase isolados na matriz polimérica, não sendo observada a presença de *clusters*. Reforçam ainda que a concentração de grupos ácido metacrílico (MAA) afeta a estrutura de coordenação em torno dos íons  $Zn^{2+}$ , constituindo-se em uma condição importante (química de coordenação dos cátions durante a neutralização dos grupos ácidos) no que se refere à formação de *cluster* iônico com o estabelecimento ou não de microfases separadas nos ionômeros. Segundo Kutsumizu et al. (2002), isso significa que ocorre a separação da microfase constituída de agregados iônicos a partir da porção polietileno, constituindo-se assim um domínio iônico separado com  $T_g$  própria, em temperatura superior à da  $T_g$  da matriz polietileno.

Tabela 4.4 – Temperaturas dos picos endotérmicos referentes aos eventos de ordem-desordem (*healing*),  $t_{ord-desord}$ , dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e de seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).

	Matriz	PZT (% v/v)				
		0	1	3	5	7
$t_{ord-desord}$ pico endotérmico (°C)	SNa	54,0	58,1	60,3	60,0	62,5
	SZn	51,5	51,4	51,4	52,4	52,5

Fonte: Próprio autor (2017).

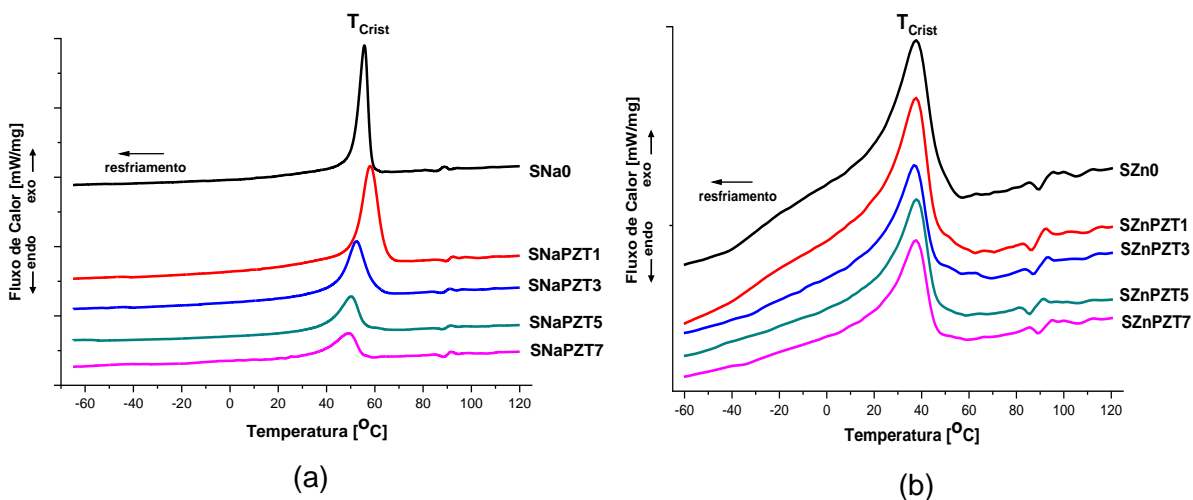
Nos resultados obtidos por DSC (Figura 4.13, Tabelas 4.4 e 4.10) combinados com os de DMA (Figura 4.14, Tabelas 4.7, 4.8 e 4.10 da seção 4.3.5), para os compósitos de SNaPZTx, observou-se que as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) ocorrem em intervalos de temperatura próximos aqueles referentes aos picos endotérmicos de  $t_{ord-desord}$ . Nesses casos, as  $T_g$  se tornam o disparo (*trigger*) para o avanço do processo de *healing* da matriz polimérica, o que sugere que a mobilidade da rede molecular (não iônica) sofre as consequências iniciais das variações de temperatura. Kutsumizu et al. (2000) observaram que a  $t_{ord-desord}$  corresponde à temperatura na qual o agregado iônico perde sua habilidade de

restringir a mobilidade de segmentos de cadeia polimérica ligados a ele, possuindo natureza de temperatura de transição vítrea. Bose et al. (2015) estudaram a cinética de *healing* de ionômeros baseados no copolímero poli(acrilato de butila) neutralizados com íons cobalto e verificaram que as energias de ativação ( $E_a$ ) do processo de *healing* autônomo (96,5 kJ/mol) e da formação de *clusters* iônicos supramoleculares (98,9 kJ/mol) foram similares mas superiores à energia de ativação da relaxação (mobilidade) da rede molecular (60,9 kJ/mol).

De acordo com a literatura, os deslocamentos dos picos endotérmicos referentes às  $t_{ord-desord}$  e  $t_f$  dos filmes de compósitos SNaPZTx com a adição de PZT podem ter sido consequência do tempo (JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005) e dos diferentes mecanismos (VANHOORNE; REGISTER, 1996) de relaxação dos *multiplets*, pois não houve controle do tempo de armazenamento dos filmes flexíveis poliméricos sob temperatura ambiente, associados à interferência das partículas de PZT na arquitetura molecular do polímero afetando o índice de cristalinidade, o que foi observado nos resultados obtidos neste trabalho (Tabela 4.5).

As discussões a seguir (Figura 4.12 e Tabela 4.5) tomaram como base os valores de entalpias de cristalização normalizadas ( $\Delta H^*_{crist}$ ) pelas frações em massa dos ionômeros que efetivamente estavam presentes nos compósitos.

Figura 4.12 – Curvas de DSC dos filmes poliméricos referentes aos intervalos de temperaturas de cristalização ( $t_{crist}$ ), sendo: (a) SNa0 e seus compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) SZn0 e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).



Fonte: Próprio autor (2017).

Uma vez que o evento térmico de cristalização está relacionado apenas

à matriz, durante os cálculos de  $\Delta H_{crist}^*$ , foi necessário subtrair a fração em massa do PZT contido nos filmes dos compósitos SNaPZTx e SZnPZTx. Para isso, dividiu-se os valores das entalpias de cristalização dos compósitos obtidas diretamente por DSC,  $\Delta H_{crist}$ , pelos valores das frações em massa da matriz na amostra (conforme a regra das misturas – Equação 3.1, seção 3.2 do Capítulo 3 – Materiais e Métodos). Devido às incertezas quanto à seleção da área mais adequada sob a curva da temperatura de fusão ( $\Delta H_f$ ), decidiu-se utilizar  $\Delta H_{crist}$ , ou seja, considerou-se  $\Delta H_f \approx \Delta H_{crist}$ , haja vista que suas áreas foram melhor definidas durante as análises, além de serem equivalentes às áreas da  $\Delta H_f$ . Nos cálculos de índice de cristalinidade constantes da Tabela 4.5, utilizou-se as mesmas considerações supracitadas e a entalpia de fusão de um polietileno hipoteticamente 100% cristalino ( $\Delta H_f^0$ ), igual a 278 J/g (LU; ALAMO; MANDELKERN, 1994).

Tabela 4.5 – Temperaturas dos picos exotérmicos referentes à cristalização ( $t_{crist}$ ), entalpias de cristalização normalizadas ( $\Delta H_{crist}^*$ ) e índice de cristalinidade dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e de seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).

	Matriz	PZT (% v/v)				
		0	1	3	5	7
$t_{crist}$ pico exotérmico (°C)	SNa	55,7	58,1	52,4	50,1	49,2
	SZn	38,0	38,2	38,2	38,5	38,3
$^1\Delta H_{crist}^*$ (J/g)	SNa	34,7	<sup>2</sup> (44,5)	(29,2)	(19,6)	(13,8)
	SZn	47,4	<sup>2</sup> (44,7)	(27,5)	(31,7)	(26,6)
<sup>3</sup> Índice de Cristalinidade (%)	SNa	12,5	17,3	13,2	10,1	8,1
	SZn	17,1	17,4	12,4	16,3	15,5

<sup>1</sup> $\Delta H_{crist}^* = \Delta H_{crist}/W_{matriz}$ , sendo:  $\Delta H_{crist}^*$ , a entalpia de cristalização normalizada;  $\Delta H_{crist}$ , entalpia de cristalização obtida por DSC;  $W_{matriz}$ , fração em massa de matriz no filme de compósito;

<sup>2</sup>Os valores nos parênteses são referentes às  $\Delta H_{crist}$  não normalizadas;

<sup>3</sup>Índice de cristalinidade (%) =  $(\Delta H_{crist}/W_{matriz})/\Delta H_f^0 \times 100$ , sendo:  $\Delta H_f^0$ , a entalpia de fusão de um polietileno hipoteticamente 100% cristalino encontrada na literatura, igual a 278 J/g, e  $\Delta H_f \approx \Delta H_{crist}$ , entalpia de cristalização obtida por DSC;  $W_{matriz}$ , fração em massa de matriz no filme de compósito.

Fonte: Próprio autor (2017).

Procedimentos como esses (Tabela 4.5) são encontrados na literatura

em alguns trabalhos envolvendo materiais compósitos ou blendas que, visando à melhor avaliação de uma dada propriedade, fazem a utilização de valores aproximados obtidos de materiais similares, como referência para a propriedade a ser avaliada, em substituição do valor obtido diretamente do material a ser avaliado, conforme abordado por Rigolin et al. (2017).

Os valores dos índices de cristalinidade obtidos para os filmes flexíveis poliméricos (matrizes SNa0 e SZn0 sem PZT e seus respectivos compósitos, SNaPZTx e SZnPZTx), mostrados na Tabela 4.5, são comparáveis aos valores encontrados na literatura, quais sejam: 17% para o ionômero EMAA-Na<sup>+</sup> (GOMÉZ et al., 2019) e 13% para o terpolímero EMAABA, neste último caso, os autores afirmam que a neutralização com sódio não provocou variações significativas na cristalinidade do ionômero (DESCHANEL et al., 2009).

No resfriamento, o aumento da fração volumétrica de PZT provocou efeitos similares nos índices de cristalinidade (Tabela 4.5) para os filmes flexíveis compósitos SNaPZTx e SZnPZTx, ou seja, houve tendência de redução, para ambos os compósitos (Figura 4.12 e Tabela 4.5), sendo mais significativa para os compósitos SNaPZTx. Do mesmo modo, com relação aos valores das  $\Delta H^*_{crist}$  e comparando-se todos os filmes flexíveis compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx), a tendência foi de redução para essa propriedade, mas com diferentes intensidades.

No filme de compósito SNaPZT7, houve uma redução de 35,5% no valor da  $\Delta H^*_{crist}$ , quando comparado com a matriz SNa0, e no filme de compósito SZnPZT7 essa redução foi de 9,1% em relação à matriz SZn0. Os compósitos SNaPZTx sofreram deslocamentos mais intensos nas  $t_{crist}$  para menores temperaturas com o incremento da fração volumétrica de PZT, conforme mostram as Figura 4.12(a) e Tabela 4.5. Os filmes SZnPZTx não apresentaram variações significativas em suas  $t_{crist}$  com o aumento da fração volumétrica de PZT. No filme SNaPZT7, houve variação significativa no valor da  $\Delta H^*_{crist}$  (22,4 J/g) quando comparado com a matriz SNa0 (34,7 J/g), cuja redução atingiu 35,5%. Para o caso do filme SZnPZT7, essa redução foi igual a 9,1% em relação à matriz SZn0.

Os filmes SNaPZT1 e SZnPZT1 apresentaram comportamentos diferentes entre si no que se refere às  $\Delta H^*_{crist}$  (Tabela 4.5) frente aos resultados obtidos para as matrizes SNa0 e SZn0, respectivamente. No caso do filme SNaPZT1, houve um aumento do valor de  $\Delta H^*_{crist}$ , de 34,7 J/g (SNa0) para 48,1 J/g (SNaPZT1), igual a 38,6%. Nos valores de  $\Delta H^*_{crist}$  do filme SZnPZT1, houve apenas um incremento de

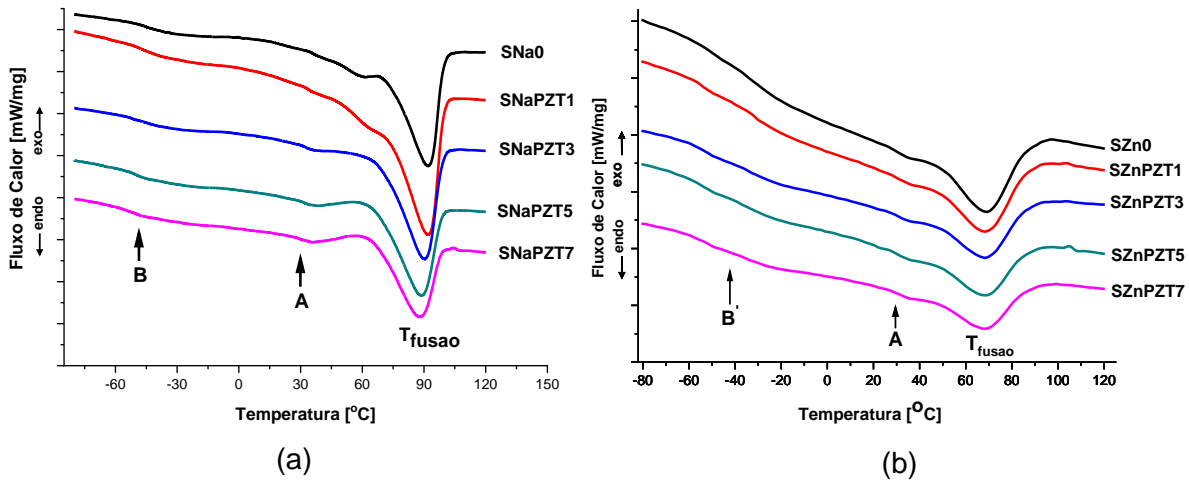
47,4 J/g (SZn0) para 48,4 J/g (SZnPZT1), igual a 2,1%. Sendo assim, para os filmes com 1% em volume de PZT, a nucleação e subsequente cristalização foram mais suscetíveis de ocorrer no caso do filme de compósito SNaPZT1, pois além do aumento no valor de  $\Delta H^*_{crist}$ , a  $t_{crist}$  atingiu seu maior valor, igual a 58,1 °C.

Em conformidade com o previsto em estudos anteriores (EISENBERG, 1970; EISENBERG; HIRD; MOORRE, 1990; TADANO et al., 1989), no segundo aquecimento (Figuras 4.13(a) e (b)), não foram observados os picos endotérmicos referentes à temperatura de relaxação dos agregados iônicos presentes nos *clusters* ( $t_{ord-desord}$ ) da matriz polimérica dos filmes estudados nesse trabalho, em torno de 50 e 60 °C. Sabe-se que, decorrido algum tempo de relaxamento estrutural molecular, sob temperatura ambiente, esse pico reaparece. Além disso, há registros na literatura, de que a intensidade dos picos aumentará e se deslocará para temperaturas superiores quanto maior for o tempo de relaxação molecular (JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005; TADANO et al., 1989).

Na Figura 4.13(a), para os filmes de matriz SNa0, verificaram-se sutis mudanças de linha de base imediatamente antes dos picos endotérmicos referentes às  $t_f$ . Em alguns estudos, as mudanças de linha de base entre 40 e 53°C costumam ser atribuídas às transições vítreas relacionadas aos segmentos de cadeia polietileno próximos aos *multipletes*, ou seja, transições vítreas de regiões amorfas próximas aos agregados iônicos ( $T_{g,clusters} \approx t_{ord-desord}$ ) (LOO et al., 2005; VARLEY; ZWAAG, 2008; WAKABAYASHI; REGISTER, 2006).

A fim de melhor entender as mudanças de linha de base das curvas de DSC (Região A da Figura 4.13(a)), observadas na região em torno de 40 °C, cabe destacar os estudos preliminares realizados por Costa et al. (2018), utilizando ressonância magnética nuclear em estado sólido (RMN de estado sólido), nos quais os autores realizaram diferentes experimentos a fim de avaliar a dinâmica molecular nos filmes flexíveis baseados na matriz SNa0 (sem PZT) e nos compósitos SNaPZT1, SNaPZT3 e SNaPZT7. Os autores verificaram, a partir de 40 °C, a ocorrência de movimentos moleculares exclusivos da região amorfa da matriz polimérica e o envolvimento de dinâmica isotrópica de todos esses segmentos.

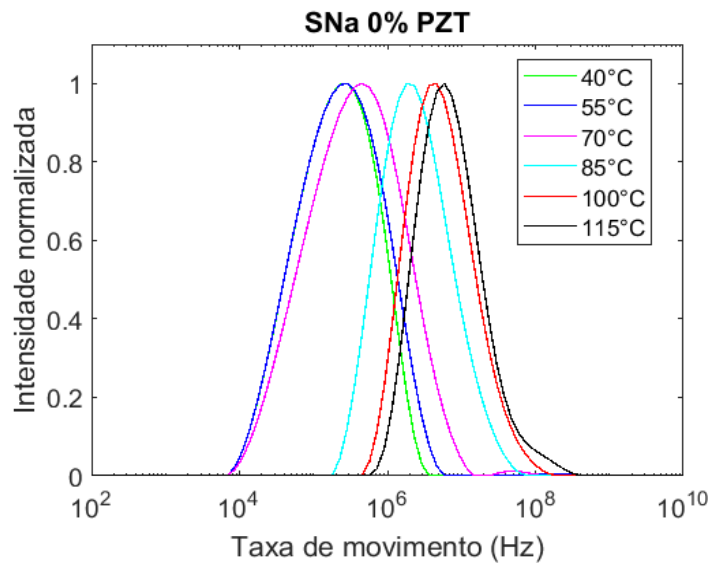
Figura 4.13 – Curvas de DSC dos filmes poliméricos referentes ao segundo aquecimento para determinação da  $t_r$ , com destaques das regiões associadas às transições relacionadas aos *multipleres* (região A), às ramificações e aos grupos ácidos não neutralizados (região B) e aos grupos ácidos na forma de dímeros que agem como pontos de entrecruzamento (região B'), sendo: (a) matriz SNa0 sem PZT e seus compósitos com PZT (SNaPZTx); (b) matriz SZn0 sem PZT e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).



Fonte: Próprio autor (2017).

Combinando-se o resultado obtido por DSC referente à matriz SNa0 (sem PZT), mostrado na Figura 4.13(a), com aqueles obtidos por COSTA et al. (2018) para a mesma matriz SNa0, utilizando técnicas de RMN de estado sólido de  $^1\text{H}$  DF-MSE (*Dipolar-Filtered Magic Sandwich Echo*) (Figura 4.14), observou-se que as mudanças de linha de base mostradas na região A da Figura 4.13(a), de fato, se referem aos intervalos de temperatura nos quais ocorrem as transições vítreas das regiões amorfas dos polímeros estudados. Ressalta-se que, no intervalo de temperatura entre de 30 e 60 °C, a mudança de linha base verificada por DSC (Figura 4.13(a)), as mudanças das taxas de movimentos moleculares verificadas por RMN de estado sólido (Figura 4.14) e as relaxações observadas por DMA (Figura 4.15(c) da seção 4.3.5 deste Capítulo), referem-se às transições vítreas de segmentos de cadeia polimérica nas regiões amorfas próximas aos agregados iônicos ( $T_{g,clusters}$ ).

Figura 4.14 – RMN de estado sólido do filme flexível SNa0 (sem PZT) a partir da inversão a partir do modelo de Anderson Weiss do experimento DF-MSE em função do tempo de filtro.



Fonte: Costa et al. (2018)

Costa et al. (2018) confirmaram o aumento das taxas de movimentos moleculares em função da temperatura uma vez que houve o deslocamento das curvas da distribuição (Figura 4.14). Nesses estudos, determinou-se os valores médios das taxas de movimento considerando os pontos máximos das curvas obtidas, os resultados mostraram uma variação entre  $10^5$  e  $10^7$  Hz na faixa de temperatura considerada. A largura das distribuições foi de  $\sim 1,5$  décadas nas temperaturas de 40, 55 e 70 °C, concluíram, portanto, como sendo correspondentes ao processo de transição vítrea, ou seja, a  $T_{g,clusters}$ .

Tabela 4.6 – Temperaturas dos picos endotérmicos do segundo aquecimento referentes à fusão ( $t_f$ ) dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0) e seus compósitos (SNaPZTx e SZnPZTx).

	Matriz	PZT (% v/v)				
		0	1	3	5	7
$t_f$ pico endotérmico (°C)	SNa	91,8	91,8	90,3	88,5	87,7
	SZn	69,3	68,2	68,4	68,6	69,3

Fonte: Próprio autor (2017).



Conforme os resultados mostrados na Figura 4.13(b) e na Tabela 4.6, observou-se que os filmes SZnPZTx não apresentaram variações significativas nos valores de  $t_f$  com o aumento da fração volumétrica de partículas de PZT, o que se configurou como um forte indicativo de que os movimentos das cadeias moleculares não foram tão efetivamente restringidos pelos agregados iônicos do ionômero baseado na matriz SZn0, sob qualquer uma das porcentagens de PZT estudadas. Na Figura 4.13(b), ainda referentes aos filmes SZnPZTx, observou-se que as mudanças sensíveis nas linhas de base (na forma de “S”) presentes nas curvas de DSC do segundo aquecimento, com perfis indicativos de ocorrência de transições vítreas ( $T_g$ ) em temperaturas entre -65 e -50 °C.

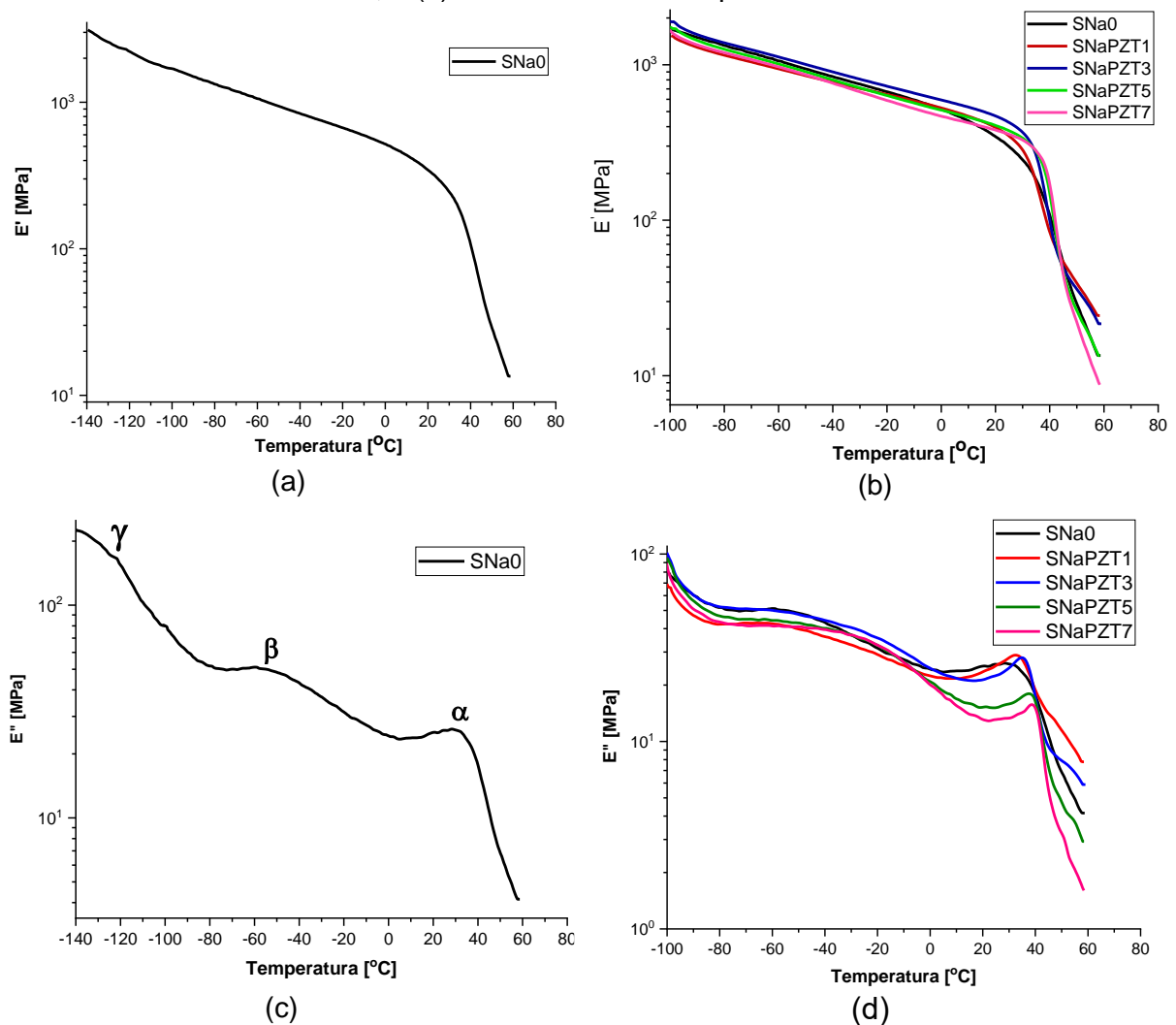
Segundo Vanhoorne e Register (1996), nos ionômeros baseados em copolímeros de etileno/ácido metacrílico parcialmente neutralizados com íons sódio (EMAA-Na) e zinco (EMAA-Zn), os grupos ácidos não neutralizados (-COOH) interagem de formas diferentes. No EMMA-Na, os grupos ácidos (-COOH) interagem com os agregados iônicos e viabilizam a ocorrência de mecanismos de relaxação dos agregados conhecidos como “*ion-hopping*” e “de troca de cátion ácido”, contribuindo para a separação das microfases presentes nesses ionômeros e para a ocorrência de  $T_{g,clusters}$  em faixas de temperaturas bem definidas. No EMMA-Zn, os grupos ácidos (-COOH) são dispersos na matriz polimérica e não interagem com os grupos iônicos presentes nos agregados, estabelecendo preferencialmente interações secundárias do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos e, conseqüentemente, formando dímeros, sem efeitos diretos nos agregados iônicos. As observações desses autores justificaram a dificuldade de se observar as  $T_{g,clusters}$  (como na Região A da Figura 4.13(b)) para todos os casos baseados na matriz SZn0 estudados no presente trabalho. Além disso, combinando-se os resultados obtidos por DSC (ver Região B' da Figura 4.13(b)) e por DMA (Figuras 4.20 (c) e (d) - seção 4.3.5 deste Capítulo), as mudanças nas linhas de base entre -65 e -50 °C (Região B' da Figura 4.13(b)) se referem às  $T_g$  dos segmentos de cadeia polimérica na fase amorfa nos quais existem dímeros de grupos ácidos (-COOH) que interagem por ligações de hidrogênio.

#### 4.3.5 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA ou DMA)

As análises por DMA foram realizadas a fim de se avaliar as diferenças nas propriedades termomecânicas dos filmes poliméricos sem PZT (SNa0 e SZn0),

além de se avaliar o efeito do material cerâmico (PZT) presentes nos filmes de compósitos estudados (SNaPZTx e SZnPZTx) sobre as propriedades termomecânicas finais. Ressalta-se que as dimensões dos corpos de prova ensaiados não estavam dentro dos valores exigidos por normas técnicas devido às limitações de quantidade de materiais disponíveis para a fabricação dos mesmos. No entanto, tal estudo visa principalmente realizar uma avaliação comparativa entre as amostras avaliadas. As curvas dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ), em função da temperatura, obtidas para os filmes poliméricos baseados na matriz ionomérica SNa0 estão evidenciadas na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Curvas DMA referentes aos filmes poliméricos de SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx), sendo: módulos de armazenamento ( $E'$ ) (a) apenas do filme SNa0 a partir de  $-140$  °C e (b) de todos os filmes a partir de  $-100$  °C; módulos de perda ( $E''$ ) (c) apenas do filme do SNa0 a partir de  $-140$  °C, com destaques das relaxações ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) observadas, e (d) de todos os filmes a partir de  $-100$  °C.



Fonte: Próprio autor (2018).

Comparando-se os resultados mostrados nas curvas da Figura 4.15, observou-se que a adição de PZT causou mudanças sutis nas relaxações viscoelásticas dos filmes poliméricos. Segundo Tachino et al. (1993), Deschanel et al. (2009) e Scogna e Register (2009a, 2009b), para ionômeros de EMAA neutralizados com íons  $\text{Na}^+$ , a relaxação  $\gamma$  se refere aos movimentos moleculares de segmentos curtos de cadeia polimérica na fase amorfa; a relaxação  $\beta'$  (não verificada nas Figuras 4.15, mas verificada nas Figuras 4.20 (c) e (d)) costuma ser observada em copolímeros nos quais constem comonômeros de ácidos não ionizados devido aos movimentos microbrownianos de segmentos de cadeia na fase amorfa, pois os ácidos carboxílicos se apresentam em forma de dímeros e agem como pontos de entrecruzamento com restrição de movimento; as relaxações  $\alpha$  e  $\beta$  são decorrentes da neutralização pelos íons  $\text{Na}^+$  e indicam que existe separação de fases entre agregados iônicos e fase polimérica de matriz hidrocarbônica, com consequente formação de *clusters* iônicos. Os autores ainda explicam que a relaxação  $\alpha$  é geralmente atribuída à transição vítrea resultantes de movimentos moleculares microbrownianos de segmentos da cadeia principal próximos à região dos *clusters* iônicos. A relaxação  $\beta$  foi relacionada aos movimentos de segmentos longos na região amorfa da fase polietileno ramificada e também à rotação em torno de ligações que unem grupos laterais à cadeia principal; portanto, nesses estudos, associou-se as relaxações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\beta'$  aos movimentos moleculares individuais ocorridos nos *clusters* iônicos (relaxação  $\alpha$ ) e na cadeia de polietileno (relaxações  $\beta$  e  $\beta'$ ). Deschanel et al. (2009) ainda citou que a relaxação  $\beta$  pode ser resposta da transição vítrea de domínios pobres em íons (ou seja, copolímero não neutralizado) dentro da fase amorfa, considerada pelo autor como pertencentes à região de mobilidade restrita.

Os picos presentes nas curvas de  $E''$  (Figura 4.15 (c) e (d)), entre 30 e 45 °C (relaxações  $\alpha$ ), são referentes às relaxações moleculares devido à transição ordem-desordem do conteúdo iônico (ou transição vítrea de segmentos longos de cadeias poliméricas nas regiões dos *clusters* iônicos), conforme afirmam os estudos de Kalista Jr., Pflugc e Varley (2013) e de Miwa, Kondo e Kutsumizu (2013). Como já observado e discutido nas análises por DSC, essas relaxações também foram relacionadas à fusão da fase cristalina secundária (ALIZADEH et al., 1999; JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005; LOO et al., 2005). Por fim, o consenso atual abriga duas transformações morfológicas que ocorrem simultaneamente: a devitrificação de regiões ricas em íons e a fusão de cristais secundários (LOO et al, 2005; SCOGNA;

REGISTER, 2009a, 2009b; WAKABAYASHI; REGISTER, 2005, 2006). O deslocamento do pico de  $E''$  dos compósitos SNaPZTx para valores mais baixos ou mais altos, a depender da fração volumétrica de PZT, foi um indicativo de que houve aumento (se  $E''$  aumenta) ou redução (se  $E''$  diminui) da mobilidade molecular. Devido ao aumento da fração volumétrica de matriz nos compósitos, com a redução da fração volumétrica de PZT,  $E''$  aumenta/maior mobilidade molecular. De forma contrária, com a redução da fração volumétrica de matriz nos compósitos, com o aumento da fração volumétrica de PZT,  $E''$  diminui/menor mobilidade molecular.

As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram reduções drásticas nos valores dos módulos  $E'$  e  $E''$  com a aproximação da temperatura de transição ordem-desordem dos *clusters* iônicos (relaxação  $\alpha$  entre 35 e 55°C) (KALISTA Jr.; PFLUGC; VARLEY, 2013) ou, ainda, da fusão da fase cristalina secundária (ALIZADEH et al., 1999; JIA; KLEINHAMMES; WU, 2005; LOO et al., 2005), conforme já foi discutido nos resultados das análises por DSC.

Tabela 4.7 – Módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 e seus compósitos SNaPZTx.

Material	$E'$ (MPa)					
	-60 °C	-20 °C	0 °C	20 °C	40 °C	55 °C
SNa0	1058,0	670,0	519,0	344,6	106,6	17,4
SNaPZT1	940,1	644,4	526,5	393,8	81,2	29,1
SNaPZT3	1121,0	728,4	593,0	466,9	92,4	27,1
SNaPZT5	1010,4	634,4	511,2	406,0	138,2	17,6
SNaPZT7	968,3	590,3	467,4	379,9	160,8	12,6

Fonte: Próprio autor (2018).

Tabela 4.8 – Módulos de perda ( $E''$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 e seus compósitos SNaPZTx.

Material	$E''$ [MPa]		
	20°C	40°C	55°C
SNa0	25,2	17,6	4,9
SNaPZT1	23,6	18,4	9,1
SNaPZT3	21,4	16,3	6,8
SNaPZT5	15,2	15,8	3,7
SNaPZT7	13,1	14,7	2,1

Fonte: Próprio autor (2018).

Considerando-se como referência o filme flexível SNa0, as tendências das variações percentuais nos valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da fração volumétrica de PZT (Tabela 4.9 e Figura 4.16), para diferentes temperaturas, revelaram que de -60 °C até próximo à temperatura ambiente (20 °C), o filme de compósito SNaPZT3 apresentou tendência ao aumento dessa propriedade. Esses resultados sugerem uma melhor interação partícula/matriz, sob a fração volumétrica de PZT igual a 3%.

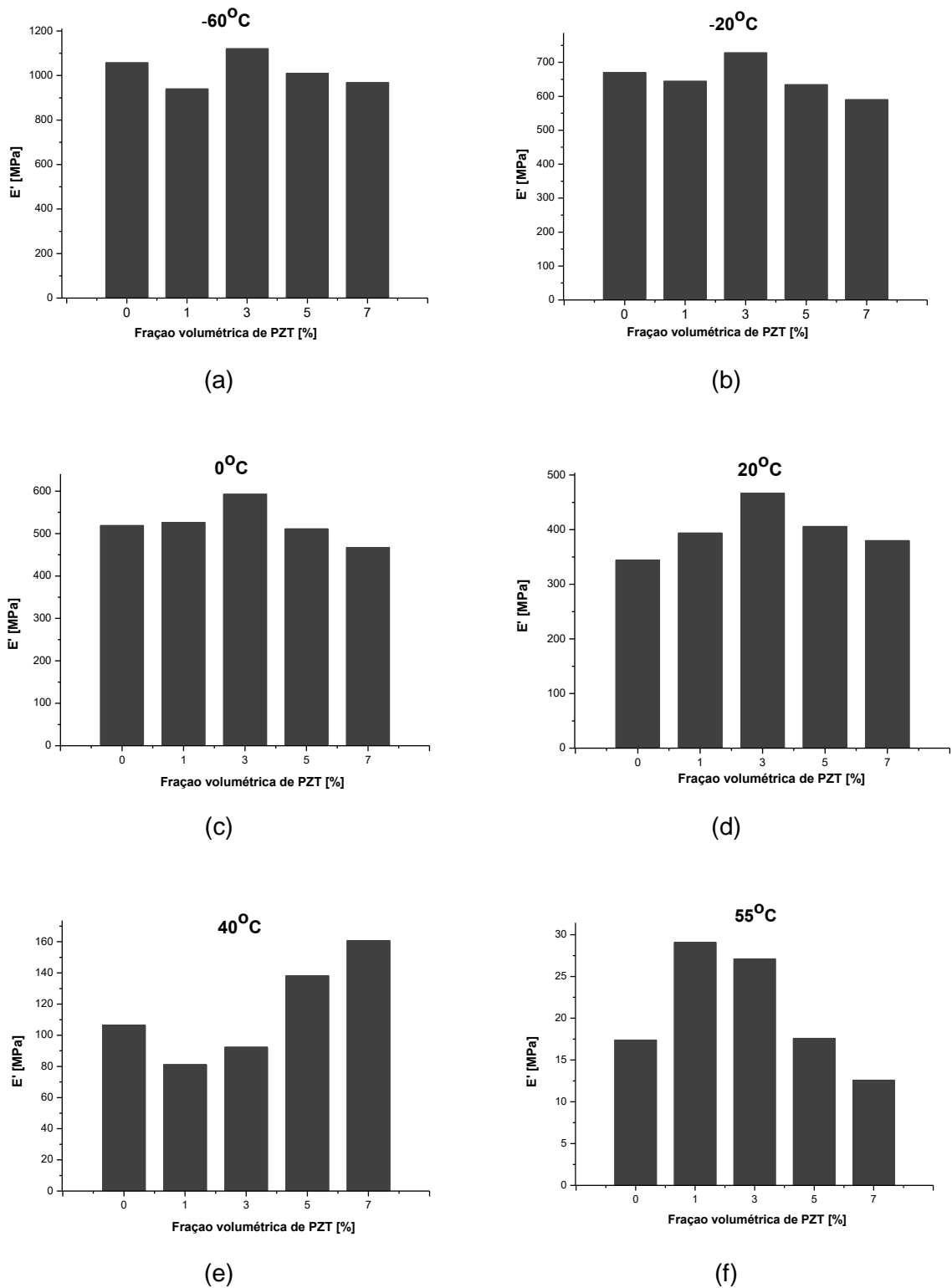
Tabela 4.9 – Variações percentuais dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, obtidas por DMA, entre os filmes poliméricos sem PZT do tipo SNa0 (utilizado como referência) e seus compósitos SNaPZTx.

Material <sup>a</sup>	$\Delta E'$ (%)					
	-60°C	-20°C	0°C	20°C	40°C	55°C
SNaPZT1	-11,1	-3,8	1,4	14,3	-23,8	67,4
SNaPZT3	6,0	8,7	14,3	35,5	-13,3	55,7
SNaPZT5	-4,5	-5,3	-1,5	17,8	29,7	1,3
SNaPZT7	-8,5	-11,9	-9,9	10,2	50,9	-27,6

<sup>a</sup>O filme flexível SNa0 não aparece na tabela porque foi utilizado como referência, ou seja, todos os cálculos das variações percentuais foram realizados com relação aos valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) do filme SNa0 obtidos nas temperaturas estudadas.

Fonte: Próprio autor (2018).

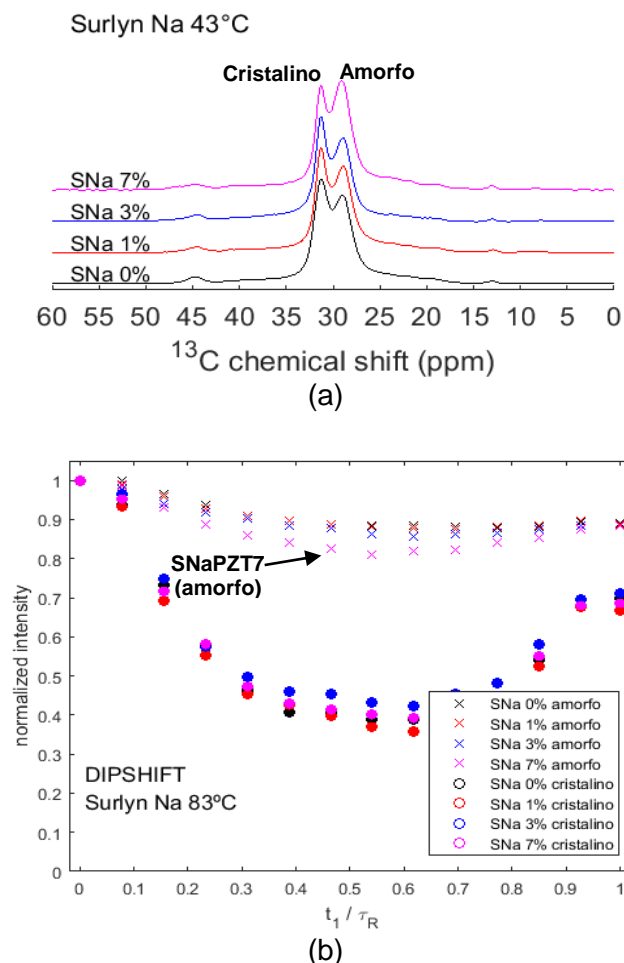
Figura 4.16 – Tendência da variação dos valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da fração volumétrica de PZT para os filmes poliméricos de SNaO e seus compostos SNaPZTx, sendo: (a)  $-60^{\circ}\text{C}$ , (b)  $-20^{\circ}\text{C}$ , (c)  $0^{\circ}\text{C}$ , (d)  $20^{\circ}\text{C}$ , (e)  $40^{\circ}\text{C}$  e (f)  $55^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor (2018).

Os estudos por RMN de estado sólido, utilizando-se a técnica “ $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization Magic Angle Spinning” ( $^{13}\text{C}$  CPMAS), realizados por Costa et al. (2018) revelaram que, para os filmes flexíveis poliméricos com frações volumétricas até 3% de PZT, o sinal referente aos segmentos amorfos praticamente não varia (espectro  $^{13}\text{C}$  CPMAS – Figura 4.17(a)). Entretanto, para o filme flexível com 7% v/v de PZT, percebeu-se intensificação do sinal devido aos segmentos amorfos, o que foi coerente com as análises por DMTA, uma vez que, sob essa fração volumétrica de PZT (7%), observou-se perturbações mais intensas nos segmentos de cadeia polimérica (Figura 4.15(d)). Na temperatura de 20 °C, o filme de SNaPZT3 atingiu a maior porcentagem de variação de  $E'$  (35,5%), quando comparado aos demais compósitos (Tabela 4.9).

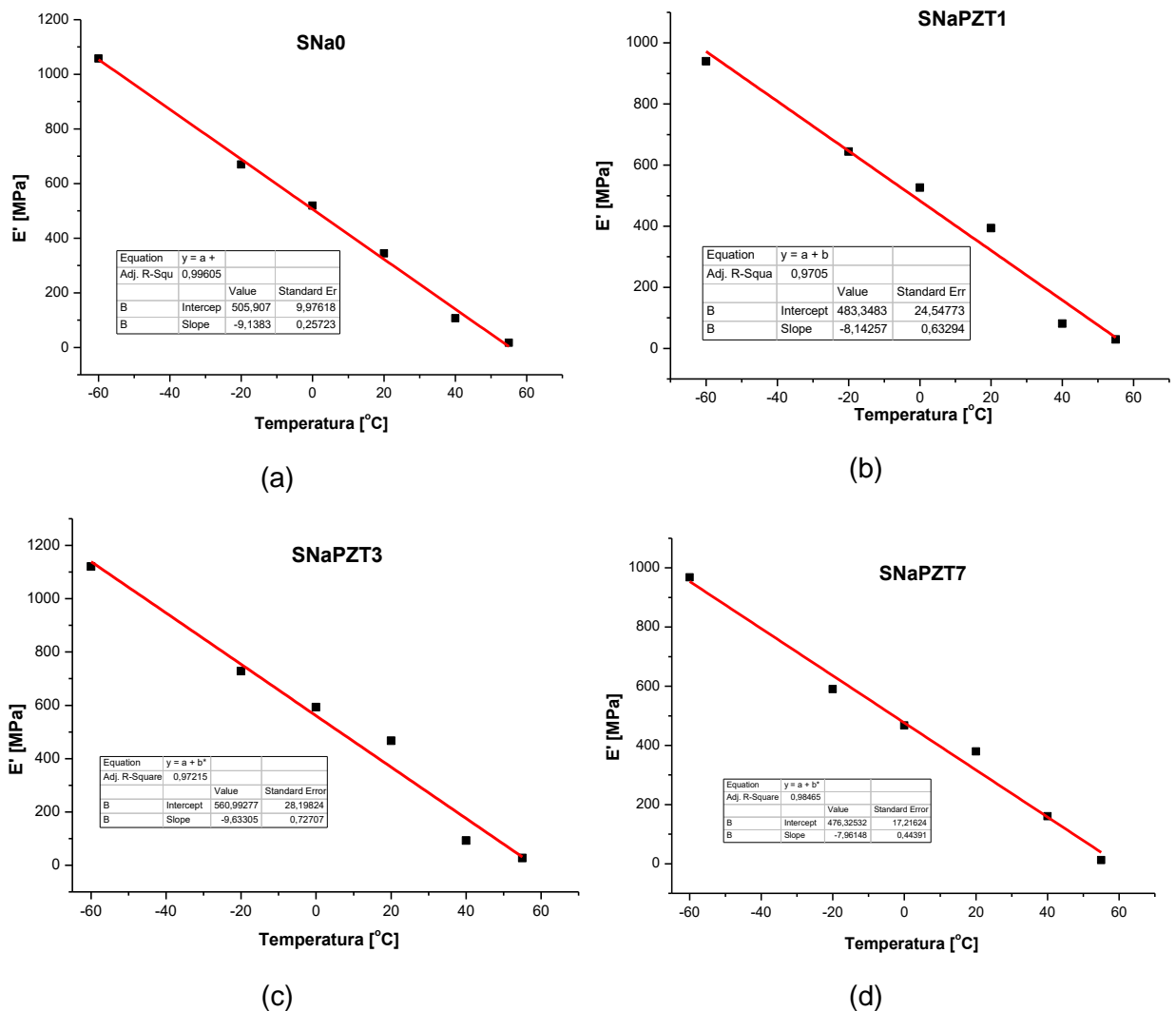
Figura 4.17 – Estudos por RMN de estado sólido dos filmes SNaPZTx, sendo “x” igual 0, 1, 3 e 7% v/v de PZT, utilizando as técnicas: (a) “ $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization Magic Angle Spinning” ( $^{13}\text{C}$  CPMAS), em 43°C, com destaques dos deslocamentos químicos (em ppm) dos picos referentes aos grupos  $-\text{CH}_2-$  de regiões cristalinas e amorfas da cadeia polimérica; e (b) “ $^{13}\text{C}$  Dipolar Chemical Shift Correlation” ( $^{13}\text{C}$  DIPSHIFT), em 83°C, com destaque da porção amorfa do SNaPZT7.



Fonte: Adaptado de Costa et al. (2018).

Os resultados por DMA foram combinados com aqueles obtidos de estudos adicionais por RMN de estado sólido, utilizando a técnica de “<sup>13</sup>C Dipolar Chemical Shift Correlation” (<sup>13</sup>C DIPSHIFT), em 83 °C (Figura 4.17(b)), nos quais Costa et al. (2018) verificaram que no filme flexível SNaPZT7 (7% v/v de PZT) sua porção amorfa apresentou sinal abaixo dos sinais obtidos para as demais amostras, sendo um indicativo de redução da mobilidade de alguns grupos na fase amorfa do polímero com a maior fração volumétrica de PZT.

Figura 4.18 – Comportamento linear dos valores dos módulos de armazenamento (E') em função da temperatura para os filmes poliméricos de SNa0 e seus compósitos SNaPZTx, sendo: (a) SNa0, (b) SNaPZT1, (c) SNaPZT3 e (d) SNaPZT7.



Fonte: Próprio autor (2018).

Buscou-se entender e descrever a evolução (Figura 4.18) dos módulos



de armazenamento ( $E'$ ), em função da temperatura, da matriz SNaO e seus compósitos SNaPZTx. A função obtida para o filme flexível polimérico de SNaPZT5 (5% em volume de PZT) não foi mostrada na Figura 4.18 apenas por motivos de organização da apresentação dos resultados, uma vez que seu comportamento foi similar às demais funções obtidas para os filmes de SNaPZTx (sendo “x” igual a 0, 1, 3 e 7% em volume de PZT). Segundo os resultados (Figura 4.18), um comportamento linear foi observado, o que motiva a investigação com mais profundidade através de modelos teóricos, viabilizando, assim, a previsão da referida propriedade ( $E'$ ) para diferentes valores de temperatura.

Existem alguns métodos diferentes (e viáveis) de se avaliar a temperatura de uma mesma transição, dentre eles, os mais utilizados são: temperatura do início da queda ou de início extrapolado ( $t_{onset}$ ) da curva do módulo de armazenamento ( $E'$ ); temperatura de início ou do pico nas curvas o módulo de perda ( $E''$ ); temperatura de início ou pico do amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ); e temperatura extrapolada da mudança de linha de base na forma de “S” das curvas de DSC, dentre outros (CANEVAROLO Jr., 2004). Na Tabela 4.10, alguns desses valores foram comparados.

Tabela 4.10 – Quadro comparativo dos resultados obtidos da  $T_{g,clusters}$  (ou  $t_{ord-desord}$ ) por DMA, considerando as temperaturas *onset* dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e as temperaturas dos picos das curvas de módulo de perda ( $E''$ ), com os resultados das  $t_{ord-desord}$  obtidos nas análises por DSC para os filmes poliméricos sem PZT do tipo SNaO e seus compósitos SNaPZTx.

Material	$T_{E' onset}$ (°C)	$T_{E'' pico}$ (°C)	* $T_{ord-desord DSC}$ (°C)
SNaO	28,8	30,8	54,0
SNaPZT1	29,3	32,9	58,1
SNaPZT3	32,8	35,2	60,3
SNaPZT5	36,3	37,8	60,0
SNaPZT7	37,3	38,9	62,5

\*As temperaturas de transições vítreas de segmentos longos de cadeia poliméricas nas proximidades dos clusters iônicos ( $T_{g,clusters} \approx t_{ord-desord}$ ) foram verificadas no segundo aquecimento por DSC entre 30 e 38 °C.

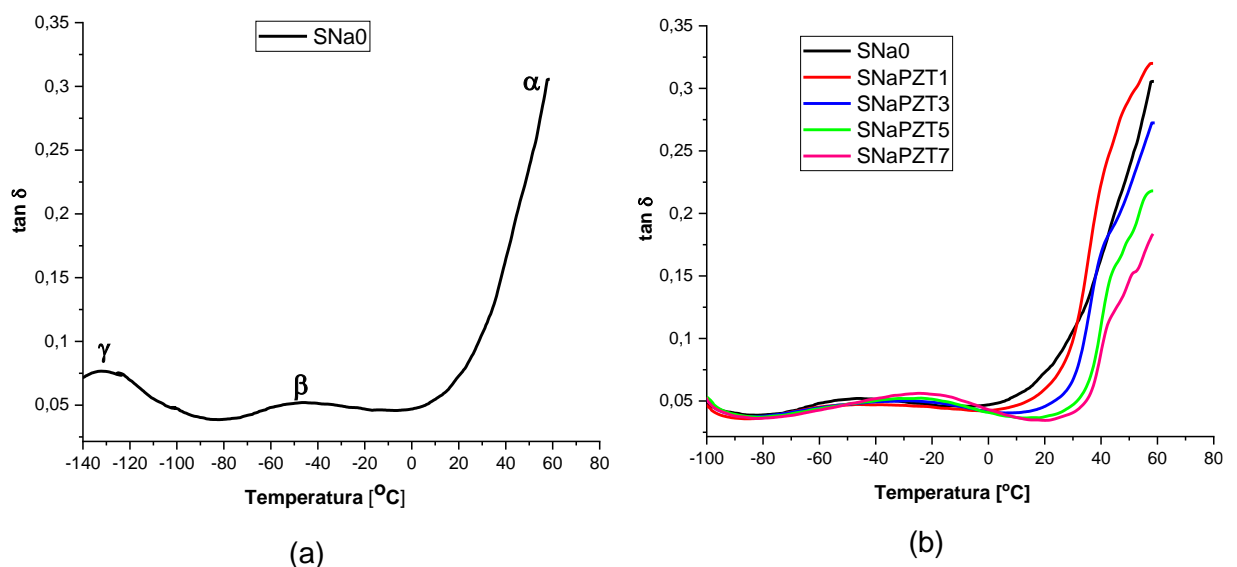
Fonte: Próprio autor (2018).

Os intervalos de temperaturas das transições vítreas, determinados conforme os valores de  $t_{onset}$  de  $E'$  e de  $t_{pico}$  de  $E''$ , obtidos por DMA, assim como os

valores de  $t_{ordem-desord}$ , obtidos por DSC (Tabela 4.10), apresentaram-se em conformidade entre si, sendo esses, portanto, correspondentes aos valores dos inícios extrapolados ( $t_{onset}$  de  $E'$ ) ou dos picos de curvas ( $t_{pico}$  de  $E''$  ou  $t_{ordem-desord}$ ) constantes dos intervalos de temperaturas de transições vítreas dos segmentos longos de cadeias poliméricas, nas proximidades dos *clusters* iônicos, para cada compósito. Destacou-se (com asterisco) os valores das  $t_{ordem-desord}$  (última coluna da Tabela 4.10 - da esquerda para direita) apenas para confirmar que esse evento (transição ordem-desordem), de fato, acontece devido diferentes transformações morfológicas (devitrificação de regiões ricas em íons e fusão de cristais secundários) que ocorrem simultaneamente, o que resulta em gradientes de temperaturas de transição vítrea em diferentes regiões dos clusters iônicos, conforme exaustivamente estudado por Miwa, Kondo e Kutsumizu (2013).

Os picos das curvas de  $\tan \delta$  referentes às relaxações  $\alpha$  dos filmes flexíveis poliméricos de SNa0 e seus compósitos com PZT (SNaPZTx) não foram visualizados de forma completa (Figura 4.19) devido às medidas de precauções dos protocolos locais de utilização do equipamento empregado para as análises (seção 3.4.5 - Análise térmica dinâmico mecânica do Capítulo 3 – Materiais e Métodos), portanto as análises foram encerradas quando atingida a temperatura de 60 °C.

Figura 4.19 – Curvas de DMA dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx), sendo  $\tan \delta$  em função da temperatura: (a) apenas do filme SNa0 a partir de -140 °C e (b) de todos os filmes a partir de -100 °C.



Fonte: Próprio autor (2018).

Ressalta-se que o valor máximo de  $\tan \delta$  costuma ser verificado em regiões de temperaturas maiores, quando comparados aos valores de  $t_{onset}$  de  $E'$  e de  $t_{pico}$  de  $E''$ , sendo visualizado no final da região de temperatura de transição vítrea, enquanto o valor da  $t_{pico}$  de  $E''$  costuma ser visualizado no ponto médio dessa transição (AKAY, 1993). A presença de PZT provocou maiores perturbações na diferença entre as respostas das componentes elástica ( $E'$ ) e viscosa ( $E''$ ) dos filmes flexíveis, reduzindo os valores de  $\tan \delta$ , pois a adição de PZT apresentou a tendência de aumentar o valor de módulo de armazenamento ( $E'$ ), ou seja, valores maiores de  $\tan \delta$  significam que a resposta viscosa predomina à elástica, uma vez que  $\tan \delta$  é o resultado da divisão  $E''/E'$  ( $\tan \delta = E''/E'$ ).

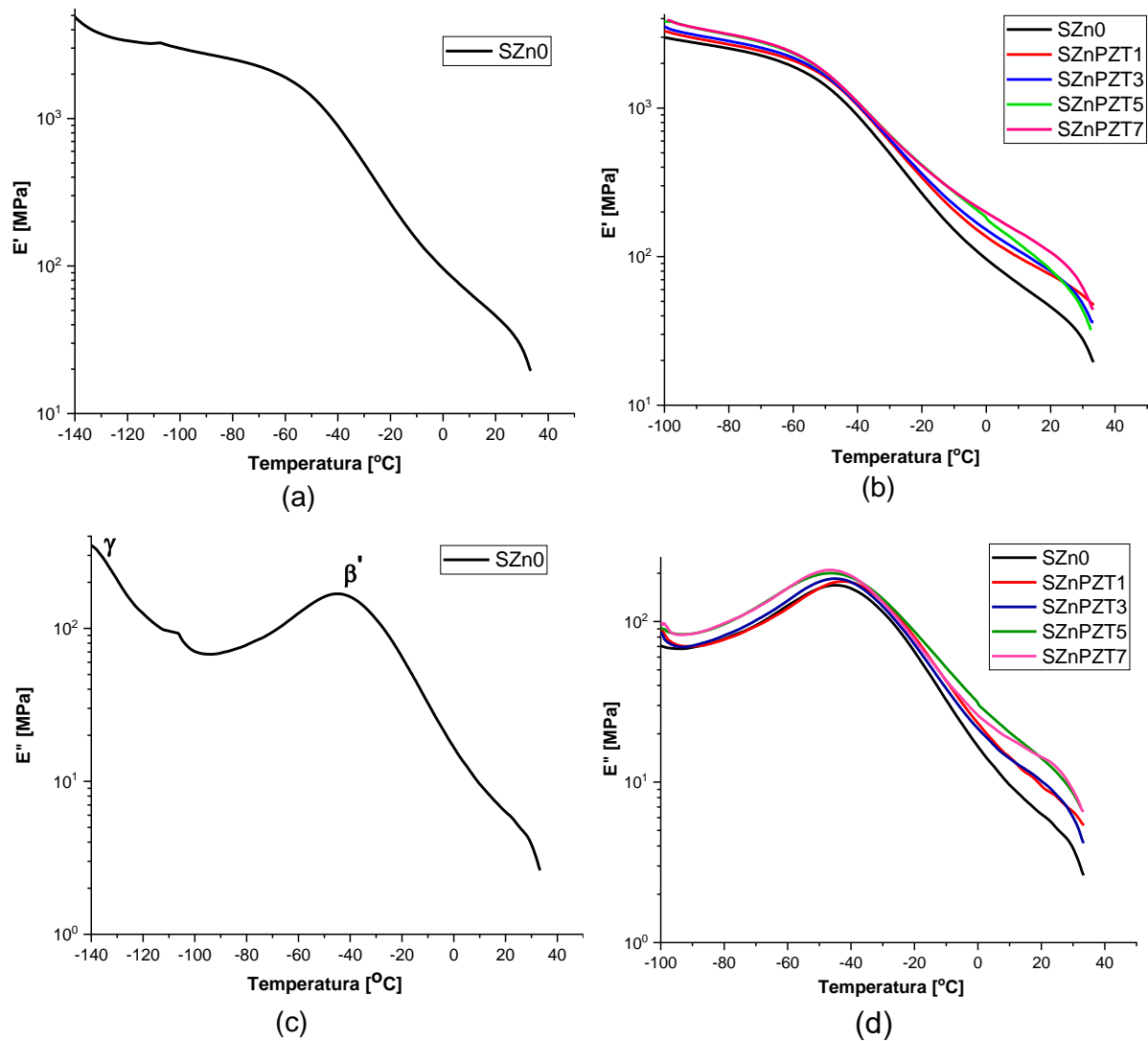
Segundo Tachino et al. (1993), ao contrário dos ionômeros parcialmente neutralizados com íons  $Na^+$ , para os ionômeros neutralizados parcialmente com íons  $Zn^{2+}$ , observou-se a presença de relaxação  $\beta'$  em ionômeros de EMAA com porcentagem de neutralização de 60%, mas as relaxações  $\alpha$  e  $\beta$  somente foram bem visualizadas em grau de neutralização a partir de 90%. Os autores complementam que os íons  $Zn^{2+}$  somente formarão regiões de clusters iônicos como uma microfase separada se o grau de neutralização for igual ou superior a 70%. Comparando-se os resultados mostrados nas curvas da Figura 4.20, no caso dos compósitos SZnPZTx, observou-se que a adição de PZT também causou variações em pequena extensão nas relaxações viscoelásticas dos filmes poliméricos.

Deschanel et al. (2009), em seus estudos com os terpolímeros de etileno/ácido metacrílico/*n*-butil acrilato-EMAABA (não neutralizado) e EMAABANa (parcialmente neutralizado com íons sódio), verificou a relaxação  $\gamma$  (segmentos curtos de cadeia polimérica na fase amorfa) próximo de  $-120$  °C. Os autores concluíram que a relaxação  $\gamma$  não foi afetada pela adição do *n*-butil acrilato, quando compararam seus resultados de DMA com os do ionômero baseado apenas no copolímero EMAA (sem *n*-butil acrilato), e ainda verificaram que essa relaxação é independente da neutralização dos grupos ácidos (-COOH). Por outro lado, os autores também observaram que a presença do *n*-butil acrilato reduziu as temperaturas de transições vítreas quando comparadas com o EMAA (sem *n*-butil acrilato).

Os picos presentes nas curvas de  $E''$  (Figura 4.20(c) e (d)), entre  $-60$  e  $-25$  °C, são referentes às relaxações das transições vítreas em curso. Os picos de  $E''$  não deslocaram para valores mais baixos ou mais altos, com o aumento da fração volumétrica de PZT, sendo um indicativo de que a mobilidade molecular não foi

alterada em proporções significativas.

Figura 4.20 – Curvas DMA referentes aos filmes poliméricos de SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx), sendo: módulos de armazenamento ( $E'$ ) (a) apenas do filme SZn0 a partir de  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (b) de todos os filmes a partir de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; módulos de perda ( $E''$ ) (c) apenas do filme do SZn0 a partir de  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com destaques das relaxações ( $\beta'$  e  $\gamma$ ) observadas, e (d) de todos os filmes a partir de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor (2018).

Esses resultados estão em conformidade com os valores observados das temperaturas  $t_{\text{crist}}$  (Figura 4.12(b)), determinadas por DSC, que praticamente não sofreram alterações, pois os movimentos das cadeias moleculares não foram tão efetivamente restringidos pelos agregados iônicos do SZn0. Segundo discutem Cassu e Felisberti (2005), em metacrilatos que apresentam grupos laterais  $n$ -alquila costuma ocorrer a sobreposição das relaxações  $\alpha$  e  $\beta$ , resultando na relaxação  $\beta'$ , relatam ainda

que a intensidade da relaxação  $\alpha$  diminui com o aumento do comprimento do grupo alquila lateral, como consequência do maior volume livre associado a este grupo e também aos impedimentos estéricos resultantes de cadeias vizinhas. Isso justifica a não visualização das relaxações  $\alpha$  e  $\beta$  nas curvas mostradas no gráfico referente ao módulo de perda da Figura 4.20(c) e (d).

Tabela 4.11 – Módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.

Material	$E'$ (MPa)					
	-60°C	-40°C	-20°C	0°C	20°C	30°C
SZn	1897,2	883,1	267,4	95,6	45,5	28,2
SZnPZT1	2066,4	1043,7	342,8	135,7	75,7	54,9
SZnPZT3	2066,4	983,4	330,7	142,1	74,8	46,3
SZnPZT5	2270,6	1091,1	415,1	182,4	81,4	43,8
SZnPZT7	2298,9	1094,8	411,1	197,2	106,3	62,9

Fonte: Próprio autor (2018).

Para os compósitos SZnPZTx, as Figuras 4.20(b) e 4.21, bem como, a Tabela 4.11 mostram aumento significativo nos valores dos módulos  $E'$  com a aproximação da temperatura referente à relaxação  $\beta'$  (entre -65 e -30 °C), atribuída à sobreposição das relaxações  $\alpha$  e  $\beta$  (DESCHANEL et al., 2009).

Comparando-se os resultados dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) obtidos para os filmes de compósito de ambas as matrizes SNaPZTx e SZnPZTx (Tabelas 4.7 e 4.11), verifica-se que os valores para os compósitos de SZnPZTx são maiores. Segundo Deschanel et al. (2009), comportamento similar foi observado em suas matrizes baseadas em terpolímero aleatório de etileno/ácido metacrílico/*n*-butil acrilato com grupos ácidos parcialmente neutralizados. Segundo os autores, isso se deveu ao efeito da rigidez dos agregados iônicos sobre os domínios de regiões amorfas da cadeia polimérica próximos a eles e, conseqüentemente, sobre a região de mobilidade restrita. Nos compósitos de SZnPZTx, como resultado do maior conteúdo iônico (10 mol% de MAA e 50% neutralização) e dos tipos de interações (química de coordenação) estabelecidas entre os íons zinco( $Zn^{2+}$ )/grupos ácidos (-COOH) (TACHINO et al., 1993), há a formação de clusters iônicos com maiores dimensões e de regiões de mobilidade restrita também maiores, o que resulta em

formação de pontos de entrecruzamento e de regiões microcristalinas mais dispersos na matriz polimérica (MACKNIGHT, 1987). Essas condições favorecem, portanto, às maiores dispersão (na matriz) e rigidez dos agregados iônicos. Além disso, para os compósitos SNaPZTx, a temperatura da relaxação  $\alpha$  (transição vítrea referente aos segmentos de cadeia próximos aos domínios iônicos) foi observada entre  $\sim 30$  e  $40$  °C (Figura 4.15(c)), e, no caso dos compósitos SZnPZTx, a temperatura da relaxação  $\beta'$  (combinação de transições vítreas de segmentos de cadeias próximos a pontos de entrecruzamento de domínios iônicos e a pontos de interações entre grupos -COOH), que consiste na sobreposição das relaxações  $\alpha$  e  $\beta$ , foi observada entre  $-65$  e  $-30$  °C, Figura 4.20(c), resultando em valores maiores para os módulos  $E'$  (Tabela 4.11) e  $E''$  (Tabela 4.12), sob baixas temperaturas ( $-65$  e  $-30$  °C), para os compósitos SZnPZTx.

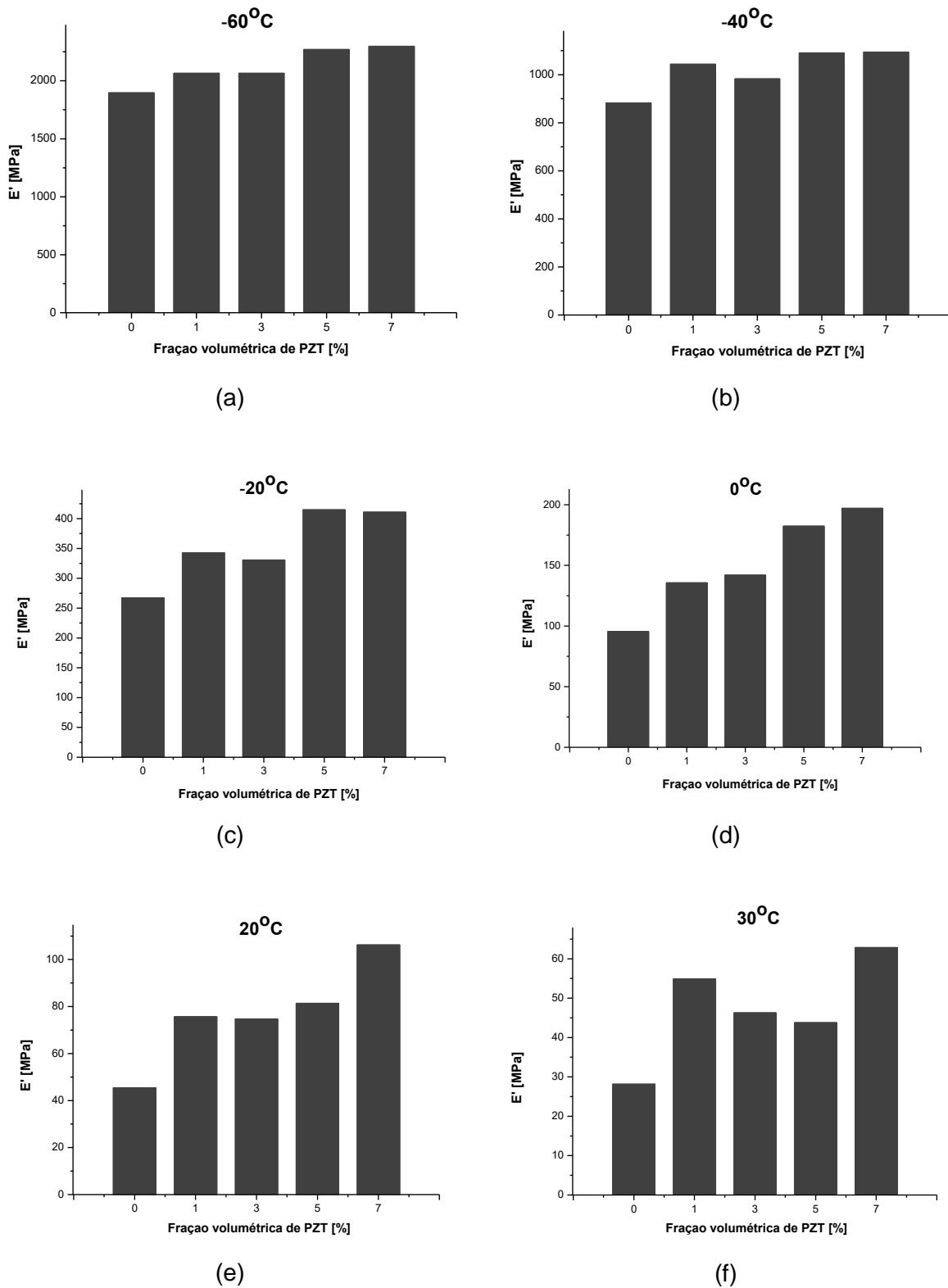
Tabela 4.12 – Módulos de perda ( $E''$ ) em função da temperatura obtidos por DMA dos filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.

Material	$E''$ (MPa)			
	$-60^{\circ}\text{C}$	$-40^{\circ}\text{C}$	$0$	$20^{\circ}\text{C}$
SZn	125,9	160,4	16,5	6,3
SZnPZT1	121,0	175,5	23,1	9,5
SZnPZT3	133,6	176,0	21,3	10,1
SZnPZT5	161,9	188,2	31,0	14,1
SZnPZT7	162,4	193,0	25,8	14,4

Fonte: Próprio autor (2018).

As tendências das variações nos valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da fração volumétrica de PZT (Figura 4.21 e na Tabela 4.13) dos polímeros com matriz SZn0 e seus compósitos (SZnPZTx), para diferentes temperaturas, revelaram que de  $-60^{\circ}\text{C}$  até  $30^{\circ}\text{C}$ , exceto para  $-20^{\circ}\text{C}$  devido ocorrência de transição vítrea, o filme de compósito SZnPZT7 apresentou tendência aos maiores aumentos dessa propriedade.

Figura 4.21 – Tendência da variação dos valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da fração volumétrica de PZT para os filmes poliméricos de SZn0 e seus compostos SZnPZTx, sendo: (a)  $-60^{\circ}\text{C}$ , (b)  $-40^{\circ}\text{C}$ , (c)  $-20^{\circ}\text{C}$ , (d)  $0^{\circ}\text{C}$ , (e)  $20^{\circ}\text{C}$  e (f)  $30^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor (2018).

Tabela 4.13 – Variações percentuais dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, obtidas por DMA, entre os filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.

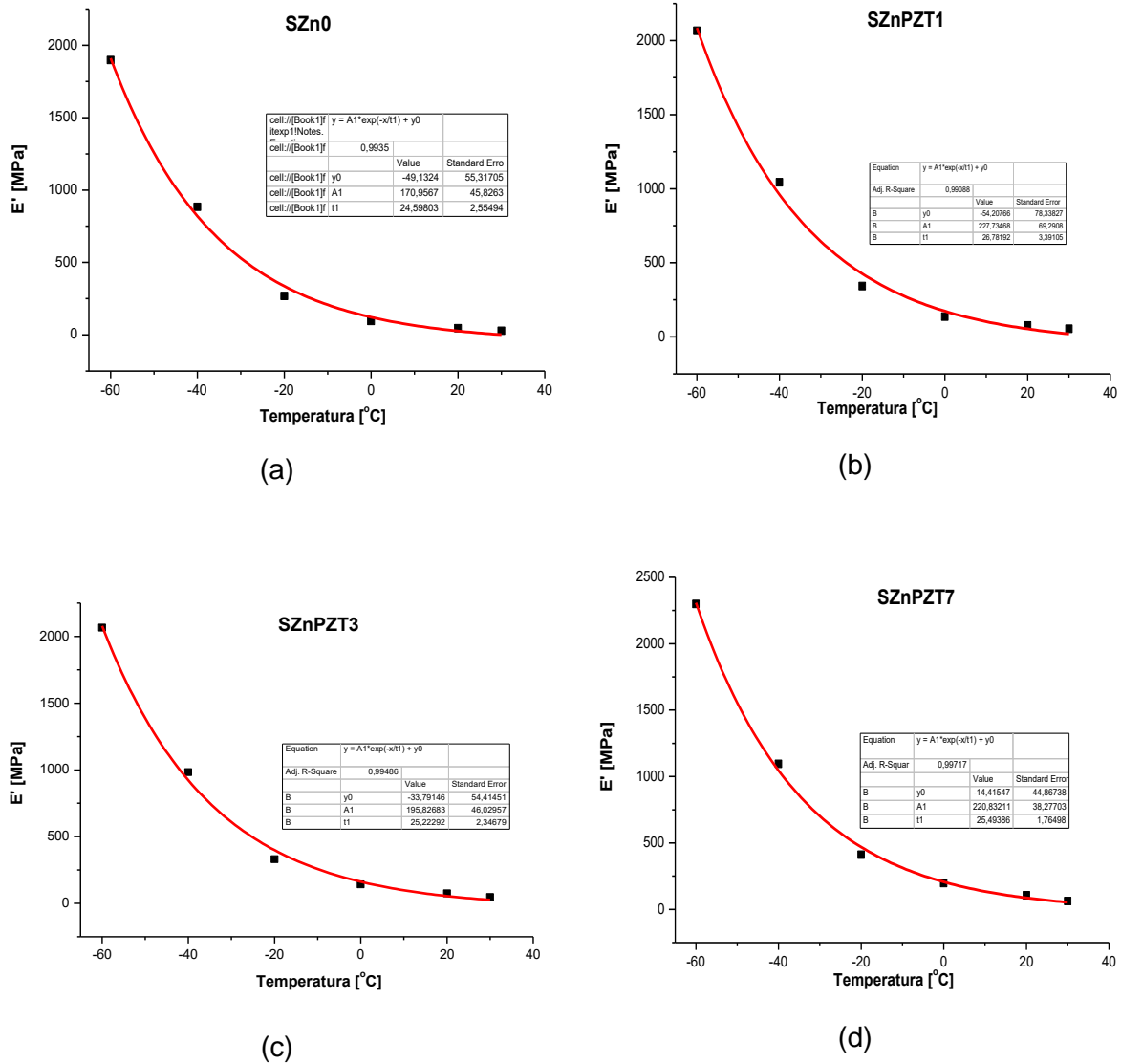
Material	$\Delta E'$ (%)					
	-60 °C	-40 °C	-20 °C	0 °C	20 °C	30 °C
SZnPZT1	8,9	18,2	28,2	42,0	66,3	94,5
SZnPZT3	8,9	11,4	23,7	48,7	64,3	64,0
SZnPZT5	19,7	23,6	55,3	90,8	78,9	55,1
SZnPZT7	21,2	24,0	53,7	106,3	133,6	122,5

Fonte: Próprio autor (2018).

Segundo os resultados (Figura 4.22), um comportamento de decaimento exponencial foi observado, o que também motiva a investigação com mais profundidade através de modelos teóricos, viabilizando, assim, a previsão do módulo de armazenamento ( $E'$ ) para diferentes valores de temperatura. Igualmente aos casos dos compósitos com matriz SNa0, a função de decaimento exponencial obtida para o filme flexível polimérico de SZnPZT5 (5% em volume de PZT) não foi mostrada na Figura 4.22 apenas por motivos de organização da apresentação dos resultados, uma vez que a evolução da curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ), em função da temperatura, foi similar às demais funções obtidas para os filmes de SZnPZTx (sendo “x” igual a 0, 1, 3 e 7% em volume de PZT).



Figura 4.22– Tendência da variação dos valores dos módulos de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para os filmes poliméricos de SZn0 e seus compósitos SZnPZTx, sendo: (a) SZn0, (b) SZnPZT1, (c) SZnPZT3 e (d) SZnPZT7.



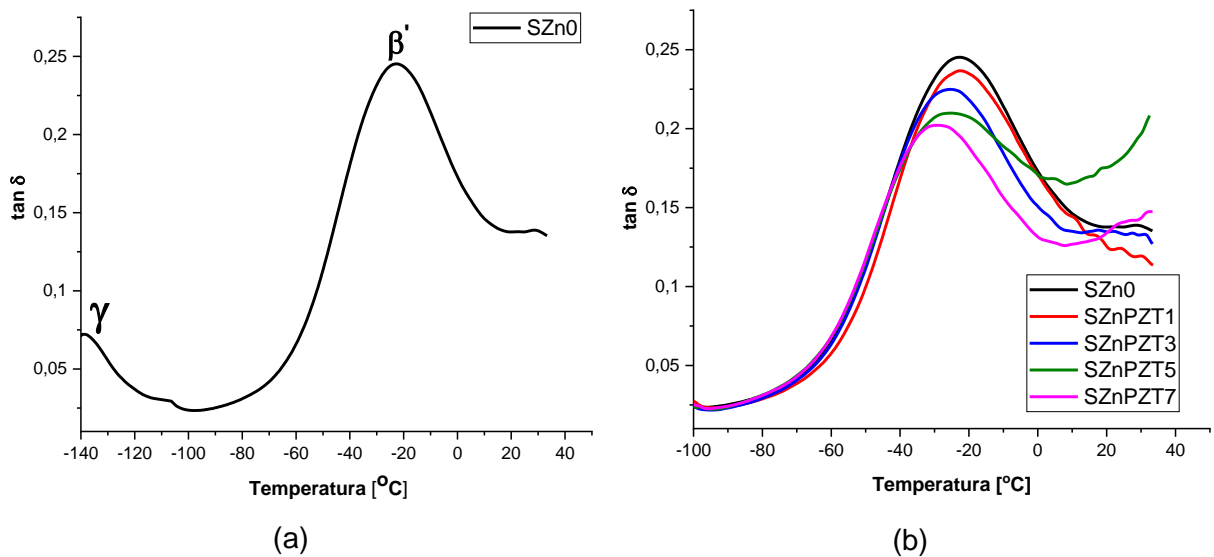
Fonte: Próprio autor (2018).

Na Figura 4.23, como esperado, observou-se a redução do valor máximo (pico) da  $\tan \delta$  devido ao aumento da fração volumétrica de PZT, pois no intervalo de temperatura considerado, a  $\tan \delta$  reflete o comportamento da transição em curso, ou seja, a transição vítrea da fase polimérica (SZn), cuja proporção foi reduzida em função do aumento de PZT (CANEVAROLO Jr., 2004).

Nos casos dos polímeros com matriz SZn0 e seus compósitos SZnPZTx, os valores das transições vítreas determinadas conforme os valores das temperaturas  $t_{onset}$  de  $E'$ ,  $t_{pico}$  de  $E''$ ,  $T_{\tan \delta \text{ pico}}$  e  $t_{extrapolada}$  da curva de DSC (Tabela 4.14) se

apresentaram em conformidade entre si. As diferenças observadas entre os valores obtidos para  $t_{onset}$  de  $E'$ ,  $t_{pico}$  de  $E''$  e  $T_{tan\delta\ pico}$  são comuns (CANEVAROLO Jr., 2004) devido às diferenças de captação dessas temperaturas em cada método.

Figura 4.23 – Curvas de DMA dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx), sendo  $\tan\delta$  em função da temperatura: (a) apenas do filme SZn0 a partir de  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (b) de todos os filmes a partir de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor (2018).

Destacou-se o valor  $t_{extrapolada}$  da curva de DSC (última coluna da Tabela 4.14) apenas para salientar que a transição vítrea de segmentos longos de cadeia polimérica distantes dos clusters iônicos (entre  $-65$  e  $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), de fato, ocorre em intervalos de temperatura distintos da transição ordem-desordem dos agregados iônicos (entre  $50$  e  $53\text{ }^{\circ}\text{C}$  – Figura 4.11(b)) para os polímeros com matriz SZn0.

Tabela 4.14 – Quadro comparativo dos resultados obtidos por DMA, considerando as temperaturas *onset* dos módulos de armazenamento ( $E'$ ), as temperaturas dos picos das curvas de módulo de perda ( $E''$ ) e as temperaturas dos picos das curvas de  $\tan \delta$  com os resultados das  $T_g$  obtidos nas análises por DSC para os filmes poliméricos sem PZT do tipo SZn0 e seus compósitos SZnPZTx.

Material	$T_{E' \text{ onset}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{E'' \text{ pico}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{\tan \delta \text{ pico}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T_{g \text{ DSC}} \text{ (}^\circ\text{C)}$
SZn	-58,1	-44,7	-22,7	-59,1
SZnPZT1	-53,6	-42,2	-22,4	-64,1
SZnPZT3	-57,0	-44,8	-25,5	-59,2
SZnPZT5	-59,8	-46,3	-25,2	-61,2
SZnPZT7	-59,2	-46,6	-29,2	-65,2

Fonte: Próprio autor (2017).

#### 4.3.6 Ensaio de Tração

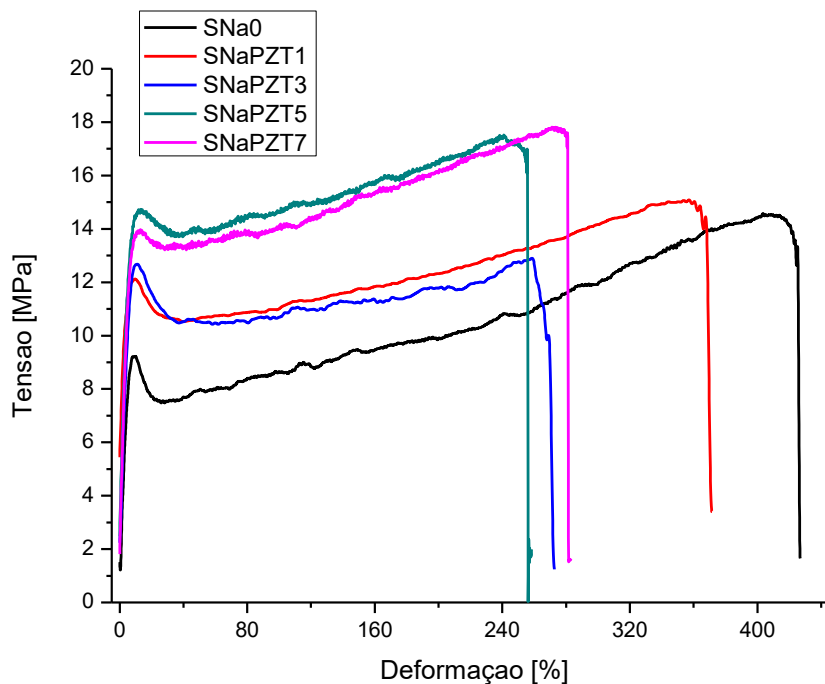
Uma vez observado que os comportamentos térmico e termomecânico de ambas as matrizes SNa0 e SZn0 são completamente distintos, seguiu-se com mais investigações sobre a extensão das consequências dessas diferenças para as propriedades mecânicas.

As dimensões dos corpos de prova não seguiram nenhuma norma técnica devido às limitações nas quantidades de materiais utilizados nesse trabalho. Todavia, buscou-se garantir que os corpos de prova tivessem apenas a ação de um carregamento uniaxial de tração. Além disso, empregou-se *end-tabs* para evitar o fraturamento das amostras próximo às garras do equipamento de ensaios. Utilizou-se, assim, cinco corpos de prova por tipo de amostra, sendo que os mesmos eram retangulares com dimensões aproximadas de 25,00x0,06x10,00 mm<sup>3</sup> (comprimento incluindo as regiões dos *tabs* x espessura x largura).

Para medida de tensão mecânica e deformação, optou-se por obter os valores de engenharia uma vez que o estudo foi essencialmente comparativo em termos da fração volumétrica de PZT. Dessa forma, ressalta-se que os valores de módulo de elasticidade ( $E$ ) foram devidamente caracterizados. Todavia, para a identificação mais precisa de valores de tensão de ruptura e de deformação máxima, seria necessário basear-se em valores de tensão verdadeira e deformação verdadeira, respectivamente. Na Figura 4.24, tem-se curvas de tensão em função da

deformação para determinados corpos-de-prova dos filmes poliméricos com matriz SNa0 e seus respectivos compósitos. Por outro lado, a Tabela 4.15 apresenta valores médios obtidos para diferentes conjuntos de amostras. Tanto a Figura 4.24 como a Tabela 4.15 revelam intensa redução na porcentagem de deformação com o aumento das frações volumétricas de PZT, como esperado e já discutido pela literatura (JAMES et al., 2014). Além disso, verifica-se que mesmo com a adição das partículas do PZT, o comportamento do filme polimérico continua dúctil. No entanto, a faixa de deformações inelásticas é claramente reduzida com o incremento da fração volumétrica de PZT, principalmente, para os valores entre 5 e 7% (Figura 4.24).

Figura 4.24 – Curvas de tensão *versus* deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SNa0 e compósitos com PZT (SNaPZTx).



Fonte: Próprio autor (2017).

Como esperado, a adição de material cerâmico diminuiu a mobilidade molecular, o que refletiu nos aumentos dos valores do módulo de elasticidade ( $E$ ) para todos os compósitos SNaPZTx e, em alguns casos houve até um incremento na média da tensão de ruptura (SNaPZT5 e SNaPZT7), conforme mostrado na Figura 4.24 e na Tabela 4.15. Esses resultados estão em consonância com aqueles obtidos nas

análises por DMA, sendo que os valores para as variações ( $\Delta$ ) são diferenças relativas percentuais tomando como valor de referência os resultados da matriz polimérica pura SNa0.

Tabela 4.15 – Valores médios dos ensaios de tração referentes aos filmes poliméricos de SNa0 e seus compósitos com PZT (SNaPZTx).

Material	E [MPa]	$\Delta E$ [%]	$^1\sigma_y$ [MPa]	$\Delta\sigma_y$ [%]	$^{2,3}\sigma_{rup}$ [MPa]	$\Delta\sigma_{rup}$ [%]	$^{3,4}\epsilon_{max}$ [%]	$\Delta\epsilon_{max}$ [%]
SNa0	136,10 ± 23,93	0,00	10,05 ± 1,28	0,00	15,31 ± 2,88	0,00	404,10 ± 95,50	0,00
SNaPZT1	175,69 ± 22,33	29,09	12,53 ± 1,10	24,68	14,38 ± 2,93	-6,07	245,23 ± 145,06	-39,31
SNaPZT3	162,09 ± 21,31	19,10	12,38 ± 1,81	23,18	13,21 ± 0,69	-13,72	269,00 ± 107,58	-33,43
SNaPZT5	156,55 ± 15,33	15,03	13,54 ± 1,16	34,73	15,58 ± 2,92	1,76	266,67 ± 23,36	-34,01
SNaPZT7	169,15 ± 14,11	24,28	13,73 ± 1,43	36,62	16,01 ± 1,36	4,57	235,87 ± 29,19	-41,63

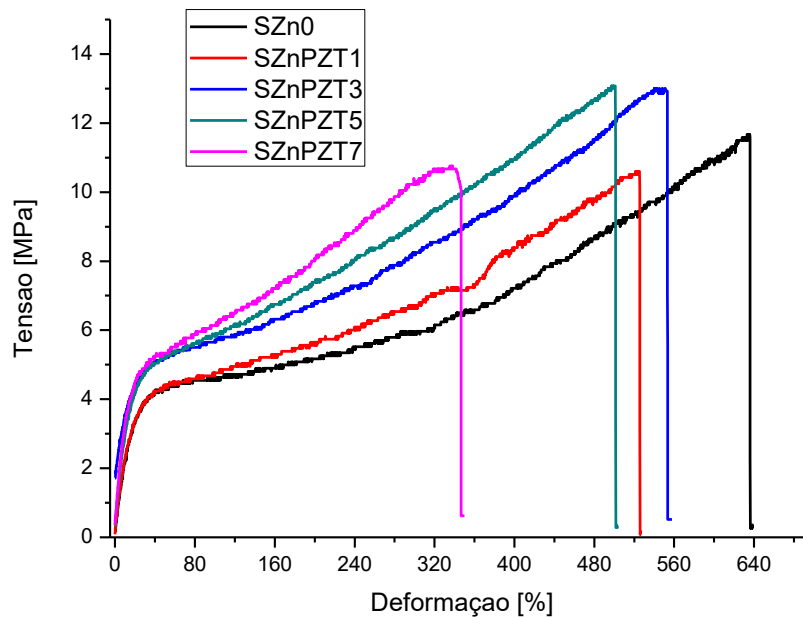
$^1\sigma_y$ , tensão de escoamento;  $^2\sigma_{rup}$ , tensão de ruptura;  $^3$ Valores de referência da DuPont:  $\sigma_{rup} = 33$  MPa e  $\epsilon_{max} = 470\%$  e  $^4\epsilon_{max}$ , deformação máxima.

Fonte: Próprio autor (2017).

Vale ressaltar que o valor da tensão de ruptura obtido pelo fabricante (33 MPa) do SNa0 é superior ao dobro do valor médio obtido no presente trabalho (15,31 MPa), pois no caso do fabricante, a caracterização foi realizada para amostras com dimensões recomendadas por normas técnicas para material polimérico. Por outro lado, as dimensões das amostras utilizadas no presente trabalho são muito diferentes das dimensões utilizadas pelo fabricante, uma vez que visam avaliar os filmes flexíveis de forma comparativa.

Na Figura 4.25, tem-se curvas de tensão em função da deformação para determinados corpos-de-prova dos filmes poliméricos com matriz SZn0 e seus respectivos compósitos. Por outro lado, a Tabela 4.16 apresenta valores médios obtidos para diferentes conjuntos de amostras. Tanto a Figura 4.25 como a Tabela 4.16 mostram que, quanto ao módulo de elasticidade (E), esses materiais resultaram em aumentos mais significativos (chegando a 50,75% para o SZnPZT7) com o aumento da fração volumétrica das partículas de PZT. Para estes materiais, os resultados também estão em consonância com aqueles obtidos nas análises por DMA, sendo que os valores das variações ( $\Delta$ ) são diferenças relativas percentuais tomando como valor de referência os resultados da matriz polimérica pura SZn0.

Figura 4.25 – Curvas de tensão *versus* deformação obtidas nos ensaios de tração dos filmes poliméricos referentes aos filmes de SZn0 e compósitos com PZT (SZnPZTx).



Fonte: Próprio autor (2017).

Verifica-se que a ordem de grandeza dos valores de  $E$  para os filmes com matriz SZn0 foram 10 vezes menores que os valores obtidos para os filmes poliméricos baseados na matriz SNa0, o que comprova a diferença significativa de comportamento mecânico entre esses dois tipos de matrizes poliméricas, sem haver prejuízos em suas propriedades mecânicas individuais quando ocorre adição das partículas de PZT.

Tabela 4.16 – Valores médios dos ensaios de tração referentes aos filmes poliméricos de SZn0 e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).

Material	$E$ [MPa]	$\Delta E$ [%]	$^1\sigma_y$ [MPa]	$\Delta\sigma_y$ [%]	$^{2,3}\sigma_{rup}$ [MPa]	$\Delta\sigma_{rup}$ [%]	$^{3,4}\epsilon_{max}$ [%]	$\Delta\epsilon_{max}$ [%]
SZn0	$14,09 \pm 1,37$	0,00	$4,03 \pm 0,21$	0,00	$10,70 \pm 1,65$	0,00	$597,75 \pm 75,74$	0,00
SZnPZT1	$13,62 \pm 1,38$	-3,34	$4,16 \pm 0,27$	3,23	$10,28 \pm 2,09$	-3,93	$547,22 \pm 114,87$	-8,45
SZnPZT3	$16,14 \pm 1,95$	14,55	$4,99 \pm 0,64$	23,82	$14,18 \pm 2,78$	32,52	$565,10 \pm 64,37$	-5,46
SZnPZT5	$17,26 \pm 1,19$	22,50	$5,01 \pm 0,25$	24,32	$14,08 \pm 1,16$	31,59	$521,29 \pm 55,64$	-12,79
SZnPZT7	$21,24 \pm 2,24$	50,75	$5,35 \pm 0,64$	32,75	$13,72 \pm 3,35$	28,22	$429,14 \pm 91,85$	-28,21

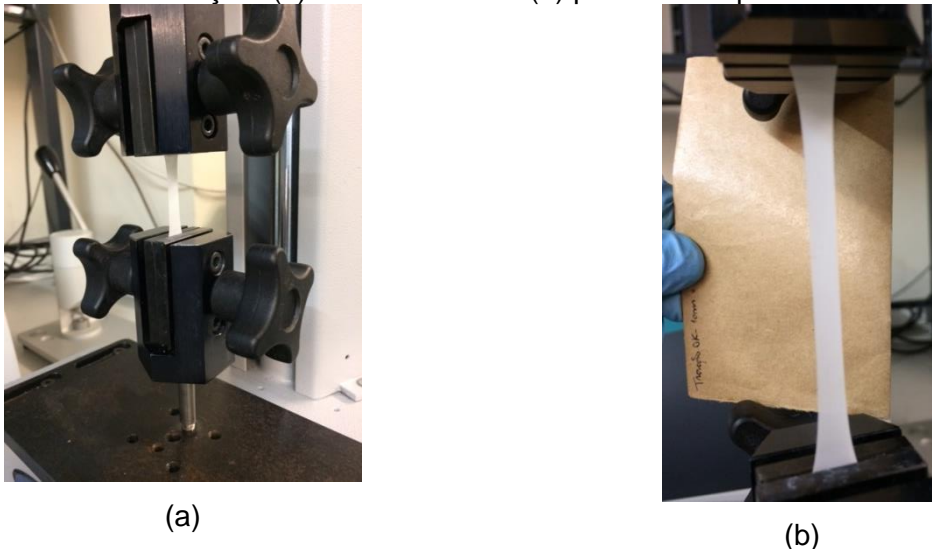
$^1\sigma_y$ , tensão de escoamento;  $^2\sigma_{rup}$ , tensão de ruptura;  $^3$ Valores de referência da DuPont:  $\sigma_{rup} = 15,9$  MPa e  $\epsilon_{max} = 525$  % e  $^4\epsilon_{max}$ , deformação máxima.

Fonte: Próprio autor (2017).

Novamente, cabe destacar que o valor da tensão de ruptura obtido pelo fabricante (15,9 MPa) do SZnO corresponde a aproximadamente 1,5 vezes do valor médio obtido no presente trabalho (10,7 MPa), pois essa caracterização foi realizada para amostras com dimensões recomendadas por normas técnicas para material polimérico. Por outro lado, as dimensões das amostras utilizadas no presente trabalho são muito diferentes das dimensões utilizadas pelo fabricante, uma vez que visam avaliar filmes finos de forma comparativa.

Os resultados das tensões de ruptura (Tabela 4.16) não apresentaram reduções com o aumento da fração volumétrica das partículas cerâmicas, mas sim o contrário foi observado, sendo que em 3 casos houve um aumento (3, 5 e 7% de PZT). Além disso, verifica-se que mesmo com a adição das partículas de PZT, o comportamento do filme polimérico continua dúctil. No entanto, a faixa de deformações inelásticas é mais severamente reduzida para o valor de 7% (Figura 4.25), mesmo assim a referida amostra apresenta valor médio de deformação máxima acima de 400%. Na Figura 4.26, pode-se constatar visualmente o elevado nível de deformação obtido pelos filmes de compósitos durante os ensaios de tração.

Figura 4.26 – Nível de deformação obtido pelos filmes de compósitos durante os ensaios de tração: (a) início do teste e (b) próximo à ruptura.



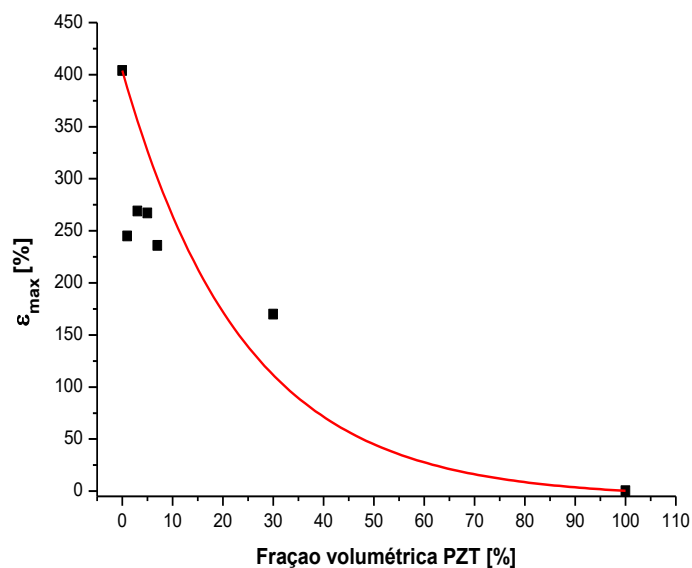
Fonte: Próprio autor (2017).

Deve-se destacar que é possível encontrar na literatura resultados referentes a ensaios de tração em filmes poliméricos de PVDF (VINOGRADOV;

HOLLOWAY, 1999). Para o valor de módulo de elasticidade  $E$ , pode-se chegar até 2700 MPa e, para o valor de tensão de ruptura, pode-se obter até 350 MPa. No entanto, para o valor de deformação máxima, chega-se a obter até no máximo 16,9%. No caso de estruturas aeronáuticas fabricadas em alumínio, pode-se obter de 15% a 25% de deformação na ruptura. Além disso, os materiais compósitos de resina epóxi reforçada com fibras de carbono, apesar de possuírem baixos níveis de deformação (máximo de 4% em cisalhamento), têm sido modificados ou têm sido substituídos por compósitos de matriz termoplástica. Portanto, esses novos materiais têm atingido níveis de deformação até mesmo superiores à do alumínio (TITA, 2007).

Na Figura 4.27, apenas para efeito de comparação, observa-se um gráfico que foi interpolado a partir de valores de máxima deformação em função da fração volumétrica de PZT, considerando compósitos SNaPZTx (sendo  $x$ , de 0 a 7% v/v de PZT), SZnPZT30 (30% v/v de PZT) e o material cerâmico PZT. Os valores referentes aos filmes poliméricos SNaPZTx (0 a 7% v/v de PZT) foram obtidos no presente trabalho, o valor para SZnPZT30 (30% v/v de PZT) foi obtido a partir de James (2015) e a deformação máxima para um caso com somente PZT foi extraída de Qi et al. (2011).

Figura 4.27 – Comparativo das deformações máximas dos filmes de compósitos SNaPZTx (sendo  $x$ , de 0 a 7% v/v de PZT), SZnPZT30 (30% v/v de PZT) e somente PZT.



Fonte: Próprio autor (2018).



Nota-se que há uma queda abrupta da deformação máxima, mesmo assim é possível ainda obter níveis de deformação máxima acima de 50% com frações volumétricas maiores do que 40% de PZT, considerando compósitos com as matrizes poliméricas dos tipos SNa0 e SZn0. Todavia, conforme mostrado nas Tabelas 1.1 e 1.2, no Capítulo 1, a densidade de um filme polimérico com 20% de PZT pode chegar a  $1800\text{kg/m}^3$ , tornando-se assim inadequado para aplicação em estruturas aeronáuticas em compósito de epóxi-fibra de carbono. Por fim, ressalta-se novamente que o filme de PVDF possui densidade igual a  $1780\text{ kg/m}^3$ , atinge no máximo 16,9% de deformação e, ainda, não possui capacidade para se regenerar (*healing*).

## 5. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SENSORIAMENTO

O referido capítulo mostra uma avaliação quantitativa e qualitativa do potencial de aplicação dos filmes compósitos como sensor de monitoramento de danos em estruturas. Inicialmente, apresenta-se resultados referentes ao coeficiente de carga piezoelétrico  $d_{33}$ . Posteriormente, analisa-se resultados provenientes de espectroscopia de impedância, bem como verifica-se a influência da fração volumétrica de PZT na mobilidade molecular via técnicas de RMN. No final, tem-se testes qualitativos de aplicação do filme de compósitos como sensor.

### 5.1 Determinação do coeficiente de carga piezoelétrico $d_{33}$

Os valores médios dos resultados obtidos nas medidas de coeficientes piezoelétricos longitudinais dos filmes poliméricos SNaPZT5 (5% PZT) e SNaPZT7 (7% PZT), previamente polarizados sob temperatura de 90 °C por 1 h e campo elétrico (entre 2 placas paralelas) de polarização de 25 kV/mm, foram iguais a 5 e 7 pC/N, respectivamente. Ressalta-se que não foram testados tempos maiores de polarização (superiores a 1h), seguiu-se apenas protocolos e procedimentos avaliados em trabalhos anteriores (JAMES, 2015; TEIXEIRA, 2015), mas os valores de  $d_{33}$  podem ser incrementados por consequência de maiores tempos de exposição do material a campos elétricos. Vale destacar, como mencionado anteriormente, que o PVDF (fluoreto de polivinilideno) puro em forma de filme fino apresenta coeficiente de piezoeletricidade que pode atingir até 7pC/N (KAWAI, 1969). Além disso, valores obtidos no presente trabalho estão próximos aos obtidos por James (2015), que polarizou previamente os filmes poliméricos por 1 h a 60 °C, sob campos elétricos (entre 2 placas paralelas) de polarização entre 5 e 20 kV/mm, sendo os valores obtidos nas medidas de coeficientes piezoelétricos longitudinais dos filmes poliméricos de 3 a 5 pC/N para compósitos de Surlyn® (parcialmente neutralizados com íons Zinco) e 30% de fração volumétrica de PZT. Todavia, após análises por espectroscopia de impedância na faixa de varredura de frequência até 3 MHz, não foi possível observar frequências de ressonância do PZT nos filmes fabricados neste trabalho, o que consiste num indicativo de que as partículas não foram devidamente polarizadas. Esses resultados sugerem que, devido à matriz SNaO ser resistiva, estudos por

espectroscopia de impedância ou outras técnicas em faixas de frequência superiores a 3 MHz (TEIRIKANGAS, 2011) são relevantes. Além disso, aumentar o tempo de polarização, conforme comentado supra, pode resultar em maiores valores de  $d_{33}$ .

Deve-se ressaltar que trabalhos anteriores em compósitos de filmes finos (277 nm de espessura) de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e nanopartículas de PZT (~ 20 nm), com fração volumétrica de 15% de material cerâmico, foram realizados por espectroscopia de impedância através de varredura na faixa de frequência entre 100 Hz e 40 MHz (ZAK et al., 2011). Nesse caso, os autores obtiveram um valor de frequência de ressonância do PZT no filme de compósito em torno de 38 MHz (ZAK et al., 2011). Esses resultados revelam o nível de dificuldade de se realizar as medidas das frequências de ressonância do PZT nos filmes de compósitos fabricados no presente trabalho.

## 5.2 Espectroscopia de impedância

As análises por espectroscopia de impedância foram realizadas também a fim de se determinar as condutividades elétricas e as constantes dielétricas das amostras de filmes poliméricos (sem polarizá-los), cujo objetivo consistiu em se verificar se o limiar de percolação foi atingido ou não, conforme metodologia utilizada por Dang et al. (2004) para materiais compósitos condutores.

Os cálculos das constantes dielétricas foram realizados através da equação do capacitor a seguir (Equação 5.1):

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (5.1)$$

Sendo: C, a capacitância para um capacitor com dois eletrodos planos (placas) paralelos e idênticos com área A e separados pela distância d;  $\epsilon_0$ , a permissividade no vácuo ou no espaço livre;  $\epsilon_r$ , a permissividade relativa ou constante dielétrica do isolante utilizado (ZAK et al., 2011).

Foram realizadas medidas em diferentes potenciais (0, 2, 4, 6, 8 e 10 V) e observou-se que os valores das constantes dielétricas não foram afetados. Dessa forma, escolheu-se utilizar o valor médio das constantes dielétricas obtidas das medidas realizadas em cada filme polimérico sob os diferentes potenciais.

Nos filmes poliméricos flexíveis sem a presença de PZT (SNa0 e SZn0 – Figuras 5.1, 5.2 e 5.3) foi possível obter valores de constantes dielétricas, bem como, de condutividade. Para entender os resultados obtidos, levou-se em consideração a teoria da percolação discreta, uma vez que o sistema pode ser suficientemente bem descrito por uma rede, onde os locais são ocupados aleatoriamente, sendo o limiar de percolação a fração dos pontos da rede que deve ser preenchida para criar um caminho contínuo dos vizinhos mais próximos de um lado a outro (STOVER, C.; WEISSTEIN, 2020). Considerando-se que o meio pode ser representado esquematicamente como um conjunto de pontos regulares da rede, a teoria de percolação discreta classifica, então, dois tipos principais de percolação: a percolação “*site*”, que considera os vértices da rede como relevantes; a percolação “*bond*”, que considera as arestas da rede como relevantes (KIM; JACKMAN; EISENBERG, 1994; STOVER; WEISSTEIN, 2020), como mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Representação esquemática dos tipos de percolação, segundo a teoria de percolação discreta, sendo: (a) percolação “*bond*” e (b) percolação “*site*”.



Fonte: Stover e Weisstein (2020, tradução do autor).

Estudos realizados por Kim, Jackman e Eisenberg (1994) confirmam que o conceito de limiar de percolação pode ser utilizado para explicar as propriedades mecânicas, além de propriedades elétricas, de matrizes do tipo ionômeros, mas ressaltaram que o sistema de ionômeros deve ser entendido como um modelo de percolação “*site*” (Figura 5.1(b)). Considerou-se os *clusters* iônicos como preenchedores ou espécies percolantes. Os autores supramencionados utilizaram um gráfico típico de percolação, que consiste no logaritmo de uma propriedade relevante (por exemplo: módulo de armazenamento, constante dielétrica e etc) como função

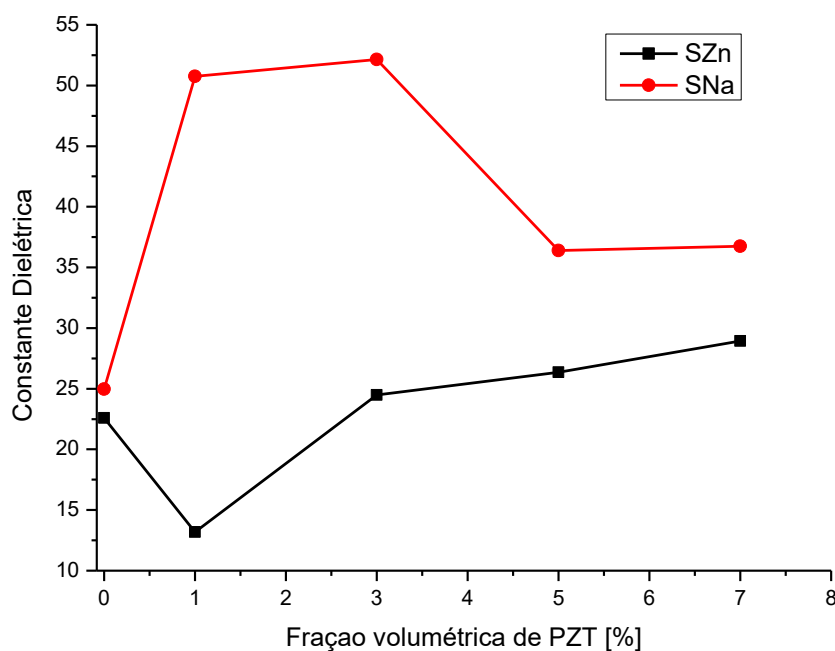
linear do logaritmo da fração volumétrica da espécie percolante  $n$ , denominada  $f$  (podendo corresponder à fração volumétrica de *clusters*, de *multiplets* ou de íons), menos a fração volumétrica crítica,  $f_c$ . Portanto, segundo o estudo, caso a percolação atue nesse sistema, o gráfico do logaritmo da propriedade selecionada em função do logaritmo de  $(f-f_c)$  resultará numa reta com inclinação  $n$ . A referida inclinação representa, matematicamente, o expoente crítico para uma função na forma de uma lei de potência. Após a obtenção de uma série de gráficos, variando-se sistematicamente  $f_c$ , os autores calcularam a inclinação e os coeficientes de correlação pelo método de mínimos quadrados. Finalmente, a inclinação e a concentração crítica foram escolhidas a partir do gráfico que mostrou o melhor valor de coeficiente de correlação linear. Ressaltou-se, ainda, que há diferentes expoentes críticos ( $n$ ) a depender da propriedade estudada (condutividade, magnetismo ou propriedades mecânicas). Além disso, fatores extrínsecos como a interação interfacial entre a matriz e a espécie percolante, o tipo de dispersão e os parâmetros da partícula (no caso, do *cluster*) – tamanho, forma e orientação – são capazes de afetar os valores de  $f_c$ . Considerando-se os argumentos de Kim, Jackman e Eisenberg (1994), a presença de *clusters* nos ionômeros, uma vez atingida a fração volumétrica crítica ( $f_c$ ), pode contribuir para o limiar de percolação elétrica, independentemente da presença de PZT, nos filmes poliméricos flexíveis estudados no presente trabalho, o que justificou a determinação de constante dielétrica e de condutividade nos filmes sem PZT (SNa0 e SZn0 – Figuras 5.2, 5.3 e 5.4).

As curvas da Figura 5.2 mostram que para os filmes poliméricos com matriz SZn0, o maior valor de constante dielétrica foi observado para o compósito SZnPZT7. No caso dos filmes de compósitos SNa0, o maior valor de constante dielétrica foi obtido para os filmes de compósitos SNaPZT3. Observa-se pelos resultados que, dependendo do material compósito em análise, pode ocorrer o aumento ou a redução da constante dielétrica como função da fração volumétrica de PZT. Aliás, isto até pode ocorrer de forma acentuada como nos filmes de compósito SNa0 devido ao aumento da resistividade (que é o inverso da condutividade) e/ou a perda de polarização. No entanto, para os compósitos com matriz SZn0, para frações volumétricas mais elevadas de PZT, a quantidade de dissipação de carga é maior. Segundo a literatura (STEEMAN; TURNHOUT, 2003), o incremento da fração volumétrica promove a formação de uma rede condutiva na qual os elétrons têm em média um caminho livre maior para se mover em cada meio ciclo de campo alternado,

portanto, dissipando mais energia elétrica. Por exemplo, SILVA et al. (2014) ao estudarem nanocompósitos de nanofios de cobre/PVDF ou “*copper nanowire/PVDF*” (CuNW/PVDF) e de nanotubos de carbono com paredes múltiplas ou “*multi-walled carbono nanotubes/PVDF*” (MWCNT/PVDF), verificaram o mesmo para tais materiais, ou seja, a constante dielétrica aumentava com o aumento da fração volumétrica das nanopartículas.

Segundo Hong, Schadler e Siegel (2003), sob a ação de um campo elétrico, os compósitos polímero/cerâmica aprisionam cargas nas interfaces das partículas. Para os diferentes tipos de compósitos, as partículas piezoelétricas necessitam de diferentes frações volumétricas na matriz polimérica para que resulte na interconexão entre elas, portanto diferentes distâncias mínimas entre as partículas serão necessárias para que o limiar de percolação seja atingido.

Figura 5.2 – Curvas das constantes dielétricas obtidas por espectroscopia de impedância em função das frações volumétricas referentes aos filmes de SNa0 e SZn0.

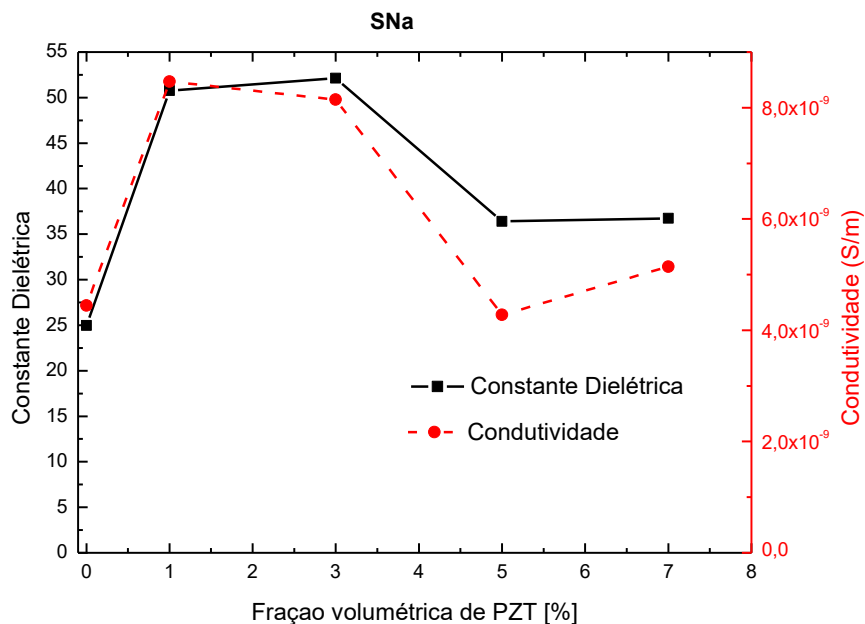


Fonte: Próprio autor (2018).

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam valores de propriedade de condutividade elétrica para todos os filmes estudados, sendo que a ordem de

grandeza das condutividades elétricas foi dada em nanosiemens por metro ( $10^{-9}$  S/m). Vale ressaltar que para a obtenção das propriedades elétricas e piezoelétricas pode-se recorrer ainda às relações constitutivas, calculando os coeficientes de forma analítica (matemática) e/ou numérica (simulação computacional) como demonstram os trabalhos de Medeiros (2012, 2016). Segundo Teixeira (2015), variações lineares (incrementos/decaimentos) nos valores das constantes dielétricas e das condutividades costumam ocorrer imediatamente antes de atingir o limiar de percolação devido às polarizações interfaciais e ao início de caminhos de percolação na matriz. Os filmes poliméricos flexíveis apresentaram comportamento similar nas regiões próximas a 3% v/v de PZT, para os compósitos com matriz SNa0 (Figura 5.3), e a 1% v/v de PZT, para os compósitos com matriz SZn0 (Figura 5.4).

Figura 5.3 – Curvas das constantes dielétricas e condutividades elétricas obtidas por espectroscopia de impedância em função das frações volumétricas, referentes aos filmes poliméricos de SNa0 e seus compósitos com PZT (SNaPZTx).

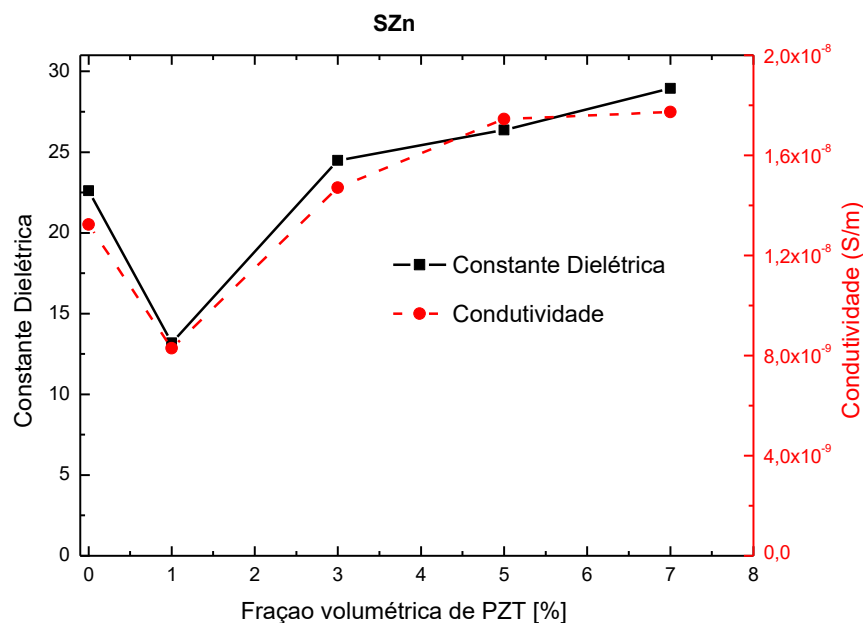


Fonte: Próprio autor (2018).

Segundo os resultados obtidos por Gelves et al. (2008), a modificação das superfícies de nanofios metálicos com grupos ácidos carboxílicos pode ter contribuído ao menor limiar de percolação atingido e, ainda, à maior facilidade de

processamento de nanocompósitos de matriz polimérica/nanofios metálicos. Portanto, como os filmes flexíveis poliméricos com matriz SZn0 apresentam grupos ácidos carboxílicos dispersos na rede polímero/cerâmica, o limiar de percolação se apresentou sob menores frações volumétricas de PZT (~ 1% v/v de PZT- Figura 5.4), ao contrário dos filmes flexíveis poliméricos com matriz SNa0, que contém grupos ácidos concentrados na região dos agregados iônicos, o que resultou no limiar de percolação sob maiores frações volumétricas de PZT (~ 3% v/v de PZT – Figura 5.3). Esses resultados sugerem que a presença de *clusters* foram fundamentais à definição das frações volumétricas de PZT necessárias ao limiar de percolação elétrica dos filmes flexíveis poliméricos considerando as duas matrizes de ionômeros estudadas neste trabalho (SNa0 e SZn0), o que está em conformidade com os estudos de Kim, Jackman e Eisenberg (1994).

Figura 5.4 – Curvas das constantes dielétricas e condutividades elétricas obtidas por espectroscopia de impedância em função das frações volumétricas referentes aos filmes poliméricos de SZn0 e seus compósitos com PZT (SZnPZTx).



Fonte: Próprio autor (2018).

Associada às análises supracitadas, como mostrado e discutido na seção 4.3.5, investigou-se a influência da fração volumétrica de PZT na mobilidade molecular via técnicas de RMN. Tais estudos foram realizados em colaboração com o



Grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo, do Instituto de Física de São Carlos/USP (IFSC/USP), e estão publicados em Costa et al. (2018). Os resultados dos estudos foram obtidos por diferentes técnicas de RMN de estado sólido (*Dipolar-Filtered Magic Sandwhich Echo* ou  $^1\text{H}$  DF-MSE,  $^{13}\text{C}$  *Cross-Polarization Magic Angle Spinning* ou  $^{13}\text{C}$  CPMAS e *Dipolar Chemical Shift Correlation* ou  $^{13}\text{C}$  DIPSHIFT), sendo coerentes com os resultados obtidos por espectroscopia de impedância das constantes dielétricas (ou permissividades relativas) e das condutividades para os filmes flexíveis dos compósitos SNaPZTx (Figura 5.3). Conforme verificado por Costa et al. (2018), em seus estudos por RMN de estado sólido, observou-se que, nos resultados para o filme de compósito com fração volumétrica de 3% de PZT (SNaPZT3), o sinal referente aos segmentos amorfos praticamente não varia (espectro  $^{13}\text{C}$  CPMAS da Figura 4.17(a) - seção 4.3.5 do Capítulo 4). Entretanto, para o filme flexível com fração volumétrica de 7% de PZT (SNaPZT7), notou-se a intensificação do sinal devido aos segmentos amorfos (~29,0 ppm), sendo um indicativo de redução da cristalinidade da matriz polimérica, o que justificou o prejuízo (redução) nas respostas em termos de propriedades elétricas (constante dielétrica e condutividade) do filme flexível SNaPZT7. Os autores ainda observaram que, considerando o experimento de  $^{13}\text{C}$  DIPSHIFT em 83°C (Figura 4.17(b) da seção 4.3.5 – Capítulo 4), no filme flexível SNaPZT7 (7% v/v de PZT) sua porção amorfa apresentou sinal abaixo que os respectivos sinais obtidos para as demais amostras, indicando a redução da mobilidade de alguns grupos na fase amorfa do polímero com a maior fração volumétrica de PZT. Esses resultados foram coerentes com os índices de cristalinidade obtidos por DSC (Tabela 4.5 da seção 4.3.4 – Capítulo 4), uma vez que os maiores índices foram aqueles das amostras com 1 e 3% v/v de PZT, quais sejam: 17,3% para SNaPZT1 e 13,2% para SNaPZT3. O índice de cristalinidade obtido para o filme de compósito SNaPZT7 (7% v/v de PZT) foi o menor, em torno de 8,1%. Além disso, os resultados anteriores foram corroborados pela tendência de redução da cristalinidade dos filmes de compósitos SNaPZTx verificada por RMN de estado sólido (espectro  $^{13}\text{C}$  CPMAS da Figura 4.17(a) - seção 4.3.5 do Capítulo 4), determinando-se a relação entre as alturas dos picos referentes aos grupos  $-\text{CH}_2-$  da porção cristalina (~31,5 ppm) e da porção amorfa (~29,0 ppm) da matriz polimérica.

Portanto, após a análise conjunta dos resultados por RMN de estado sólido e por espectroscopia de impedância (Figura 4.17), confirmou-se que a mobilidade molecular da matriz Surlyn® em função da temperatura afeta a resposta

elétrica dos filmes SNaPZTx, mesmo para baixas frações volumétricas de PZT, uma vez que tanto por RMN como por medidas de propriedades elétricas desses filmes, confirmou-se como o filme mais adequado aos objetivos de sensoriamento de danos aquele cuja porcentagem em volume de PZT em torno de 3% v/v. Os filmes de SZnPZTx não foram analisados por RMN de estado sólido devido às dificuldades encontradas para o núcleo de zinco, mas considerando os resultados de espectroscopia de impedância (Figura 5.4) e os índices de cristalinidade obtidos por DSC (Tabela 4.5 da seção 4.3.4 – Capítulo 4), escolheu-se o filme flexível SZnPZT5 (índice de cristalinidade igual a 16,3% - Tabela 4,5 e limiar de percolação atingido para valores acima de 1% v/v de PZT – Figura 5.4) como o mais adequado aos objetivos de sensoriamento de danos.

### **5.3 Testes qualitativos de aplicação do filme de compósito como sensor**

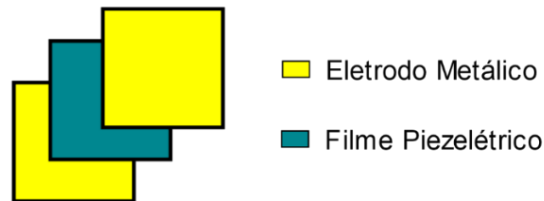
Antes da leitura deste item, recomenda-se, fortemente, um estudo do APÊNDICE B, que versa sobre testes preliminares dos filmes inteligentes visando aplicação para monitoramento de danos estruturais. No APÊNDICE B, são apresentadas todas as dificuldades para verificar de forma qualitativa a capacidade de sensoriamento do filme de compósito.

O presente item contempla uma avaliação qualitativa do potencial de sensoriamento de dano utilizando o filme flexível com matriz SNa0 e 3% v/v de PZT – SNaPZT3 e o filme flexível com matriz SZn0 e 5% v/v de PZT – SZnPZT5. Tais filmes foram selecionados com base nos aspectos discutidos no item 5.2. Ademais, o filme de compósito SNaPZT3 possui densidade inferior a  $1200 \text{ kg/m}^3$  e o SNaPZT5 possui densidade em torno de  $1300 \text{ kg/m}^3$ , sendo extremamente estratégicos para aplicações em estruturas aeronáuticas.

Inicialmente, sabe-se que a distribuição aleatória de material piezoelétrico implicou na condição de que o sensor não possuiu uma orientação preferencial em termos de resposta, sendo isso um fator importante a ser levado em consideração quando da aplicação do filme flexível como sensor de dano estrutural. Dessa forma, tornou-se muito estratégico um estudo detalhado do filme polimérico flexível com a presença de eletrodos metálicos (Figura 5.5), ou seja, buscou-se excitar mecanicamente somente o filme e, então, capturar a resposta elétrica do mesmo através dos eletrodos. Portanto, buscou-se obter resultados somente para o sensor,

que é constituído do filme de compósito com eletrodos nas duas faces.

Figura 5.5 – Configuração do sensor: filme de SNaPZT3 com eletrodos nas duas faces.



Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

Os eletrodos foram colados nas faces superior e inferior do filme compósito como mostra a Figura 5.5 e, obrigatoriamente, estavam em contato elétrico com o filme. Cabe ressaltar que há várias maneiras de se obter essa configuração. No presente trabalho foram avaliadas as três propostas a seguir:

- Fita de cobre adesiva: existem algumas fitas adesivas de cobre disponíveis comercialmente (normalmente utilizadas em blindagens elétricas), que podem ser utilizadas como eletrodos (Figura 5.6). A face adesiva da fita de cobre deve necessariamente ser feita de um adesivo condutivo para que a diferença de potencial gerada no material piezoelétrico seja conduzida para o eletrodo. É importante ressaltar que nem todas as fitas de cobre possuem essa característica e há algumas marcas em que o fabricante alega que a face adesiva é condutiva, porém a mesma não é, ou é apenas parcialmente condutiva, o que pode prejudicar o funcionamento do sensor.

Figura 5.6 – Fita de cobre adesiva.



Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

- Papel alumínio: idealmente, busca-se um eletrodo metálico que interfira o mínimo possível na rigidez final do sensor, pois quanto mais rígido for o sistema eletrodo/piezo, mais difícil será deformá-lo e assim menor será o nível de sinal gerado em função do efeito piezoelétrico direto. Deste modo, um filme de papel alumínio também pode ser utilizado (Figura 5.7). Neste caso, o desafio é garantir o contato elétrico entre os materiais e, para isso, deve ser utilizada uma cola condutiva. Normalmente encontra-se comercialmente colas com partículas de prata (mais conhecida como tinta-prata), que podem ser utilizadas para esta função.

Figura 5.7 – Sensor com eletrodos de papel alumínio colados com tinta-prata



Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019)

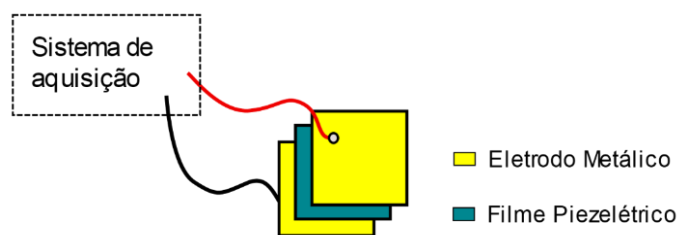
- Deposição metálica: uma forma bastante eficiente, porém menos convencional, é através da deposição sob vácuo de uma fina camada

metálica sobre o material piezoelétrico. São deposições comuns feitas com ouro, prata ou mesmo alumínio. Neste processo o material metálico fica totalmente aderido ao material piezoelétrico, o que garante o contato elétrico entre ambos sem a necessidade de uma camada de adesivo, evitando assim possíveis perdas no nível de tensão elétrica gerada.

Ressalta-se que, em todas as propostas supracitadas, é imprescindível garantir que o eletrodo colado em uma face não esteja em contato direto com o eletrodo da outra face, o que causaria o curto-circuito do sistema. Uma vez que os eletrodos estejam devidamente colados no filme, é necessário ligar cada eletrodo a um fio de cobre para que se possa fazer a aquisição do sinal do sensor (Figura 5.8). Mais uma vez, existem várias maneiras de proceder, tais como: os fios podem ser soldados aos eletrodos, colados com tinta-prata, ou ainda colados com um pedaço de fita isolante.

Deve-se destacar que, para o presente trabalho, após alguns testes simples utilizando um multímetro, verificou-se que o emprego da deposição metálica com ouro para formar os eletrodos e a tinta-prata para ligar os fios de cobre aos eletrodos foi a solução mais eficiente.

Figura 5.8 – Fios de cobre colados ao sensor piezoelétrico.

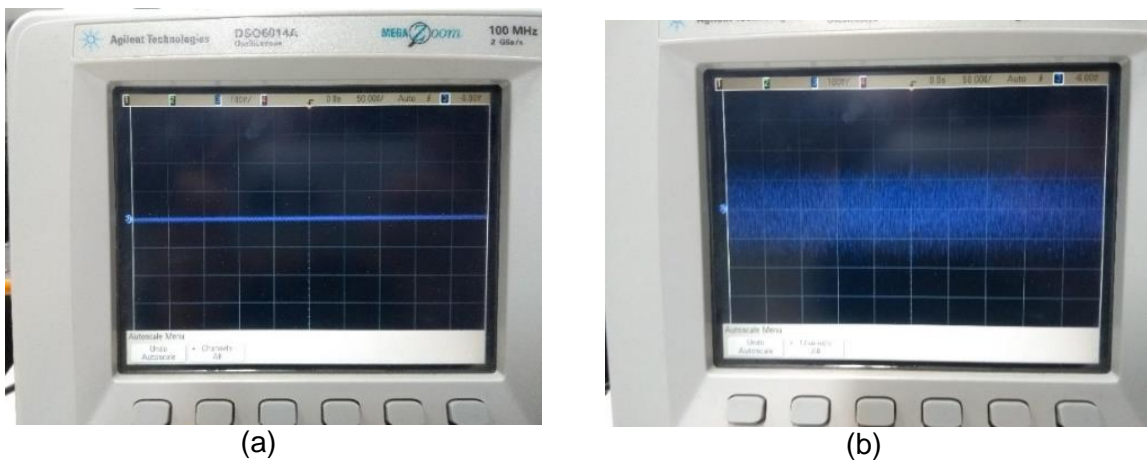


Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

Um primeiro teste rápido, que foi feito com o sensor, consistiu em ligar o mesmo a um osciloscópio e observou-se se algum sinal elétrico foi gerado quando do manuseio deste (Figura 5.9(a)). Verificou-se que, caso não haja um cuidado durante o manuseio do sensor, evitando o contato deste com alguma parte do corpo humano,

haverá alteração na capacitância do sistema e, assim, será gerado um falso sinal no osciloscópio como mostra a Figura 5.9(b). Assim, ao trabalhar com o sensor, foi preciso usar luvas de borracha ou alguma outra forma de isolante para evitar o contato direto durante os testes. Isto também indica que o mesmo deverá ser adequadamente encapsulado por um material isolante (nas faces expostas) em caso de aplicação para monitorar danos em estruturas.

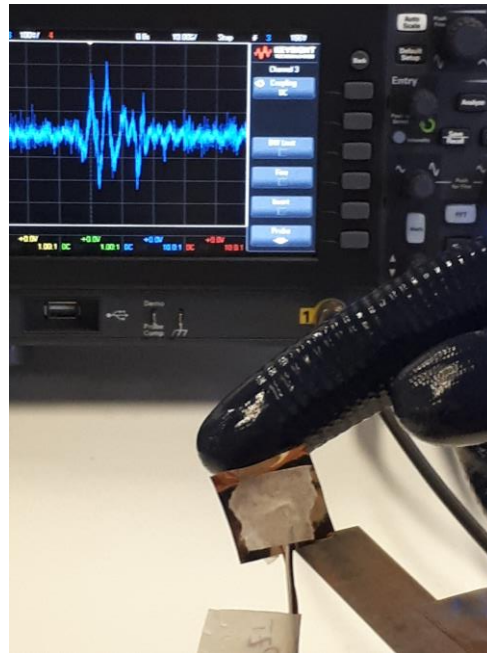
Figura 5.9 – Aumento da amplitude do ruído do sensor pelo simples contato com a mão, sendo: (a) Sensor isolado e (b) Sensor em contato com a mão.



Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

Num segundo teste, usando luvas de borracha, um sensor baseado em filme de compósito SZnPZT5 com eletrodos metálicos em ouro e fios de cobre colados com tinta-prata foi deformado manualmente como mostra a Figura 5.10. Verificou-se de forma clara que o sinal elétrico mostrado no osciloscópio (devidamente ajustado) sofreu uma perturbação com a deformação do sensor.

Figura 5.10 – Sensor de filme de compósito SZnPZT5 (com eletrodos metálicos em ouro) deformado manualmente, apresentando sinal de resposta elétrica através do osciloscópio.



Fonte: Próprio autor (2019).

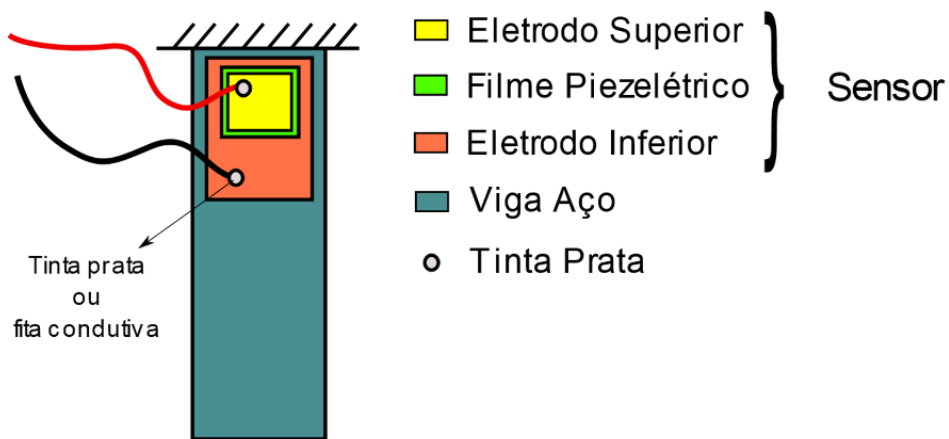
O simples teste realizado em laboratório evidenciou que, se este sensor estiver vinculado a uma estrutura aeronáutica, e quando a mesma sofrer deformação, o sensor irá prover uma resposta elétrica. Ou seja, o filme de compósito é capaz de monitorar a estrutura, pois se a mesma estiver com algum tipo de dano, ela apresentará níveis de deformação diferentes e, conseqüentemente, a resposta elétrica do sensor será modificada de forma não apenas qualitativa, mas também quantitativa. Para que isto se torne uma aplicação real em termos de SHM (*Structural Health Monitoring*), deve-se fazer todo um tratamento dos sinais elétricos obtidos e, então, realizar um processo comparativo entre os mesmos de tal forma a classificar o que seria uma estrutura “saudável” e uma estrutura que necessita de reparos.

Além dos testes supracitados, uma forma de verificar a aplicabilidade do filme flexível de compósito SNaPZT3 como sensor foi utilizando o mesmo para monitorar dano em uma estrutura real. Neste caso, em particular, um sensor com aproximadamente 1 (uma) polegada quadrada de área foi colado a uma viga de aço mola, sendo que a mesma foi fixada em uma de suas extremidades. Deve-se ressaltar que o filme foi colado próximo à extremidade fixada, pois é a região onde haverá os

maiores níveis de deformação. Novamente, tem-se várias configurações que podem ser adotadas, sendo que no presente trabalho foram investigadas duas delas como mostra a Figura 5.11 e a Figura 5.12.

No caso ilustrado na Figura 5.11, optou-se por utilizar um eletrodo inferior ligeiramente maior do que o filme polimérico, permitindo assim espaço no qual o fio de cobre pudesse ser ligado ao eletrodo. Cabe destacar que entre o eletrodo inferior e a viga de aço utilizou-se um adesivo, por exemplo, do tipo epóxi ou cianoacrilato.

Figura 5.11 – Configuração com a viga de aço sem furo para teste do sensor de filme de composto SNaPZT3 (com eletrodos metálicos em ouro).

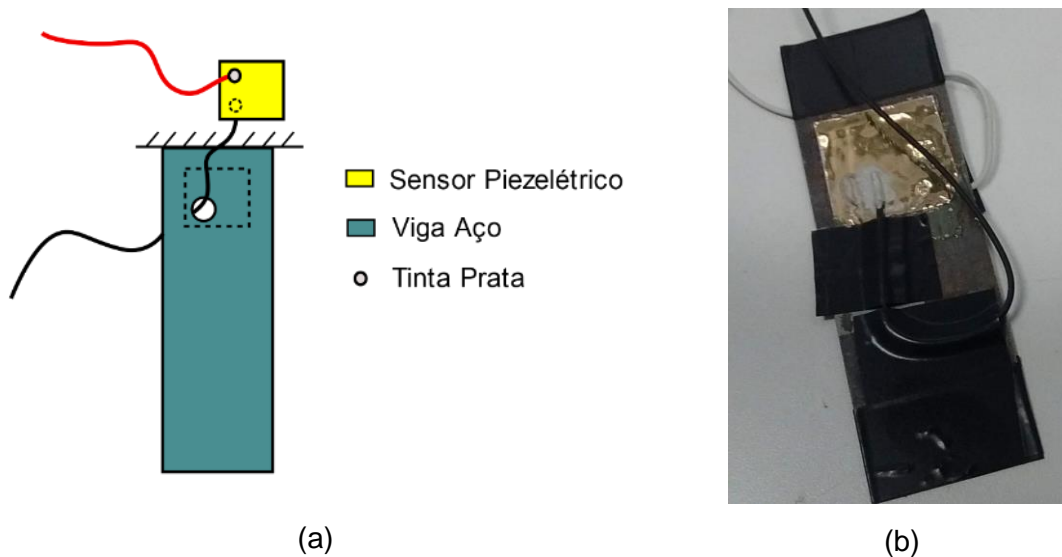


Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

No caso ilustrado na Figura 5.12, optou-se por abrir um pequeno furo na viga de aço, permitindo assim que o fio de cobre pudesse ser acoplado à face inferior do filme piezoelétrico e unido à viga de aço com o auxílio de um adesivo. Neste caso, os eletrodos inferior e superior possuem o mesmo tamanho (Figura 5.12(a)).



Figura 5.12 – Configuração com a viga de aço com furo para teste do sensor de filme de composto SNaPZT3 (com eletrodos metálicos em ouro): (a) esquema de montagem e (b) amostra utilizada.

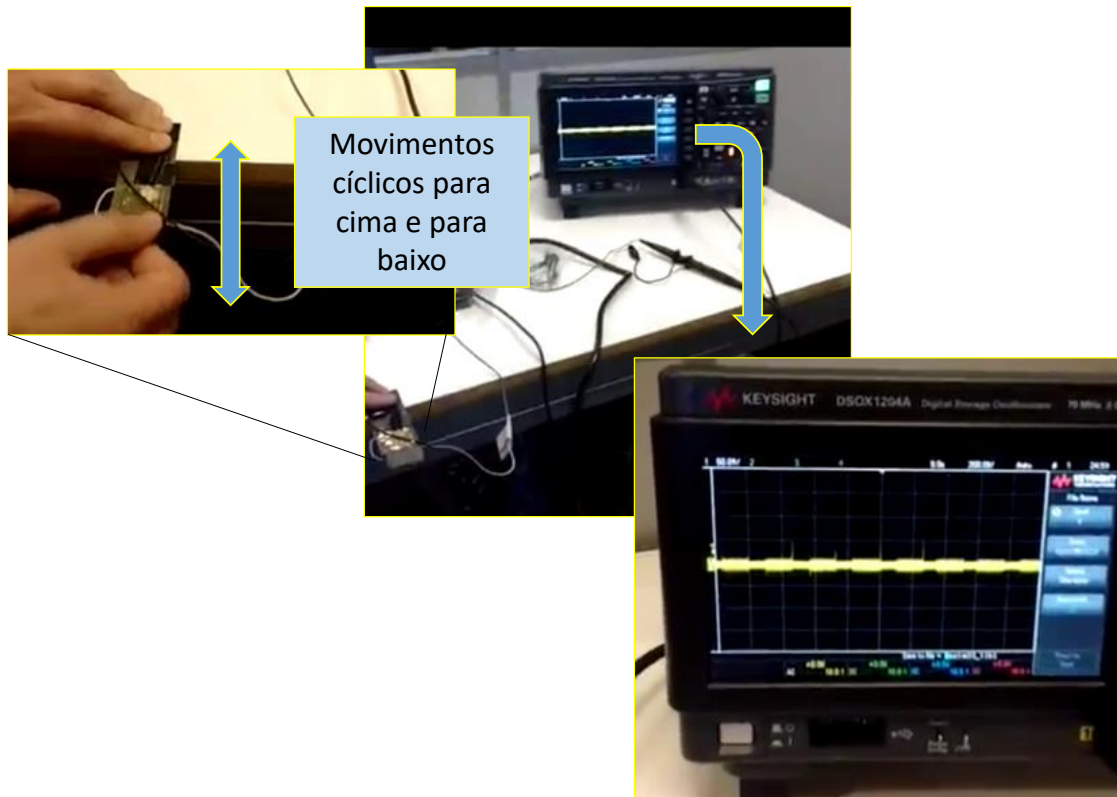


Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

Após alguns testes iniciais, verificou-se que a configuração com furo na viga de aço (Figura 5.12(a)) apresentava menos ruídos durante a captura de sinal do sensor. Ademais, na Figura 5.12(b), verifica-se que a viga de aço foi quase totalmente envolvida por fita isolante preta a fim de evitar a interferência de ruídos externos ao sistema a ser medido. Esses ruídos são causados por várias fontes, que vão desde equipamentos ligados no laboratório até mesmo lâmpadas elétricas.

O primeiro teste realizado na viga de aço com o sensor colado consistiu em travar uma das extremidades da viga, pressionando a mesma com as mãos contra um apoio (Figura 5.13). Na extremidade oposta, então, foi imposto um deslocamento cíclico para cima e para baixo. Nota-se que neste teste não foi necessário o emprego da luva de borracha, pois o estímulo (carregamento) foi aplicado na viga, que estava envolvida por fita isolante. Na Figura 5.13, constata-se que os fios de cobre (colados com tinta-prata), que saem dos eletrodos do sensor, estão conectados a um osciloscópio Keysight®, que permite capturar o sinal elétrico emitido pelo referido sensor. Nota-se que o sinal é oscilatório (quase imperceptível), pois o estímulo dado à viga também é oscilatório. Isto demonstra claramente que o sensor emite um sinal (apesar de ser de pequena amplitude) mediante um carregamento aplicado na estrutura.

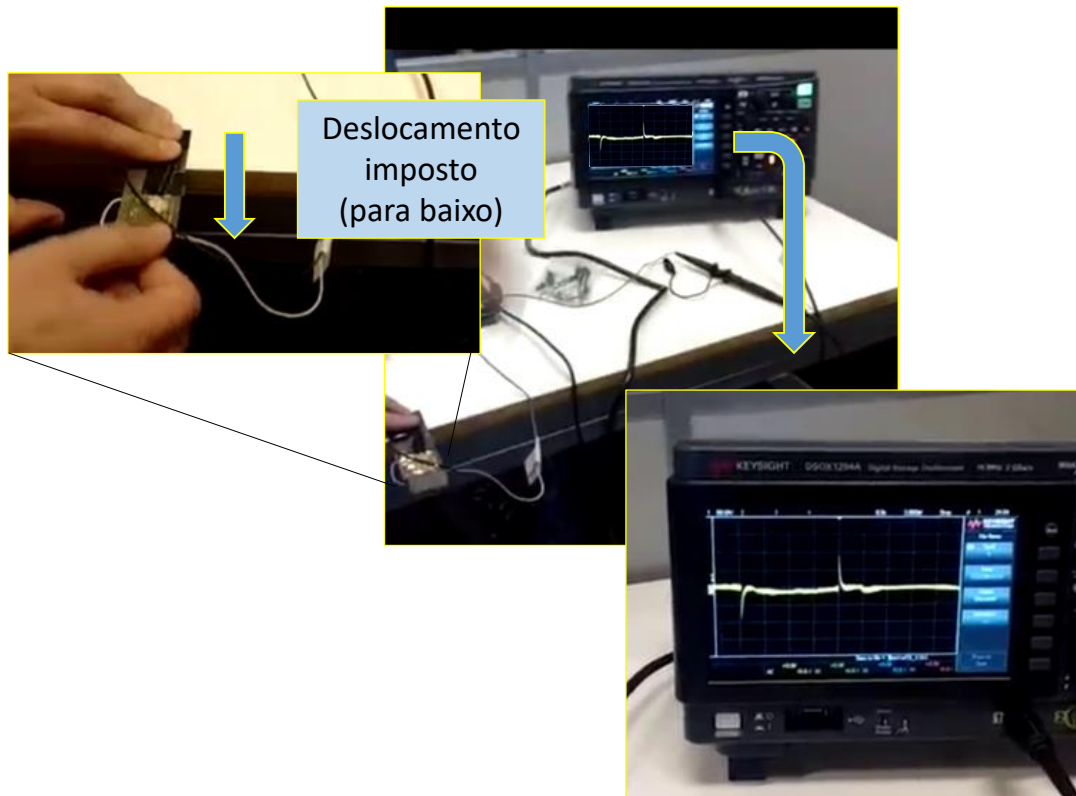
Figura 5.13 – Primeiro teste realizado na viga de aço com o sensor colado: deslocamento cíclico para baixo e para cima, bem como sinal de saída através do osciloscópio.



Fonte: Próprio autor (2019).

Para o segundo teste do sensor, tem-se o esquema de montagem mostrado na Figura 5.14. Neste caso, verifica-se o mesmo esquema de montagem do primeiro teste. No entanto, na outra ponta (extremidade) da viga metálica, foi imposto um deslocamento para baixo, sendo que este deslocamento era depois subitamente removido. No osciloscópio, foi possível identificar claramente o sinal elétrico emitido pelo sensor, que se caracterizou como uma espécie de “impulso” (Figura 5.14). Esta resposta do sensor é coerente, pois a viga metálica foi carregada também de forma “impulsiva”, ou seja, a ponta da viga foi deslocada para baixo e, depois, subitamente retirou-se a mão.

Figura 5.14– Segundo teste realizado na viga de aço com o sensor colado: deslocamento imposto para baixo e sinal de saída através do osciloscópio.

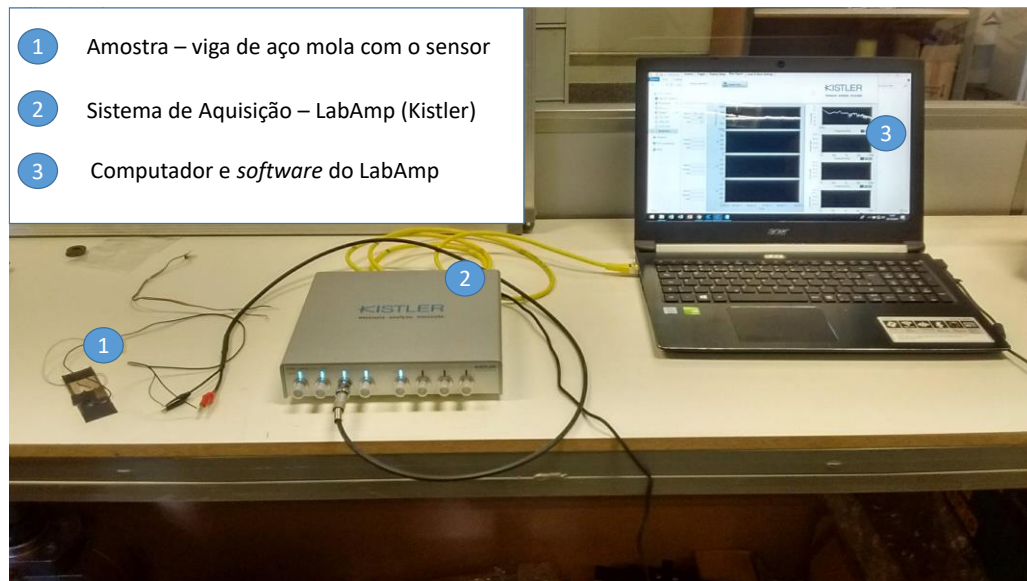


Fonte: Próprio autor (2019).

Para o terceiro teste do sensor, tem-se o esquema de montagem mostrado na Figura 5.15. Neste caso, verifica-se que os fios que saem dos eletrodos do sensor estão conectados ao sistema de aquisição LabAmp da Kistler®, que está conectado a um computador onde é possível analisar os dados empregando o *software* do sistema LabAmp.

A Tabela 5.1 evidencia os parâmetros utilizados no equipamento e no *software* do LabAmp para se fazer as medidas do sensor. Nota-se que este teste é similar ao segundo teste, mas neste caso, busca-se empregar equipamento e *software* que sejam capazes de filtrar e amplificar o sinal do sensor de uma maneira mais adequada do que o osciloscópio.

Figura 5.15 – Aparato montado para o terceiro teste do sensor acoplado à viga de aço.



Fonte: Próprio autor (2019).

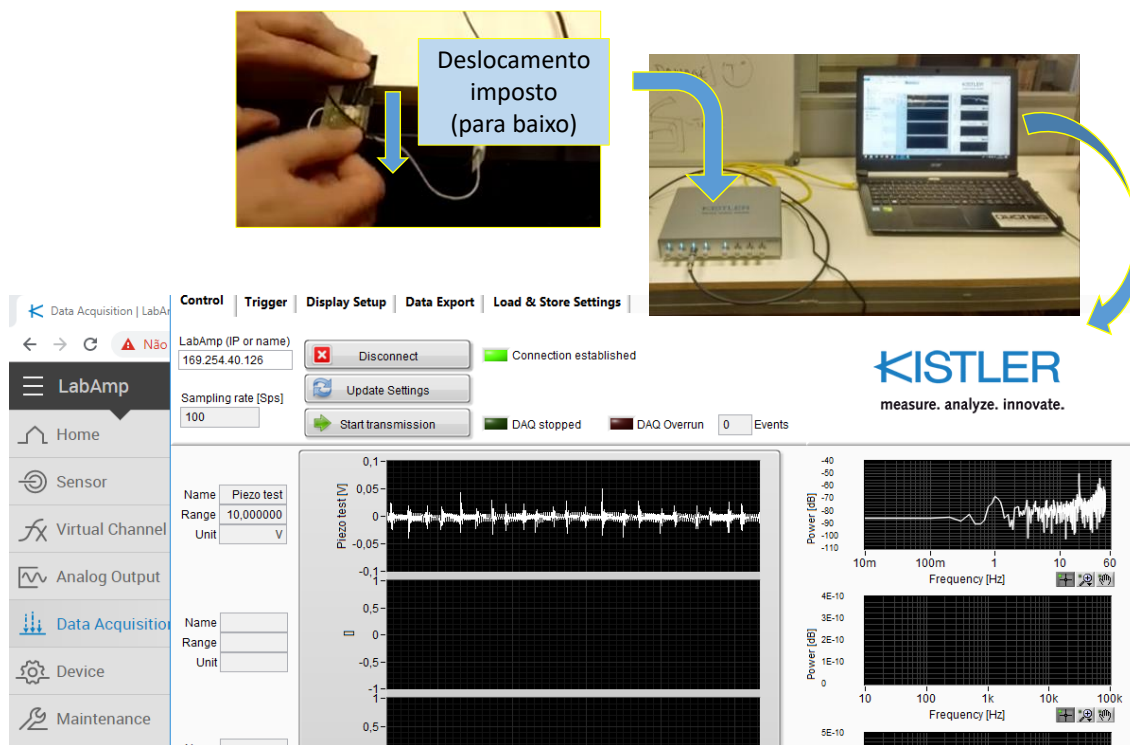
Tabela 5.1 – Dados e parâmetros utilizados no equipamento e no *software* do LabAmp.

Description	Dynamic dual mode charge amplifier
Software Version	5165AX-V1.2.5-0-gec6cde2
Hardware Version	240113
Sampling Rate	100 Hz
Name	Piezo test
Serial Number	not-set
Type	Voltage
Sensitivity	1 V/V
Range	10 V
Signal Mode	Live
Global Filters	Enabled
Low Pass Filter	Enabled
Low Pass Filter Cutoff Frequency	20 Hz
Low Pass Filter Order	4
Low Pass Filter Characteristic	Butterworth
High Pass Filter	Disabled
Notch Filter	Enabled
Notch Filter Center Frequency	60 Hz
Notch Filter Quality Factor	19.923

Fonte: Próprio autor (2019).

O terceiro teste realizado na viga de aço com o sensor colado também consistiu em travar uma das extremidades da viga, pressionando a mesma com as mãos contra um apoio (Figura 5.16). Na outra extremidade, então, foi imposto um deslocamento para baixo, sendo que este deslocamento era depois subitamente removido.

Figura 5.16 – Terceiro teste realizado na viga de aço com o sensor colado: deslocamento imposto para baixo e sinal de saída através do *software* do LabAmp.



Fonte: Próprio autor (2019)

Como nos testes anteriores, neste terceiro, o carregamento aplicado na ponta da viga produziu deformação na mesma como um todo, que por sua vez foi transferida para o sensor. Então, por efeito piezoelétrico direto, o sensor emitiu um sinal elétrico, que foi capturado pelo equipamento LabAmp. Este sinal foi devidamente filtrado e amplificado pelo equipamento e pelo seu *software*, sendo possível, assim, observar a resposta do sensor (em Volts) aos estímulos dados. A Figura 5.16 mostra a interface do *software* do LabAmp, evidenciando um gráfico à esquerda no domínio do tempo, e um gráfico à direita, no domínio da frequência, que foi obtido aplicando-

se a FFT (*Fast Fourier Transform*) no sinal dado no domínio do tempo. Deve-se destacar que este tipo de teste consiste numa forma qualitativa de se verificar o potencial do sensor para monitorar danos em estruturas. De fato, para que o mesmo seja utilizado, torna-se necessário fazer um tratamento rigoroso do sinal elétrico, a fim de que se tenha padrões quantitativos. Portanto, um dado sinal elétrico de resposta deverá estar relacionado com um dado padrão de estrutura aeronáutica sem dano. Caso esta estrutura esteja fora do padrão, apresentando um dano, então o sinal o elétrico emitido pelo sensor deverá ser diferente. Ademais, quanto mais severo for o dano, maior a diferença deste sinal em termos quantitativos.

Um aspecto importante a ser destacado nos testes supracitados refere-se às deformações mais severas sofridas pela viga de aço quando comparadas às deformações dos casos mostrados no Apêndice B. Isto explica porque os testes preliminares destacados no Apêndice B não proporcionaram a visualização de um sinal elétrico tão bem definido como os que são mostrados neste capítulo. Conclui-se, assim, que para se obter sinais elétricos empregando os testes vibracionais mostrados no Apêndice B, faz-se necessária a utilização de outros tipos de equipamentos, que sejam capazes de não somente filtrar, mas também amplificar muito mais o sinal emitido pelo sensor, uma vez que os níveis de deformação aplicados na viga são menores.



## 6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A metodologia mais adequada para a fabricação dos filmes flexíveis de compósitos consistiu na dispersão das partículas PZT em miniextrusora dupla rosca (sob velocidade de rotação das roscas igual a 350 rpm, força de rotação das roscas de 4,5 kN e tempo de residência da mistura entre 5 – 10 min). Os filmes poliméricos com 3 e 5% de PZT v/v resultaram nas melhores dispersões de partículas, para ambas as matrizes estudadas (SNa0 e SZn0).

As análises térmicas (DSC e TG), os ensaios por DMA e os ensaios de tração mecânica demonstraram que os filmes baseados nos ionômeros EMAA-Na<sup>+</sup> e EMAABA-Zn<sup>2+</sup> não tiveram suas propriedades térmicas, mecânicas e termomecânicas prejudicadas com a adição do material cerâmico. Além disso, para determinadas aplicações, como sensor de monitoramento de dano em estruturas aeronáuticas de interior (ou seja, que estão na parte interna da aeronave e possuem temperatura controlada), esses filmes flexíveis de compósitos baseados em ionômeros/PZT podem se mostrar mais adequados do que filmes baseados em PVDF/PZT devido à elevada capacidade de deformação, à baixa densidade e à capacidade de regeneração sob temperaturas moderadas.

Com relação ao potencial de aplicação dos filmes de compósito como sensor de dano estrutural, constatou-se que mesmo sem polarização foi possível determinar sinais de propriedades elétricas, sendo que os filmes SNaPZT1, SNaPZT3 e SZnPZT7 apresentaram melhor desempenho de resposta. Ademais, os resultados de testes de aplicações dos filmes demonstraram claramente o potencial de funcionamento dos mesmos como sensor de monitoramento de dano em estruturas aeronáuticas. Verificou-se, ainda, que o filme flexível de compósito foi capaz monitorar uma estrutura sem necessariamente ser polarizado, o que pode gerar uma redução de custo muito relevante e, principalmente, tornar possível aplicar o filme em regiões de grandes dimensões, tais como, asas e fuselagens, ao invés de pequenas regiões, simplificando a metodologia. Haja vista que a polarização de grandes extensões de filme de compósito é praticamente inviável sob o ponto de vista industrial.

Com relação a trabalhos futuros, a presente Tese proporciona um amplo espectro de possibilidades, tais como:

- Modificação da matriz Surlyn para melhorar a resposta piezoelétrica



do filme polimérico;

- Verificação da possibilidade de *healing* e *selfhealing* dos filmes sem perda de propriedades (mecânica, elétricas e/ou piezoelétricas) através de testes de aplicação;
- Realização de mais testes de aplicação do sensor, porém de forma a se obter resultados quantitativos, como por exemplo a possibilidade de se ter uma métrica de dano para se estimar a severidade do dano na estrutura;
- Obtenção das propriedades elétricas e piezoelétricas empregando relações constitutivas e calculando os coeficientes de forma analítica (matemática) e/ou numérica (simulação computacional);
- Aplicação do filme polimérico como sensor para monitoramento de danos em diferentes tipos de estruturas, tais como: automotiva, civil, naval e dutos/tubulações;
- Aplicação do filme polimérico na área médica visando o monitoramento do corpo humano;
- Desenvolvimento de filtros e amplificadores elétricos mais potentes a fim de se obter respostas elétricas mais bem definidas, ou seja, sinais elétricos de maior magnitude e com menos ruído.

## 7. REFERÊNCIAS<sup>1</sup>

AKAY, M. Aspects of dynamic mechanical analysis in polymeric composites. **Composites Science and Technology**, v. 47, n. 4, p. 419-423, 1993.

AKIMOTO, H.; KANAZAWA, T.; YAMADA, M.; MATSUDA, S.; SHONAIKE, G. O.; MURAKAMI, A. Impact fracture behavior of ethylene ionomer and structural change after stretching. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 1712–1720, 2001.

ALIZADEH, A.; RICHARDSON, L.; XU, J.; MACCARTNEY, S.; MARAND, H. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of polymers. 1. Ethylene/1-Octene Copolymers. **Macromolecules**, v. 32, p. 6221-6235, 1999.

AN, Y-K.; KIM, M. K.; SOHN, H. Piezoelectric transducers for assessing and monitoring civil infrastructures. In: WANG, M. L.; LYNCH, J. P.; SOHN, H. (Ed.). **Sensor Technologies for Civil Infrastructures: Sensing Hardware and Data Collection Methods for Performance Assessment**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. cap.4, p. 86-120.

ANTONY, P.; DE, S. K. Ionic thermoplastic elastomers: a review. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**. C41 (1&2), p. 41–77, 2001.

APC INTERNATIONAL, LTD. **Piezoelectricity**. Mackeyville, 2008. Disponível em: <<https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/pzt.html>>. Acesso em: 28 jan. 2020.

ARBATTI, M.; SHAN, X.; CHENG, Z. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant. **Advanced Materials**, v. 19, n. 10, p. 1369-1372, 2007.

BANSHIWAL, J. K.; TRIPATHI, D. N. Self-healing polymer composites for structural application. In: SAHU, D.R. (Ed.). **Functional Materials**. 2019. Open access. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/functional-materials/self-healing-polymer-composites-for-structural-application>. DOI:10.5772/intechopen.82420. Acesso em: 10/09/2019.

BOSE, R. K. et al. Relationship between the network dynamics, supramolecular relaxation time and healing kinetics of cobalt poly(butyl acrylate) ionomers. **Polymer**, v. 69, p. 228-232, 2015.

BOUCHER, E.; GUIFFARD, B.; LEBRUN, L.; GUYOMAR, D. Effects of Zr/Ti ratio on structural, dielectric and piezoelectric properties of Mn- and (Mn, F)-doped lead zirconate titanate ceramics. **Ceramics International**, v. 32, p. 479–485, 2006.

BOWEN, C. R.; TOPOLOV, V. YU. Piezoelectric sensitivity of PbTiO<sub>3</sub>-based ceramic/polymer composites with 0–3 and 3–3 connectivity. **Acta Materialia**, v. 51, n. 17, p.4965-4976, 2003.

<sup>1</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004, p. 209-320.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, Mar./Abr., p. 1-16, 2005.

CHAE, D. W.; KIM, B. C. Characterization on polystyrene/zinc oxidenanocomposites repared from solution mixing. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 16, p. 846-850, 2005.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. 1<sup>st</sup> ed., New York: Oxford University Press, p.1459-1465, 2001.

COSTA, R. G. L.; FILGUEIRAS, J. G.; TITA, S. P. S.; MORAES, T., TARPANI, J. R.; AZEVEDO, E. R. Uso combinado de RMN de estado sólido em alto e baixo campo magnético para caracterização de mobilidade molecular: exemplo de transições dinâmicas em polímero com propriedade de autorregeneração. In: XV JORNADA BRASILEIRA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA. 2018, Bento Gonçalves. **Livro de Resumos...** Rio de Janeiro: Associação de Usuários de RMN – AUREMN, 2018.

DANG, Z. M.; NAN, C. W.; XIE, D.; ZHANG, Y. H.; TJONG, S. C. Dielectric behavior and dependence of percolation threshold on the conductivity of fillers in polymer-semiconductor composites. **Applied Physics Letters**, v. 85 (1), p. 97-99, 2004.

DERAEMAEKER A.; NASSER H. Numerical evaluation of the equivalent properties of Macro Fiber Composite (MFC) transducers using periodic homogenization. **International Journal of Solids and Structures**. v.47, p.3272–3285, 2010.

DESCHANEL, S.; GREVSKES, B. P.; BERTOLDI, K.; SARVA, S. S.; CHEN, W.; SAMUELS, S. L.; COHEB, R. E.; BOYCE, M. C. Rate dependent finite deformation stress–strain behavior of an ethylene methacrylic acid copolymer and an ethylene methacrylic acid butylacrylate copolymer. **Polymer**, v.50, p.227–235, 2009.

DOHLER, D.; MICHAEL, P.; BINDER, W. H. Principles of self-healing polymers in self-healing polymers. In: Binder, W. H. (Ed.). **Self-healing polymers: from principles to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2013 Ch. 1, p 7-60.

DU, F.; FISCHER, J. E.; WINEY, K. I. Coagulation method for preparing single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites and their modulus, electrical conductivity, and thermal stability. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 3333-3338, 2003.

DUPONT PACKAGING & INDUSTRIAL POLYMERS, E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc., In: **Surlyn® resins Product Data Sheet**. Surlyn® 8940, p. 1-3, 2010a.

DUPONT PACKAGING & INDUSTRIAL POLYMERS, E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc., In: **Surlyn® resins Product Data Sheet**. Surlyn® 9320, p. 1-3, 2010b.

DUPONT PACKAGING & INDUSTRIAL POLYMERS, E.I. du Pont de Nemours and

Company, Inc., In: **Electrical properties of Surlyn® a guide for designers and specifiers**. Surlyn® resins, p. 1-2, 2002.

E. I. DuPont DE NEMOURS AND COMPANY. Paul Gregory Bekiarian, Gregory Scott Blackman, Gordon Mark Cohen. **Acrylic acid polymer nanocomposites from aminosilane modified colloidal sílica**. WO 2012138364 A1, 11 out., 2012.

EISENBERG, A. Clustering of ions in organic polymers. A theoretical approach. **Macromolecules**, v. 3, n. 2, March-April, 1970.

EISENBERG, A.; NAVRATIL, M. Ion Clustering and Viscoelastic Relaxation in Styrene-Based Ionomers. II. Effect of Ion Concentration. **Macromolecules**, v. 6, n. 4, July-August, 1973.

EISENBERG, A.; KIM, J-S. **Introduction to Ionomers**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

EISENBERG, A.; HIRD, B.; MOORE, R. B. A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomer. **Macromolecules**, v. 23, n. 18, p. 4098-4107, 1990.

EISENBERG, A.; RINAUDO, M., Polyelectrolytes and Ionomers. **Polymer Bulletin**, v. 24, n. 6, p. 671-671, 1990.

FALL, R. **Puncture reversal in ethylene ionomers – mechanistic studies**. 2001. p. 65. Dissertação (Mestrado), Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.

FREITAS, R. L. B. et al. Characterization of PZT/PVDF composite film as functional material. **IEEE Sensors Journal**. v. 18, n. 12, p. 5067-5072, 2018.

FUZARI JUNIOR, G. C. **Propriedades piezo, piroelétrica e dielétrica de compósitos cerâmica ferroelétrica/polímero dopados com polianilina**. 2011. 111f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.

GELVES, G. A.; LIN, B.; SUNDARARAJ, U.; HABER, J. A. Electrical and rheological percolation of polymer nanocomposites prepared with functionalized copper nanowires. **Nanotechnology**, v. 19, n. 215712, p. 1-12, 2008.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd ed., New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. p. 75-87.

GÓMEZ, G. H.; GASPARINI, T. M.; CANEVAROLO, S. V. Solid-state morphology evolution of sodium neutralized poly(ethylene-ran-methacrylic acid) ionomer under dry and wet thermal annealing. **Materials Research**, v. 22, n. 4, p. 1-15, 2019.

GOWDHAMAN, P.; ANTONYRAJ, K.; ANNAMALAI, V. An effective approach on physical and dielectric properties of PZT-PVDF composites. **International Journal of**

**Advances in Scientific Research**, v. 1, n. 08, p. 322-328, 2015.

GRADY, B. P. **Review and critical analysis of the morphology of random Ionomers across many length scales**. Polymer Engineering and Science. Published online in Wiley InterScience. Society of Plastics Engineers, p 1029-1051, 2008.

GRADY, B. P.; FLOYD, J. A.; GENETTI, W. B.; VANHOORNE, P.; REGISTER, R. A. X-ray absorption spectroscopy studies of zinc-neutralized ethylene-methacrylic acid ionomers. **Polymer**. v. 40, n. 2, p. 283-288, 1999;

GREEF, T. F. A. D.; MEIJER, E. W. Supramolecular polymers. **Nature**, v. 453, p. 171–173, 2008.

GREEF, T. F. A. D. et al., Supramolecular Polymerization. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, p. 5687–5754, 2009.

GRUPO DE ESTRUTURAS AERONÁUTICAS/EESC/USP. **Testes preliminares de filmes inteligentes visando aplicação em SHM – Structural Health Monitoring**. 2019. 5p. Relatório Técnico - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H.M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**. v. 79, p. 385–397, 2003.

GUARANY, C. A.; ARAÚJO, E. B.; SILVA, P. R. J.; SAITOVITCH, H. Hyperfine interaction measurements on ceramics: PZT revisited. **Physica B**, v.389, p. 130–134, 2007.

HANSEN, C. M. **The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient**. Copenhagen, Danish Technical Press, 1967, p. 13-70.

HERBST, F. et al. Self-healing polymers via supramolecular forces. **Macromolecular Rapid Communications**, v.34, p. 203–220, 2013.

HIGUITA, G. D. **G. Morfologia de ionômero E/MMA-Na<sup>+</sup> proposta por técnicas termo-ópticas**. 2017. 122p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

HIREMATH, C. M. **The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient**. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967, p. 13-70.

HIREMATH, B. V.; KINGON, A. I.; BIGGERS, J. V. Reaction Sequence in the Formation of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid Solution: Role of Raw Materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 11, p. 790-793, 1983.

HONG, J. I.; SCHADLER, L. S.; SIEGEL, R. W. Rescaled electrical properties of ZnO/low density polyethylene nanocomposites. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 12, p. 1956-1958, 2003.

IEEE. NORMA. ANSI /IEEE Std 176-1987: **An American National Standard: IEEE Standard on Piezoelectricity**. New York, NY, USA: IEEE, 74p, 1987.

ISOLDI, L. A. **Análise estática e dinâmica de estruturas delgadas de materiais compostos laminados incluindo materiais piezoelétricos**. 2008. 2230p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

JAHAN, N. **Development of the piezoelectronic properties of poly(vinylidene fluoride) based ferroelectrics and ferroelectrets using fillers and mechanical stretching**. 2018. 135p. Tese (Doutorado). École Polytechnique de Montréal, Université de Montréal, Montréal, 2018.

JAMES, N. K. **Piezoelectric and dielectric properties of polymer-ceramic composites for sensors**. 2015. 158p. Tese (Doutorado), Novel Aerospace Materials Group (NovAM), Delft University of Technology, Delft, 2015.

JAMES, N. K.; COMYN, T.; HALL, D.; DANIEL, L.; KLEPPE, A.; ZWAAG, S. Van Der; GROEN, W. A. Analysis of the state of poling of lead zirconate titanate (PZT) particles in a Zn-ionomer composite. **Ferroelectrics**, v.493, p.139-150, 2016.

JAMES, N. K.; LAFONT, U.; ZWAAG, S. van der; GROEN, W. A. Piezoelectric and Mechanical properties of fatigue resistant, self-healing PZT-ionomer composites. **Smart Materials and Structures**, v. 23, p. 1-9, 2014.

JÉRÔME, R.; MAZUREK, M. Synthesis and characterization of molecular structure. In: TANT, M. R.; MAURITZ, K. A., WILKES, G. L. (Ed.). **Ionomers: synthesis, structure, properties and applications**. London: Chapman & Hall, 1997, p. 3-40.

JIA, Y.; KLEINHAMMES, A.; WU, Y. NMR Study of structure and dynamics of ionic multiplets in ethylene-methacrylic acid ionomers. **Macromolecules**, v. 38, 2005, p. 2781-2785.

JOHNSTON, P.; ADHIKARI, R. Synthesis, properties and applications of degradable ionomers. **European Polymer Journal**. v. 95, p. 138–160, 2017.

KALISTA, S. J.; WARD, T. C. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 4, p. 405-411, 2007.

KALISTA JR., S. J. **Self-healing of thermoplastic poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture**. 2003. 67p. Dissertação (Mestrado), Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2003.

KALISTA JR., S. J. Self-healing ionomers. In: Ghosh, S. K. (Ed.). **Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. cap. 3, p. 73-100.

KALISTA JR., S. J.; PFLUGC, J. R.; VARLEY, R. J. Effect of ionic content on ballistic

self-healing in EMAA copolymers and ionomers. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 4910–4926, 2013.

KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A.-C.; KARLSSON, S. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 127-138, 1999.

KAR-GUPTA, R.; VENKATESH, T.A. Electromechanical response of 1-3 piezoelectric composites: an analytical model. **Acta Materialia**, v.55, n.3, p.1093-1108, 2007.

KARAPUZHA, A. S.; JAMES, N. K.; ZWAAG, S. van der; GROEN, W. A. On the use of non-MPB lead zirconium titanate (PZT) granules for piezoelectric ceramic–polymer sensorial composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 9683–9689, 2016.

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. California: Elsevier Academic Press, 2004, p. 213-282.

KAWAI, H. (1969). The piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 7, p. 975–976, 1969.

KHANBAREH, H. **Expanding the functionality of piezo-particulate composites**. 2016. 170p. Tese (Doutorado), Delft University of Technology, Delft, 2016.

KIM, J. S.; JACKMAN, R. J.; EISENBERG, A. Filler and percolation behavior of ionic aggregates in styrene-sodium methacrylate ionomers. **Macromolecules**, v. 27, p. 2789-2803, 1994.

KUTSUMIZU, S.; GOTO, M.; YANO, S. Electron spin resonance studies on sodium-neutralized ethylene ionomers: microphase-separated structure and thermal behaviors. **Macromolecules**, v. 36, n. 13, p. 4821-4829, 2004.

KUTSUMIZU, S.; GOTO, M.; YANO, S.; SCHLICK, S. Structure and dynamics of ionic aggregates in ethylene ionomers and their effect on polymer dynamics: a study by small-angle X-ray scattering and electron spin resonance spectroscopy. **Macromolecules**, v. 35, n. 16, p. 6298-6305, 2002.

KUTSUMIZU, S.; HARA, H.; SCHLICK, S. Self-assembling of ethylene-methacrylic acid ionomers in aqueous solutions and as swollen membranes, from ESR spectra of amphiphilic spin probes. 1. Structure of aggregates and effect of Ionomer concentration. **Macromolecules**, v. 30, n. 8, p. 2320-2328, 1997.

KUTSUMIZU, S.; NAGAO, N.; TADANO, K.; TACHINO, H.; HIRASAWA, E.; YANO, S. Effects of water sorption on the structure and properties of ethylene ionomers. **Macromolecules**, v. 2, n. 25, p. 6829-6835, 1992.

KUTSUMIZU, S.; SCHLICK, S. Self-assembling of ethylene-methacrylic acid ionomers in aqueous solutions and as swollen membranes from ESR spectra of

amphiphilic spin probes. 2. Dynamics in aggregates and correlation with thermal transitions. **Macromolecules**, v. 30, n. 8, p. 2329-2336, 1997.

KUTSUMIZU, S.; SCHLICK, S. Structure and dynamics of ionic aggregates in ethylene ionomer membranes: recent electron spin resonance (ESR) studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 739, n. 1-3, p. 191-198, 2005.

KUTSUMIZU, S.; TADANO, K.; MATSUDA, Y.; GOTO, M.; TACHINO, H.; HARA, H.; HIRASAWA, E.; TAGAWA, H.; MUROGA, Y.; YANO, S. Investigation of microphase separation and thermal properties of noncrystalline ethylene ionomers. 2. IR, DSC, and dielectric characterization. **Macromolecules**, v.33, n. 24, p. 9044-9053, 2000.

LI, S.; LIN, M. M.; TOPRAK, M. S.; KIM, D. K. K.; MUHAMMED, M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. **Nano Reviews**, 2010, 1: 5214 - DOI: 10.3402/nano.v1i0.5214. Bethesda MD (USA). 2010. Open access. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3215211/>. Acesso em: 14 fev. 2017.

LIU, J.; MOONEY, H.; HULL, V.; DAVIS, S. J.; GASKELL, J.; HERTEL, T.; LUBCHENCO, J.; SETO, K. C.; GLEICK, P.; KREMEN, C.; LI, S. Systems integration for global sustainability. **Science**, v. 347, n. 6225, p. 963-973. 2015. DOI: 10.1126/science.1258832.

LONGWORTH, R.; VAUGHAN, D. J. Physical structure of ionomers. **Nature**, v. 218, p. 85-87, 1968.

LOO, Y. L.; WAKABAYASHI, K.; HUANG, Y. E.; REGISTERA, R. A.; HSIAO, B. S. Thin crystal melting produces the low-temperature endotherm in ethylene/methacrylic acid ionomers. **Polymer**, v. 46, p. 5118-5124, 2005.

LU, L.; ALAMO, R. G.; MANDELKERN, L. Lamellar thickness distribution in linear polyethylene and ethylene copolymers. **Macromolecules**, v. 27, n. 22, p. 6571-6576, 1994.

LU, L.; LI, G. One-way multishape-memory effect and two-way shape memory effect of ionomer poly(ethylene-co-methacrylic acid). **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 18, p. 14812-14823, 2016.

MACKNIGHT, W. J. Available ionomers. In: PINERI, M.; EISENBERG, A. (Ed.). **Structure and Properties of Ionomers**. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987, p 1-10.

MEDEIROS, R. **Desenvolvimento de uma metodologia computacional para determinar coeficientes efetivos de compósitos inteligentes**. 2012. 163p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MEDEIROS, R. **Development of a criterion for predicting residual strength of composites structures damaged by impact loading**. 2016. 246p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo,



São Carlos, 2016.

MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R=La, Ba)**. 2011. 186p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MIL-HDBK-5J. **Military Handbook: Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures**. Department of Defense, United States of America, 31 January 2003.

MIL-HDBK-17-2F. **Military Handbook: Composite Materials Handbook - Volume 2: Polymer Matrix Composites Materials Properties**. Department of Defense, United States of America, 17 June 2002.

MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; SINGH, A. P. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 69, n.12, p. 1707-1709, 1996.

MIWA, Y.; KONDO, T.; KUTSUMIZU, S. Subnanoscopic mapping of glass transition temperature around ionic multiplets in sodium-neutralized poly(ethylene-random-methacrylic acid) ionomer. **Macromolecules**. v. 6, n. 13, p. 5232–5237, 2013.

NEWNHAM, R. E.; SKINNER, D. P.; CROSS, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric. **Materials Research Bulletin**, v. 13, p. 525-536, 1978.

OLIVEIRA, C. A. **Otimização do processamento para obtenção de compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezo e piroelétricas**. 2012. 97f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Araraquara, 2012.

PARIS, E. C. **Estudo de pós cerâmicos de  $PbTiO_3$  utilizando-se o método dos precursores poliméricos**. 2000. 90f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2000.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Pat. 3,330,697, 11 julho 1967.

POULAKIS, J. G.; PAPASPYRIDES, C. D. A model process for the recycling of a Surlyn® Ionomer. **Advances in Polymer Technology**, v. 19, n. 3, p. 203-209, 2000.

QI, Y.; KIM, J.; NGUYEN, T. D.; LISK, B.; PUROHIT, P. K.; MCALPINE, M. C. Enhanced piezoelectricity and stretchability in energy harvesting devices fabricated from buckled PZT ribbons. **Nano Letters**. v. 11, p. 1331–1336, 2011.

QUIRAM, D. J.; REGISTER, R. A.; RYAN, A. J. Crystallization and Ionic associations in semicrystalline Ionomers. **Macromolecules**. v. 31, n. 4, p. 1432–1435, 1998.

RIGOLIN et al. Chemical modification of poly(lactic acid) and its use as matrix in poly(lactic acid) poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Polymer Testing**, v. 63 p. 542-549, 2017.

REES, R. W. **Modern plast.** E. I. Dupont de Nemours & Co. – Inc.1964, v.42, 98p.1964.

REES, R. W. **Ionic hydrocarbon polymers.** United States Patent Office, 3.264.272, August 2, 1966.

REYNOLDS, P. J. **A surlyn® ionomer as a self-healing and self-sensing composite.** 2011. 194p. Dissertação (Mestrado). University of Birmingham, Birmingham, 2011.

RUSU, C. What is the Piezoelectric Effect? **The OnScale Newsletter**, 2019. Disponível em: <<https://onscale.com/blog/what-is-the-piezoelectric-effect>>. Acesso em: 15 jul. 2020.

SAKAMOTO, W. K.; FUZARI JUNIOR, G. C.; ZAGHETE, M. A. FREITAS, R. L. B. Lead titanate-based nanocomposite: fabrication, characterization and application and energy conversion evaluation. In: LALLART, M. (Ed.). **Ferroelectrics: material aspects.** Rijeka: InTech, 2011. v. 1, cap. 13, p. 252-276.

SALMAZZO, G. R. et al. Synthesis and structural characterization of composites based on poly(vinylidene fluoride)/(Pb<sub>0.91</sub>La<sub>0.09</sub>)(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub>. **Cerâmica**, v. 60, p. 83-87, 2014.

SAMPATH, J.; HALL, L. M. Effect of neutralization on the structure and dynamics of model ionomer melts. **Macromolecules**. v. 51, p. 626–637, 2018.

SCOGNA, R. C.; REGISTER, R. A. Yielding in ethylene/methacrylic acid ionomers. **Polymer**. v. 50, n. 2, p. 585-590, 2009a.

SCOGNA, R. C.; REGISTER, R. A. Plastic deformation of ethylene/methacrylic acid copolymers and ionomers. **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**. v. 47, n. 16, p. 1588-1598, 2009b.

STOVER, C.; WEISSTEIN, E. W. Percolation Threshold. **MathWorld-A Wolfram Web Resource**. Disponível em: <<https://mathworld.wolfram.com/PercolationThreshold.html>> Acesso em: 20 jan.2020.

SIEMANN, U. Solvent cast technology - a versatile tool for thin film production. **Progress in Colloid & Polymer Science**. v. 130, p. 1-14, 2005.

SILVA, A. B.; ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, U.; BRETAS, R. E. S. Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties. **Polymer**. v. 55, p. 226-234, 2014.

SILVA, F. C. G. **Modelagem de uma placa de materiais compósitos e**

**piezoelétricos pelo método dos elementos finitos. Aplicação de controle de vibração.** 2007. 175p. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SILVA, M. S. **Estudo da cerâmica PZT sob o ponto de vista microestrutural e propriedades eletro-ópticas.** 2004. 100f. Tese (Doutorado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000, p. 76-90.

SINGH, A. P.; MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; PRASAD, CH. D.; LAL, R. Low-temperature synthesis of chemically homogeneous lead zirconate titanate (PZT) powders by a semi-wet method. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 5050-5055, 1993.

STATZ, R. J. Ethylene Copolymer Ionomers. In: SEYMOUR, R. B.; CHENG, T. (Ed.). **History of polyolefins.** Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1986, p. 177-192.

STEEMAN, P. A. M.; TURNHOUT, J.V. Dielectric properties of inhomogeneous media. In: KREMER, F; SCHÖNHALS, A (Ed.). **Broadband dielectric spectroscopy.** Berlin: Springer-Verlag, 2003, p. 495.

SUNDARAM, S. et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of Various Ferroelectric Ceramic-Polymer Composites. **Journal of Environmental Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 27-31, 2014.

SULLIVAN M. J.; BINETTE, M. L.; COMEAU, B. **Ionic hydrocarbon polymers.** United States Patent Office, Patent number: 9707453, Jul 18, 2017.

TADANO, K.; HIRASAWA, E.; YAMAMOTO, H.; YANO, S. Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers. **Macromolecules**, v. 22, p. 226-233, 1989.

TACHINO, H.; HARA, H.; HIRASAWA, E.; KUTSUMIZU, S.; TADANO, K.; YANO, S. Dynamic mechanical relaxations of ethylene ionomers. **Macromolecules**, v. 26, n. 4, p. 752-757, 1993.

TACHINO, H.; HARA, H.; HIRASAWA, E.; KUTSUMIZU, S.; YANO, S. Water absorption effects on the thermal transition and stiffness of ethylene ionomers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 55, n. 1, p. 131-138, 1995.

TEIRIKANGAS, M. **Advanced 0 –3 ceramic polymer composites for high frequency applications.** 2011. 63p. Tese (Doutorado), Microelectronics and materials physics laboratories, University of Oulu, Finland, 2011.

TEIXEIRA, G. F. **Otimização do processamento de partículas lead-free para aplicação em compósitos polímero/cerâmica com propriedades piezoelétrica e fotoluminescente.** 2015. 144p. Tese (Doutorado), Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

- TEIXEIRA, G. F.; CIOLA, R. A.; SAKAMOTO, W. K.; ZAGHETE, M. A. Perovskite-based mesostructures and related composites — Influence exerted by morphology and interface. **Ferroelectric materials – Synthesis and characterization**, São Paulo. 2015. Open access. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/references>>. Acesso em: 03 mar. 2016.
- TITA, S. P. S.; MAGALHAES, F. D.; PAIVA, D.; BERTOCHI, M. A. Z.; TEIXEIRA, G. F.; TARPANI, J. R. Smart films based on E/MMA-Na<sup>+</sup> ionomer and PZT particles for monitoring structural damage. In: XX Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais (XX SICEM), 2018, São Carlos. **Anais...** São Carlos: EESC/USP, 2018.
- TITA, S. P. S.; MARQUES, D. E. T.; MAGALHAES, F. D.; PAIVA, D.; BERTOCHI, M. A. Z.; TEIXEIRA, G. F.; TARPANI, J. R. . Damage sensing in aeronautical structures: Motivation, challenges and preliminary tests. In: XXI Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais (XXI SICEM), 2019, São Carlos. **Anais...** São Carlos: EESC/USP, 2019.
- TITA, V. **Notas de Aula de SAA-0336: Projeto de elementos estruturais de aeronaves I**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.
- TITA, V. Composite structures design and analysis. In: LOPES, V.; STEFFEN, V.; SAVI, M. A. **Dynamics of Smart Systems and Structures**. 1st ed. New York: Springer International Publishing, 2016. p. 217-263.
- UNITED NATIONS. World Commission on Environment and Development. Our Common Future. **Report...** New York: ONU, 1987. Disponível em: <<http://www.un-documents.net/our-common-future.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2020.
- UNITED NATIONS. Division for Sustainable Development. Rio+20. Development cooperation in the light of sustainable development and the SDGs: preliminary exploration of the issues. **Working papers...** New York: ONU, 2012. Disponível em: <<https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/761workingpaper3.pdf>> Acesso em: 19 jun. 2020.
- VANHOORNE, P.; REGISTER, R. A., Low-shear melt rheology of partially-neutralized ethylene-methacrylic acid ionomers. **Macromolecules**, v. 29, p. 598-604, 1996.
- VARLEY, R. J.; ZWAAG, S. van der. Towards an understanding of thermally activated self-healing of an ionomer system during ballistic penetration. **Acta Materialia**, v. 56, p 5737–5750, 2008.
- VIJATOVIC, M. M., BOBIC, J. D.; STOJANOVIC, B. D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I. **Science of Sintering**, v. 40, n. 2, p. 155-165, 2008.
- VINOGRADOV, A.; HOLLOWAY, F. Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF. **Ferroelectrics** v. 226, p. 169-181, 1999.
- WAKABAYASHI, K.; REGISTER, R. A. Micromechanical interpretation of the modulus of ethylene-(meth)acrylic acid copolymers. **Polymer**. v. 46, n. 20, p. 8838-8845,

2005.

WAKABAYASHI, K.; REGISTER, R. A. Morphological origin of the multistep relaxation behavior in semicrystalline ethylene/methacrylic acid ionomers.

**Macromolecules**. v. 39, p. 1079-1086, 2006.

YANO, S.; TADANO, K.; NAGAO, N.; KUTSUMIZU, S.; TACHINO, H.; HIRASAWA, E. Dielectric relaxation studies on water absorption of ethylene ionomers.

**Macromolecules**. v. 25, n. 26, p. 7168-7171, 1992.

ZAK, A. K.; GAN, W. C.; MAJID, W. H. Abd.; DARROUDI, M.; VELAYUTHAM, T. S. Experimental and theoretical dielectric studies of PVDF/PZT nanocomposite thin films.

**Ceramics International**. v. 37, p.1653–1660, 2011.

ZAMBRANO, M. V.; PEREIRA, A. H. A. **Curso de materiais e dispositivos piezoelétricos: fundamentos e desenvolvimento**. ATCP do Brasil Soluções Piezelétricas, São Carlos, Brasil, 2004.

ZHANG, L.; BROSTOWITZ, N. R.; CAVICCHI, K. A.; WEISS, R. A. Perspective: ionomer research and applications. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, p. 81–99, 2014.

ZHANG, Z.; LIU, C.; CAO, X.; WANG, J.-H. H.; CHEN, Q.; COLBY, R. H. Morphological Evolution of Ionomer/Plasticizer Mixtures during a Transition from Ionomer to Polyelectrolyte. **Macromolecules**, v. 50, p. 963–971, 2017.

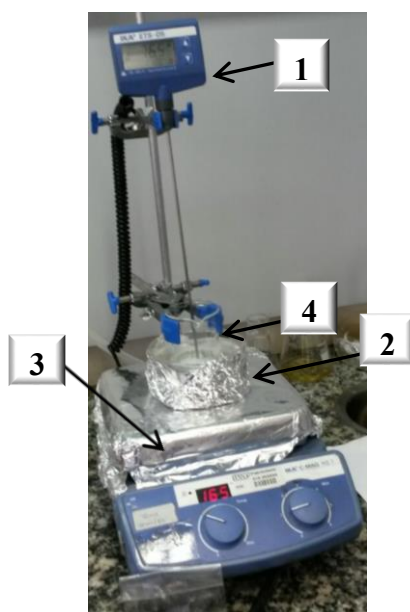
## APÊNDICE A – Metodologias avaliadas para a obtenção de filmes poliméricos

Antes da metodologia baseada na dispersão e distribuição das partículas em miniextrusora com subsequente moldagem por compressão a quente, a fim de se obter os filmes dos ionômeros e dos compósitos (ionômeros-PZT), possuindo dispersão e distribuição eficiente do pó cerâmico, testou-se a exequibilidade de diferentes processos: (i) fusão do ionômero usando banho de óleo de silicone e placa de aquecimento e (ii) dissolução do polímero pelo método *casting* em solvente.

### A.1 Fusão do ionômero através de sistema com banho de óleo de silicone e placa de aquecimento

Adicionou-se massa suficiente de *pellets* do ionômero em um béquer de 100 mL, desde que não ultrapassasse 1/3 do volume do recipiente, e levou-se à temperatura de fusão do copolímero, utilizando-se banho de óleo de silicone e placa de aquecimento (Figura A.1).

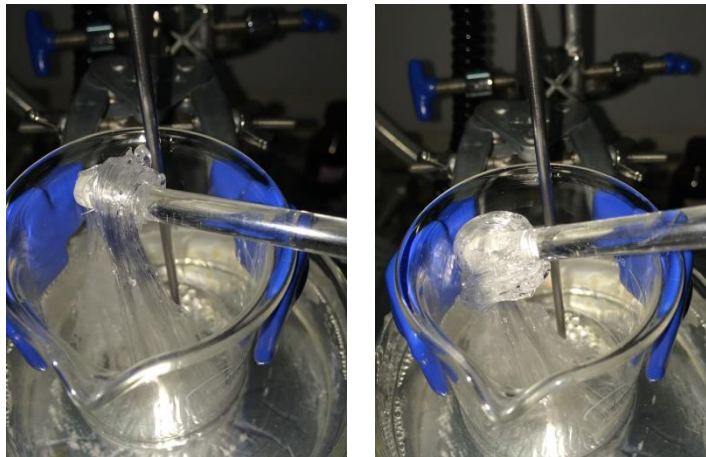
Figura A.1 – Sistema de aquecimento utilizado na fusão do ionômero, sendo: 1) termopar, 2) banho de óleo de silicone, 3) placa de aquecimento e 4) béquer.



Fonte: Próprio autor (2016).

Pretendeu-se viabilizar a dispersão e distribuição das partículas de PZT através da fusão do ionômero em sistema aberto, mas o copolímero fundido se mostrou muito viscoso e de difícil manipulação, o que impossibilitou a dispersão e distribuição do material cerâmico (Figura A.2).

Figura A.2 – Ionômero Surlyn® fundido em sistema aberto usando banho de óleo de silicone e placa de aquecimento.



Fonte: Próprio autor (2016).

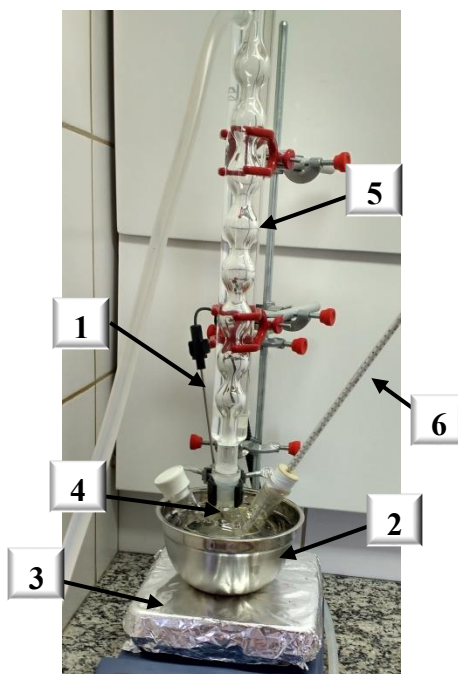
Sendo assim, desconsiderou-se essa metodologia no que se refere aos procedimentos a serem utilizados para a dispersão e distribuição do PZT nos copolímeros Surlyn®.

## **A.2 Dissolução do polímero, dispersão e distribuição das partículas pelo método “*casting*” em solução**

Utilizando-se um sistema simples e aberto de refluxo (Figura A.3), inicialmente sob temperatura ambiente, adicionou-se os *pellets* do ionômero e o sistema de solventes (foram avaliadas diferentes proporções entre os solventes Xileno/n-Butanol/Etileno Glicol) no balão de três bocas de fundo redondo. Fechou-se todas as bocas do balão e elevou-se a temperatura da placa de aquecimento até que o sistema atingisse o refluxo. A mistura solução ionômero/solvente permaneceu sob refluxo durante 20 min ou até que todo o ionômero estivesse visualmente dissolvido.

Desligou-se o aquecimento e verteu-se a solução, ainda quente, sobre uma placa de petri previamente aquecida em estufa a 60 °C. Evaporou-se o solvente da placa de petri lentamente, inicialmente, sob aquecimento brando em placa de aquecimento por 1 h. Posteriormente, seguiu-se com o aquecimento lento em estufa com circulação de ar a 40 °C por três dias e em estufa a vácuo a 40 °C por mais uma semana.

Figura A.3– Sistema de refluxo sob agitação magnética utilizado na preparação dos filmes pouco espessos através de *casting* em solução, sendo: 1) termopar, 2) banho de óleo de silicone, 3) placa de aquecimento, 4) balão de três bocas de fundo redondo, 5) condensador de bolas (*Allihn*) com circulação de água gelada e 6) termômetro.



Fonte: Próprio autor (2016).

No caso da preparação dos filmes pouco espessos de compósitos ionômero-PZT, antes da adição dos *pellets* do ionômero no balão de três bocas de fundo redondo (Figura A.3), adicionou-se as partículas cerâmicas previamente suspensas nos solventes testados, utilizando frascos *ependorf*. A solução solventes/partículas de PZT permaneceu sob agitação magnética e temperatura ambiente durante 30 min. Após esse tempo, adicionou-se os *pellets* do ionômero no balão e seguiu-se com as etapas descritas anteriormente.

Os filmes pouco espessos dos ionômeros e dos compósitos ionômeros-



PZT foram analisados pelas técnicas de: (i) espectroscopia de infravermelho, empregando espectrofotômetro de infravermelho da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1 da Central de Análises Químicas do IQSC/USP, sendo que o intervalo de radiação no infravermelho varrido foi de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ ; e (ii) microscopia eletrônica de varredura, por meio de microscópio eletrônico da marca ZEISS e modelo LEO 440, voltagem de aceleração 15 kV. Os resultados das análises foram comparados com aqueles obtidos a partir das amostras referência (assim consideradas as amostras dos ionômeros Surlyn<sup>®</sup> na forma de *pellets* antes de qualquer manipulação e/ou tratamento).

O método *casting* em solvente consiste numa metodologia conhecida e simples para a preparação de filmes finos, assim como para a dispersão e distribuição de micro e nanopartículas em materiais poliméricos (CHAE; KIM, 2005; DU; FISCHER; WINEY, 2003; LI et al., 2010). Algumas das principais limitações e dificuldades encontradas nesta metodologia podem ser elencadas, resumidamente, como sendo a necessidade de o material polimérico ser solúvel em um solvente volátil e a dificuldade de recuperação/reciclagem dos solventes utilizados (SIEMANN, 2005). Além disso, as partículas podem apresentar diferenças químicas e físicas difíceis de contornar no que se refere à compatibilidade com o solvente e com o material polimérico.

Em nossos estudos, baseando-se em trabalhos encontrados na literatura (BEKIARIAN; BLACKMAN; COHEN, 2012; POULAKIS; PAPASPYRIDES, 2000) e considerando os parâmetros de solubilidade de Hansen (HANSEN, 1967) – aos quais contabilizam que a solubilidade de cada molécula é função de forças de dispersão e distribuição, forças intermoleculares dipolares e forças de ligações de hidrogênio entre as moléculas - optou-se pelo sistema adaptado de solventes constituído por xileno (75% v/v), n-butanol (15% v/v) e etileno glicol (10% v/v).

Os resultados dos testes pelo método *casting*, apenas com os copolímeros Surlyn<sup>®</sup> parcialmente neutralizados com íons sódio e com íons zinco (sem partículas de PZT), não foram promissores, haja vista que houve muita dificuldade de se obter os filmes e os poucos filmes obtidos por esse método se mostraram muito irregulares em termos de espessura e de presença de vazios (Figura A.4).

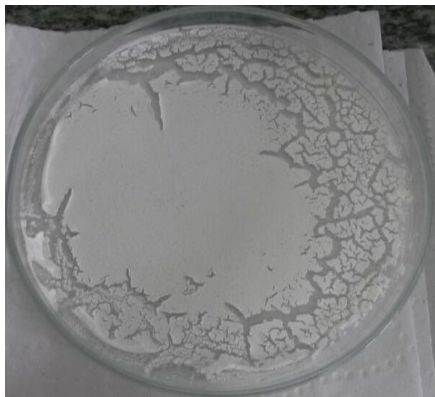
Figura A.4 – Dissolução dos ionômeros por *casting* em diferentes sistemas de solventes, sendo: Surlyn<sup>®</sup> sódio com concentração do ionômero igual a 20 g/L (a) apenas em xileno, (b) em xileno/n-butanol, (c) em xileno/n-butanol/etileno glicol, (d) a 5 g/L em xileno/n-butanol/etileno glicol; Surlyn<sup>®</sup> zinco a 5 g/L (e) em xileno/n-butanol/etileno glicol.



(a)



(b)



(c)



(d)

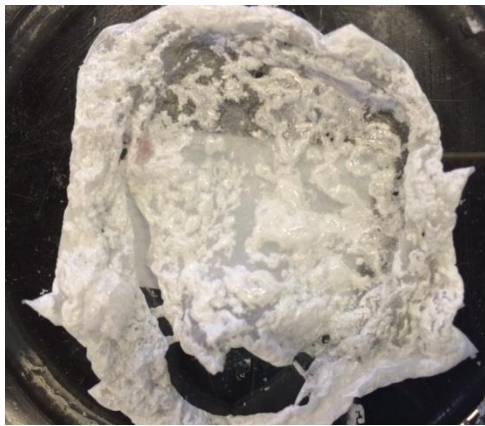


(e)

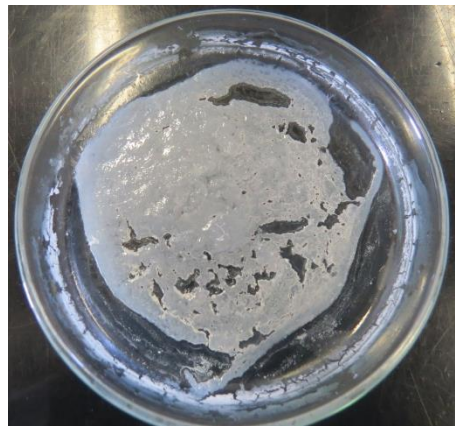
Fonte: Próprio autor (2016).

Além disso, nos casos dos compósitos ionômeros-PZT as partículas não se dispersaram, o material cerâmico se apresentou na forma de *clusters* concentrados em poucas regiões dos filmes (Figura A.5).

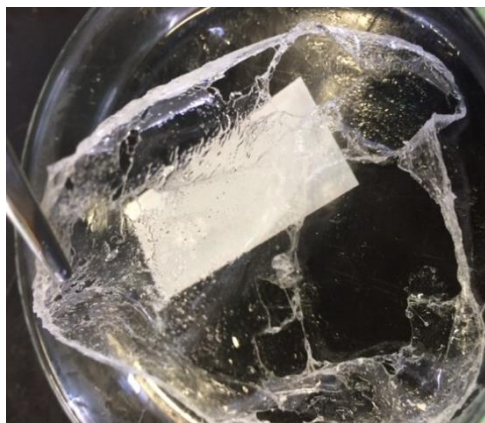
Figura A.5 – Preparação dos compósitos ionômeros-PZT por *casting* no sistema de solventes xileno/n-butanol/etileno glicol a 5 g/L, sendo: Surlyn® Na (a) 0,1% PZT e (b) 1,0 % PZT; Surlyn® Zn (c) 0,1% PZT e (d) 1,0 % PZT.



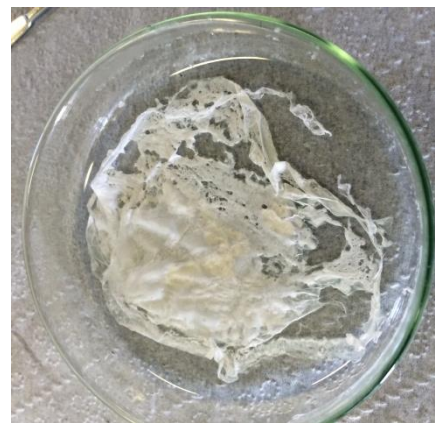
(a)



(b)



(c)

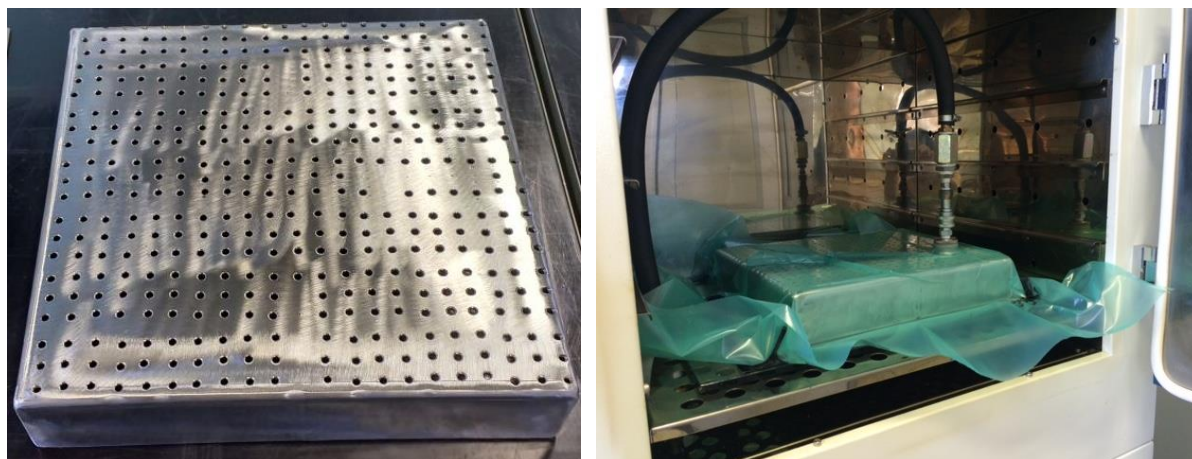


(d)

Fonte: Próprio autor (2016).

Todos os filmes (ionômeros e compósitos) obtidos por *casting* em solvente necessitaram de tempo de secagem sob vácuo de vários dias, para facilitar essa etapa de secagem, adaptou-se um sistema móvel de secagem sob vácuo numa estufa com circulação de ar, utilizando uma placa de aço inox com furos, *vacuum bag* e uma bomba de alto vácuo (Figura A.6).

Figura A.6 – Adaptação de sistema de secagem sob vácuo dos filmes de ionômeros e de compósitos ionômeros-PZT obtidos por *casting* com solventes, sendo: (a) placa de aço inox com furos sob a qual as placas de petri ficaram acomodadas e (b) sistema de vácuo adaptado em estufa com circulação de ar.



(a)

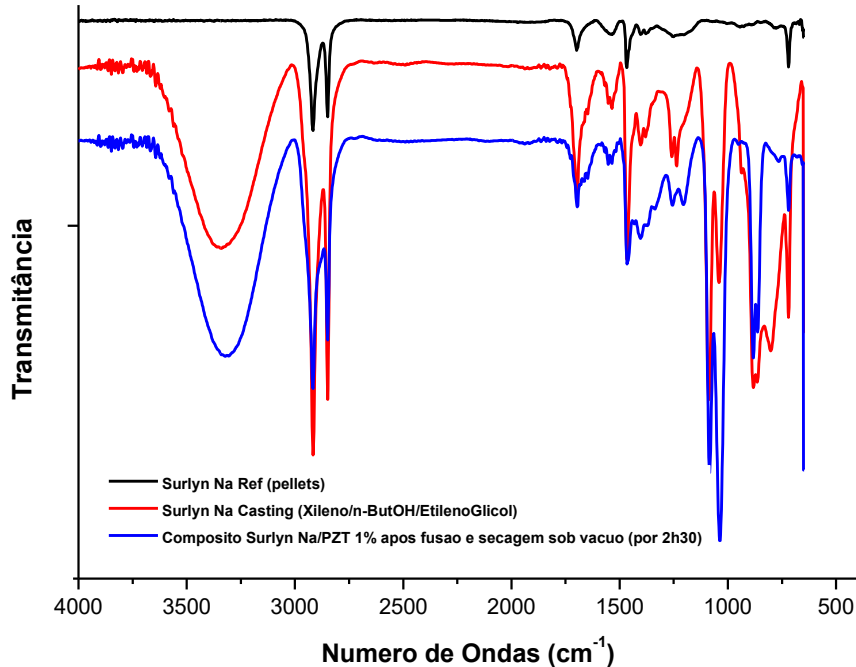
(b)

Fonte: Próprio autor (2016).

Mesmo após uma semana de secagem em estufa com circulação de ar e várias horas de secagem em sistema sob vácuo, a presença de solventes residuais nos filmes ainda foi detectada, conforme mostrados nos espectros por infravermelho (IV) a seguir (Figura A.7).

Análises por IV (Figura A.7) evidenciaram que, mesmo após longos períodos de secagem em estufa com circulação de ar e em estufa provida de sistema adaptado de secagem sob vácuo, as bandas típicas de estiramento axial devido à presença de grupos  $-OH$  de álcoois foram observadas na região em torno de  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000) nos espectros das amostras de filmes obtidos (ionômeros e compósitos ionômero-1% PZT), o que evidencia a presença dos solventes n-butanol e etileno glicol na amostra.

Figura A.7 – Espectro de absorção no IV das amostras de *pellets* do ionômero Surlyn® sódio, filmes de ionômero Surlyn® sódio e filmes de composto ionômero Surlyn® sódio-1% PZT, obtidos por *casting*.



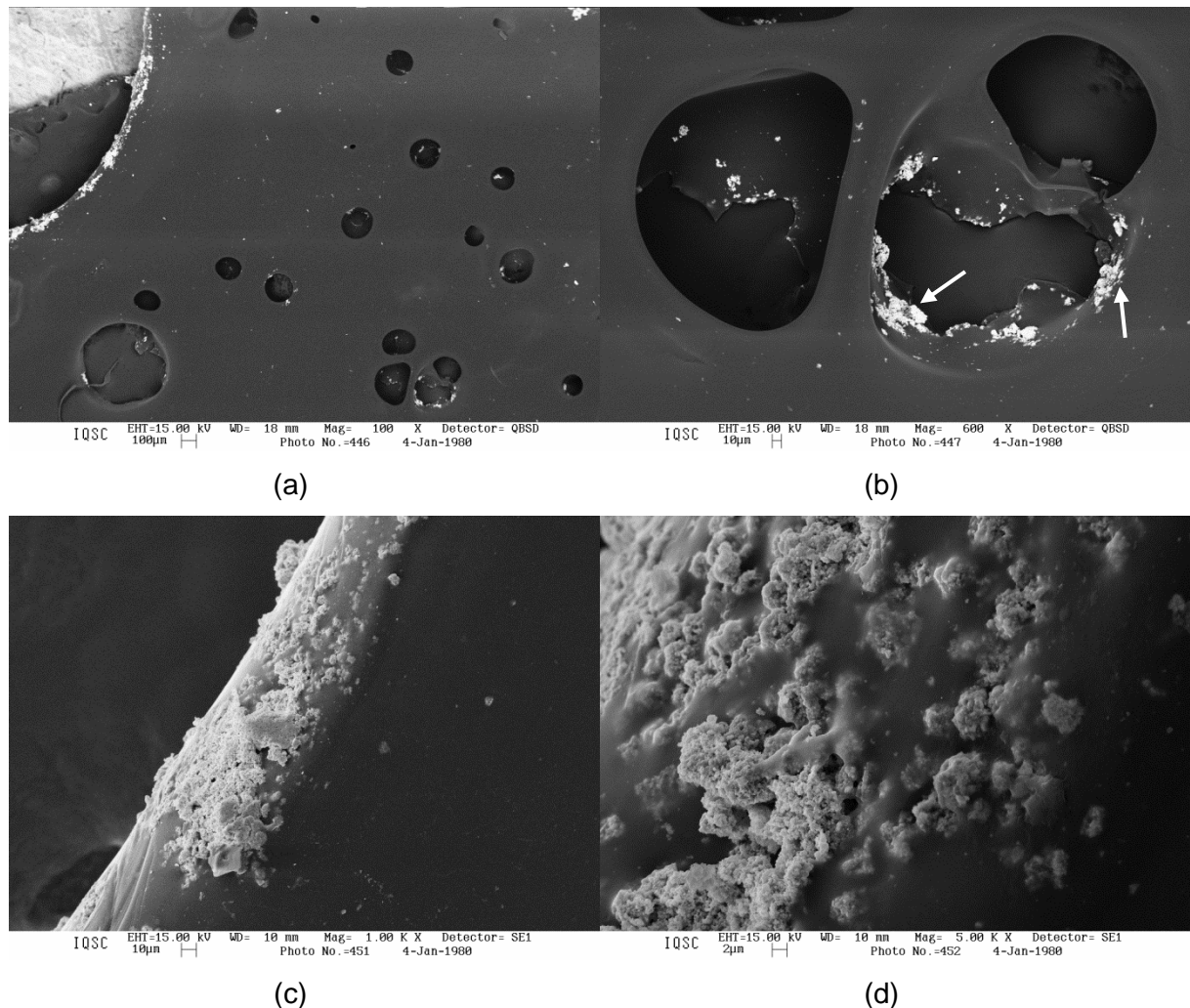
Fonte: Próprio autor (2016).

As bandas características da presença de anéis aromáticos *orto*, *meta* ou *para*-substituídos (como no caso do solvente xileno) costumam ser visualizadas na região de frequências de deformações angulares fora do plano, referentes às ligações C-H de anéis aromáticos, entre 740 – 860 cm<sup>-1</sup>, o que também pode ser observado nos espectros por IV mostrado na Figura A.7. Bandas referentes às deformações angulares de ligações C-H do etileno glicol também podem ser encontradas próximas a essa região (em torno de 890 cm<sup>-1</sup>) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Nas imagens obtidas das análises por MEV do filme do composto ionômero Surlyn® Na-1% PZT (Figuras A.8(a) e A.8(b)), verificou-se a presença de vazios na superfície assim como a tendência de acúmulo do material cerâmico nas bordas desses vazios (Figura A.8(b) – ver setas). O método de *casting* envolveu a evaporação dos solventes sob aquecimento, pois sob temperatura ambiente não foi possível evaporar o sistema de solventes utilizados uma vez que as temperaturas de

ebulição do xileno, do n-butanol e do etileno glicol encontram-se em torno de 140 °C, 118 °C e 197 °C, respectivamente, além de serem solventes poucos voláteis.

Figura A.8 – Imagens de MEV dos filmes de compósitos ionômero Surlyn® Na-1% PZT obtidos por *casting* com solventes (xileno/n-butanol/etileno glicol).



Fonte: Próprio autor (2016).

Nas imagens mostradas nas Figuras A.8(c) e A.8(d), observou-se que as partículas se aglomeraram na forma de *clusters*, o que resultou na dispersão e distribuição ineficiente do material cerâmico (PZT) na matriz polimérica. Diferenças nas polaridades da matriz polimérica (apolar) e das partículas de PZT (polar), além de diferenças nas naturezas químicas entre matriz polimérica (orgânica) e as partículas (inorgânicas) contribuíram para a baixa qualidade de dispersão e distribuição do PZT na matriz Surlyn®.

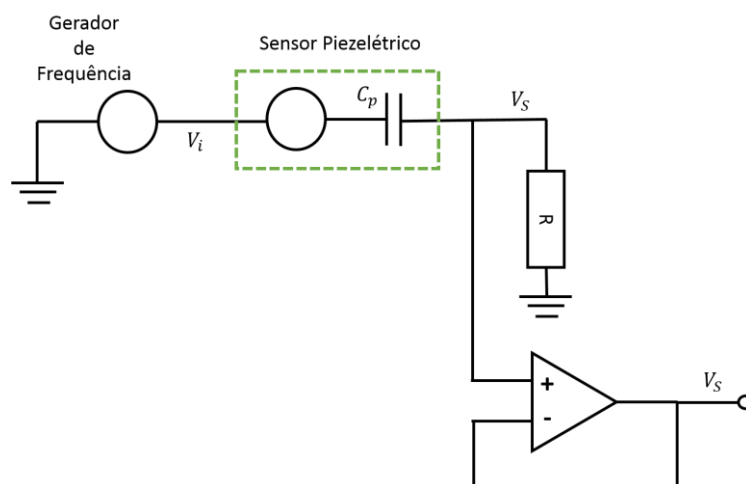


## APÊNDICE B – Testes preliminares dos filmes de compósito visando aplicação para monitoramento de danos estruturais

### B.1 Avaliação da resposta piezoelétrica do filme de compósito com eletrodos: Considerações preliminares

Para a avaliação da resposta elétrica do filme de compósito, modelou-se a mesma como uma fonte de tensão ligada a um elemento capacitivo, ou seja, representou-se o filme piezoelétrico através de um circuito elétrico equivalente (Figura B.1). Se a tensão gerada for suficientemente baixa, pode-se descartar o valor de tensão gerado e o sistema finalmente pode ser modelado somente por um capacitor de capacitância  $C_p$ .

Figura B.1 – Circuito elétrico equivalente utilizado para verificar o comportamento elétrico do filme de compósito.



Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

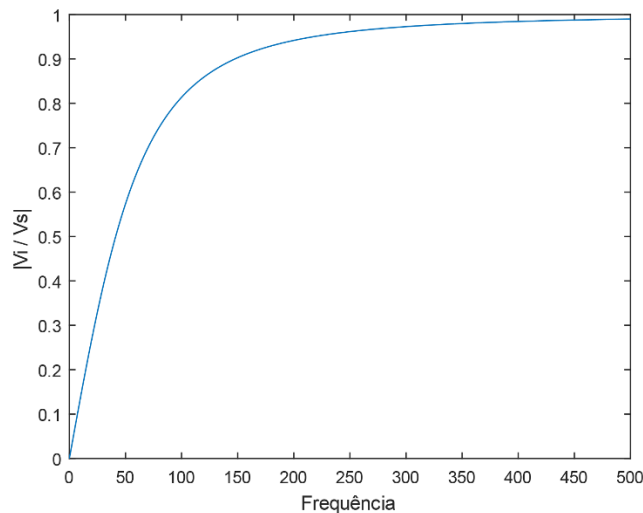
Portanto, ligando o sensor piezoelétrico a uma fonte de potência e a uma resistência  $R$ , tem-se que (Equação B.1):



$$\frac{V_i}{V_s} = \frac{j\omega RC_p}{1 + j\omega RC_p} \quad (\text{B.1})$$

Sendo:  $\omega$ , frequência de entrada;  $V_i$ , tensão de entrada aplicada pelo gerador de frequência; e  $V_s$ , tensão na saída do filme piezolétrico. Construindo o gráfico com base na Equação B.1, ou seja,  $V_i/V_s$  versus a frequência, conforme ilustrado na Figura B.2, tem-se que o comportamento do sistema deve iniciar em zero, crescer quase linearmente e, então, tender assintoticamente a “1” quando a frequência tende a infinito, sendo que os valores irão variar de acordo com  $C_p$  e  $R$ .

Figura B.2 – Comportamento esperado do sistema.



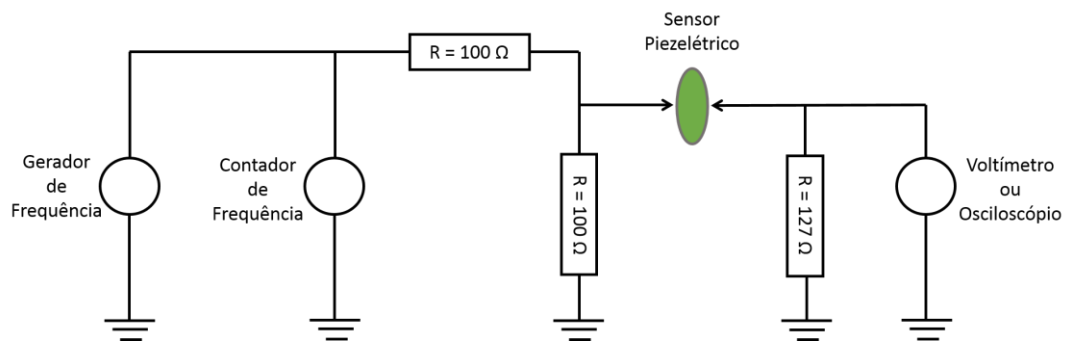
Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

Deste modo, torna-se possível verificar se o comportamento elétrico do filme piezoelétrico corresponde ao resultado esperado ou se há algum desvio. Portanto, obtendo-se o gráfico e sabendo-se o valor da resistência  $R$ , pode-se obter experimentalmente o valor da capacitância do sensor piezoelétrico.

Um outro circuito elétrico importante utilizado para avaliar a resposta elétrica do filme de compósito foi o que permite a determinação das frequências de ressonância elétrica do material. Com base na literatura, quando ligado a um campo elétrico de corrente alternada, um sensor piezolétrico se deforma ciclicamente na mesma frequência que o campo elétrico. A frequência na qual o sensor piezoelétrico

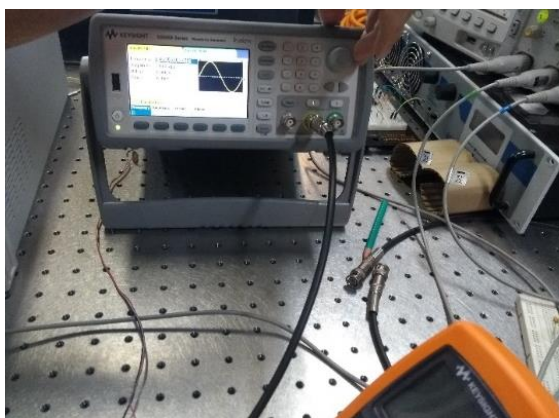
atinge máxima deformação (e conseqüentemente maior eficiência na conversão de energia elétrica em mecânica) corresponde a sua frequência de ressonância. O circuito elétrico ilustrado na Figura B.3 foi utilizado para determinar a frequência de ressonância do sensor piezoelétrico (SNaPZT3) e os testes estão evidenciados na Figura B.4. Dessa forma, nos testes, ajustou-se o gerador de frequência (variando a frequência do sinal do menor valor possível para valores cada vez mais altos) de tal modo que a leitura no voltímetro fosse máxima. Essa frequência correspondeu, então, à frequência de ressonância do sensor piezoelétrico em estudo, que neste caso foi o SNaPZT3.

Figura B.3 – Circuito elétrico a ser utilizado para determinar as frequências de ressonância do filme piezoelétrico.

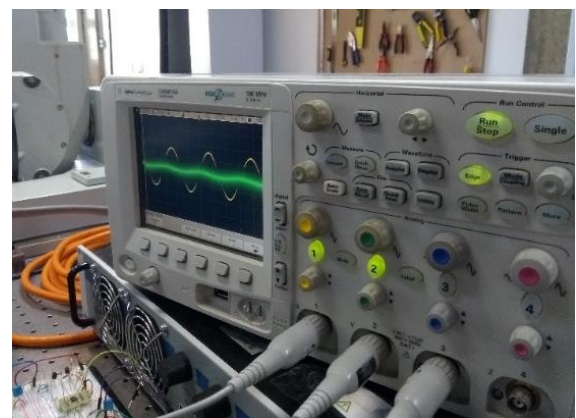


Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

Figura B.4 – (a) Fonte geradora de frequência e (b) osciloscópio usados para determinar as frequências de ressonância.



(a)



(b)

Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

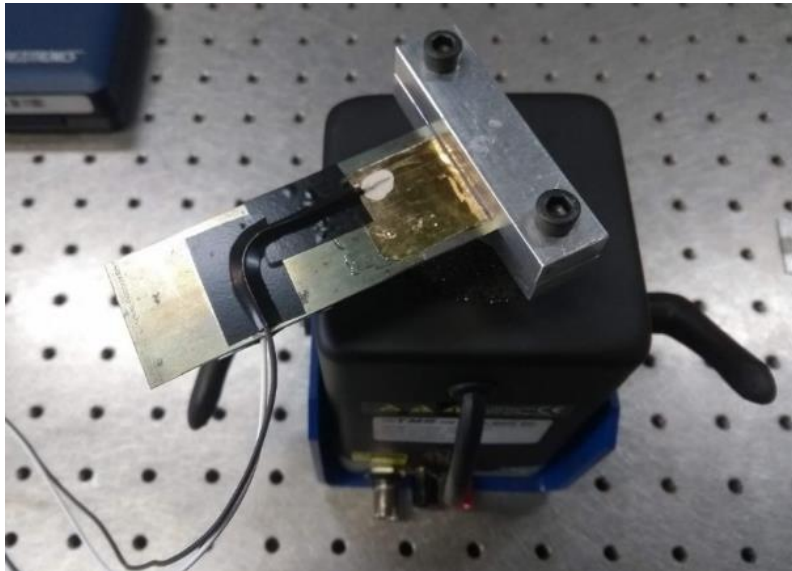
Todos estes testes foram realizados a fim de se verificar melhor a resposta elétrica do filme flexível de compósito. Porém, deve-se ressaltar que o ajuste dos equipamentos apresenta um dos grandes desafios a serem enfrentados para que seja possível se obter um sinal elétrico consistente por parte do sensor.

## B.2 Ensaios preliminares de aplicação do filme de compósito

Uma maneira de verificar as limitações e potencialidades de utilizar o filme flexível de compósito como sensor de dano estrutural foi a realização de um teste preliminar de vibração de uma estrutura (viga de aço mola) em que o mesmo estava acoplado. Para realizar tais ensaios, existem várias maneiras de se proceder, tais como:

1. Aplicar uma excitação (sinal de entrada) de base (ou seja, excitação realizada na extremidade fixada da viga) através de um *shaker* e medir a resposta gerada (sinal de saída) no sensor (Figura B.5);

Figura B.5 – Viga engastada (na posição horizontal) montada sobre um *shaker* para ensaio de vibração com excitação via aceleração de base.

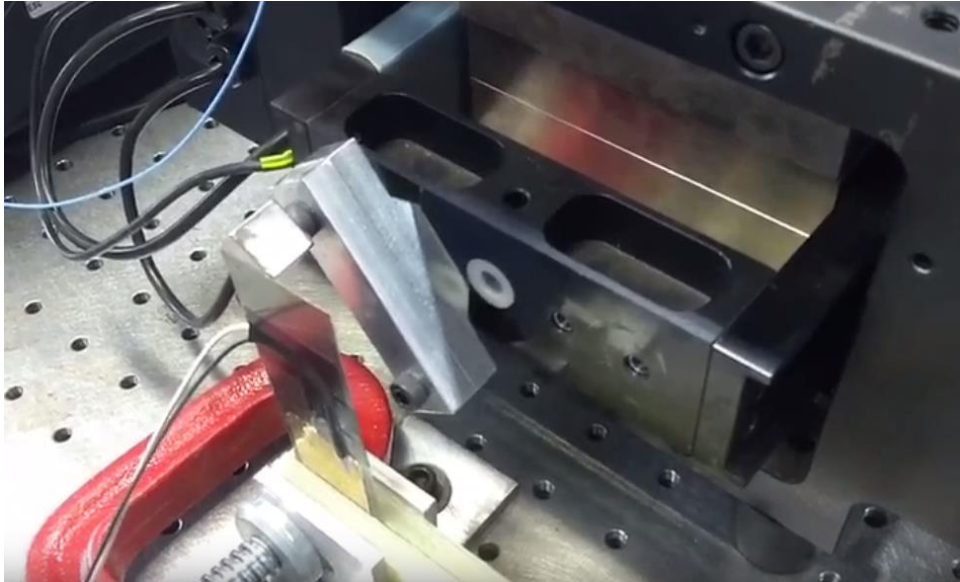


Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

2. Aplicar uma excitação (sinal de entrada) na extremidade livre da viga através de um *shaker* e medir a resposta gerada (sinal de saída) no

sensor (Figura B.6);

Figura B.6 – Viga engastada (na posição vertical) para ensaio de vibração com excitação na extremidade através de um *shaker*.



Fonte: Grupo de Estruturas Aeronáuticas/EESC/USP (2019).

3. Aplicar uma excitação (sinal de entrada) na extremidade livre da viga através de um martelo de impacto e medir a resposta gerada (sinal de saída) no sensor.

A aquisição dos sinais de entrada e saída foi realizada por um osciloscópio, sendo que os dados extraídos foram analisados posteriormente. Uma opção mais adequada consistiu em utilizar um equipamento LMS Scadas, que já possui embutidas diversas funções para análise modal, ou seja, um *software* capaz de realizar as análises necessárias. Vale ressaltar que os procedimentos 1 (Figura B.5) e 2 (Figura B.6) foram realizados, descartando-se o procedimento 3, porém não foram obtidos resultados consistentes para demonstrar a aplicação do filme como sensor, o que foi associado ao ajuste e/ou tipo de equipamentos empregados para filtrar e amplificar os sinais obtidos. Isto ocorreu porque, sob os níveis de excitação vibracional impostos, a deformação na viga em aço mola era demasiadamente pequena, fazendo com que a deformação do sensor piezoelétrico fosse também muito

reduzida. Isto, conseqüentemente, levou a execução de testes quase-estáticos com deformações mais elevadas (como apresentado no Capítulo 5) a fim de se obter sinais elétricos mais evidentes por parte do sensor.