UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PABLO NABUCO PORTES

MONTAGEM DE UMA CÉLULA PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE POLÍMEROS MYLAR E TERPHANE, UTILIZANDO UMA PONTE LCR.

MARINGÁ Novembro de 2011

PABLO NABUCO PORTES

MONTAGEM DE UMA CÉLULA PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE POLÍMEROS MYLAR E TERPHANE, UTILIZANDO UMA PONTE LCR.

Monografia apresentada como parte dos requisitos necessários para aprovação do componente curricular Trabalho de Conclusão do Curso de Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

MARINGÁ Novembro de 2011

PABLO NABUCO PORTES

MONTAGEM DE UMA CÉLULA PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE POLÍMEROS MYLAR E TERPHANE, UTILIZANDO UMA PONTE LCR.

Monografia apresentada como parte dos requisitos necessários para aprovação no Curso de Física.

Aprovada em _24_/_11_/_2011_

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento (Orientador)

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos (Membro 1)

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling (Membro 2)

AGRADECIMENTOS

Não caberão aqui todos aos quais gostaria de agradecer, pois direta ou indiretamente tive o auxílio de inúmeros amigos, não só na realização deste trabalho, como durante toda minha graduação.

Agradeço:

Aos meu pais, por todo apoio e carinho que sempre me deram.

A minha irmã Carolina, meu cunhado Cristiano e minha sobrinha Catarina, pelos momentos agradáveis e pela confiança.

Aos meus amigos, Jackes, Leandro, Patrick, Vinicius, Douglas, Fernando, Diego, Daniel, Nilson, Rafael, Juliana, Lediany e tantos outros que infelizmente não poderei citar, mas que com toda a certeza fazem parte desta conquista.

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Bento, pelo suporte e dedicação oferecidos a mim, mais que um orientador se tornou um amigo.

A todos os professores que me guiaram durante todo este trajeto acadêmico.

A todo o GEFF, ao Grupo de Materias e a COMCAP, pela ajuda nos estudos e empréstimo de ferramentas.

E a todos os colegas que tive o prazer de conhecer e trabalhar junto, no decorrer de toda minha graduação.

Deixo um grande abraço e o meu muito obrigado, a todas estas queridas pessoas que com certeza levarei comigo durante toda minha vida.

"A mente que se abre a uma nova idéia

jamais voltará ao seu tamanho original."

(Albert Einstein)

RESUMO

O presente trabalho, trata de medir propriedades dielétricas em diferentes polímeros e analisa sua dependência em relação a frequência, mostrando mudanças nas características dielétricas das amostras. Os polímeros utilizados no trabalho, foram filmes de poliéster Mylar e Terphane. O método de obtenção de dados foi feito de maneira indireta, utilizando-se uma ponte LCR.

Como parte de extrema importância no trabalho, está a elaboração e montagem da célula, suporte das amostras, bem como toda a preparação das mesmas (dimensionamento e metalização).

De resultado, obteve-se curvas de resposta de capacitância e constante dielétrica em função da frequência do campo elétrico.

O método se mostrou rápido e eficiente, mas também que necessita de ajustes. Espera-se que com os reparos feitos, e com aprendizado adquirido no manuseio da ponte LCR, melhores resultados sejão obtidos.

Palavras-chave: Ponte LCR, Mylar, Terphane, Propriedades Dielétricas, Capacitância.

Sumário

1	INT	RODUÇÃO	1		
2	MATERIAIS POLIMÉRICOS 1				
	2.1	POLIÉSTERES INSATURADOS	2		
	2.2	POLÍMEROS MYLAR	2		
	2.3	POLÍMEROS TERPHANE	3		
3	DIE	LÉTRICO	4		
	3.1	POLARIZAÇÃO DO DIELÉTRICO	5		
	3.2	RESPOSTA DIELÉTRICA EM POLÍMEROS	6		
4	CON	DUTIVIDADE E RESISTIVIDADE	7		
5	FUN	ÇÕES DIELÉTRICAS	8		
	5.1	PERMISSIVIDADE COMPLEXA	8		
	5.2	CONSTANTE DIELÉTRICA COMPLEXA 1	0		
	5.3	IMPEDÂNCIA COMPLEXA 1	0		
	5.4	ADMITÂNCIA COMPLEXA 1	1		
	5.5	FATOR DE PERDA DIELÉTRICA 1	1		
6	OBJ.	ETIVO1	2		
7	MAT	TERIAIS1	2		
8	8 METODOLOGIA				
9	RES	ULTADOS E DISCUSSÃO1	8		
	9.1	DADOS MYLAR 1	8		
	9.2	DADOS TERPHANE	5		
1	0 C	ONCLUSÃO2	7		
1	1 R	EFERÊNCIAS2	8		

1 INTRODUÇÃO

No cotidiano de trabalho do laboratório de fotoacústica, nos deparamos com constantes estudos a cerca dos mais diversos tipos de materiais. Como de costume e pela conveniência do local, esses materias são vistos à luz de seus fenômenos ópticos, acústicos e térmicos.

Buscando uma nova abordagem, principalmente no estudo de materiais poliméricos, surgiu a idéia do desenvolvimento de um método que pudesse trazer novas informações sobre a fonte de pesquisas.

Este método se tornou possível, após a adesão de uma ponte LCR feita pelo GEFF. Com este equipamento, um novo leque de propriedades físicas tornaram-se possíveis de serem mensuradas com certa facilidade, como: impedância, admitância, capacitância, resistência, constante dielétrica entre outras.

Neste trabalho, além de tentarmos entender um pouco mais sobre polímeros já estudados a tempo pelo grupo, buscamos principalmente conhecer e aprender a manusear com facilidade a ponte LCR, com auxílio da qual, espera-se que possamos desenvolver um grande número de novas pesquisas.

2 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Os materiais poliméricos não são novos, eles têm sido usados desde a antiguidade, contudo, nessa época, somente os polímeros naturais eram usados.

A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Neste início os polímeros eram apenas modificados a partir de materiais naturais. [3]

Somente no início do século XX, os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e com menor custo, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa. [1]

Dentre os materiais básicos, os poliméricos foram os que mais cresceram em utilização nos últimos anos, com uma relevante tendência à desaceleração neste consumo, pois já teriam substituído os metais, o vidro e o papel na maioria dos principais mercados em que poderiam fazê-lo. [2]

2.1 POLIÉSTERES INSATURADOS

Os poliésteres insaturados são ésteres complexos formados pela reação de um diálcool (glicol) e um anidrido ou ácido dibásico (diácido) com liberação de uma molécula de água. Em virtude da reação ocorrer nas duas extremidades da cadeia, é possível ter moléculas muito compridas e obter-se uma multiplicidade de grupos éster.

O poliéster insaturado é produzido quando qualquer dos reagentes contém insaturações. A denominação insaturado é proveniente da presença de duplas ligações presentes na sua cadeia molecular. A insaturação do poliéster é fornecida, geralmente, pelo ácido ou anidrido maleíco, assim como pelo seus isômero, ácido fumárico.

Os poliésteres insaturados podem ser formados em duas etapas, condensação do ácido e do álcool, para formar uma resina solúvel, e depois, adição de um agente de interligação, para formar uma resina termoestável que são os filmes de poliéster (Mylar e Terphane) ou fibras têxteis (Dacron). [4]

2.2 POLÍMEROS MYLAR

O Filme de Poliéster Mylar foi criado pela Du Pont em 1952, foi o primeiro filme de poliéster a ser oferecido comercialmente. O Mylar foi especialmente projetado para atender a uma diversa série de necessidades e usos na indústria. O seu conjunto de propriedades físicas, elétricas, químicas e térmicas fazem dele a solução mais indicada para uma ampla gama de aplicações técnicas – desde um condutor até isolante térmico, elétrico e físico, ou no auxílio a processos de manufatura.

O Mylar pode ser associado a praticamente todo processo industrial, podendo ser laminado, metalizado, estampado, corrugado ou impregnado. Com a aplicação de adesivo pode ser unido a qualquer superfície, mesmo a materiais abrasivos.

Usuários do Mylar desfrutam de grandes benefícios, diante do excelente custo do material, frente a suas vantagens técnicas. [5]

Algumas possibilidades de aplicação são:

- Membranas
- Placas de circuito impresso
- Enrolamento de motores
- Cabos
- Capacitores
- Etiquetas

2.3 POLÍMEROS TERPHANE

Os filmes de poliéster Terphane, foram desenvolvidos pela própria Terphane que é a maior empresa fabricante de boPET (biaxialmente-orientado de poli(tereftalato de etileno)) do Brasil.

A Terphane comercializa filmes de poliéster adequados aos mais variados processos de conversão de embalagens flexíveis (impressão base aquosa e solvente, laminação com adesivo com e sem solvente, "extrusion coating", metalização). No mercado de embalagens flexíveis destacam-se vários segmentos em que os filmes Terphane são usados como solução tecnológica e comercial, como: [6]

- café
- leite em pó
- refresco em pó
- bebidas prontas
- produtos líquidos
- iogurte
- ração animal
- queijo e coco ralado

A Terphane oferece para o setor industrial, filmes de poliéster com características especiais (pigmentados, aditivados, metalizados, alta transparência, superfície modificada, alta estabilidade térmica e dimensional) para uma extensa variedade de aplicações, onde se destacam os seguintes mercados: [6]

- cabos telefônicos
- filmes para termo-transferência (TTR)
- frontal de etiquetas e emblemas
- "liner" de etiquetas e auto-adesivos
- "heat transfer"
- desmoldagem de telhas de fibra de vidro

3 DIELÉTRICO

Dielétricos são materiais que oferecem resistência à passagem de corrente elétrica, mas que, quando postos entre as placas de um capacitor, possuem a capacidade de armazenar energia elétrica, devido ao deslocamento de cargas (polarização), sob efeito de um campo elétrico.

Existem diferentes tipos de capacitores que são classificados de acordo com o material dielétrico que é usado entre suas placas condutoras. Apesar de qualquer isolante de boa qualidade servir como um dielétrico, cada tipo possui características que o fazem mais, ou menos recomendável para determinada aplicação. A carga armazenada em um capacitor é dada por:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C}.\mathbf{V} \tag{1}$$

Onde C é a capacitância do capacitor e V a tensão aplicada. A quantidade de carga Q para um dado valor de tensão aplicada é a soma dos dois componentes: Qo, que é a carga que existiria se as placas do capacitor estivessem separadas pelo vácuo, e Qd, que é a carga devido à polarização do dielétrico que separa as duas placas. [11]

3.1 POLARIZAÇÃO DO DIELÉTRICO

Se um material contém moléculas polares, elas geralmente estão distribuídas randomicamente, se nenhum campo elétrico é aplicado. A aplicação de um campo elétrico poderá polarizar o material, através da orientação dos momentos dipolares das moléculas polares (Figura 1).

Quando uma tensão é aplicada entre dois eletrodos que constituem as placas de um capacitor separado por um material dielétrico, as cargas dos átomos, moléculas e íons presentes no material, vão sofrer deslocamento em resposta ao campo aplicado.

Esse fenômeno é chamado de polarização dielétrica. A presença do material dielétrico, desta forma, aumenta a carga armazenada nas placas do capacitor, e a razão da carga com e sem dielétrico é definida como constante dielétrica relativa do material:

$$k = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q_d}{Q_0}$$
(3)

Se a tensão imposta varia com o tempo, como no caso de circuitos alternados, as cargas no capacitor sofrerão um realinhamento para outra distribuição de equilíbrio, ditado pelo novo campo, gerando uma corrente alternada devido a esse deslocamento de carga. [11]



Figura 1: Polarização do dielétrico[11]

Para um capacitor de placas paralelas, a relação entre capacitância e a constante dielétrica do material colocado entre suas placas é dada pela seguinte equação

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{d}$$

(4)

Onde:

- ϵ_0 é a permissividade do espaço livre (8,85 x 10⁻¹² F/m)
- A é a área coberta pelo capacitor (m²)
- d é a distância entre as placas (m)

3.2 RESPOSTA DIELÉTRICA EM POLÍMEROS

Quando um potencial elétrico é aplicado entre as placas de um capacitor separadas por um polímero, as cargas presentes neste material, na forma de íons ou moléculas, são deslocadas de acordo com o seu sinal, em direção a essas placas, que constituem os eletrodos positivo e negativo (Figura 1). Esse fenômeno de polarização pode ser classificado de acordo com a sua natureza atômica ou molecular, nas categorias abaixo definidas. [12 - 14].

Polarização eletrônica: Surge quando elétrons são deslocados de suas posições de equilíbrio em relação ao núcleo atômico e um momento de dipolo induzido é produzido.

Polarização atômica: Outro tipo de polarização induzida, encontrada em moléculas formadas por dois átomos diferentes. A distribuição eletrônica nessas moléculas não é simétrica e desta forma, a aplicação de um campo elétrico externo causa um deslocamento de seus núcleos atômicos.

Enquanto as ressonâncias atômicas e eletrônicas originam-se de dipolos Induzidos, há muitos polímeros que possuem dipolos permanentes, resultando em:

Polarização dipolar: Proveniente da orientação de dipolos permanentes moleculares ou seguimentos de moléculas, sob a influência de um campo elétrico.

Polarização iônica: Resulta da migração de portadores de cargas, de origem intrínseca ou extrínseca. Cargas migracionais intrínsecas são inerentes à cadeia polimérica e seus grupos funcionais, incluem condução protônica, efeitos indutivos e de ressonância. Cargas migracionais extrínsecas são impurezas iônicas remanescentes dos vários processos de síntese dos componentes da formulação do polímero.

Outros dois aspectos devem ser levados em consideração no estudo dielétrico de polímeros. O primeiro é a polarização eletródica, resultante do acúmulo de íons na interface polímero-eletrodo, o segundo trata-se da polarização interfacial, proveniente do acúmulo de cargas nas interfaces entre os componentes de sistemas heterogêneos, por exemplo, compósitos.

Portanto, a resposta dielétrica de um polímero, quando um potencial alternado é aplicado em uma grande faixa de freqüências, pode ser relacionada a um mecanismo de polarização específico. [11]

4 CONDUTIVIDADE E RESISTIVIDADE

A condutividade elétrica (σ) é o resultado do fluxo de corrente devido ao movimento de cargas dentro do material. Como já foi citado anteriormente, essas cargas

podem ser de origem intrínseca ou extrínseca. A condução elétrica em materiais isolantes elétricos é um fenômeno de grande importância que acaba por determinar o uso desses materiais em aplicações de engenharia. A condutividade elétrica definida como: [11]

$$\sigma = qn\mu$$

(5)

Na qual q é a carga do portador, n é a concentração de portadores e μ é a mobilidade dos portadores (velocidade do portador sob ação de um campo elétrico de valor unitário, cuja unidade física é m² V⁻¹ s⁻¹).

Os polímeros são em geral materiais isolantes elétricos e, portanto apresentam baixa condutividade, normalmente na faixa de $10^{-12} (\Omega m)^{-1}$ e $10^{-18} (\Omega m)^{-1}$. A resistividade elétrica é definida como o inverso da condutividade:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

(6)

5 FUNÇÕES DIELÉTRICAS

São diversas as formas de representar a resposta do polímero em relação ao potencial aplicado, esta resposta será mais bem ilustrada de acordo com sua freqüência característica. Assim, através da investigação das propriedades dielétricas do material, é permitido obter informações relacionadas aos movimentos moleculares e processos de relaxação.

Embora não as utilizemos de forma prática em nosso trabalho, traremos aqui, formas de descrever as propriedades dielétricas através de diferentes funções.

5.1 PERMISSIVIDADE COMPLEXA

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{1}{jaCoZ}$$
(7)

Onde ε' é a parte real da permissividade, ε'' é a parte imaginária e j = $\sqrt{-1}$. A componente real da permissividade (ε') é chamada por alguns autores de constante dielétrica ou permissividade relativa, o que gera um pouco de confusão, já que a definição verdadeira de constante dielétrica é a razão entre a parte real da permissividade complexa (ε') e a permissividade no vácuo (ε_0). A componente imaginária (ε'') é o fator de perda ou dissipação. [11]

A permissividade relativa (ϵ ') é uma medida da polarizabilidade do meio através do campo elétrico aplicado. Está relacionada com a natureza capacitiva do material, ou seja, com sua capacidade de armazenar energia. A contribuição de dipolos e íons para a medida da permissividade relativa, depende do número de espécies presentes e da capacidade de orientarem-se com o campo elétrico na faixa de freqüência utilizada na medida. Quando uma voltagem é aplicada entre as placas de um capacitor separadas por um dielétrico, a polarização máxima deste material corresponde ao seu maior alinhamento de cargas induzidas ou orientadas, gerando um campo interno oposto e maior que o campo externo aplicado (E): [11]

$$E_{DNT} = \frac{E(\varepsilon / \varepsilon_0 + 2)}{3}$$
(8)

Onde ε_0 é a permissividade do vácuo (8,85x10⁻¹² F/m) e ε a permissividade do dielétrico. Portanto, quanto maior a permissividade (ε) do material, maior a sua polarização sob ação de um campo externo, e maior o número de espécies dielétricamente ativas no material. O fator de perda (ε ") é uma medida da energia requerida para o movimento molecular, ou seja, a energia dissipada por este movimento na presença de um campo elétrico. Consiste de duas contribuições: a energia dissipada devido à orientação de dipolos moleculares, e a energia dissipada devido à migração de espécies iônicas. Portanto, as componentes real e imaginária de ε e ε * podem ter contribuições dipolares e iônicas:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{*} = \boldsymbol{\varepsilon}_{d} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}_{i}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{**} = \boldsymbol{\varepsilon}^{**}_{d} + \boldsymbol{\varepsilon}^{**}_{i}$$
(9)
(10)

A parte real da permissividade (ϵ ') está relacionada com o armazenamento dielétrico, e a pare imaginária (ϵ ") com a dissipação dielétrica. Ou seja, o armazenamento dielétrico corresponde ao armazenamento de energia no campo elétrico interno (equação 8), e a dissipação dielétrica corresponde à perda de energia durante o movimento de dipolos e íons, devido ao atrito (efeito joule).[11]

5.2 CONSTANTE DIELÉTRICA COMPLEXA

$$k^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} - j\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} = k' - jk''$$
(11)

A constante dielétrica complexa representa uma comparação entre a permissividade do material e a do vácuo. Normalmente a razão ε */ε excede a unidade e, tal como a permissividade, é uma medida da polarizabilidade do material dielétrico.

Da mesma forma que a permissividade complexa, a parte real da constante dielétrica está relacionada com o armazenamento dielétrico e a parte imaginária com a dissipação. [11]

5.3 IMPEDÂNCIA COMPLEXA

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*}$$

(12)

Onde, C é a capacitância geométrica do capacitor, isto é, o produto entre a permissividade do vácuo (ε) e a constante de célula K. A constante de célula K é definida como a razão entre a área dos eletrodos que constituem o capacitor e a espessura do dielétrico (K= área/espessura) e ω é a freqüência angular (2 π f). Em um capacitor, a impedância é inversamente proporcional à capacitância, ou seja, à capacidade de armazenamento de carga e, deste modo, à polarizabilidade do dielétrico. A parte real da impedância complexa (Z') está relacionada a efeitos dissipativos do dielétrico. [11]

5.4 ADMITÂNCIA COMPLEXA

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY'' = j\omega C_0 \varepsilon^*$$
(13)

Isto é, o inverso da impedância, e portanto, diretamente relacionada com a permissividade complexa. Do mesmo modo que a impedância complexa, a parte real da admitância complexa (Y') está relacionada com a perda ou dissipação de energia, enquanto a parte imaginária está relacionada com o armazenamento de energia devido ao dielétrico. [11]

5.5 FATOR DE PERDA DIELÉTRICA

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{Z'}{Z''} = \frac{Y}{Y''}$$
(14)

Ou seja, a razão entre a dissipação dielétrica e o armazenamento de energia, para qualquer função dielétrica.

Após a definição destas funções dielétricas, cabe salientar que geralmente, a impedância complexa é empregada para condutores iônicos porque é mais fácil diferenciar efeitos localizados de efeitos no meio do material. Entretanto, a comparação com o módulo complexo e dados do fator de dissipação permite uma interpretação dos processos microscópicos responsáveis pela resposta c.a da medida. [11]

6 OBJETIVO

Propõe-se no seguinte trabalho, estudar propriedades dielétricas de polímeros Mylar e Terphane, analisando seu comportamento mediante a variação de freqüência. No entanto, para realização do mesmo, a meta principal dos estudos é o desenvolvimento de uma célula capaz de interfacear amostra (polímeros) e equipamento de medidas (Ponte LCR).

Espera-se, com as pesquisas realizadas, encontrar-se uma boa aproximação dos resultados obtidos com o previsto na bibliografia estudada. Além de aprimorar o entendimento e utilização da ponte LCR, não apenas para que se façam experimentos em polímeros, mas para todo tipo de material, sendo assim, mais um útil equipamento para o laboratório de fotoacústica.

7 MATERIAIS

- GW-Instek LCR-Meter 816
- Amostras de Mylar

Diâmetro	Espessura
7,921 mm	(271± 0,5) μm

• Amostras de Terphane

Diâmetro	Espessura
7,981 mm	(51± 0,5) μm

- Capacitor de Placas Paralelas (célula desenvolvida para o experimento)
- Evaporadora da COMCAP
- Computador do Laboratório de Fotoacústica

8 METODOLOGIA

O trabalho teve início com a escolha dos polímeros a serem estudados. Por conveniência e facilidade de se encontrar no laboratório, optou-se pelos filmes de poliéster Mylar e Terphane. Por encontra-las sem nenhum tipo de especificação, não conseguimos determinar parâmetros importantes como temperatura de fusão, condutividade e resistividade. Embora esses valores pudessem ser calculados com o auxílio da ponte LCR, eles não fazem parte das nossas prioridades.

As amostras foram cortadas com o auxílio de um vazador, em formato circular, formato este planejado pela praticidade nos futuros cálculos de capacitância.

Depois de devidamente cortadas, as amostrados foram submetidas ao processo de metalização, na qual uma fina camada de ouro foi depositada sobre a superfície dos polímeros, com o intuito de homogeneizar a aplicação do campo elétrico sobre o material (Figuras 2 e 3).



Figura 2: Amostras de Mylar



Figura 3: Amostras de Terphane

Após o processo de metalização, foi tomado o devido cuidado de lixar as bordas das amstras, para que não se permitisse que estas atuassem como condutores.

Em busca de uma forma de medir a constante dielétrica dos polímeros, foram propostos dois métodos distintos. O primeiro utilizando-se um amplificador lock-in e o segundo utilizando-se uma ponte LCR. Devido a dificuldades na aquisição de dados via lock-in e a recente compra da ponte LCR, pelo GEEF, optou-se por fazer apenas medidas através segundo método, visando também, o aprendizado no manuseio do novo aparelho.

Após o preparo das amostras, e definido o método de obtenção de dados, foi a vez de planejar uma forma de conectar os polímeros à ponte LCR. Para isso, foi dimensionado e construído um suporte que atuaria como uma espécie de "capacitor de placas paralelas". Esta parte, junto da calibração do equipamento (ponte LCR), se tornou a principal de todo o trabalho. Depois de muita pesquisa e inúmeros projetos infrutíferos, chegou-se ao modelo mais eficaz, mostrado na figura 5. Ela possui 16 cm de comprimento por 10 cm de altura. As molas que fixam a amostra estão à 5 cm de altura e os eletrodos são feitos de cobre.



Figura 4: Primeiro projeto da célula capacitiva



Figura 5: Célula utilizada nas medidas de constante dielétrica

Com o sistema todo montado (conforme mostrado nas figuras 6 e 7), foram realizadas medidas diretas de capacitância, tanto nos polímeros de Mylar quanto nos de Terphane, em todo o range de frequência concedido pela ponte, sob tensão fixa de 1 volt e a temperatura ambiente de 25º C.



Figura 6: Esquema representativo do sistema de aquisição de dados



Figura 7: Foto do sistema montado para aquisição de dados

Feitas as medidas de capacitância, através da equação 4 foram calculadas suas respectivas constantes dielétricas.

Com todos os dados obtidos, foram feitos gráficos que caracterizam capacitância e constante dielétrica dos polímeros estudados, em função da frequência de oscilação do campo elétrico aplicado.

9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1 DADOS MYLAR

Como citado na metodologia, com as amostras de polímeros Mylar, foram medidas suas capacitâncias em função da frequência.

Devido ao fato da Ponte LCR não conter um modo de varredura automática, optou-se pela tomada de pontos de resposta, de duas maneiras diferentes. A primeira, coletando valores de capacitância a cada 100 Hz de frequência, e a segunda, a cada 50 Hz. Lembrando que o range de frequência da ponte, vai de 100 Hz a 2000 Hz.

Com os dados obtidos, construímos os gráficos de capacitância em função do logaritmo da freqüência. Por representarem com melhor clareza a relação entre as grandezas, optou-se por expor apenas as medidas feitas com variação de 50 Hz.



Figura 8: Gráfico de Capacitância(nF) x logaritmo da Frequência(Hz)para a amostra de Mylar.

Em seguida, com o auxílio da equação 4, foram calculados os valores de constante dielétrica para cada ponto correspondente ao gráfico anterior. Com isto em mãos, foi feito o gráfico de constante dielétrica em função do logaritmo da frequência.



Figura 9: Gráfico de Constante Dielétrica x logaritmo da Frequência (Hz) para a amostra de Mylar.

Da equação 4, sabemos que capacitância e constante dielétrica são diretamente proporcionais, por isso os gráficos das figuras 8 e 9 são muito parecidos. Se os observamos detalhadamente, vemos que ambos apresentam uma queda de capacitância e constante dielétrica com o aumento da frequência.

Olhando apenas para a figura 8, esta queda é mais acentuada entre 100 e 350 Hertz que representam respectivamente 6,37 e 5,87 picoFarads, a partir daí, a capacitância tende variar pouco até 2kHz. Ao olharmos para o gráfico da figura 9, registramos para 100 e 350 Hertz de freqüência, uma queda na constante dielétrica de 3,95 para 3,64, uma queda percentual de 9%. Após 350Hz a curva se atenua até os 2kHz, nossa freqüência limite.

Esta queda acentuada, entre 100 Hz e 350 Hz, apresenta características de condutividade da amostra, ou seja, alguma falha em sua prepareção ou manuseio. Fatores que podem ter influenciado são a temperatura atingida na metalização e a compressão da mesma com o uso de pinças.

Para compararmos nossos resultados, citaremos alguns trabalhos que também tratam de polímeros, porém não puros como os nossos.

A primeira referência é o trabalho de M. Akram [8] que estuda propriedades dielétricas em compósitos poliméricos industriais. Em seu artigo, ele mostra um gráfico (figura 10) de constante dielétrica em função do logaritmo da frequência para quatro amostras diferentes. São elas:

Amostra A (resina pura de poliéster);

Amostra B (poliéster + 50% de fibra de vidro E);

Amostra C (poliéster +50% de fibra de vidro C);

Amostra D (poliéster + 50% de fibra de vidro S).

Composition	E-Glass	C-Glass	S-Glass
SiO_2	52.4	64.4	64.4
Al_2O_3 , Fe_2O_3	14.4	4.1	25.0
CaO	17.2	13.4	_
MgO	4.6	3.3	10.3
Na_2O, K_2O	0.8	9.6	0.3
Ba_2O_3	10.6	4.7	_
BaO	_	0.9	_

Figura 10: Tabela de Composição do vidro usado para a fabricação de fibras. (valores em %)[8]

Observando o gráfico da figura 11, vemos que ele faz uma varredura entre 350Hz e 3,5MHz de freqüência. Se atentarmos para faixa em que trabalhamos (de 100 a 2000 Hertz), todas as amostram demonstram a diminuição da constante dielétrica com o aumento da freqüência. A linha pontilhada em vermelho representa o limite da freqüência que nossa ponte LCR alcança, isto é, aproximadamente 2kHz.



Figura 11: Gráfico de Constante dielétrica x logaritmo da Frequência (Hz)[8] para os compósitos estudados por M. Akram.

A amostra que, por composição, mais se aproxima dos polímeros por nós estudado é a amostra A, pois é feita de resina de poliéster puro. Se observarmos bem para a figura 9, vemos que, entre 350 e 2000 Hertz, o Mylar possui um comportamento muito parecido com o expresso pela amostra A, no mesmo intervalo de freqüência expresso na figura 11 (limitado pela linha pontilhada). Por não serem o mesmo material, os valores das constantes dielétricas não são compatíveis, cerca de 3,6 para o Mylar e 6,1 para a amostra A (em 350 Hz). Entretanto, a comparação dos gráficos das figuras 9 e 11 nos levam a resultados satisfatórios.

Outro trabalho que nos serviu de referência, foi o realizado por Y. Bai [9], onde são estudados compósitos de pó de cerâmica e polímeros PMN–PT (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃). Y. Bai mostra gráficos de constante dielétrica e perda dielétrica em função de freqüência e temperatura, aquele que nos chamou atenção é o gráfico da figura 12.



Figura 12: Gráfico de Constante dielétrica x Frequência (Hz); Perda dielétrica x Frequência (Hz)[9]para os compósitos estudados por Y. Bai.

No gráfico logo acima temos duas curvas, a representada pela seta apontando à direita, trata da perda dielétrica, a que nos interessa, está representada pela seta que aponta para a esquerda, pois mostra a variação da constante dielétrica com a freqüência.

Embora novamente o material estudado não seja o mesmo que o nosso, é válido fazermos algumas observações.

O gráfico da figura 12 varre freqüências entre 1kHz e 100MHz, portanto nos dá um comportamento bem amplo da constante dielétrica de suas amostras com o aumento da freqüência.

Demarcamos com a linha pontilhada vermelha, a região de freqüência que mais se aproxima da estudada por nós. Assim como na figura 9, observamos na figura 13 que a constante dielétrica cai com o aumento da freqüência, porém, por estar em uma escala muito maior, o sinal nos parece ruidoso nestas limitações se comparado com o restante do gráfico.



Figura 13: Ampliação da faixa de freqüência sob a qual o Mylar foi estudado.

Ao analisarmos esta mesma banda de freqüência (1kHz a 2kHz), agora através do da figura 9, notamos que este mesmo ruído não se faz presente, e vemos que nossas medidas representam um comportamento local bem definido.

Comparamos também, valores nominais da constante dielétrica do Mylar para algumas freqüências padrão. Através da tabela abaixo, vemos que os valores medidos se aproximam dos tidos como referência.

DIELECTRIC CONSTANT	
Material	100 HZ
Teflon (TFE)	2.10
TPX (Methylpentene Polymer)	2.12
Polypropylene Copolymer	2.20-2.60
Polypropylene Unmodified	2.25
Polyethylene (Low Density	2.25-2.35
UHMW	2.30
Polyethylene (High Density)	2.30-2.35
ABS (High Impact)	2.40-5.00
Polystyrene (General Purpose)	2.45-2.65
Halar	2.50
Rulon	2.50—2.60 ^a
Kel-F	2.60
Noryl	2.64
PVC: Rigid	2.80-3.10
Ultem (Unfilled Polyetherimide)	3.00
Polysulfone	3.07
Polycarbonate (10% Glass Filled)	3.08
Polyethersulfone (Unfilled)	3.10
ABS (Medium Impact)	3.10
Polycarbonate (Unfilled)	3.17
Mylar	3.30
Polycarbonate (20% Glass Filled)	3.31
PVC: Flexible	3.30-4.50
Ultem (20% Glass Filled Polyetherimide)	3.50 ^b
Ultem (10% Glass Filled Polyetherimide)	3.50 ^b
Acrylic (Cast)	3.50-4.50
Polycarbonate (40% Glass Filled)	3.53
Celcon (Unfilled Acetal Copolymer M90)	3.70
Ultem (30% Glass Filled Polyetherimide)	3.70 ⁶
CAP	3.70-4.30
Kydex (PVC/Acrylic Alloy)	3.90
Celcon (25% Glass Filled	
Acetal Copolymer)	3.90
Nylon 6/6 (Unfilled)	4.00-4.60
Torlon	4.10-7.30 ^c
Polyurethane (Urethane Thermoplastic Elastomer)	6.30
Phenolic (Unfilled)	6.5017.50
Kynar (PVDF)	8.40

Figura 14: Tabela de Valores de constante dielétrica de vários materias. [19]

De acordo com a tabela, a constante dielétrica do Mylar é de 3,3 quando submetido a 100 Hz de frequência. Em algumas medidas, chegamos a encontrar, para o mesmo material a mesma frequência, uma constante dielétrica de 3,9. Um erro percentual de 18%.

9.2 DADOS TERPHANE

Da mesma maneira que realizamos as medidas com o Mylar, as refizemos para os filmes de poliéster Terphane. A priori, com medidas feitas com intervalos de 100 Hz de freqüência e, em seguida, com intervalos de 50 Hz.

Por serem mais detalhados, vamos expor apenas os gráficos de capacitância e constante dielétrica sob variação de 50 Hz por ponto captado.



Figura 15: Gráfico de Capacitância(µF) x logaritmo da Frequência (Hz)para a amostra de Terphane.



Figura 16: Gráfico de Constante Dielétrica x logaritmo da Frequência (Hz) para a amostra de Terphane.

Diferente das medidas realizadas com Mylar, os dados obtidos com o Terphane não se mostraram de boa qualidade. Embora esbocem uma queda da capacitância e constante dielétrica com freqüência crescente, os valores encontrados para estas grandezas são exacerbados. Como podemos observar na figura 15, as capacitâncias estão da ordem de microFarads, o que faz com que encontremos valores para a constante dielétrica na casa de 10³, valores extremamente elevadas.

O detalhe na parte superior direita do gráfico da figura 16 aponta que cada valor de constante dielétrica deve ser multiplicado por 1000. Como exemplo, podemos pegar o ponto de 100Hz, para ele a constante dielétrica do Terphane vale cerca de 10000, algo que realmente foge dos valores encontrados para polímeros, como podemos ver na tabela da figura 14.

Uma possível explicação para tal discrepância é o fato dos filmes de Terphane serem muito finos (cerca de quatro vezes mais que os de Mylar), sofrendo algum dano durante sua metalização ou manuseio.

10 CONCLUSÃO

Visando os objetivos propostos no início do trabalho, pudemos concluir que a parte mais trabalhosa e importante de toda a pesquisa foi realizada com sucesso.

A metalização das amostras foi um processo muito estudado, levando-se em conta tempo de exposição dos polímeros à evaporadora. O corte circular dos polímeros facilitou o cálculo de suas constantes dielétricas.

A célula de interface entre amostras e ponte LCR foi projetada e construída como esperado, e se mostrou eficiente durante todo o trabalho de aquisição de dados.

Conseguimos evoluir muito no manuseio da ponte LCR, e por mais que o único parâmetro incluso no trabalho tenha sido capacitância, foram feitas medidas de praticamente todas as grandezas oferecidas pelo equipamento. Graças a esse longo tempo de testes com a ponte, muitas dúvidas surgiram, e uma a uma, todas foram sanadas, permitindo assim um amplo conhecimento sobre o aparato.

Sobre os dados obtidos da analise dos polímeros, pudemos ver que em ambas amostras o comportamento se mostrou como esperado, com a constante dielétrica decaindo diante do aumento da freqüência. Entretanto, apenas o Mylar teve valores próximos dos tomados como referência. Para o Terphane obtivemos valores muito altos que destoam dos encontrados na literatura.

Podemos apontar alguns detalhes para explicar os erros nas medidas. Um deles foi a falta de uma boa blindagem eletrostática sobre a célula que continha os polímeros. Também podemos comparar as dimensões das amostras utilizadas, diferente do Mylar que tinha 200µm de espessura, o Terphane possuía apenas 50µm, característica que pode ter influenciado nos resultados, pois metalizado, ele poderia atuar como um condutor, devido a imperfeições em suas bordas.

Outra grande dificuldade encontrada no trabalho se deve ao curto range de freqüências concedido pela ponte. Por abranger apenas freqüências entre 100 Hz e 2 kHz, não pudemos obter uma real caracterização das amostras. E por não permitir a automação da coleta de dados, ela torna inviável a captação de vários pontos de medida.

De uma forma geral os estudos se mostraram muito produtivos, pois permitiram um grande ganho de experiência no trabalho com a ponte LCR. Esperamos agora, fazer todos os ajustes necessários para aperfeiçoar e corrigir as falhar encontradas, e assim, propiciar uma evolução para pesquisas posteriores.

11 REFERÊNCIAS

- 1-Gorni, A. A., A (Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo) http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html em 12-03-09;
- 2- Smith, W.; Ed.MacGraw-Hill (Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais);
 Portugal, 1998;
- 3- Grova I. R. (Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-ópticado Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5-tiofeno)), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2007;
- 4-Polímeros Insaturados. http://www.silaex.com.br/poli%C3%A9ster.htm;
- 5-Polímeros Mylar. http://www.muellerahlhorn.com/br/Mylar.

6-Polímeros Terphane. http://www.terphane.com/terphane/br.html;

- 7- Guillet J., (Polymer Photophysics and Photochemistry anIntroduction to the Study of Photoprocess in Macromolecules), Cambridge University Press, 1985, UK;
- 8- M. Akram, A Javed, T. Zahra (Dieletric Properties of Industrial Polymer Composite Materials), Turk J Phys, 09/06/2005;
- 9- Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H. S. Xu, and Q. M. Zhang (High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites), APPLIED PHYSICS LETTERS, 28/04/2000;
- 10- Lakowicz, J. R., (Principles of Fluorescence Spectroscopy, SecondEdition), Kluwer Academic, 1999;Machado, A. M., (Síntese, caracterização e propriedades eletroópticas de Copolímeros multibloco conjugados-não-conjugados), Tese Doutorado, Departamento de Química, UFPR, 2006;
- 11- Nucci A. M. (Estudos de Propriedade Dielétricas de Sistema Epóxi-Anidrido), Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química, Junho de 2005;
- 12- N.G.Mc . grum, B.E,Read, and G. Williams, (Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids), Wiley, New York (1967);
- 13- Mijovic.J.; Bellucci.F., Nicolais.L., J. Electrochem. Soc., 142, N.4, 1176, 1995;
- 14- Miranda, M. I., Tomedi, C., Bica, C.I.D., Samios, D., Polymer, 38(5), 1017, 1997;

- 15- Flory.P.J., (Principles of Polymer Chemistry), New york, cornell University Press, 1953;
- 16- Williams, Graham; (in Comprehensive Polymer Science). G. Allen and J.C.Benvington, Editors, vol.2,ch.21.Pergamon Press, Oxford (1998);
- 17- J. Owen, (in Comprehensive Polymer Science, G. Allen and J.C.Benvington, Editors, vol.2,ch.21.Pergamon Press, Oxford (1988);
- 18- Gregory T. Pawlikowski (Effects of Polymer Material Variations on High Frequency Dielectric Properties), MRS 2009 Spring Meeting ;
- 19-(Dielectric Spectroscopy) http://www.Psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html em 10-03-09;
- 20- Propriedades Dielétricas. http://globpolymer.com/documents/uhmw.pdf;
- 21-R. Bonzanini; D.T. Dias; E.M. Girotto; E.C. Muniz; M.L. Baesso; J.M.A. Caiut; Y. Messaddeq; S.J.L. Ribeiro; A.C. Bento; A.F. Rubira Journal of Luminescence 2006, 117, 61;
- 22- Daniel S. Velasco, Marcos R. Mauricio, Gizilene M. de Carvalho, Adley F. Rubira, Antonio N. Medina, Mauro L. Baesso, Antonio C. Bento, (Desenvolvimento de novos dispositivos ópticos baseados em blendas poliméricas PC/PMMA dopadas com complexos terras raras Tb(1-x)Eu(x)), Universidade Estadual de Maringá/ departamento de Física/ Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos, -Maringá-Pr;
- 23- Jesus M. M. (Caracterização eletro-óptica de cristais líquidos dispersos em matriz polimérica), Disertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Maio de 2005;