

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIAS DOS MATERIAIS  
UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

"CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E  
ELETRICA DO POLIMERO POLIFLUORETO  
DE VINILIDENO (PVDF) PARA APLICA-  
ÇÃO EM TRANSDUTORES."

Luiz Francisco Malmonge

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC  
FÍSICA

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física e Química de São Carlos, para a  
obtenção do Título de Mestre em Física  
Aplicada

Orientador

Prof. Dr. José Alberto Giacometti

USP / IFQSC / SBI



8-2-000801

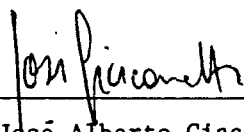
SAO CARLOS

1989

113

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE  
Luiz Francisco Malmonge APRESENTADA  
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI  
DADE DE SÃO PAULO, EM 18 DE maio DE 1989.

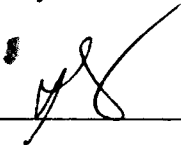
COMISSÃO JULGADORA:



Dr. José Alberto Giacometti Orientador



Dr. Rosemary Sanches



Dr. Rosario Elida Suman Bretas

Dedico esta Dissertação

Aos meus pais José e Natair.

Aos meus irmãos José Antonio,  
Angélica e Edenilson.

A minha namorada Marta Silva  
dos Santos.

Pessoas a quem tanto devo e  
tenho toda a minha gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti meus sinceros agradecimentos pela orientação e também pela amizade, apoio e dedicação dispensada.

Ao Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira pelas discussões dos resultados e também pela grande amizade.

Ao Prof. Faria pelas discussões e ajuda na correção deste trabalho.

A todos os professores do Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross", pela amizade e colaboração.

A Marta Silva dos Santos pela grande ajuda e dedicação na elaboração desta dissertação.

Ao meu irmão José Antonio Malmonge "(MAL)", pela grande amizade e apoio.

Ao meu grande amigo, "irmão", Alfredo Jorge, pela forte amizade e convivência.

Ao amigo João Sinézio, pelas discussões que proporcionaram a realização deste trabalho.

Ao Dante Luis Chinaglia, meu grande amigo.

A Yvone pela amizade e o eficiente apoio na secretaria do Grupo.

Ao Nibio, Ademir, José Bertho e Marcos Semenzato, não só pelo apoio técnico mas também pela grande amizade.

A Benê e Samuel pelos desenhos confeccionados e aqui apresentados.

A todos os colegas do Grupo de Eletretos, pela convivência e harmonia.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro..

## INDICE

Lista de Ilustrações.....	I
Lista de Tabelas.....	III
Resumo.....	IV
Abstract.....	V
CAPITULO I - INTRODUÇÃO.....	01
CAPITULO II - POLIMERO PVDF E SUAS CARACTERISTICAS	
GERAIS .....	03
2.1 - Polimero PVDF .....	03
2.1.1 - Processos para a obtenção de filmes de PVDF.....	05
2.1.2 - Técnicas usadas para caracterização estrutural do PVDF.....	06
2.2 - Técnicas de polarização e propriedades elétricas do PVDF.....	10
2.2.1 - Técnicas de polarização do PVDF.....	10
2.2.2 - Constantes piezo e piroelétricas do PVDF.....	12
2.2.3 - Idéias gerais da atividade piezoelétrica do PVDF.....	14
2.3 - Aplicações gerais do PVDF.....	14
2.3.1 - Aplicações piezoelétricas.....	15
* 2.3.2 - Aplicações piroelétricas.....	16
* 2.3.3 - Outras aplicações.....	17
CAPITULO III - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETRICA DO PVDF.....	18
3.1 - Tentativas de obtenção de filmes de PVDF pelas técnicas de cristalização por solu- ção e por fusão .....	18
3.2 - Condições para a conversão da estrutu- ra cristalina do PVDF.....	20
3.2.1 - Resultados experimentais.....	21

3.2.1.1	- Medidas em função da razão de estiramento (temperatura fixa).....	21
3.2.1.2	- Estudo da conversão $\alpha \rightarrow \beta$ em função da temperatura .....	22
3.3	- Estudo das propriedades elétricas do PVDF.....	23
3.3.1	- Medidas do coeficiente piezo-elétrico $d_{31}$ .....	24
3.3.1.1	- Em função da temperatura.....	24
3.3.1.2	- Em função do tempo.....	25
3.3.1.3	- Em função do campo elétrico.....	26
3.3.1.4	- Medida da estabilidade da atividade piezo-elétrica do PVDF.....	27
CAPITULO IV	- DISCUSSÃO .....	29
4.1	- Estrutura do PVDF (fase $\alpha$ ) e mudança de fase $\alpha \rightarrow \beta$ .....	29
4.2	- Fenômenos na polarização do PVDF- $\beta$ .....	31
4.2.1	- Medidas da corrente de chaveamento de dipolos (Furukawa).....	33
4.2.2	- Medidas de polarização do PVDF utilizando a técnica do pulso de pressão (Womes).....	35
4.2.3	- Estudo da polarização através de medidas das constantes piezoelétricas.....	37
4.2.3.1	- Medidas da constante piezoelétrica "e" (Fukada).....	38
4.3	- Medidas realizadas neste trabalho.....	39
4.3.1	- Medidas do coeficiente piezo-elétrico $d_{31}$ em função dos parâmetros da polarização.....	40
4.3.2	- Medida da estabilidade piezoelétrica.....	43
4.4	- Uma tentativa para interpretar os resultados experimentais.....	45
CAPITULO V	- APLICAÇÕES DO PVDF EM MICROFONES.....	48
5.1	- Introdução.....	48
5.2	- Medidas experimentais de microfones.....	51

5.2.1 - Sistema de medidas acústicas .....	51
5.2.2 - Resultados experimentais.....	53
5.2.3 - Conclusão .....	56
APENDICE A.....	58
APENDICE B.....	60
REFERENCIAS.....	71

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	2.1 - Rede do PVDF na fase $\alpha$ .....	04
Figura	2.2 - Rede do PVDF na fase $\beta$ .....	05
Figura	2.3 - Intensidade de reflexão de Raio-x do PVDF, na fase $\alpha$ .....	07
Figura	2.4 - Intensidade de reflexão de Raio-x do PVDF, na fase $\beta$ .....	07
Figura	2.5 - Espectro de absorção da luz infra-vermelho da fase $\alpha$ e $\beta$ do PVDF.....	08
Figura	2.6 - Espectro de infra-vermelho do PVDF e construção de linha de base .....	09
Figura	2.7 - Triodo de corona .....	11
Figura	2.8 - Triodo de corona com corrente constante .....	11
Figura	2.9 - Sistema de coordenadas .....	12
Figura	3.1 - Esquema do estirador de filmes .....	21
Figura	3.2 - Espectros de difração de Raio-x do PVDF, para várias razões de estiramento.....	22
Figura	3.3 - Espectros de Raio-x para filmes estirados à diferentes temperaturas .....	23
Figura	3.4 - Coeficiente piezoelétrico, $d_{31}$ , em função da temperatura .....	25
Figura	3.5 - Coeficiente piezoelétrico, $d_{31}$ , em função do tempo .....	26
Figura	3.6 - Coeficiente piezoelétrico, $d_{31}$ , em função do campo elétrico.....	27
Figura	3.7 - Coeficiente piezoelétrico, $d_{31}$ , em função do tempo de descanso .....	28
Figura	3.8 - Coeficiente piezoelétrico, $d_{31}$ , normalizado (a partir de 20 horas) em função do tempo de descanso .....	28
Figura	4.1 - Estrutura do PVDF- $\alpha$ semi-cristalino.....	30



Figura 4.2 - Diagrama esquemático do PVDF, não estirado e estirado.....	31
Figura 4.3 - Diagrama esquemático do alinhamento dos dipólos dentro de um cristal polar do PVDF- $\beta$ .....	32
Figura 4.4 - Curva de histerese.....	33
Figura 4.5 - Dependência do deslocamento elétrico, $D(t)$ , e $\partial D(t)/\partial \log t$ com o campo elétrico (Furukawa).....	34
Figura 4.6 - Dependência de $D(t)$ e $\partial D(t)/\partial \log t$ com a temperatura (Furukawa).....	34
Figura 4.7 - Evolução do deslocamento elétrico e da polarização residual para amostra não polarizada (Womes).....	36
Figura 4.8 - Reversão da polarização residual em amostra pré-polarizada (Womes).....	36
Figura 4.9 - Dependência $e(t)$ e $\partial e(t)/\partial \log t$ com o campo elétrico, durante o processo de polarização (Fukada).....	38
Figura 4.10 - Dependência $e(t)$ e $\partial e(t)/\partial \log t$ com a temperatura, durante o processo de polarização (Fukada).....	39
Figura 4.11 - Dependência de $d_{31}(t)$ e $\partial d_{31}(t)/\partial \log t$ com o campo de polarização ( * )....	42
Figura 4.12 - Dependência $d_{31}(t)$ e $\partial d_{31}(t)/\partial \log t$ com a temperatura no decaimento ( * ).....	44
Figura 4.13 - Dependência de $\tau$ com o campo elétrico ( * )...	45
Figura 4.14 - Dependência de $\tau$ com a temperatura ( * ).....	46
Figura 5.1 - Deflexões do filme piezoelétrico.....	49
Figura 5.2 - Secção transversal de uma membrana curvada ....	49
Figura 5.3 - Dependência da sensibilidade e da menor frequência de ressonância com o raio de curvatura da membrana.....	50

Figura 5.4 - Dependência da sensibilidade e da menor  
frequência de ressonância com o ângulo de  
abertura para diferentes espessuras ..... 51

Figura 5.5 - Diagrama de bloco do sistema de medidas dos  
microfones ..... 52

Figura 5.6 - Esquema do microfone ..... 53

Figura 5.7 - Respostas de um microfone com membrana  
plana..... 54

Figura 5.8 - Respostas de um microfone com membranas  
curvadas ..... 55

Figura 5.9 - Respostas de microfones em função do raio  
de curvatura..... 56

( \* ) MEDIDAS REALIZADAS PELO AUTOR

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Constantes piezo e piroelétrica ..... 15

Tabela II - Aplicações piezoelétricas do PVDF..... 16

Tabela III - Aplicações piroelétricas do PVDF..... 16

Tabela IV - Comparação de microfones..... 57

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de preparar filmes de PVDF na fase  $\beta$ , caracterizá-lo morfológicamente e polarizá-lo eletricamente para induzir a atividade piezoelétrica. Foram feitos estudos do processo de polarização elétrica em função do tempo, da temperatura e do campo elétrico aplicado na amostra. Também estudou-se a estabilidade da atividade piezoelétrica induzida. Os resultados experimentais são discutidos usando-se o modelo de Broadhurst o qual descreve as mudanças morfológicas e as propriedades elétricas do material. Apresenta-se também uma discussão das possíveis aplicações dos filmes de PVDF- $\beta$  e, em particular, a descrição de um microfone e sua caracterização eletro-acústica.

## ABSTRACT

This work is aimed to describe the preparation of piezoelectric  $\beta$ -PVDF films, its morphological characterization, and its piezoelectric activity induced by electric field. Polarization measurements were carried out as a function of time, temperature and the applied electric field. The piezoelectric activity decay was also studied. Using the model proposed by Brodhurst we discuss the material structure modifications and the electric properties. A general discussion on engineering applications of  $\beta$ -PVDF is presented and, specially a  $\beta$ -PVDF microfone and its electric-acustics characterization is showed.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, investigações sobre piezo e piroeletricidade em materiais poliméricos tem chamado a atenção dos pesquisadores, não só pelo interesse científico intrínseco ao fenômeno da ferroeletricidade, mas também pelas amplas possibilidades de aplicações tecnológicas. O grande impulso nestas investigações aconteceu em 1969 quando Kawai descobriu as propriedades piezo e piroelétricas no polímero Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)<sup>(1)</sup>. A partir de então iniciou-se um intensivo estudo de suas propriedades morfológicas, cristalográficas, elétricas, mecânicas, etc.. Paralelo a esses estudos, inúmeros trabalhos sobre aplicações de membranas piezoelétricas e piroelétricas de PVDF tem sido desenvolvidos.

Entre os materiais poliméricos ferroelétricos investigados, o PVDF é o que exibe o maior valor de coeficientes piezo e piroelétrico. As aplicações deste polímero ferroelétrico são favorecidas pelo fato dele ser um material flexível, ter baixa densidade e ser facilmente manufaturado em folhas finas. Em contraste, os materiais cerâmicos são geralmente quebradiços, pesados e de difícil manufaturação.

No Brasil, a Telebrás vem financiando, através do projeto CATE 066/85, o Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross", tendo como objetivo a formação de recursos humanos na área e o estudo das aplicações do PVDF para o desenvolvimento de cápsulas transmissora, receptora, campainha e teclados para telefones. Alguns protótipos de microfones e cápsulas transmissora já foram concluídos, estando agora em desenvolvimento a parte de recepção, teclado e campainha.

O objetivo deste trabalho foi obter filmes, a partir de

grânulos do polímero PVDF na fase  $\alpha$  , devidamente preparados, que apresentassem as características ferroelétricas necessárias para o uso nas aplicações citadas acima. Durante a realização deste trabalho, a obtenção de filmes por solução foi abandonada (as razões serão descritas no capítulo III). Optou-se então pela utilização de filmes extrudados, fornecidos na fase  $\alpha$  , os quais foram transformados em filmes na fase  $\beta$  e caracterizados eletricamente.

No capítulo II são apresentadas as descrições físicas do polímero PVDF, processos para a obtenção de filmes, técnicas para caracterização estrutural, suas características elétricas e as possíveis aplicações. O capítulo III apresenta os resultados da mudança de estrutura causada pelo estiramento mecânico e medidas do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função do tempo, da temperatura e do campo de polarização. No capítulo IV são discutidos os resultados da literatura e os resultados obtidos neste trabalho, os quais são apresentados no capítulo III. Finalmente, no capítulo V é discutida a aplicação do PVDF em microfones, e são apresentadas medidas eletro-acústicas de microfones.

## POLIMERO PVDF E SUAS CARACTERISTICAS GERAIS

## 2.1. Polímero PVDF

O PVDF é um polímero semi-cristalino cujo monômero de base é  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ . Geralmente, o PVDF é produzido pela polimerização via radical livre de 1,1 difluoretileno<sup>(2)</sup>, um monômero geralmente sintetizado do acetileno ou vinilideno clorídrico via 1-clo-ro-1,1-difluoroetano. Os processos de polimerização mais usados são por suspensão ou emulsão, sendo a água geralmente usada como meio de reação e um peróxido composto servindo de catalisador. A faixa de temperatura de reação é entre 10 e 150°C<sup>(2)</sup> e a da pressão de reação é entre 10 e 300 atm<sup>(2)</sup>.

O PVDF é encontrado em quatro estruturas cristalinas distintas, e as suas obtenções dependem das condições de preparação do material. As quatro fases cristalinas, são identificadas com as letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (ou, respectivamente, por fases II, I, III e IV). A fase  $\alpha$  é a mais comum e a partir dela pode-se obter as outras três através de tratamentos mecânicos, térmicos e/ou elétricos adequados<sup>(2)</sup>. A fase  $\beta$  é geralmente obtida através do estiramento mecânico uniaxial ou biaxial de filmes na fase cristalina  $\alpha$ , realizado à temperatura constante.

Todas elas são semi-cristalinas, e consistem de moléculas longas com unidades repetidas  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ . Seu peso molecular é da ordem de  $10^5$ , correspondendo a 2000 unidades repetidas, que dá um comprimento de  $5 \times 10^{-5}$  cm. A unidade  $\text{CH}_2\text{-CF}_2$  tem um momento de dipolo de  $7.56 \times 10^{-28}$  C.cm, que equivale a 2.27 D<sup>(3)</sup>.

A fase cristalina  $\alpha$  é formada por um empilhamento de cadeias anti-paralelas, apresentando uma conformação  $\text{TG}^+\text{TG}^-$  distorcida ( $T=179^\circ, G=45^\circ$ ) de forma helicoidal. Suas moléculas são

4

polares, apresentando componentes de momentos dipolares normal e paralelo à cadeia, valendo, respectivamente  $4.0 \times 10^{-28}$  C.cm, e  $3.4 \times 10^{-28}$  C.cm por monômero. A figura 2.1.b mostra a projeção da cadeia  $TG^+TG^-$  com seus momentos de dipolos indicados por setas pontilhadas. Sua célula unitária é, entretanto, não polar devido ao arranjo anti-paralelo das cadeias, e apresenta uma simetria ortorrômbica com parâmetros de rede iguais a:  $a=4.96 \text{ \AA}$ ,  $b=9.64 \text{ \AA}$  e  $c=4.62 \text{ \AA}$ . A figura 2.1.a, apresenta uma vista da fase segundo Bachmann e Lando<sup>(4)</sup>, onde as cadeias estão representadas por linhas sólidas e pontilhadas. A figura 2.1.c mostra com mais detalhe a cadeia distorcida, tomando uma conformação helicoidal. A densidade cristalina da célula unitária é  $1.92 \text{ g/cm}^3$ , e o módulo elástico calculado para a cadeia  $TG^+TG^-$  é  $7.7 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ <sup>(5)</sup>.

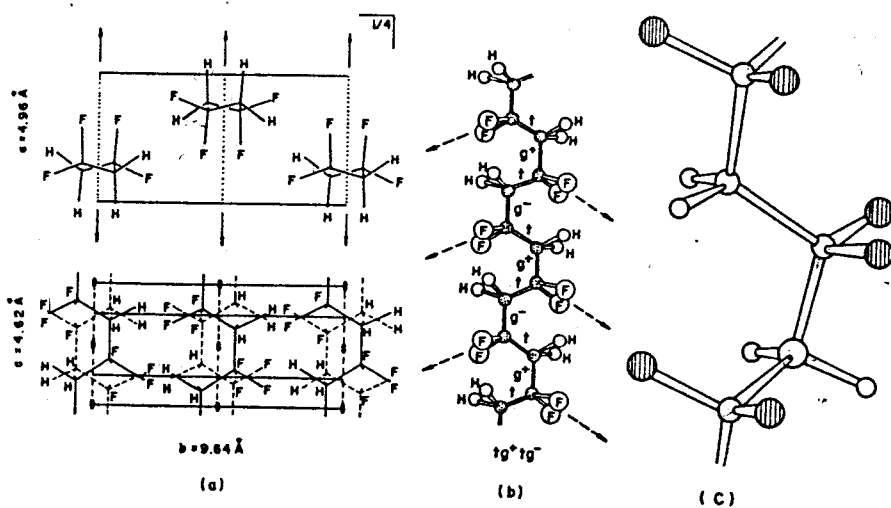


Figura 2.1. a) rede do PVDF na fase  $\alpha$ ; b) projeção da rede na conformação  $TG^+TG^-$ ; c) cadeia molecular distorcida.

Na fase  $\beta$ , a cadeia polimérica apresenta uma conformação planar Zig-Zag, veja figura 2.2.b, ligeiramente defletida de um ângulo médio de  $7^\circ$  em relação à estrutura plana. Este desvio provém da repulsão entre os átomos de flúor, cuja soma dos raios



de van der Walls (igual a  $2.7\text{\AA}$ ) ultrapassa o parâmetro de rede  $c=2.56\text{\AA}$ <sup>(6)</sup>. Esta conformação dá ao PVDF momentos de dipolos elevados normais à cadeia, que valem  $7.0 \times 10^{-28}$  C.cm por monômero. Sua célula unitária é polar e possui uma simetria ortorrômbica. A figura 1.2.a mostra a rede na fase  $\beta$ , onde as linhas contínuas e tracejadas ilustram a disposição das cadeias numa célula unitária. Esta fase possui parâmetros de rede iguais a :  $a=8.58\text{\AA}$ ,  $b=4.91\text{\AA}$  e  $c=2.56\text{\AA}$ . A densidade cristalina da célula unitária é  $1.97 \text{ g/cm}^3$ , e o módulo elástico de  $2.24 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$  (5).

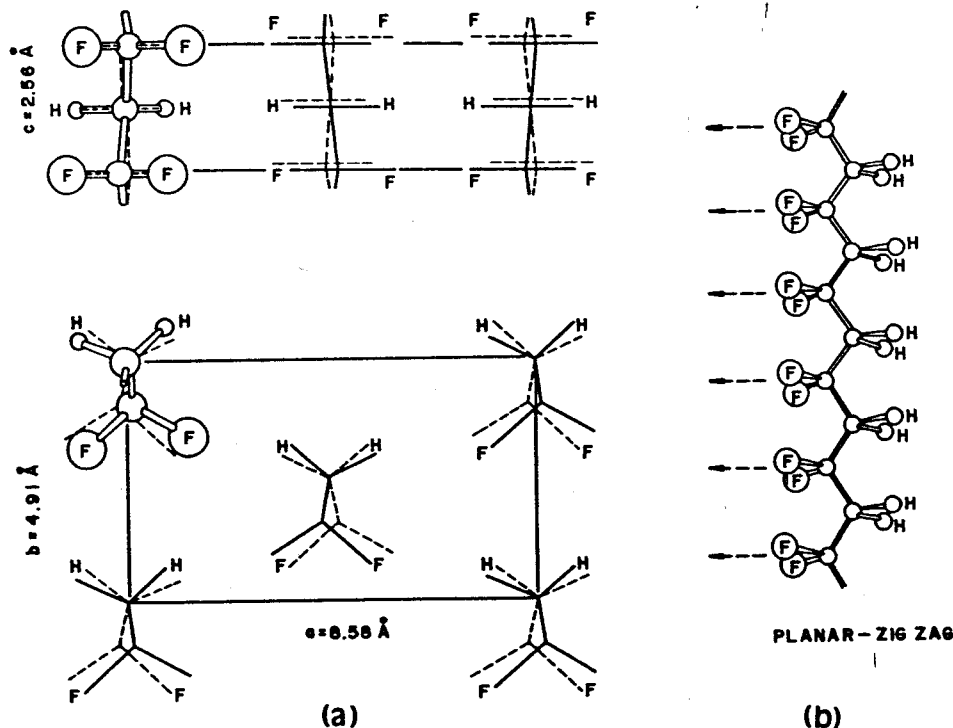


Figura 2.2. a) Rede elementar do PVDF na fase  $\beta$  ;  
b) Cadeia na conformação planar Zig-Zag.

### 2.1.1. Processos para a obtenção de filmes de PVDF

Os filmes de PVDF, geralmente, são produzidos pela cristalização por solução, por fusão (pressão) ou por extrusão. Em geral, os filmes são obtidos com predominância da fase  $\alpha$ .

O processo por solução consiste basicamente em dissolver o polímero em um solvente adequado (Dimetilformamida, Dimetilsulfoxido, Monoclorobenzeno e outros). Sobre uma superfície lisa e

plana, a solução é esparramada e aquecida, o solvente se evapora, formando assim o filme.

Filmes na fase  $\alpha$ , foram obtidos por Okuda<sup>(7)</sup> numa solução de 90:10 de Monoclorobenzeno e Dimetilformamida; já Sakaoku e Peterlin<sup>(8)</sup>, obtiveram filmes na mesma fase numa solução de xileno contendo uma pequena quantidade de acetona.

Filmes na fase  $\beta$  foram obtidos por Miller e Ranson<sup>(9)</sup>, numa faixa muito estreita da temperatura de cristalização (73-80°C), em concentrações baixas de PVDF (=0.02%) com Ciclohexano-na.

No processo de cristalização por fusão sob pressão, o polímero é colocado sobre uma matriz plana, fundido a alta temperatura e, então, prensado. A seguir, é resfriado a temperatura ambiente. A fase predominante neste processo é a fase  $\alpha$ , que é essencialmente a única fase cristalina obtida para todas as temperaturas até 150°C. A cristalização por fusão foi estudada por Gianotti<sup>(10)</sup>, na faixa de 147-165°C, por Nakamura<sup>(11)</sup>, entre 148-155°C, e por Mancarella e Martuscelli<sup>(12)</sup>, entre 134-149°C.

O processo por extrusão consiste de um sistema que possui um parafuso de rosca sem fim, que gira dentro de um cilindro aquecido. O polímero atravessa o cilindro pela ação de rotação do parafuso, sendo fundido durante o percurso. A ação final do parafuso, é forçar o polímero fundido através de uma matriz, que determina a forma final do filme. A fase estrutural, predominante neste processo, é a  $\alpha$ . Pela natureza do processo de forçar o filme, acaba-se dando uma pequena direção preferencial para as cadeias do polímero (direção de extrusão).

### 2.1.2. Técnicas usadas para caracterização estrutural do PVDF

As conformações cristalinas do PVDF podem ser identificadas por espalhamento Raios-x e por absorção de infra-verme-

lho.

A técnica de espalhamento por Raios-x fornece, através de seu espectro, picos característicos que diferenciam as fases cristalinas, superpostos a um largo espalhamento oriundo da fase amorfa. Na fase  $\alpha$ , esses picos são localizados nos ângulos  $2\theta$  iguais a  $17.5^\circ$ ,  $18.5^\circ$  e  $20.1^\circ$  (fig.2.3). A fase  $\beta$  é caracterizada por um forte pico em  $2\theta$  igual a  $20.85^\circ$  (fig.2.4).

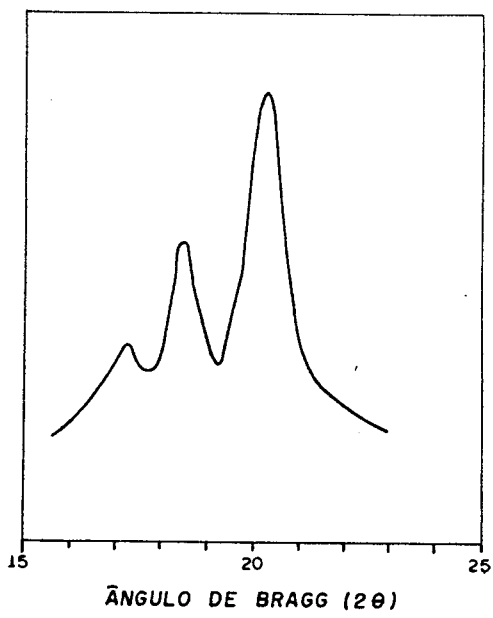


Figura 2.3. Intensidade de reflexão de Raios-x do PVDF, na fase estrutural  $\alpha$ .

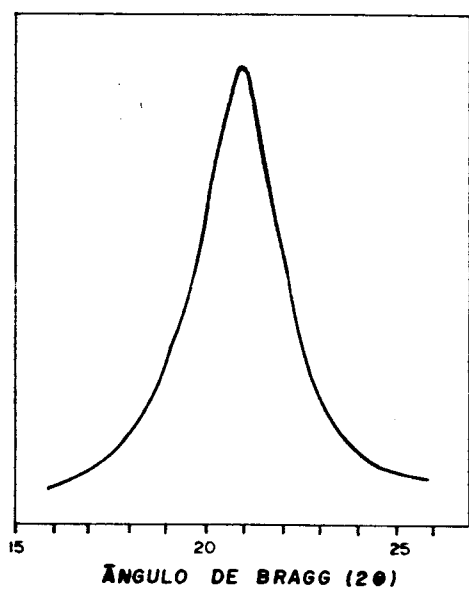


Figura 2.4. Intensidade de reflexão de Raios-x do PVDF, na fase estrutural  $\beta$ .

No espectro de absorção, obtido pela espectroscopia de infra-vermelho, vários picos são usados para diferenciar as fases cristalinas. Na figura 2.5, são mostrados os espectros das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF. As características espectrais mais significativas da fase  $\alpha$  são: o contorno da banda na região de 800 a 900  $\text{cm}^{-1}$ ; as fortes bandas em 795, 765, 610 e 530  $\text{cm}^{-1}$ . Na fase  $\beta$  uma forte absorção é verificada em 510  $\text{cm}^{-1}$ .

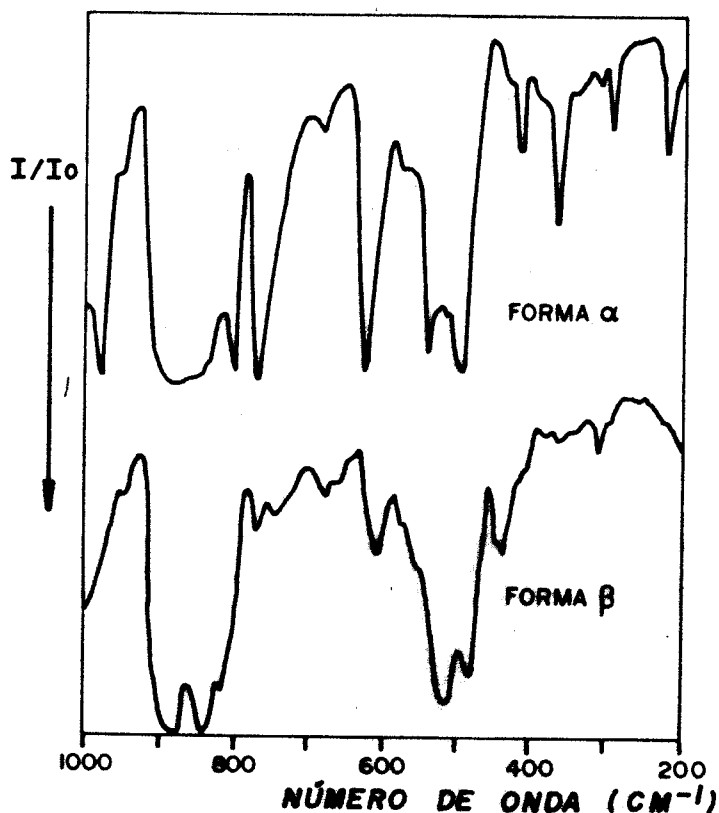


Figura 2.5. Espectro de absorção da luz infra-vermelho da fase  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF.

Uma maneira para determinar a quantidade relativa de fase  $\alpha$  e  $\beta$  num filme de PVDF, é utilizando o espectro de absorção de infra-vermelho próximo a banda de 500  $\text{cm}^{-1}$ . Usa-se o pico em 530  $\text{cm}^{-1}$  característico da fase  $\alpha$ , e outro em 510  $\text{cm}^{-1}$  característico da fase  $\beta$ . A razão entre os valores de absorção em 530  $\text{cm}^{-1}$  ( $D_{530}$ ) e 510  $\text{cm}^{-1}$  ( $D_{510}$ ) determina a porcentagem de fase  $\alpha/\beta$  do PVDF. O cálculo é feito com o auxílio da construção de uma linha base<sup>(13)</sup> traçada no espectro, como mostra a fig.2.6.

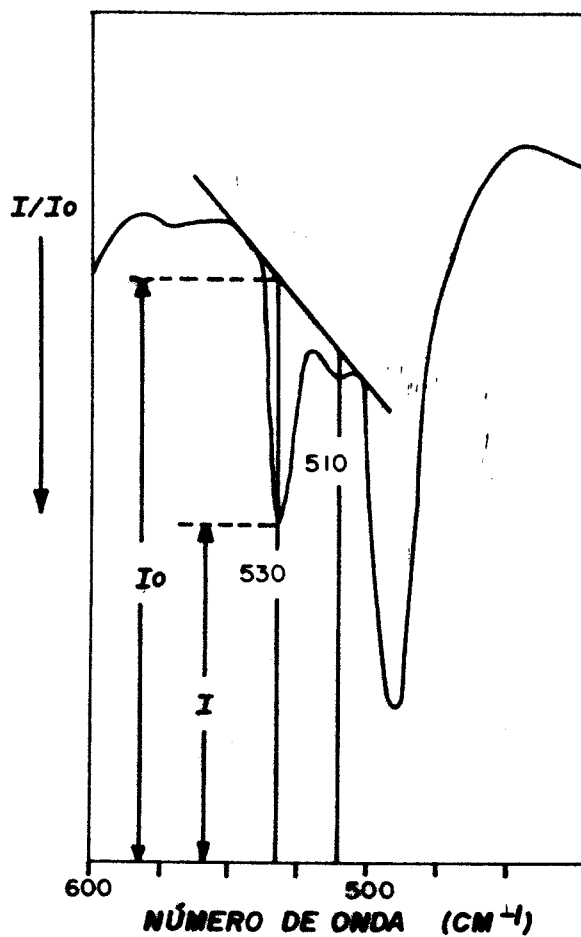


Figura 2.6. Espectro de infra-vermelho do PVDF e construção da linha base.

$$D_{530} = \log(I_{0530}/I_{530}) ; \quad D_{510} = \log(I_{0510}/I_{510}),$$

onde  $I$  e  $I_0$  são as intensidades de radiações incidentes e transmitidas, respectivamente.

Para filmes não estirados, o valor da razão  $D_{530}/D_{510}$  é aproximadamente 11<sup>(14)</sup>, o que significa que, a quantidade de fase  $\alpha$  no material é 11 vezes maior que a quantidade de fase  $\beta$ . Nos filmes estirados a quantidade de fase  $\alpha$ , é da ordem de um décimo<sup>(14)</sup> da fase  $\beta$ .

## 2.2. Técnicas de polarização e propriedades elétricas do PVDF

O PVDF, na sua fase estrutural  $\beta$ , apresenta excelentes propriedades piezo e piroelétrica. O material é dito ser piezoeletrico, se um sinal elétrico é gerado em resposta a uma deformação mecânica, ou vice-versa. A piroelétricidade é definida pela variação da polarização induzida por uma mudança na temperatura.

As atividades piezo e piroelétricas do PVDF- $\beta$  são pequenas num filme não previamente polarizado. O estiramento uniaxial produz uma orientação randômica dos momentos de dipolos. A aplicação de um campo elétrico elevado, produz uma orientação comum à esses dipolos, estabelecendo assim as atividades piezo e piroelétrica do PVDF- $\beta$ .

### 2.2.1. Técnicas de polarização do PVDF

Geralmente, duas técnicas são usadas para a polarização do PVDF. A convencional é através da aplicação de uma alta voltagem em eletrodos metálicos, depositados em ambas faces do polímero. A outra técnica, mais recente, é realizada por uma descarga corona.

Na primeira técnica, a voltagem é aplicada na amostra à temperatura elevada e resfriada, em seguida, ainda sob voltagem aplicada. A segunda técnica consiste basicamente na aplicação de uma alta voltagem em uma ponta afiada. Este campo elétrico extremamente alto gera ions em uma determinada atmosfera, que são levados até a superfície da amostra. No sistema utilizado para a polarização por corona, uma grade metálica é inserida entre a ponta e a superfície da amostra, onde é aplicada uma voltagem de mesma polaridade da ponta. Este sistema é denominado triodo de corona (fig.2.7).

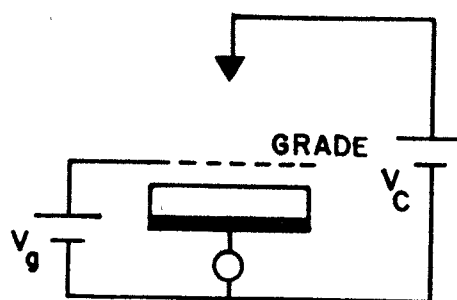


Figura 2.7. Triodo de corona;  $V_g$  = potencial da grade,  $V_c$  = potencial de corona.

Gerhard<sup>(15)</sup> utilizando este sistema, estudou a polarização do PVDF, medindo a corrente através da amostra durante o processo de carga. Medidas sucessivas da corrente permitiram estimar a polarização induzida na amostra.

Um novo sistema para estudar a polarização por descarga corona vem sendo utilizado por João Sinézio no seu trabalho de doutorado. Neste sistema, a corrente entre a grade e a amostra é mantida constante controlando-se a voltagem da grade (fig.2.8), medindo a evolução do potencial de superfície na amostra. A técnica mostrou ser uma ferramenta poderosa no estudo do crescimento da polarização em função do campo elétrico e do tempo.

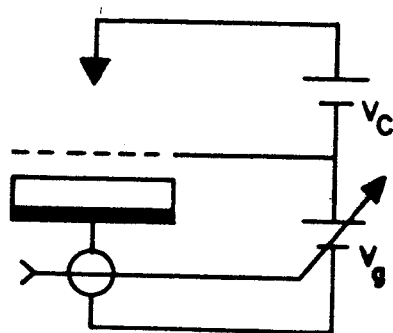


Figura 2.8. Triodo de corona com corrente constante  $V_g$  = potencial da grade,  $V_c$  = potencial de corona.

### 2.2.2. Constantes piezo e piroelétrica do PVDF

Na polarização do PVDF, os dipolos são orientados ao longo do eixo de aplicação de um campo elétrico externo normal ao plano do filme. Portanto, a atividade piezoelétrica tem uma dependência direcional, já que os materiais piezoelétricos são anisotrópicos, ou seja, suas propriedades elétricas (ou mecânicas) diferem para excitações elétricas (ou mecânicas) ao longo de diferentes direções. Com isto a necessidade de usar um sistema de coordenadas, para a identificação direcional dos coeficientes piezoelétricos, é indispensável. A figura 2.9 mostra o sistema de coordenadas adotado. A direção 1, em geral, é escolhida como a direção de extrusão ou estiramento do filme.

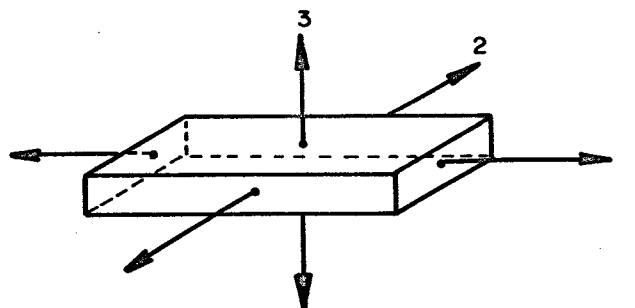


Figura 2.9. Sistema de coordenadas.

A piezoeletricidade é caracterizada pelo comportamento elétrico e mecânico do material. As constantes piezoelétricas são apresentadas com um par de subscrito, onde o primeiro número identifica o eixo de polarização ou campo elétrico aplicado, e o segundo número indica o eixo de tensão ou deformação mecânica.

O coeficiente piezoelétrico de tensão é obtido por dois efeitos: pelo efeito direto e o inverso. O efeito direto é caracterizado pela variação da polarização  $P$ , quando a amostra é submetida a uma tensão  $T$  (amostra em curto circuito);



$$P = d_{3i} T_i \quad \text{ou} \quad d_{3i} = dP/dT_i, \quad i = 1,2,3. \quad (1)$$

O efeito inverso é dado por uma deformação S causada pela aplicação de um campo elétrico E na amostra (amostra livre);

$$S_i = d_{3i} E_3 \quad \text{ou} \quad d_{3i} = dS/dE_3, \quad i = 1,2,3. \quad (2)$$

O coeficiente piezoelétrico de deformação é dado pela variação da polarização P devido a uma deformação mecânica S ;

$$P = e_{3i} S_i \quad \text{ou} \quad e_{3i} = dP/dS_i, \quad i = 1,2,3. \quad (3)$$

A relação entre estas duas constantes piezoelétricas é dada por:

$$d_{3i} = e_{3i} s, \quad (4)$$

onde  $s = dS/dT$  é o módulo de elasticidade.

O coeficiente piroelétrico denominado  $p_3$ , é determinado pela mudança da carga  $\Delta Q$  nos eletrodos, devido a uma variação na temperatura  $\Delta T$  da amostra.

$$p_3 = (1/A) \Delta Q / \Delta T \quad (A = \text{área da amostra}) \quad (5)$$

Um parâmetro muito importante dos materiais piezoelétricos, é o fator de acoplamento eletromecânico  $K^{(16)}$ . Este fator está associado com a raiz quadrada da fração de energia mecânica convertida em energia elétrica, ou vice-versa, isto é, determina a eficiência do material.

$$K^2 = \frac{\text{Energia mecânica convertida em energia elétrica}}{\text{Energia mecânica aplicada}}$$

ou

$$K^2 = \frac{\text{Energia elétrica convertida em energia mecânica}}{\text{Energia elétrica aplicada}}$$

A atividade piezoelétrica do PVDF depende muito das condições de polarização, ou seja, do campo, da temperatura e do tempo de polarização.

A polarização cresce com o aumento da intensidade do campo, tendendo à uma saturação para valores de campo bem altos (17,18). A variação da temperatura, segundo mostrado no trabalho de Blevin (19), somente afeta a taxa de crescimento da polarização, mas não altera seu valor final, isto é, o aumento da temperatura faz com que a polarização chegue mais rapidamente ao seu valor final, porém não modifica este valor. Quanto a dependência da polarização com o tempo, geralmente, há um acréscimo muito rápido na polarização durante os primeiros segundos, seguido de um lento acréscimo (20,21,22).

O valor da polarização também tem sido relacionado com a quantidade relativa de cristais nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF, aumentando linearmente com o número de cristais na fase  $\beta$  existente no filme, como mostrado no trabalho de Newman (23). A quantidade de cristais na fase  $\beta$  do PVDF, depende principalmente das condições de estiramento, ou seja, da temperatura e da razão de estiramento.

### 2.3. Aplicações gerais do PVDF

Entre os materiais poliméricos investigados, o PVDF e seus copolímeros são os únicos que exibem altos valores para coeficientes piezo e piroelétrico, quando apropriadamente polarizados. Atualmente, o PVDF é usado em uma grande variedade de transdutores. Muitas destas aplicações são favorecidas pelo fato do PVDF ser bem flexível, ter baixa densidade e ser facilmente

manufaturado em forma de folhas finas; em contraste com os materiais cerâmicos, os quais são geralmente quebradiços, de alta densidade e de difícil manufaturação.

A tabela I mostra alguns valores dos coeficientes piezo e piroelétricos do PVDF, comparados com outros materiais.

TABELA I

Constantes piezo e piroelétrica.

Material	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon$	d(pC/N)	p(uC/m <sup>2</sup> K)	K(%)
PZT	7.5	1300	289(d <sub>33</sub> )	200	34
BaTiO <sub>3</sub>	5.7	1700	190(d <sub>33</sub> )	200	21
Quartz	2.66	4.5	2.3(d <sub>11</sub> )	---	9
PVDF	1.96	12	20-30(d <sub>31</sub> ) 2-3(d <sub>32</sub> ) -30(d <sub>33</sub> )	30	16

$\rho$  = densidade,  $\epsilon$  = constante dielétrica, d = constante piezoelétrica de tensão, p<sub>3</sub> = constante piroelétrica e K = fator de acoplamento eletro-mecânico.

### 2.3.1. Aplicações piezoelétricas

Os transdutores piezoelétricos são baseados nos efeitos piezoelétrico transversal e longitudinal. O efeito transversal, é geralmente utilizado em transdutores na faixa de frequência de áudio, ao passo que na faixa de ultrassom, é utilizado o efeito longitudinal.

A tabela II mostra algumas aplicações dos filmes piezoelétricos de PVDF.

Tabela II

## Aplicações piezoelétricas do PVDF.

Eletro-mecânica	Referências
Alto falantes-----	(24,25)
Fones de ouvido-----	(24)
Mostradores-----	(26,27)
Defletor de luz-----	(26,28)
Obsturadores-----	(29)
Ventilador (de vibração)-----	(28,30,31,32)
Detetores de posição-----	(33)
Espelhos deformáveis-----	(34)
Diafragmas com abertura variável-----	(29)
Modulação ultrasônica-----	(35)
Elementos para ondas acústicas superficiais----	(36,37)

Mecano-elétrica	Referências
Microfones-----	(24,38,39)
Cápsula fonográfica-----	(24)
Hidrofones-----	(40,41)
Teclados-----	(42)
Imagem média por ultrasom-----	(43,44,45)
Acelerômetro-----	(46)
Detetor de impacto-----	(47)
Monitor de pulsos-----	(43,48)
Monitor de sangue-----	(43,48)
Monitor de passos-----	(49)
Medidores de deformação-----	(50)

## 2.3.2. Aplicações piroelétricas

As propriedades piroelétricas do PVDF, tem sido também utilizada em muitas aplicações. A tabela III mostra algumas dessas aplicações.

Tabela III

## Aplicações piroelétricas do PVDF.

Aplicação	Referências
Detetor de infra-vermelho-----	(40,51)
Alarme de roubo-----	(50,52,53)
Alvo para vidicon-----	(54,55)
Fotocopiadoras-----	(56,57)
Radiômetro-----	(58,59)
Sensor de temperatura-----	(60)

### 2.3.3. Outras aplicações

Devido a alta resistência química, o PVDF é empregado extensivamente em revestimentos e em manufaturas de estruturas de bombas, tubulações, canos, válvulas e recipientes para o manejo de materiais químicos corrosivos. O PVDF é também aplicado em revestimento de fibras de vidros óticos, devido a sua alta resistência mecânica. Uma outra aplicação do PVDF, é na forma de membranas para processos de separação. Por exemplo, McCandless e associados<sup>(61)</sup> usou membranas de PVDF para separação de vários líquidos e gases químicos, baseado na permeabilidade seletiva das membranas.

## CAPITULO III

## CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELETRICA DO PVDF

Neste capítulo serão descritas algumas tentativas da cristalização de filmes de PVDF, por solução e por fusão (pressão). Serão apresentados os resultados obtidos para conversão de fase do PVDF e, também, as medidas do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função do tempo, da temperatura e do campo de polarização.

3.1. Tentativas de obtenção de filmes de PVDF pelas técnicas de cristalização por solução e por fusão.

Os filmes de PVDF podem ser obtidos basicamente por três métodos: solução, fusão e extrusão; que foram descritos anteriormente (item 2.1.1). Nesta seção serão descritas algumas tentativas de preparação de filmes, usando-se somente as duas primeiras técnicas de cristalização acima citadas. O interesse foi a preparação de filmes de PVDF uniformes em espessura, na fase estrutural  $\beta$ .

Na cristalização por solução, os filmes foram inicialmente preparados usando-se uma lâmina de vidro como superfície de evaporação. Nesta primeira tentativa não se obteve uniformidade em espessura e os filmes possuíam a fase cristalina  $\alpha$ . Para tentar solucionar a não uniformidade dos filmes, foi utilizada a técnica de centrifugação. A rotação da placa de evaporação fez com que a solução se espalhasse uniformemente, e com isso esperava-se obter filmes uniformes. A descrição detalhada do sistema e seu modo de operação são apresentadas no apêndice A. Com esta técnica foram obtidos filmes de espessuras que variaram de 5 a 40 $\mu$ m, e possuíam a fase  $\alpha$ . Como esperado, os filmes eram bem

uniformes em espessura, apresentando variações do centro até a borda, menores que 1µm (para filmes da ordem de 15µm de espessura).

Uma vez obtidos filmes com boa uniformidade, tentou-se então a sua preparação na fase cristalina β. Para isso, usou-se vários solventes e variou-se também a temperatura de evaporação. Das várias tentativas realizadas, conseguiu-se apenas preparar filmes na fase α.

A técnica de centrifugação funciona muito bem no que diz respeito a obtenção de filmes na fase α, de bom aspecto e de boa uniformidade em espessura. Entretanto, houve muita dificuldade no estiramento destes filmes, uma vez que, praticamente, todos se rompiam. Algumas tentativas foram feitas para solucionar este problema, tais como: variação da temperatura de evaporação do solvente, velocidade de rotação da placa de evaporação e mudanças na concentração da solução. Infelizmente, não se obteve resultados na produção de filmes adequados para a aplicação desejada. Um outro problema encontrado foi a reprodução dos filmes, ou seja, com as mesmas condições de cristalização, dificilmente, conseguiu-se filmes iguais.

Acredita-se que, para os filmes crescidos por solução, a não existência de uma direção preferencial dos cristais, a possível existência de bolhas de ar no interior do filme, formadas durante a evaporação do solvente, e também as imperfeições na espessura do filme são hipóteses viáveis, que podem explicar o rompimento dos filmes durante o estiramento.

Paralelamente a este trabalho, fez-se também alguns filmes através da cristalização por fusão (pressão). Esses filmes eram muito espessos (em torno de 500 µm), irregulares e possuíam também a fase cristalina α.

Estes problemas levaram a desistência da cristalização de filmes por solução e fusão, uma vez que o objetivo era conse-

quir um processo de produção de filmes para sua aplicação em grande escala. Por esta razão, optou-se pelo uso de filmes de PVDF produzidos por extrusão. Esses filmes possuem um pequeno alinhamento preferencial das cadeias moleculares, ao longo da direção de extrusão, que facilita o estiramento.

3.2. Condições para a conversão da estrutura cristalina do PVDF.

O PVDF é, geralmente, encontrado na fase estrutural  $\alpha$ , sendo que, a fase cristalina de maior interesse é a  $\beta$  por possuir propriedades piezo e piroelétrica. Estas propriedades são altamente dependentes do número de cristais na fase  $\beta$  existentes no PVDF. Como os filmes extrudados possuem a fase  $\alpha$ , em predominância, a qual não apresenta as propriedades desejadas (piezo e piroelétricas), é necessário forçar a sua conversão para a fase  $\beta$ . O método mais usado de conversão é o estiramento uniaxial, feito a temperatura constante.

A quantidade de cristais na fase  $\beta$ , depende das condições de estiramento dos filmes. Baseado nisto, fêz-se um estudo sobre estas condições, na tentativa de encontrar uma melhor eficiência de conversão  $\alpha \rightarrow \beta$ . Um dos parâmetros estudado, foi a razão de estiramento, que é definida como sendo o comprimento final dividido pelo comprimento inicial do filme.

O sistema usado para o estiramento é mostrado na figura 3.1. Como se pode ver, o filme de PVDF é preso pelas suas extremidades, de um lado é preso por um suporte fixo e do outro por um suporte que pode ser movido com o auxílio de um parafuso de rosca sem fim. Este sistema é fixado no interior de uma estufa, onde o eixo da rosca atravessa para o lado externo, de modo que, o filme possa ser estirado sem que a estufa seja aberta. A temperatura no interior da estufa é mantida constante, por um controlador de temperatura construído em nosso próprio laboratório:



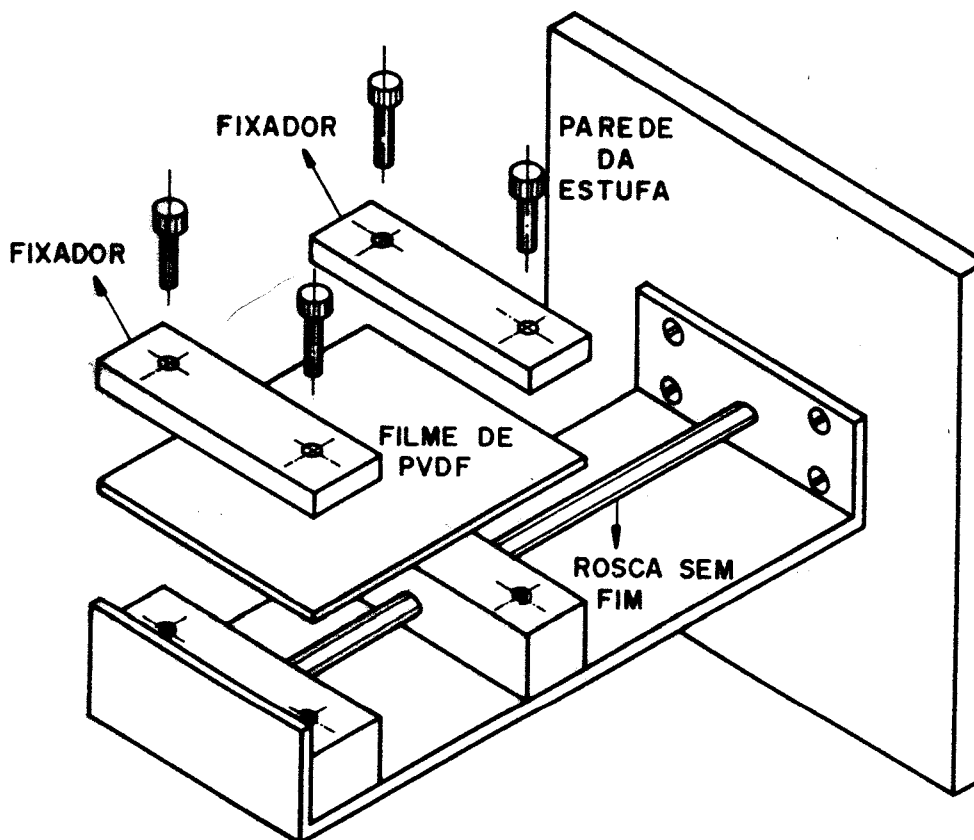


Figura 3.1. Esquema do estirador de filmes.

### 3.2.1. Resultados experimentais

Inicialmente, estudou-se a razão de estiramento para um valor fixo de temperatura, e posteriormente sua dependência com a temperatura. As amostras utilizadas foram produzidas por extrusão pela Bemberg-Folien, que originalmente encontravam-se na fase estrutural  $\alpha$ . A técnica utilizada para análise da estrutura foi a de difração por Raios-x, apesar de poder ser também feita pelo espectro de absorção de luz infra-vermelha.

#### 3.2.1.1. Medidas em função da razão de estiramento (temperatura fixa)

A figura 3.2 mostra os espectros de difração de Raios-x de amostras estiradas uniaxialmente para várias razões de estiramento. A temperatura de estiramento foi 70°C. Observa-se, cla-

ramente, uma conversão  $\alpha \rightarrow \beta$  a medida que a razão de estiramento do filme aumenta. O filme não estirado é, predominantemente,  $\alpha$ , enquanto que, o estirado quatro vezes seu valor inicial é quase inteiramente  $\beta$ . Com esse resultado, chega-se a conclusão que a estrutura cristalina na fase  $\beta$  pode ser obtida após o estiramento.

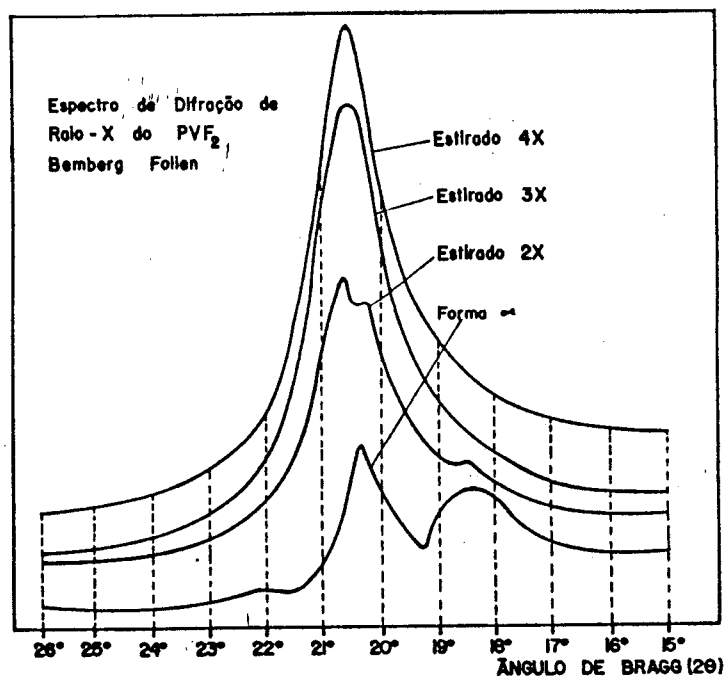


Figura 3.2. Espectros de difração de Raios-x do PVDF, para várias razões de estiramento.

### 3.2.1.2. Estudo da conversão $\alpha \rightarrow \beta$ em função da temperatura.

Nestas medidas, a temperatura de estiramento foi variada de 50 à 110°C, e a razão de estiramento foi fixada em 4 vezes.

A figura 3.3 mostra os espectros de Raios-x dos filmes estirados em diferentes temperaturas. Nota-se que, para as temperaturas acima de 90°C, a mudança de fase não ocorre totalmente, ou seja, para 90, 100 e 110°C aparece sempre um segundo pico de difração localizado entre 18 e 19°, o qual é característico da fase  $\alpha$ . Para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80°C a conversão é quase total, mostrada pelo pico em 20.85°, indicando que o filme

de PVDF se encontra na fase  $\beta$ .

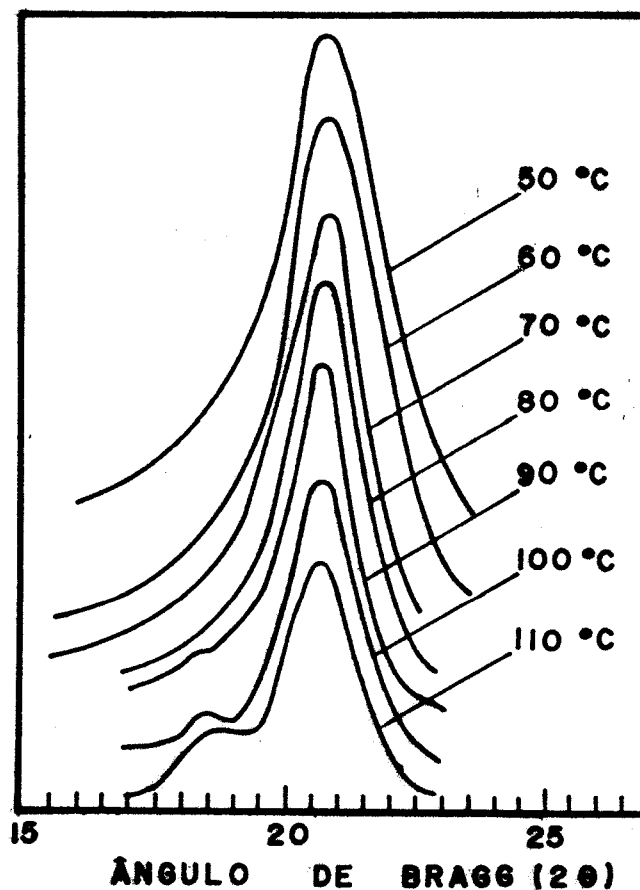


Figura 3.3. Espectros de Raios-x para filmes estirados à diferentes temperaturas.

O estiramento se torna mais difícil para temperaturas entre 50 e 60°C, pois os filmes se rompem com muita facilidade. Conclui-se, portanto, que: "estirando-se o filme de PVDF com a razão de estiramento quatro vezes, em temperaturas entre 70 e 80°C, obtém-se a maior eficiência de conversão da fase estrutural para  $\beta$ ".

### 3.3. Estudo das propriedades elétricas do PVDF.

Nesta seção será estudada a polarização do PVDF, através da sua dependência com o tempo, com campo e com a temperatu-

ra . Será também verificada a estabilidade da atividade piezoelétrica do PVDF (para várias temperaturas) em função do tempo. O estudo desta dependência será feito através da medida do coeficiente piezoelétrico de tensão  $d_{31}$ . A determinação deste coeficiente é realizada usando um eletrômetro diferencial, que é baseado numa idéia de Fukada<sup>(62)</sup>.

O método de medida depende do cancelamento da carga de polarização da piezoeletricidade, por um potencial conhecido, aplicado através de uma capacitância (em fase) e de um resistor ( $90^\circ$  fora de fase). Uma descrição detalhada do sistema e do método de medida encontra-se no apêndice B.

3.3.1. Medida do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$ .

As medidas a seguir foram realizadas com filmes de PVDF produzidos, por extrusão, pela Bemberg-Folien, que inicialmente possuem a fase cristalina  $\alpha$ . Para estas medidas, os filmes foram estirados uniaxialmente, quatro vezes seu tamanho original à  $70^\circ\text{C}$  e metalizados em ambas as faces com alumínio.

3.3.1.1. Em função da temperatura

Estas medidas foram feitas mantendo-se o campo elétrico e o tempo constantes ( tempo de polarização,  $t_p$  é definido pelo intervalo de tempo em que a amostra fica sob tensão elétrica à temperatura de polarização). Para tal, o filme foi colocado em um criostato (apêndice B), e este foi aquecido até a temperatura em que o filme será polarizado, ou seja, temperatura de polarização,  $T_p$ . Aplicou-se um campo constante e, em seguida, resfriou-se o criostato até a temperatura ambiente, mantendo-se o campo aplicado. Feito isso, desligou-se o campo elétrico e mediu-se o coefi-

ciente piezoelétrico  $d_{31}$ .

A figura 3.4 mostra os resultados para diferentes valores de campo aplicado. Nota-se da figura que, o coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  cresce com o aumento da temperatura atingindo um valor máximo, e depois tende a cair. Acredita-se que este decaimento seja devido ao fato que, à temperaturas elevadas, próximos da temperatura de fusão, o filme muda suas características moleculares. Observa-se ainda nestas curvas, um comportamento similar para os diferentes valores de campo aplicado, no entanto, os valores das temperaturas em que obtêm-se a maior variação do coeficiente piezoelétrico são diferentes; estes valores de temperaturas crescem com o decréscimo da intensidade do campo aplicado.

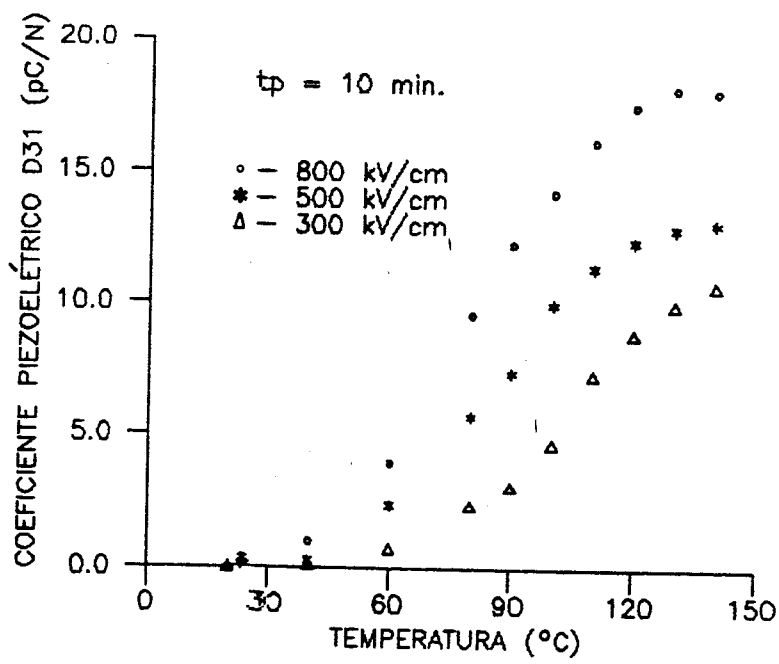


Figura 3.4. Coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função da temperatura;  $t_p$  = tempo de polarização.

3.3.1.2. Em função do tempo

Para estas medidas, o campo e a temperatura são mantidos constantes. O procedimento para a realização destas medidas foi

similar ao descrito no item 3.3.1.1. A temperatura foi mantida constante em 90°C e o tempo foi variado de 10 segundos à 15 horas. Utilizou-se uma amostra diferente para cada uma das curvas ilustradas na figura 3.5. Observa-se que, o coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  tende a uma saturação para longos tempos de aplicação de campo elétrico, e que, esta saturação é atingida mais rapidamente quanto maior for o campo aplicado.

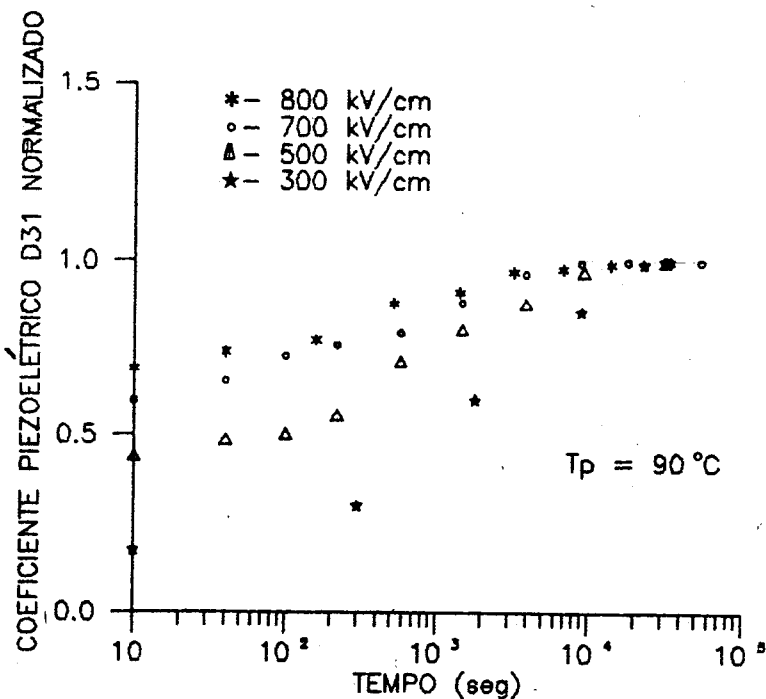


Figura 3.5. Coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  normalizado em função do tempo; T = temperatura de polarização.  
 \* -  $d_{31} = 22.8$  pC/N ; o -  $d_{31} = 22.7$  pC/N  
 Δ -  $d_{31} = 19.9$  pC/N ; ★ -  $d_{31} = 16.6$  pC/N

### 3.3.1.3. Em função do campo elétrico

Aqui, o tempo e a temperatura permanecem constantes, variando-se apenas o campo elétrico. Vê-se da figura 3.6, que o coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  cresce com o campo, tendendo a uma saturação para valores de campos altos, em torno de 1MV/cm. Para campos maiores começa a aparecer o efeito de ruptura dielétrica no interior do material, danificando a amostra. Este valor de saturação mostra que existe um campo crítico para a polarização,

acima do qual não há aumento no valor do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$ .

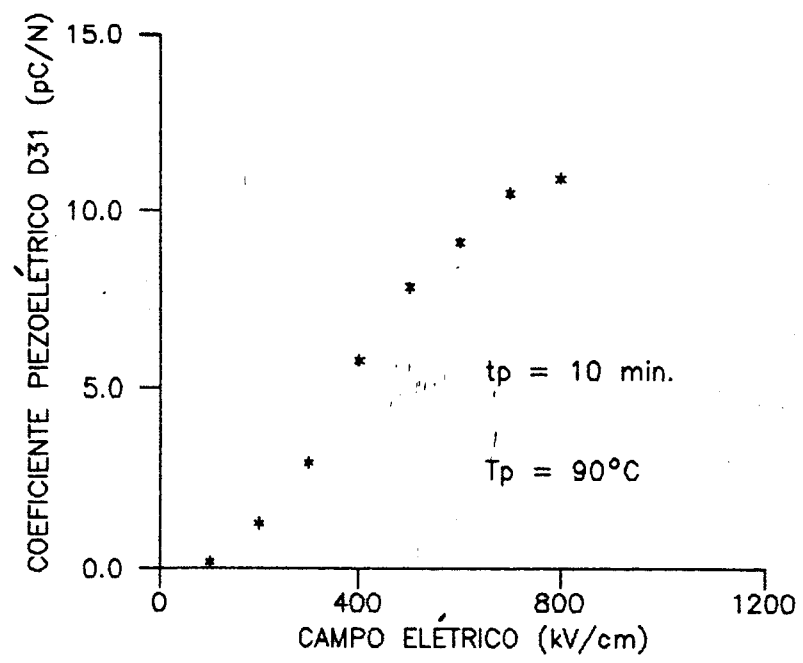


Figura 3.6. Coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função do campo elétrico

### 3.3.1.4. Medida da estabilidade da atividade piezoelétrica do PVDF

Para a realização desta medida, inicialmente coloca-se o filme no criostato e eleva-se a temperatura até  $100^{\circ}\text{C}$ , em seguida, aplica-se um campo de  $700\text{kV/cm}$  durante 15 minutos. Feito isso, resfria-se o criostato (mantendo-se o campo elétrico aplicado) até a temperatura desejada (temperatura na qual a estabilidade será estudada). Logo em seguida, retira-se o campo, e inicia-se a medida do coeficiente  $d_{31}$ , tomando-se este tempo como sendo a origem da medida.

Vê-se da figura 3.7 que, durante as primeiras horas, a queda do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  é maior quanto maior for a temperatura. Após este tempo, o decaimento observado é bem pequeno. Nota-se também que, a taxa de decaimento a partir de 20 horas é a mesma para todas as temperaturas, como é mostrado na figura

3.8. A curva da figura 3.8 foi obtida, normalizando-se o coeficiente piezoelétrico a partir de 20 horas de medida (valor estacionário).

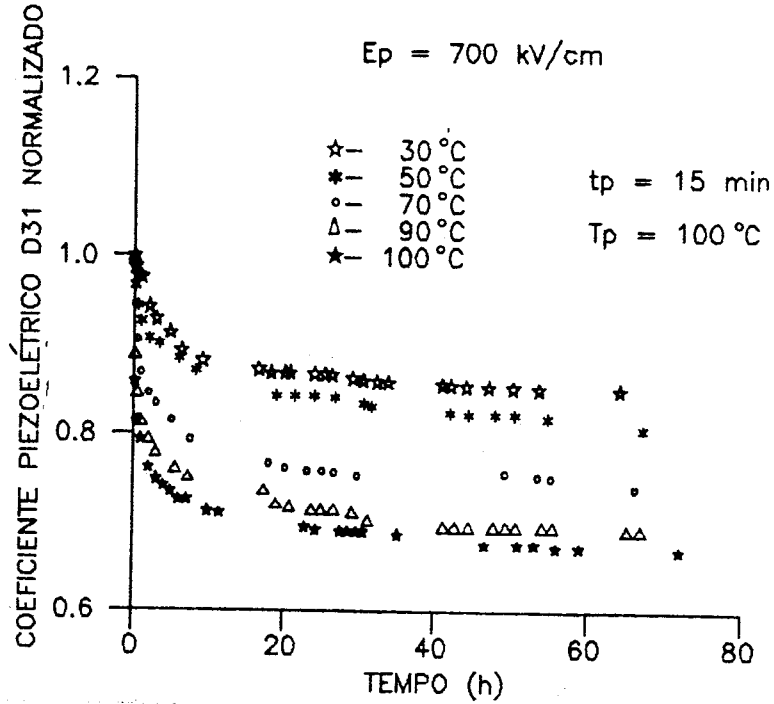


Figura 3.7. Coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  normalizado em função do tempo de descanso;  $t_p = 15$  min tempo de polarização,  $T_p = 100$  °C temperatura de polarização.

☆ -  $d_{31} = 17.6$  pC/N ; \* -  $d_{31} = 15.0$  pC/N  
 △ -  $d_{31} = 15.5$  pC/N ; ○ -  $d_{31} = 18.6$  pC/N  
 ★ -  $d_{31} = 17.7$  pC/N

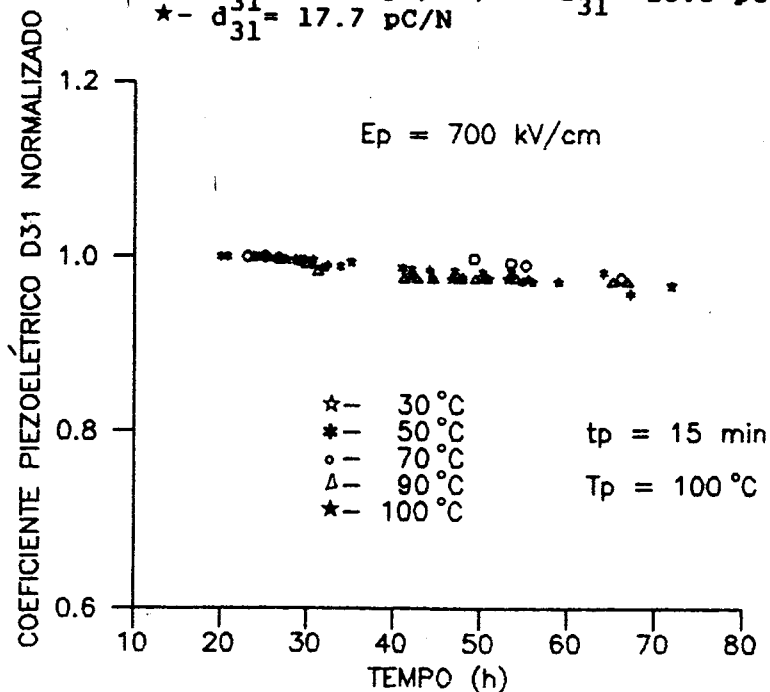


Figura 3.8. Coeficiente piezoelétrico normalizado (a partir de 20 horas) em função do tempo de descanso;  $t_p = 15$  min tempo de polarização,  $T_p = 100$  °C temperatura de polarização.

☆ -  $d_{31} = 17.6$  pC/N ; △ -  $d_{31} = 15.5$  pC/N  
 \* -  $d_{31} = 15.0$  pC/N ; ○ -  $d_{31} = 18.6$  pC/N  
 ★ -  $d_{31} = 17.7$  pC/N



CAPITULO IV

DISCUSSAO

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada da estrutura molecular da fase cristalina  $\alpha$  do PVDF e sua conversão  $\alpha \rightarrow \beta$  pelo estiramento mecânico. São apresentados também alguns resultados da literatura relacionados com os fenômenos de polarização do PVDF e, finalmente, são discutidos os resultados experimentais apresentados no capítulo III.

4.1. Estrutura do PVDF (fase  $\alpha$ ) e mudança de fase  $\alpha \rightarrow \beta$

O PVDF é um polímero semi-cristalino; e quando os filmes são preparados por fusão, este polímero cristaliza-se na fase  $\alpha$ , em estruturas esferulíticas. A fração volumétrica de material cristalino é aproximadamente 50%, valor este que depende da sua história térmica, e a maioria das moléculas não cristalizadas estão em uma fase metaestável líquida super fria. Broadhurst e outros<sup>(63)</sup> propuseram uma estrutura lamelar esferulítica semelhante a mostrada na figura 4.1, onde o esferulito contém partes cristalinas (na fase  $\alpha$ ), semelhantes a finas lâminas (lamelas) com  $\approx 10$  a 20 nm de espessura, que crescem do centro do esferulito para fora até atingir alguns microns de diâmetro. Conforme mostrado na figura, as cadeias moleculares são praticamente normais a superfície das lamelas e ao raio do esferulito. Grande parte do material amorfo está, provavelmente, localizado entre as lamelas cristalinas. Como o comprimento das cadeias moleculares são da ordem de 100 vezes a espessura das lamelas, uma cadeia pode inicialmente estar com uma conformação bem definida numa lamela e, posteriormente, sair para atravessar várias lamelas ou formar

em outra lamela a configuração definida. Nas regiões líquidas, as cadeias assumem conformações flexíveis e irregulares.

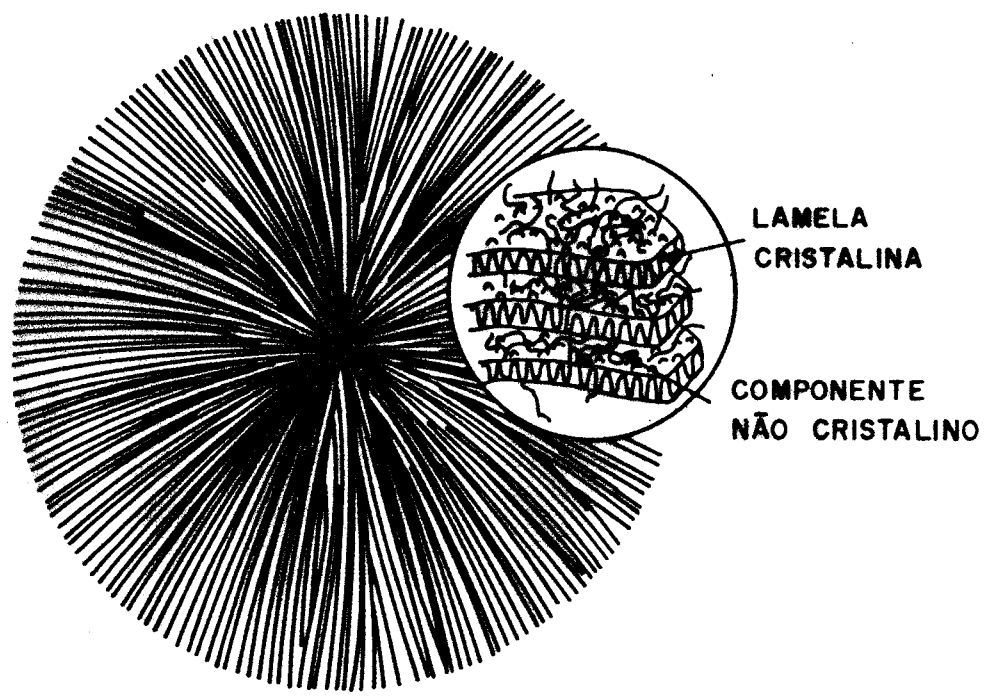


Figura 4.1. Estrutura do PVDF- $\alpha$  semi-cristalino mostrando cristais lamelares com segmento molecular normal a lamela.

A conversão da estrutura cristalina  $\alpha \rightarrow \beta$  pode ser obtida pelo processo de estiramento mecânico dos filmes. Durante este processo, ocorre o rompimento dos esferulitos convertendo-os, em um formato irregular, mas com os cristais lamelares orientados preferencialmente, na direção perpendicular ao estiramento, como é mostrado na figura 4.2.b. As suas cadeias moleculares são agora paralelas à direção de estiramento. Esse arranjo molecular é característico do PVDF na fase  $\beta$ .

Como foi visto no capítulo III, a transformação estrutural pode ser detectada pela técnica de espalhamento de Raios-x, através de picos de reflexão característicos, conforme mostrado na figura 3.2.

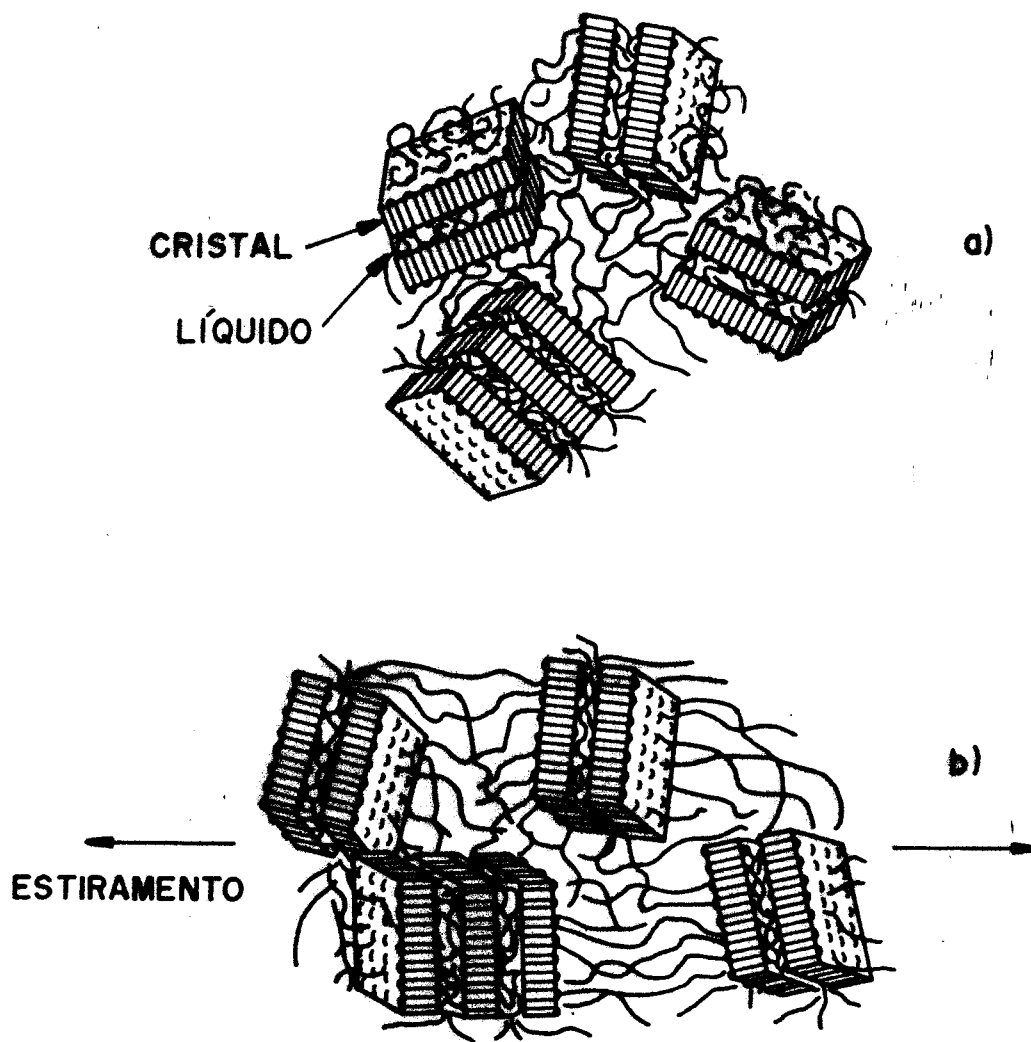


Figura 4.2. Diagrama esquemático do PVDF. a) não estirado b) estirado (Ref.63).

#### 4.2. Fenômenos na polarização do PVDF- $\beta$ .

A figura 4.3 ilustra um cristal na fase  $\beta$ , onde as cadeias moleculares estão preferencialmente alinhadas e seus dipolos orientados perpendicularmente às cadeias. Esta configuração é obtida através da aplicação de um alto campo elétrico, que induz os dipolos moleculares a alinharem-se preferencialmente na

direção do campo. Quando a remoção do campo é feita, os dipolos podem permanecer alinhados dando lugar a uma polarização residual,  $P_r$ , e que poderá ser alterada pela aplicação de um campo elétrico em sentido oposto. Uma maneira de se obter  $P_r$ , é através da curva de histerese do deslocamento elétrico,  $D$ , em função do campo elétrico,  $E$ . Usualmente, a curva é obtida aplicando um campo elétrico que varia senoidalmente no tempo. A figura 4.4 mostra um curva típica de histerese (D-E). Pontos de intersecção da curva com a abscissa define o campo coercivo,  $E_c$ , isto é, o campo requerido para neutralizar a polarização do filme. A intersecção com a ordenada fornece a polarização  $P_r$  na amostra, após o campo ter retornado a zero.

**SUPERFÍCIE DO FILME**

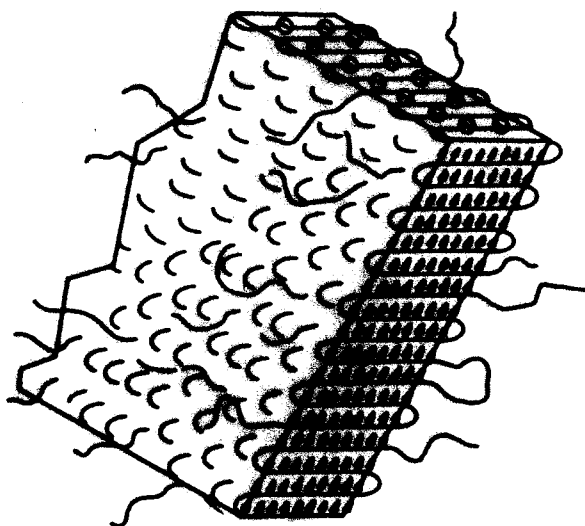


Figura 4.3. Diagrama esquemático ilustrando o alinhamento dos dipolos dentro de um cristal polar do PVDF na fase  $\beta$  (Ref.63).

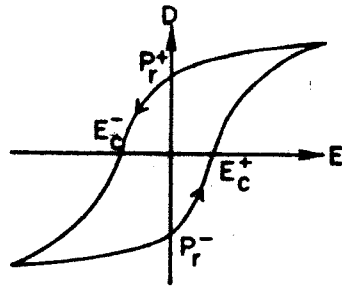


Figura 4.4. Curva de histerese

O caráter dinâmico da reversão da polarização é investigado pela medida tempo de chaveamento dos dipolos ( $\tau_g$ ), definido como o tempo necessário para que os dipolos tenham seu sentido invertido. A técnica consiste, durante a aplicação de um pulso quadrado de campo elétrico, na medida da variação temporal da corrente ( $I \propto dP/dT$ ) ou a integral dela no tempo (proporcional ao deslocamento elétrico,  $D$ ).

Uma outra técnica que permite medir a polarização é pelo método de pulso de pressão (LIPP). Sessler<sup>(64)</sup> usando esta técnica mostrou que a distribuição da polarização no PVDF, depende fortemente do método de polarização e frequentemente dos parâmetros usados (campo e temperatura).

#### 4.2.1. Medidas da corrente de chaveamento de dipolos (Furukawa)

A figura 4.5.a, cujos resultados foram obtidos por Furukawa<sup>(65)</sup>, mostra a dependência do deslocamento elétrico  $D(t)$  com o campo. A figura 4.5.b mostra a derivada  $\partial D(t)/\partial \log t$ , onde o valor do tempo de chaveamento  $\tau_g$  é dado pela posição do máximo da curva. Esses resultados mostram que  $\tau_g$  é inversamente

proporcional ao campo, obedecendo relações empíricas do tipo  $\tau_B \propto \text{EXP}(E/E_a)$  ou  $\tau_B \propto E^{-n}$ . Medidas em função da temperatura, (figura 4.6.a e b), mostram que  $\tau_B$  é inversamente proporcional a temperatura obedecendo a relação de Arrhenius ( $\tau = \tau_0 e^{U/KT}$ ). Dos resultados obtém-se uma energia de ativação  $U = 0.4 \text{ eV}$ .

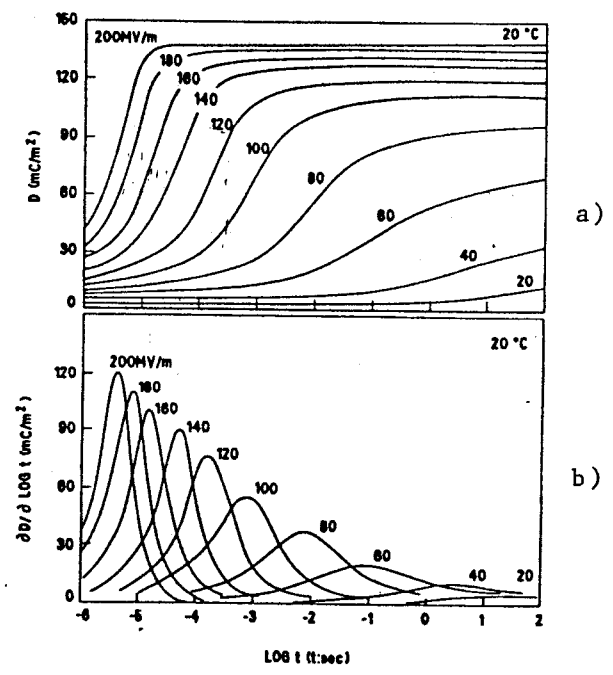


Figura 4.5. Dependência com o campo elétrico. a) de  $D(t)$  e b) de  $\partial D(t)/\partial \log t$  (Ref.65).

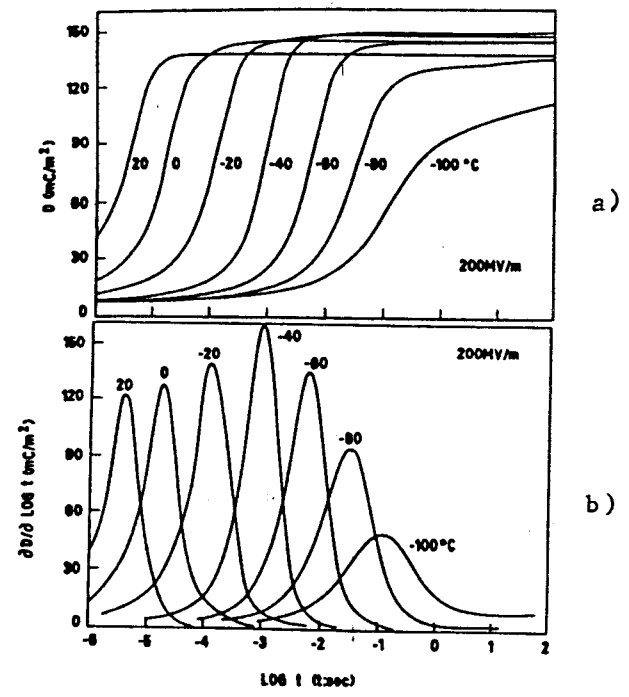
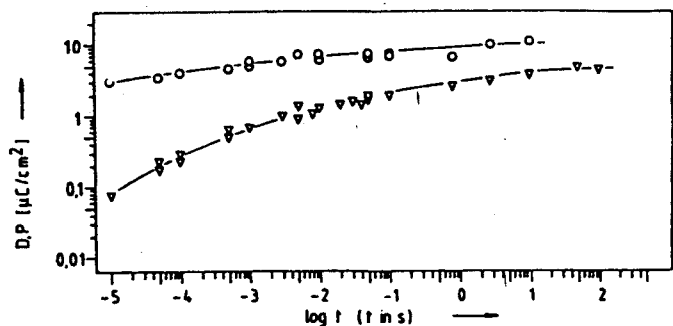


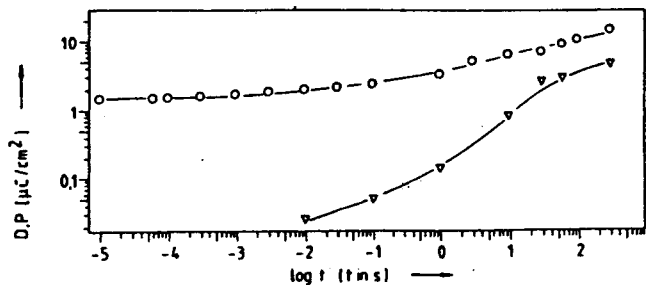
Figura 4.6. Dependência com a temperatura. a) de  $D(t)$  e b) de  $\partial D(t)/\partial \log t$  (Ref.65).

4.2.2. Medidas da polarização do PVDF utilizando a técnica do pulso de pressão (Womes).

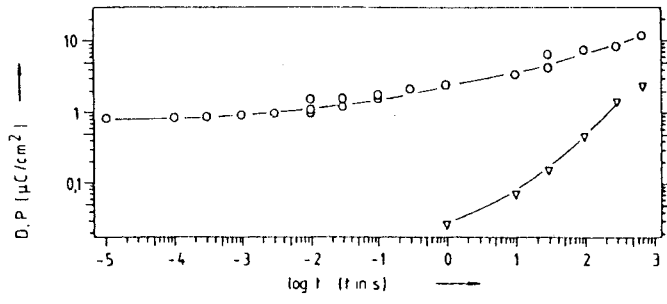
M. Womes<sup>(66)</sup> estudou a polarização do PVDF medindo a polarização residual,  $P_r$ , e o deslocamento elétrico,  $D$ , para amostras pré-polarizadas e não polarizadas. O deslocamento elétrico,  $D$ , foi obtido no final de cada pulso de campo elétrico, medindo-se a carga no capacitor conectado em série com a amostra. A polarização residual,  $P_r$ , é medida pelo método do pulso de pressão, após a amostra ser curto circuitada por alguns minutos. Os resultados mostraram que, tanto para amostras não polarizadas quanto para as pré-polarizadas, existe um atraso no desenvolvimento da polarização residual,  $P_r$ , em relação ao deslocamento elétrico,  $D$ , o qual é afetado pela intensidade do campo elétrico aplicado, figuras 4.7 e 4.8.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7. Evolução do deslocamento elétrico  $D$  (o) e da polarização residual  $P_r$  ( $\nabla$ ), para amostra não polarizada. (a)  $E = 2.0 \text{ MV/cm}$  (b)  $E = 1.2 \text{ MV/cm}$  (c)  $E = 0.8 \text{ MV/cm}$

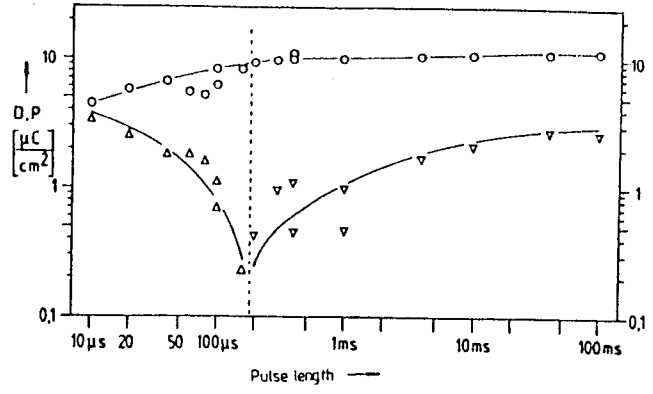


Figura 4.8. Reversão da polarização residual em amostra pré-polarizada,  $E = 2 \text{ MV/cm}$ , deslocamento elétrico  $D$ (o), modulo da polarização residual  $P_r$  ( $\nabla$ ) (Ref.66).

As explicações dada por Womes, para estes resultados são baseadas no modelo de Broadhurst, o qual assume que os cristais polares possuem um excesso de cargas presas nas interfaces cristais-líquidas; e são as seguintes: a) Para as amostras não polarizadas, quando os dipolos se orientam na direção do campo, as cargas presas tendem a serem arrastadas pela influência do campo externo. Entretanto, quando este campo é desligado, os dipolos podem retornar a sua posição inicial devido as cargas presas que ainda não tenham sido removidas, levando a um atraso na formação de uma polarização residual medida após o curto circuito. b) Para as amostras pré-polarizadas, a situação é similar, podendo existir apenas uma pequena quantidade de cargas na interface cristal-



líquida que, possivelmente, neutraliza uma pequena parte dos dipolos, quando o campo elétrico foi removido após o processo de polarização. Quando o campo elétrico reverso é aplicado, praticamente todos os dipolos se reorientam inclusive aqueles que possivelmente estavam neutralizados. Após a remoção do campo, aqueles dipolos, antes neutralizados, podem retornar a sua posição inicial se as cargas da interface ainda não forem removidas levando a um atraso na formação da polarização  $P_r$ . Portanto, pelas explicações acima, a amostra quando é pré-polarizada o "tempo de chaveamento" medido para a polarização residual é praticamente o tempo de chaveamento dos dipolos, enquanto que para as amostras não polarizadas o tempo medido é associado com o tempo de limpeza da amostra.

Os pontos mais importantes do trabalho de Womes são: o lento desenvolvimento da polarização para amostra não polarizadas em relação a amostra pré-polarizadas e a polarização residual  $P_r$  é medida por uma técnica independente (não calculada de D).

#### 4.2.3. Estudo da polarização através de medidas das constantes piezoelétricas.

Usualmente a atividade piezoelétrica tem sido atribuída a variação da polarização elétrica por efeito da deformação mecânica do material. Assim, outro tipo de medida para estudar as propriedades dipolares do PVDF é o estudo das constantes piezoelétricas em função do campo, do tempo e da temperatura de polarização. As medidas podem ser feitas em duas condições: o coeficiente piezoelétrico de tensão e deformação é medido durante a aplicação do campo ou após a amostra ter sido resfriada a temperatura ambiente com o campo aplicado. Nestes tipos de medidas, as amostras não são pré-polarizadas.

4.2.3.1. Medida da constante piezoelétrica "e" (Fukada).

Fukada<sup>(67)</sup> observou a evolução da polarização medindo (sob campo aplicado) a constante piezoelétrica de deformação "e" em função do tempo para diferentes valores de campo e de temperatura. Os resultados experimentais obtidos para "e", foram ajustados usando uma função de relaxação dada por:

$$e(t) = e_{\infty} - \Delta e e^{-(t/\tau)^{\beta}}$$

onde

$\tau$  é o tempo de relaxação,  $\beta$  é um parâmetro de ajuste da curva,  $\Delta e$  é a intensidade de relaxação e  $e_{\infty}$  é o valor no estado estacionário. Na parte inferior da figura 4.9, encontra-se a derivada  $\partial e(t)/\partial \log t$  para cada valor de campo. O valor do tempo, onde ocorre o máximo de cada curva  $\partial e(t)/\partial \log t$ , é definido como sendo o tempo de relaxação  $\tau_r$ . Esses resultados mostram que  $\tau_r$  é inversamente proporcional ao campo. A figura 4.10 ilustra a dependência de  $e(t)$  com a temperatura, e mostra que  $\tau_r$  é inversamente proporcional a temperatura obedecendo a relação de Arrhenius, fornecendo uma energia de ativação de 1.3 eV.

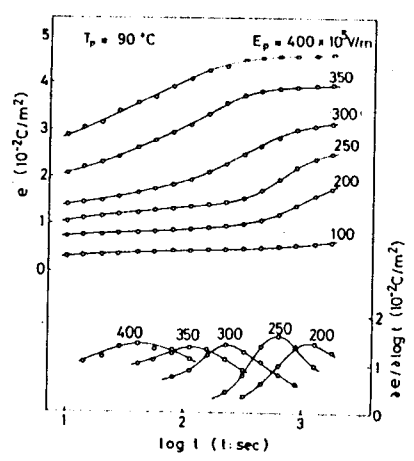


Figura 4.9. Dependência de e(t) e ∂e(t)/∂ logt com campo durante o processo de polarização (Ref.67).

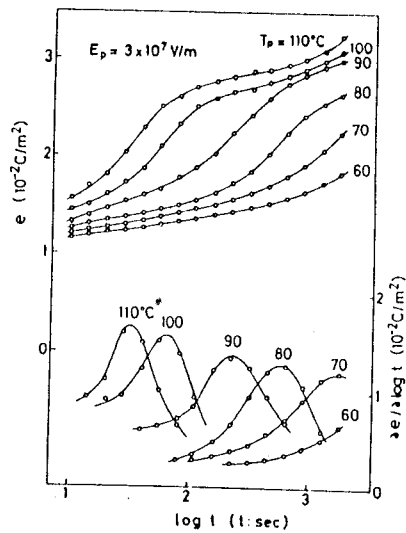


Figura 4.10. Dependência de  $e(t)$  e  $\partial e(t)/\partial \log t$  com a temperatura durante o processo de polarização (Ref.67).

Apesar desses resultados terem os mesmos comportamentos dos obtidos por Furukawa, a ordem de grandeza dos tempos  $\tau$ 's são bem diferentes, ou seja, Fukada obteve tempos da ordem de segundos, enquanto que, Furukawa obteve tempo da ordem de microssegundos. Essa grande diferença nos tempos  $\tau$ 's pode ser explicada usando os resultados obtidos por Wanes descritos anteriormente, onde se mostrou que, o tempo para ocorrer a reversão da polarização é muito menor que o tempo requerido para o material se polarizar, uma vez que Fukada utilizou amostras não pré-polarizadas.

#### 4.3- Medidas realizadas neste trabalho.

Como foi apresentado no capítulo III, neste trabalho estudou-se a evolução da polarização medindo o coeficiente piezoelétrico de tensão  $d_{31}$  em função do campo, da temperatura e do tempo de polarização. As amostras foram submetidas a um campo elétrico, por um certo tempo, à uma temperatura fixa, sendo então resfriadas até a temperatura ambiente sob campo aplicado. Poste-

riormente, desliga-se o campo e faz-se a medida do coeficiente  $d_{31}$ . Estudou também a estabilidade da atividade piezoelétrica em função da temperatura. Neste caso, o procedimento para polarizar a amostra é similar ao anterior; ela é resfriada até a temperatura que será estudada a atividade piezoelétrica em função do tempo.

4.3.1. Medidas do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função dos parâmetros da polarização.

A figura 3.4 mostra a dependência de  $d_{31}$  com a temperatura. Nota-se que, o coeficiente  $d_{31}$  cresce com a temperatura atingindo um valor máximo e depois tende a decrescer. O aumento do coeficiente  $d_{31}$  pode ser relacionado com o fato de que a mobilidade dos dipolos aumenta com a temperatura. Quando se aproxima da temperatura de fusão do PVDF, o material muda suas características moleculares, tornando-se assim não confiáveis quaisquer medidas.

Os dados experimentais obtidos para o coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  em função do tempo, para diferentes valores de campo elétrico, mantendo a temperatura fixa (90 °C) foram ajustados usando uma equação similar á usada por Fukada dada por:

$$d_{31}(t) = d_{31sat.} - \Delta d_{31} e^{-(t/\tau)^\beta}$$

onde

$$\Delta d_{31} = d_{31sat.} - d_{31inic.}$$

$d_{31sat.}$  = coeficiente piezoelétrico de saturação

$d_{31inic.}$  = coeficiente piezoelétrico inicial

$\tau$  = tempo onde ocorre a maior variação ao do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$ .

$\beta$  = parâmetro de ajuste da curva

A figura 4.11.a mostra a dependência de  $d_{31}$  com o tempo de polarização, para diferentes valores de campo elétrico (estes resultados são os mesmos mostrados na figura 3.5). Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas as curvas ajustadas. Na figura 4.11.b são mostradas as curvas da derivada  $\partial d_{31}(t)/\partial \log t$  para cada valor de campo aplicado. O tempo onde a derivada apresenta seu valor máximo,  $\tau$ , é definido como sendo o tempo onde ocorre a maior variação do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$ . Nota-se da figura 4.11.b que,  $\tau$  decresce com o acréscimo do campo; em outras palavras, o PVDF é polarizado mais rapidamente tanto maior quanto for o valor do campo elétrico aplicado. Nota-se também da figura 4.11.a que, o valor inicial do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  é tanto maior quanto maior for o valor do campo elétrico. Este resultado é coerente com o modelo de Broadhurst, pois é intuitivo que a aplicação de campos baixos, da ordem do campo interno das cargas interfaciais, produzam uma pequena polarização, num curto intervalo de tempo; para campos altos, maiores que a das cargas interfaciais, conseguiria-se orientar muito mais dipolos no mesmo intervalo de tempo.

Os dados abaixo são referentes à figura 4.11.

Curva	Campo (KV/cm)	$\tau$ (seg.)	$\beta$
(1)	800	811	0.65
(2)	700	890	0.65
(3)	500	1553	0.65
(4)	300	3341	0.65

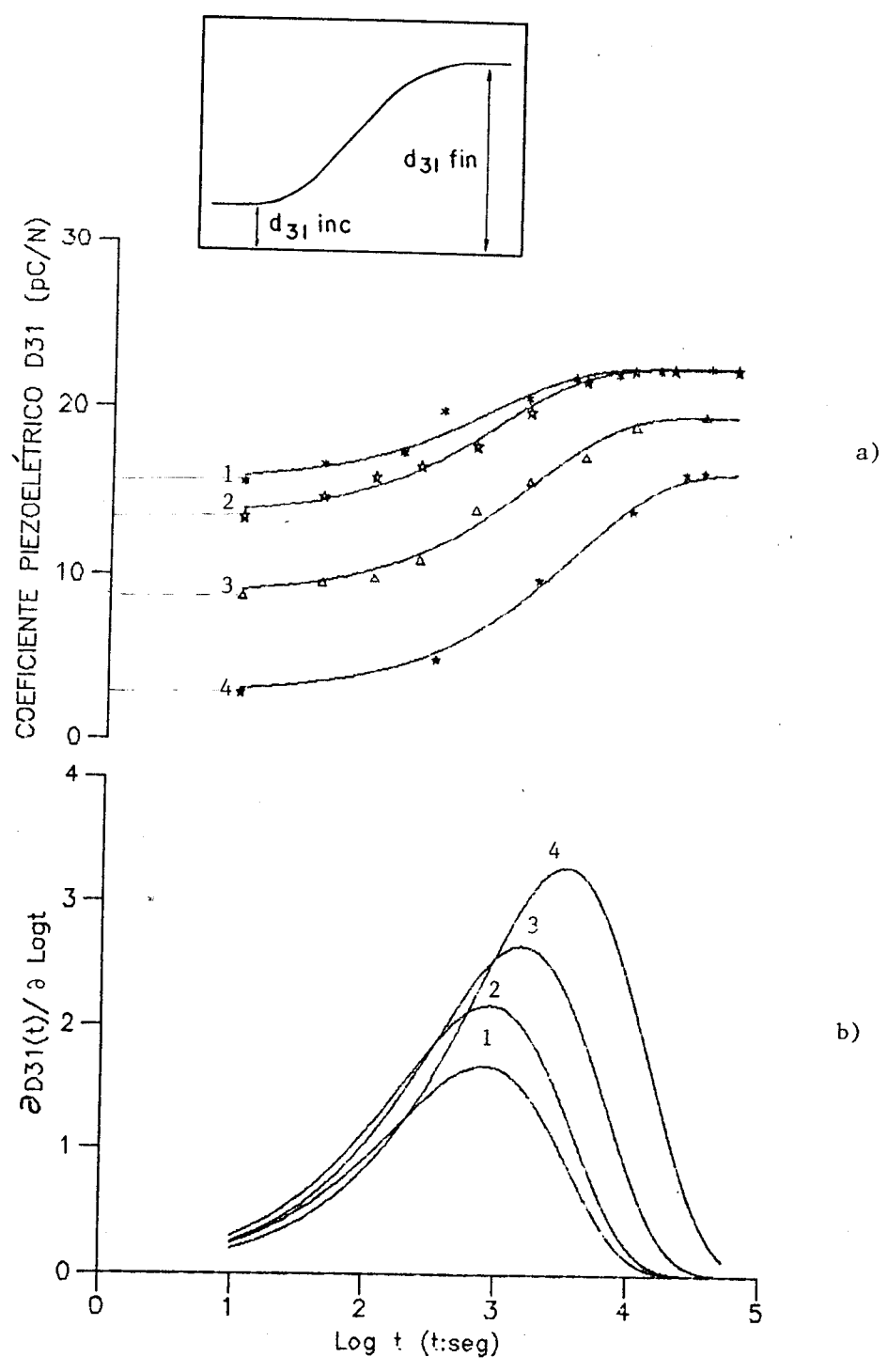


Figura 4.11. Dependência com o campo na polarização. a) de  $d_{31}(t)$  e b) de  $\partial d_{31}(t) / \partial \text{log } t$ .

#### 4.3.2. Medida da estabilidade piezoelétrica.

Nesta seção é estudada a estabilidade da atividade piezoelétrica em função do tempo para vários valores de temperatura. Os dados experimentais foram ajustados por uma função similar àquela usada anteriormente, dada por:

$$d_{31}(t) = d_{31\text{fin.}} + \Delta d_{31} e^{-(t/\tau)^\beta}$$

onde

$$\Delta d_{31} = d_{31\text{inic.}} - d_{31\text{fin.}}$$

$d_{31\text{inic.}}$  = coeficiente piezoelétrico inicial

$d_{31\text{fin.}}$  = coeficiente piezoelétrico final

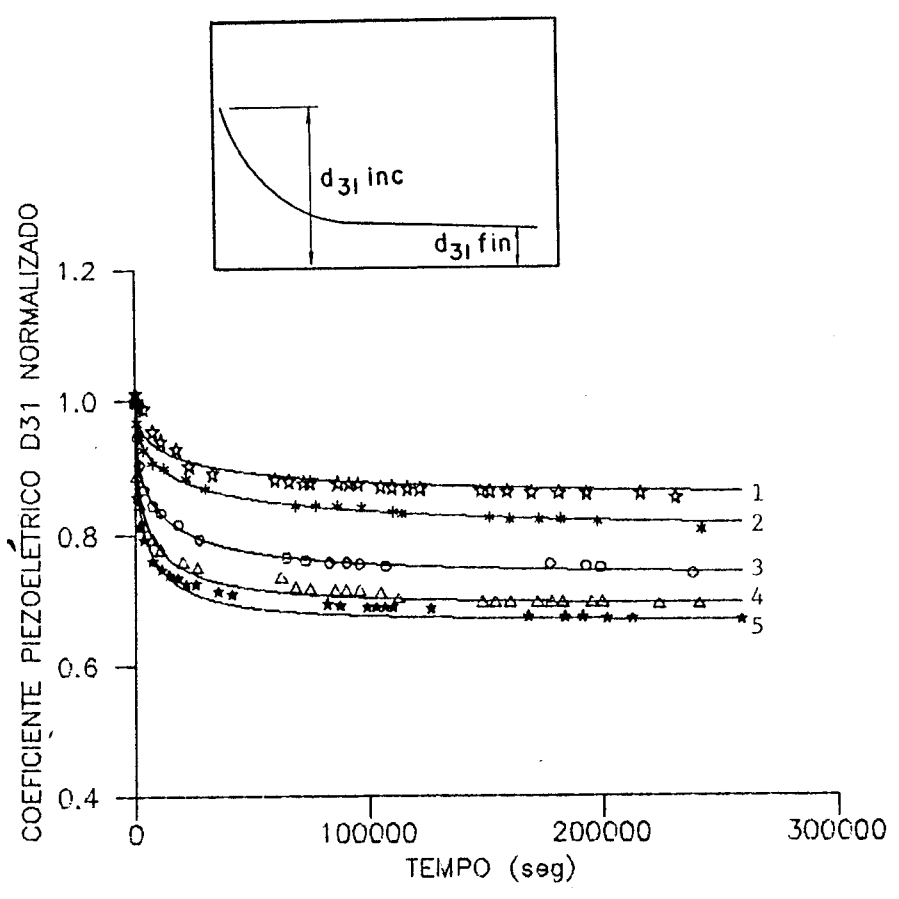
$\tau$  = tempo onde ocorre a maior variação do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  (no decaimento).

$\beta$  = parâmetro de ajuste da curva

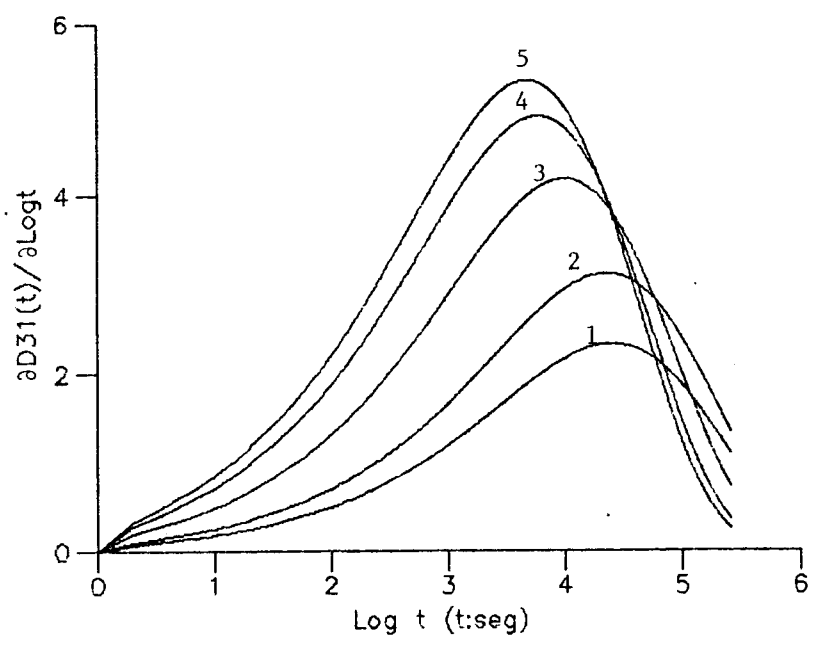
A figura 4.12.a mostra os dados experimentais (símbolos) e as curvas ajustadas (linhas sólidas). Nota-se da figura que, quanto maior for a temperatura maior é o decaimento do coeficiente  $d_{31}$ . A figura 4.12.b mostra a derivada  $\partial d_{31}(t)/\partial \log t$ , o qual fornece o tempo  $\tau$  para cada valor de temperatura através da posição do valor do máximo de cada curva.

Os dados abaixo são referentes à figura 4.12.

Curva	Temperatura ( C )	$\tau$ (seg.)	$\beta$
(1)	30	25507	0.44
(2)	50	22797	0.44
(3)	70	10000	0.44
(4)	90	5974	0.44
(5)	100	4797	0.44



a)



b)

Figura 4.12. Dependência com a temperatura no decaimento. a) de  $d_{31}(t)$  e b) de  $\partial d_{31}(t) / \partial \text{log} t$ .



4.4. Uma tentativa para interpretar os resultados experimentais.

A figura 4.13, mostra a dependência de  $\tau$ , obtidos da figura 4.11.b, com o campo elétrico. Vê-se, portanto, que no processo de polarização  $\tau$  pode ser descrito pela seguinte função

$$\tau(E) = a E^{-n}, \tag{1}$$

onde "a" e "n" são parâmetros obtidos pelo ajuste.

Essa dependência já é conhecida do trabalho de Furukawa, e é dimensionalmente correta se a constante "a" for definida como:

$$a \equiv \tau_0 (E=0, T) E_0^n, \tag{2}$$

onde  $\tau_0 (E=0, T)$  é o tempo onde ocorre a maior variação do coeficiente  $d_{31}$ , dependente da temperatura, T, para um campo elétrico igual a zero; e  $E_0$  uma constante (dimensão de campo elétrico) a ser determinada. Deste modo, a eq. (1) pode ser reescrita como:

$$\tau(E) = \tau_0 / (E/E_0)^n. \tag{3}$$

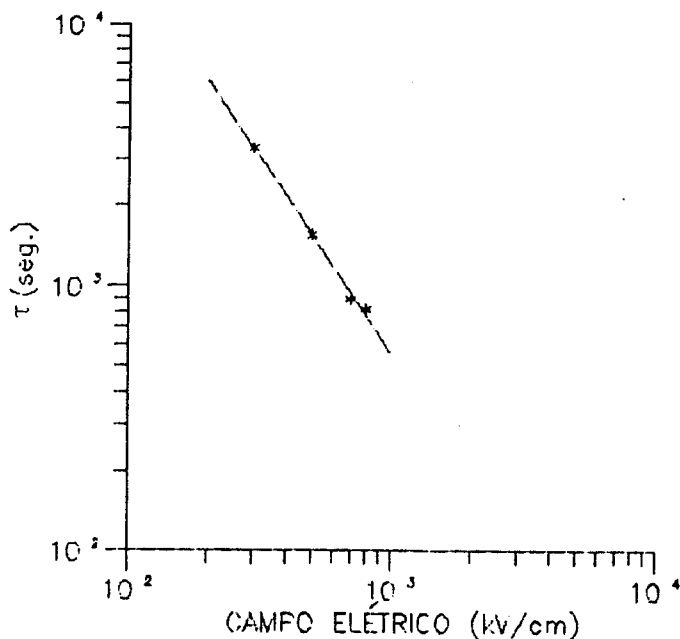


Figura 4.13. Dependência de  $\tau$  com o campo elétrico E.

Para determinar o valor de  $\tau_0(E=0,T)$ , supõe-se que os processos envolvidos na polarização e no decaimento do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$  sejam os mesmos. Portanto, o valor de  $\tau_0$  é tomado como sendo o tempo  $\tau$  da curva do decaimento, na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , na qual foram feitas todas as medidas de polarização, veja figura 4.11. Da figura 4.12.b tem-se que  $\tau_0 = 5974 \text{ seg.}$ . Utilizando este resultado na eq. (2) determina-se o valor de  $E_0 = 204 \text{ kV/cm}$ , que é da ordem do valor do campo coercivo.

A dependência encontrada de  $\tau$  com a temperatura, (fig.14.15), obtido das medidas do decaimento, segue a relação de Arrhenius, que e é dada por:

$$\tau(E=0,T) = \tau_0' e^{U/kT}, \tag{4}$$

onde  $U$  é a energia de ativação,  $k$  a constante de Boltzmann e  $\tau_0'$  o tempo para campo zero e temperatura infinita. Os valores encontrados para  $U$  e  $\tau_0'$ , para estas medidas, foram  $0.25 \text{ eV}$  e  $2.0$  segundos, respectivamente.

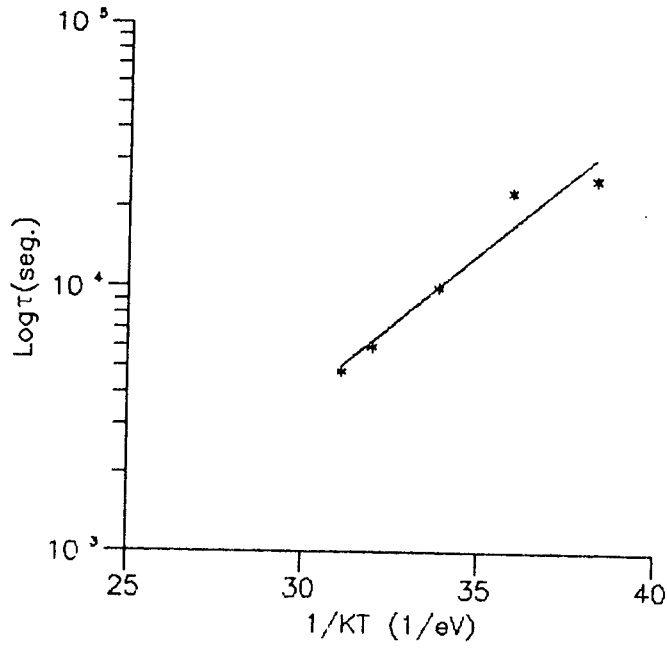


Figura 4.14. Dependência de  $\tau$  com a temperatura.

Substituindo a eq. (4) na eq. (3), obtem-se uma expressão geral para o tempo  $\tau$ , dependente do campo elétrico E e da temperatura T; dada por:

$$(E,T) = \tau' e^{U/kT} / (E/E_0)^n. \tag{5}$$

Furukawa, nas medidas de chaveamento, obteve uma energia de ativação de 0.4 eV enquanto que Fukada medindo a constante piezoelétrica "e", sob campo aplicado, encontrou 1.3 eV. Neste trabalho encontrou-se 0.25 eV. Apesar dos tempos  $\tau$ 's obtidos por Fukada, Furukawa e neste trabalho terem as mesmas dependências com o campo e a temperatura, são grandezas que exprimem comportamentos diferentes de cada tipo de medida. Uma discussão sobre estes valores é, portanto, muito difícil.

A melhor explicação para descrever os resultados obtidos neste trabalho, pode ser feita usando o modelo de Broadhurst, mencionado anteriormente. O crescimento lento do coeficiente piezoelétrico  $d_{31}$ , mostrado na figura 4.11.a, pode ser devido ao lento processo da liberação das cargas que estão presas na superfície dos cristalitos. Essa liberação ocorre mais rapidamente quanto maior for o campo elétrico aplicado.

Conforme é mostrado na figura 4.12.a, a queda da atividade piezoelétrica é grande para tempos pequenos, atingindo depois um estado quase estacionário. Este comportamento é compatível com o fato de que no início do processo, uma parte dos dipolos são neutralizados por injeção de cargas.

## APLICAÇÃO DO PVDF EM MICROFONE

## 5.1. Introdução

Os microfones piezoelétricos de PVDF usam o efeito piezoelétrico, que consiste na transformação de deformações elásticas, provocadas pelas ondas acústicas, em sinais elétricos correspondentes.

Uma fita plana de filme piezoelétrico de PVDF, metalizada em ambas as faces e presa em suas extremidades, é ineficaz como microfone. Isto ocorre porque suas deflexões mecânicas são similares a de uma barra. Para pequenas deflexões, o filme acima do eixo neutro é submetido a uma compressão, enquanto que, abaixo há uma tensão mecânica. Admitindo-se que a polarização do PVDF é uniforme através do filme, as cargas geradas nas faces do filme, pelas deflexões acima e abaixo do eixo neutro, se cancelam não gerando, portanto, um sinal elétrico mensurável. Na prática, um pequeno sinal é obtido devido a não homogeneidade da polarização do filme e outras perturbações. No caso de grandes deflexões, todo o filme é obrigado a se tensionar. Quando submetido a uma pressão alternada, a deflexão ocorre duas vezes para cada ciclo (fig.5.1), ou seja, quando excitada com a pressão positiva, a membrana se deflete até a posição (1), e quando excitada com pressão negativa ela deflete para baixo, posição (2). Como na posição (1) e na posição (2) a membrana é tensionada, ter-se-á um sinal elétrico com o dobro da frequência acústica, o que não é aceitável em microfones. A solução encontrada para o problema foi o uso de membranas com formato esférico. Este formato além de linearizar a resposta em frequência, aproveita o efeito piezoelétrico transversal e também determina a largura de banda da resposta em frequência do microfone.

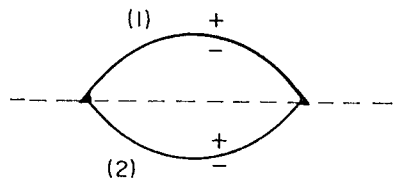


Figura 5.1. Deflexões do filme piezoelétrico.

O princípio de geração de sinal elétrico por uma membrana curvada esfericamente é mostrado na figura 5.2. A onda acústica incidente causa oscilações na membrana, e como suas bordas estão presas, ocorre contrações e expansões da calota esférica. Esses movimentos dão origem à deformações normais e tangenciais, as quais produzem o sinal elétrico pelo efeito piezoelétrico.

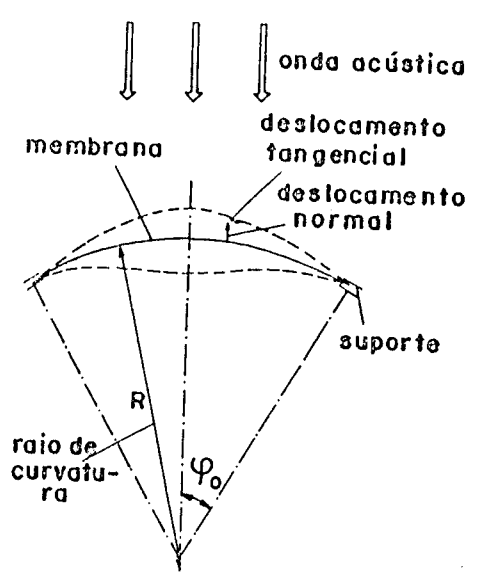


Figura 5.2. Secção transversal de uma membrana curvada, mostrando suas deformações sob influência de uma onda acústica.

A sensibilidade e a resposta em frequência do microfone depende de vários parâmetros, tais como: valor do coeficiente piezoelétrico, volume da câmara acústica do microfone, espessura e raio de curvatura da membrana.

Estudos teóricos da sensibilidade e da menor frequência de ressonância, frequência esta que determina a frequência de corte da resposta do microfone, foram realizados por Lerch<sup>(68)</sup> e Micheron<sup>(69)</sup>. Lerch estudou a sensibilidade e a menor frequência de ressonância variando os raios de curvatura, para diferentes volumes da câmara acústica, volumes estes referentes à parte traseira da membrana. Os resultados obtidos por Lerch são mostrados na figura 5.3. Vê-se, da figura que variando o raio de curvatura, varia-se o valor da menor frequência de ressonância, a qual é um parâmetro importante na resposta do microfone. Nota-se também que, a sensibilidade aumenta em função do raio de curvatura. Quanto ao volume da câmara acústica, observa-se apenas uma pequena variação tanto na sensibilidade quanto na menor frequência de ressonância. Micheron estudou a sensibilidade e a menor frequência de ressonância em função do raio de curvatura, para membranas de diferentes espessuras. Os seus resultados ilustrados na figura 5.4 mostram que, tanto a sensibilidade quanto a menor frequência de ressonância são funções da espessura, ou seja, quanto mais espessa a membrana menos sensível é o microfone, e a menor frequência de ressonância ocorre em frequências mais altas.

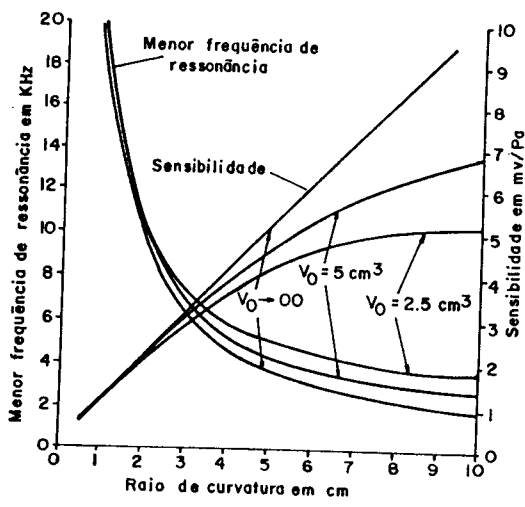


Figura 5.3. Dependência da sensibilidade e da menor frequência de ressonância com o raio de curvatura, para diferentes volumes da camara acústica.

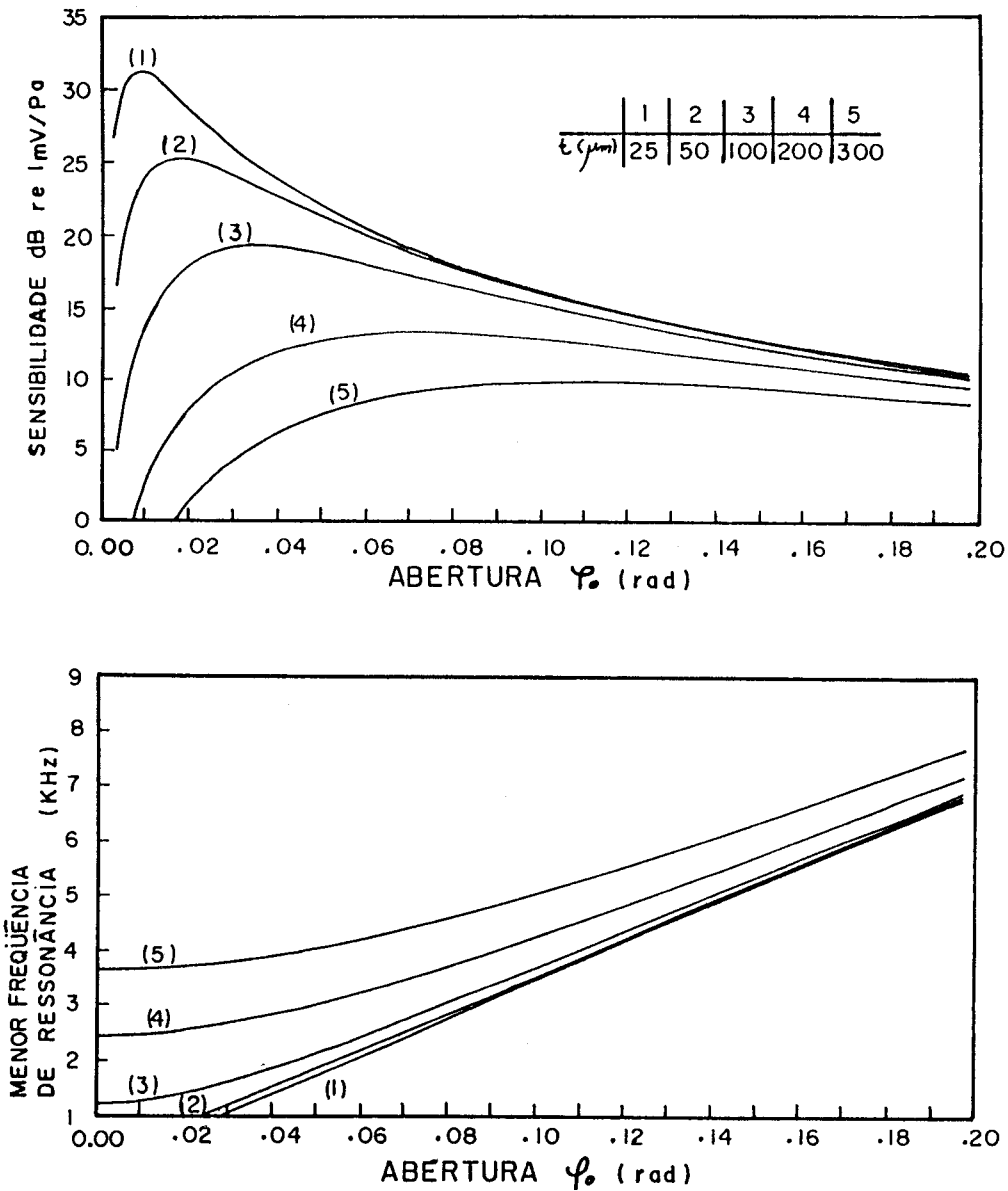


Figura 5.4. Dependência da sensibilidade e da menor frequência de ressonância com o ângulo de abertura  $\varphi_0$ , para diferentes espessuras.

5.2. Medidas experimentais de microfones

5.2.1. Sistema de medidas acústicas

A resposta de um microfone pode ser obtido por vários métodos: de reciprocidade, de comparação e de transferência usando uma fonte de som calibrada.

A figura 5.5 mostra um diagrama de bloco do sistema de

medidas usado neste trabalho. As medidas foram realizadas pelo método de comparação em "campo livre". A maior dificuldade neste método é o estabelecimento de um campo de som com uma pressão sonora constante, independente da frequência. Isto é obtido usando o microfone de referência (MR), cujo o sinal é realimentado no circuito compressor (CC). O nível de saída é automaticamente ajustado pelo compressor, para dar uma potência acústica pré-determinada e independente da frequência (na posição do microfone de referência (MR)). O microfone (MC) a ser medido é colocado ao lado do microfone (RF). Este sistema é controlado por um micro-computador que faz a varredura em frequência (100 Hz a 10 kHz) e permite registrar e visualizar a resposta em frequência do microfone de interesse. O sinal obtido é uma medida arbitrária sendo, portanto, necessária uma calibração independente para se obter a sensibilidade do microfone.

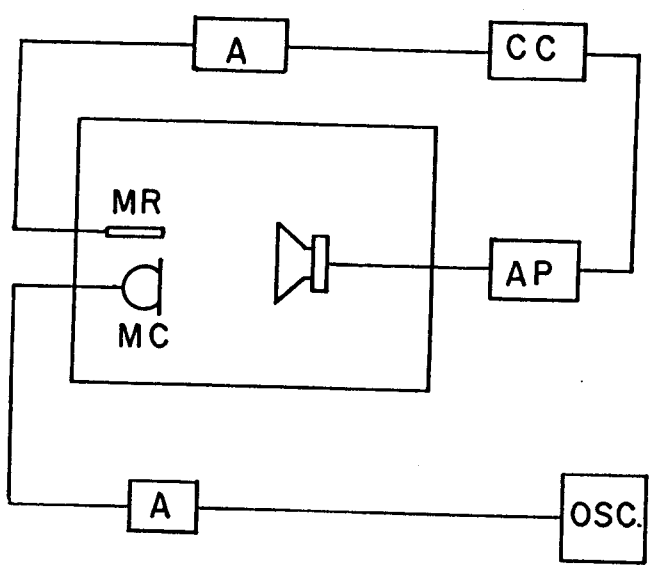


Figura 5.5. Diagrama de bloco do sistema de medida dos microfones. A - Amplificador ; CC - Circuito compressor; AP - Amplificador de Potência; MR - Microfone de referência; MC - Microfone a ser medido; OSC - Osciloscópio.



5.1.1.2. Resultados experimentais

A medida da sensibilidade e resposta em frequência dos microfones foram feitas com o sistema descrito acima e um calibrador B & K (tipo 4230), que produz uma pressão acústica de 1 pascal com a frequência de 1.0 KHz. A escala para a intensidade acústica é o nível de referência definido por  $20 \log(S_e/S_0)$  (em decibéis). Quando tem-se um volt na saída do transdutor, o nível dB é zero ( $dB = 20 \log S_e/S_0$ ), onde  $S_e$  é a sensibilidade medida em volt/pascal. As medidas realizadas aqui são, portanto, dadas em dB relativos a 1 V/pascal

A figura 5.6 mostra a montagem esquemática referente aos microfones medidos neste trabalho. Usou-se como volume para a câmara acústica destes microfones  $5.0 \text{ cm}^3$ .

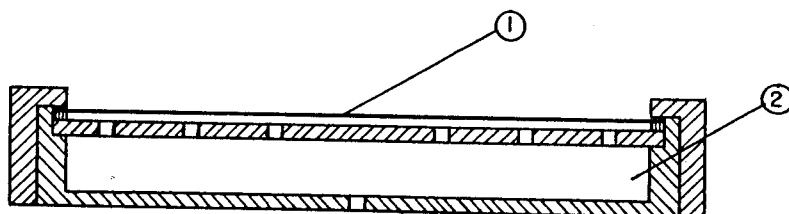


Figura 5.6. Esquema do microfone  
1 - Membrana ; 2 - Câmara acústica

Inicialmente, mediu-se a resposta de um microfone usando uma membrana circular plana, com diâmetro de 2.0 cm e 20um de espessura. Nota-se da figura 5.7 que, a sensibilidade do microfone é muito baixa (da ordem de - 90 dB) quando comparada aos microfones com membranas curvadas (- 60 dB), que serão descritos a seguir. Portanto, o resultado obtido é compatível com a discussão feita, no item 5.1, sobre microfones construído com filmes planos.

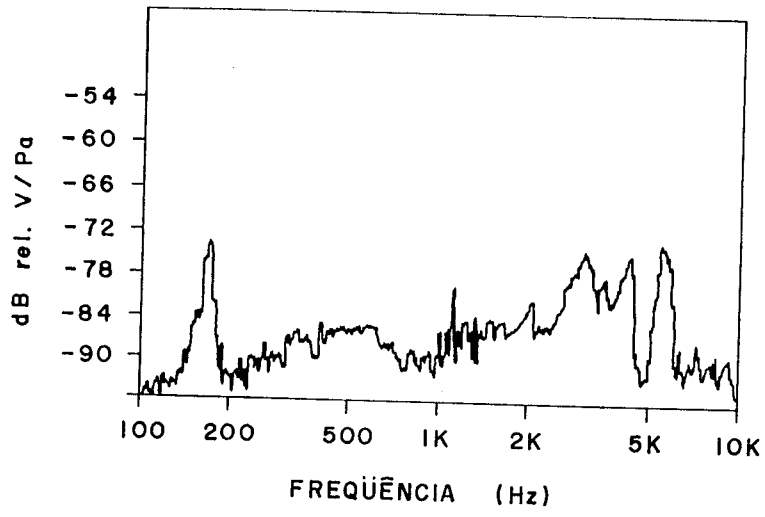


Figura 5.7. Resposta de um microfone com membrana plana, nível à 1.0 kHz é de -90 dB.

A figura 5.8 ilustra a resposta de dois microfones utilizando membranas de formato esférico possuindo um raio de curvatura igual a 4.6 cm, diâmetro de 2.0 cm e 50 um de espessura. A curva (1) é referente ao microfone com uma membrana esférica auto-sustentada, e a curva (2) refere-se ao microfone com a mesma membrana agora apoiada por um suporte de espuma macia. A primeira coisa a notar é que, para os microfones de formato esférico o valor da sensibilidade aumenta, consideravelmente, em relação ao microfone de membrana plana. O microfone sem apoio apresenta uma resposta com alguns picos de ressonância, para frequências acima de 1.0 kHz. Entretanto, com a presença da espuma, curva (2), a maioria destes picos são eliminados. Acredita-se que, o desaparecimento destes picos e o pequeno decréscimo na sensibilidade, seja devido a força restauradora que a espuma exerce na membrana, isto é, quando ela for excitada, a espuma causa um amortecimento na sua vibração.

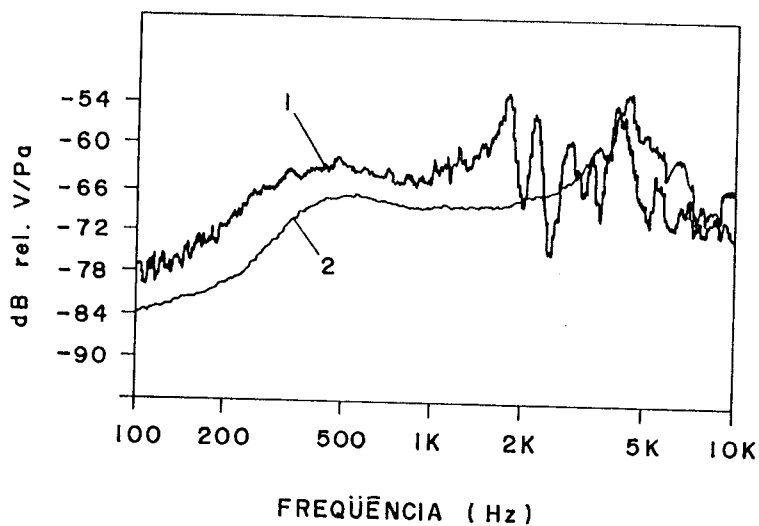


Figura 5.8. Respostas de microfones com membranas curvadas. (1) membrana auto-sustentada, nível à 1.0 kHz é de -64 dB; (2) membrana com espuma, nível à 1.0kHz é de -70 dB.

Utilizando sempre o apoio de espuma, com o objetivo de suavizar a resposta em frequência, passou-se então a estudar as respostas dos microfones em função do raio de curvatura das membranas. As membranas usadas possuíam uma espessura de 20  $\mu\text{m}$  e um diâmetro de 2.0 cm. Nota-se da figura 5.9, que a sensibilidade dos microfones decrescem com o acréscimo do raio de curvatura. Por outro lado, o valor da menor frequência de ressonância se desloca ligeiramente para valores de frequência mais altos quanto menor for o raio de curvatura.

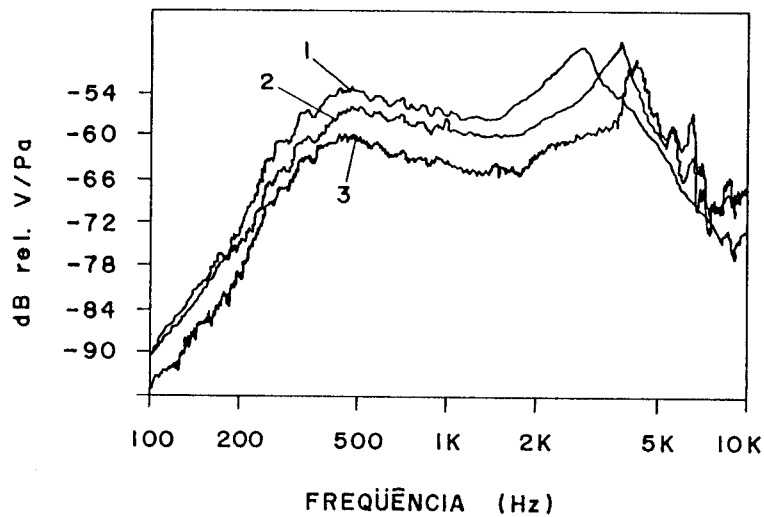


Figura 5.9. Respostas de microfones com membranas curvadas: (1)  $R = 8.6$  cm, nível à 1.0kHz é de -56 dB  
 (2)  $R = 4.6$  cm, nível à 1.0 kHz é de -59 dB  
 (3)  $R = 2.6$  cm, nível à 1.0 kHz é de -63 dB

### 5.2.3. Conclusão

Apesar dos resultados obtidos neste trabalho terem o mesmo comportamento qualitativo dos resultados teóricos obtidos por Lerch e Micheron, uma comparação quantitativa desses resultados é muito difícil, pois os microfones aqui desenvolvidos possuem características físicas muito diferentes daquelas supostas por Lerch e Micheron.

A partir dos microfones construídos com os filmes de PVDF foi desenvolvido o protótipo de uma cápsula emissora linear (transdutor acoplado a um circuito eletrônico para amplificação), para uso em aparelhos telefônicos<sup>(70)</sup>. A vantagem imediata dos microfones de PVDF é o baixo custo quando comparado com outros tipos de transdutores. No Brasil, o PVDF poderá vir a ser uma tecnologia alternativa aos transdutores lineares dinâmicos.

A comparação dos valores de alguns parâmetros importantes dos microfones de eletretos, dinâmico e de PVDF, são mostrados na tabela IV. Procurou-se dar uma idéia das vantagens e desvantagens de cada tipo de microfone.

Tabela IV

Comparação de microfones

	ELETRETO	DINAMICO	PVDF
Capacitância	=10pF	----	=10nF
Impedância	=10MΩ	=600Ω	=300KΩ
Sensibilidade	= -20dB	= -60dB	= -60dB
Complexidade	mecânica fina	ímãs especiais bobinas mec. fina	simples
Casador de impedância	FET especial	-----	FET simples

No microfone de Eletreto, a necessidade de um FET especial dificulta seu desenvolvimento, uma vez que no Brasil esse componente não é encontrado comercialmente. Já no Dinâmico a dificuldade é sua mecânica fina, o uso de bobinas co alto rendimento. No caso do microfone de PVDF, a sua construção simples e a não exigência de componentes especiais, barateia seu custo e facilita o seu desenvolvimento aqui no Brasil.

## SISTEMA PARA CRESCER FILMES DE PVDF POR SOLUÇÃO

O sistema utilizado para a preparação dos filmes foi construído na oficina mecânica do Instituto de Física e Química de São Carlos e está mostrado esquematicamente na figura A.1. Como pode-se ver pela figura, o sistema é composto de um motor, que tem a função de fazer girar o prato metálico, o qual é aquecido por resistências que se encontram colocadas bem próximo dele. Sobre este prato é colocada uma placa de vidro, onde a solução do polímero é derramada. A presença de um jogo de polias, de diâmetros diferentes, permite a variação da velocidade angular do prato. A temperatura do sistema de evaporação (prato com a placa) é medida com um termopar e o seu valor é controlado com o auxílio de um varivolt (que fornece a potência elétrica às resistências).

Para se crescer os filmes segue-se o procedimento: primeiramente, prepara-se a solução, dissolvendo os grânulos do polímero PVDF no solvente Dimetilformamida (DMF) ou Dimetilsulfóxido (DMSO) a uma temperatura de 150° C. Em seguida, aquecesse a placa de vidro até a temperatura desejada e coloca-se o prato para girar a uma velocidade constante. Logo após despeja-se a solução bem no centro da placa, para que ela espalhe. O prato permanece girando até o solvente evaporar totalmente. Feito isso, retira-se a placa e deixa-se a temperatura ambiente para resfriar.

Como exemplo da obtenção de um filme de PVDF, pegou-se 100 gramas de grânulos de PVDF e dissolveu em 20ml de dimetilformamida (DMF) a uma temperatura de 150 °C. Em seguida, derramou-se

essa solução sobre a placa de evaporação, que estava a uma temperatura de 50 °C, girando com uma velocidade angular de 500 rpm. Após o solvente ter sido evaporado, retirou-se a placa de vidro do sistema e deixou resfriar até a temperatura ambiente. Com estas condições obteve-se um filme na fase cristalina  $\alpha$ , com 20 $\mu$ m de espessura.

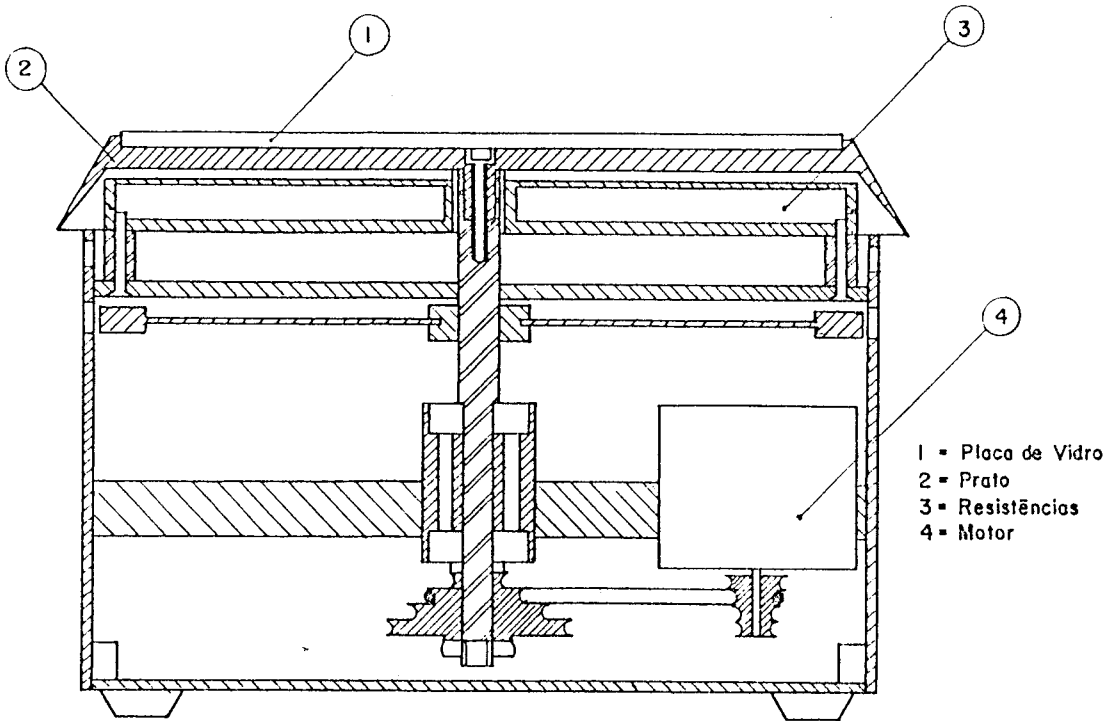


Fig.1- Sistema de centrifugação.

## APENDICE B

SISTEMA PARA MEDIDA DO COEFICIENTE PIEZOELETRICO EM  
FILMES DE PVDF

## B.1. Introdução

A determinação da constante piezoelétrica transversal e longitudinal de filmes piezoelétricos podem ser feitas usando-se um eletrômetro diferencial. O aparelho é baseado numa idéia de Fukada<sup>(62)</sup>, e foi desenvolvido e construído no Instituto de Física e Química de São Carlos. Como veremos a seguir, o sistema permite a medida do coeficiente piezoelétrico transversal (o sinal elétrico gerado é perpendicular a deformação mecânica) e longitudinal (o sinal é paralelo a deformação). Além disto, é possível polarizar eletricamente a amostra e medir a corrente de polarização simultaneamente com a medida do coeficiente. O sistema também permite variar a temperatura, o que é importante para polarizar a amostra e útil para estudar a estabilidade térmica da piezoelectricidade induzida no PVDF.

## B.2 . Método de medida e esquema simplificado do circuito

O método depende do cancelamento da carga de polarização, gerada pelo efeito piezoelétrico, quando a amostra é deformada mecanicamente. O cancelamento da carga implica na condição de campo elétrico nulo na amostra, durante todo o ciclo de força aplicada, condição esta essencial na determinação do coeficiente piezoelétrico de tensão (definido sob campo elétrico nulo).

A figura B.1 mostra o diagrama simplificado do aparelho para medir simultaneamente os efeitos piezoelétrico de tensão e a



condutividade elétrica. Uma tensão mecânica senoidal é aplicada ao filme (AM) pelo transdutor eletromagnético (TR), numa frequência  $\omega$  constante. Para cancelar a voltagem piezoelétrica do filme, deriva-se da corrente impulsora do transdutor uma voltagem canceladora, a qual é fornecida a amostra (AM) através de uma capacitância (C) e uma resistência (R). A primeira cancela a componente da voltagem piezoelétrica em fase com a força, e a segunda cancela a componente da voltagem piezoelétrica  $90^\circ$  fora de fase. A voltagem resultante na amostra é conduzida a retificadores síncronos (MULT), com a voltagem de referência em fase e fora de fase com a corrente impulsora. Do ajuste dos potenciômetros  $\theta'$  e  $\theta''$  obtém-se o sinal nulo no galvanômetro (GA).

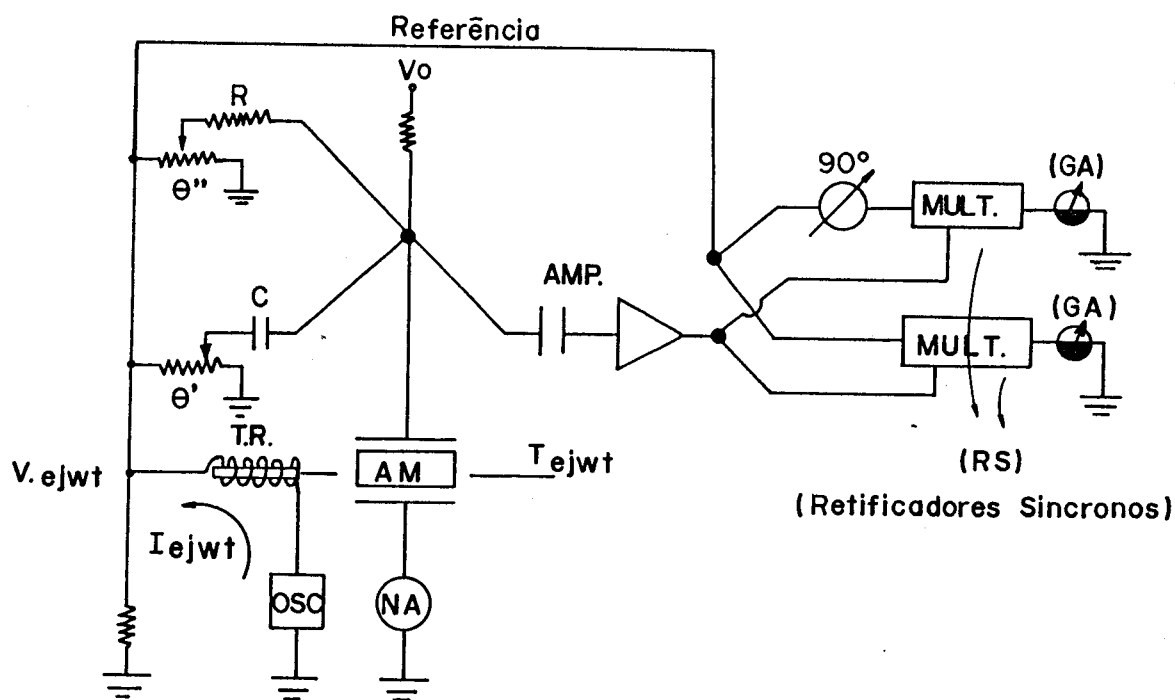


Figura B.1. Esquema simplificado do aparelho para as medidas simultâneas de condutividade e piezoeletricidade.

No caso em que a amostra for polarizada por um potencial  $V_0$  durante a medida do coeficiente piezoelétrico, o nanoamperímetro (NA) permite determinar as correntes de polarização e, portanto, a condutividade da amostra.

Na figura B.2 pode-se ver um diagrama mais detalhado do circuito de medida, mostrando como os sinais são processados até a detecção de sinal nulo nos galvanômetros.

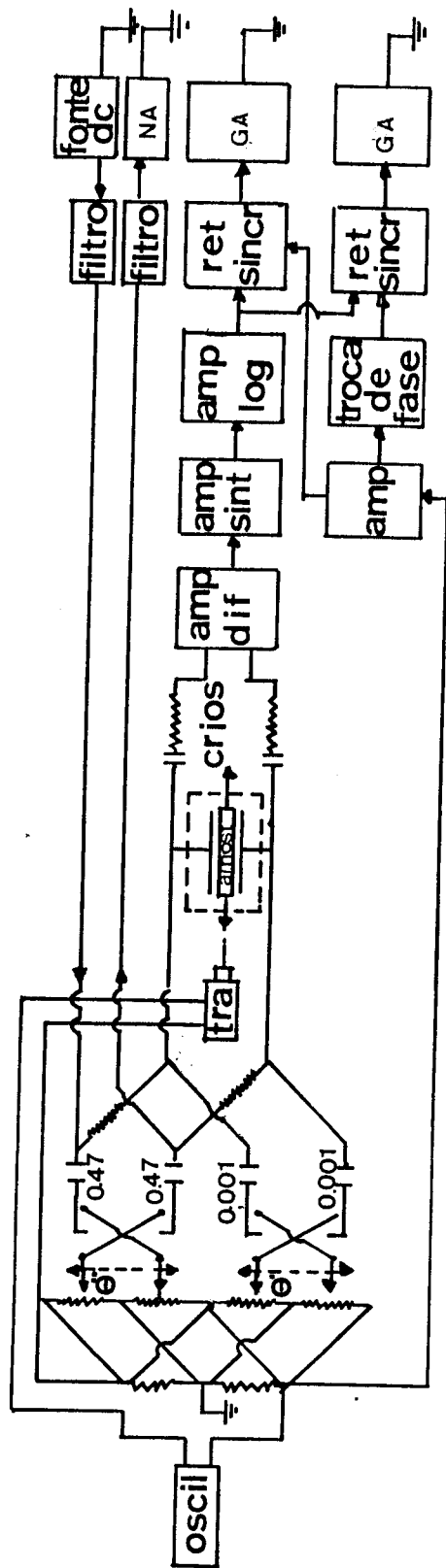


Figura B.2. Diagrama esquemático do eletrômetro diferencial para a medida do coeficiente piezoelétrico.

B.3. Descrição do eletrômetro diferencial

A discussão apresentada a seguir refere-se ao circuito da figura B.3.

Aplica-se uma tensão senoidal  $[T \exp(j\omega t)]$  à amostra por meio do transdutor eletromagnético (TR), o qual acha-se acoplado em série ao eletrômetro através das resistências de  $5\Omega$ . Portanto a tensão senoidal de frequência  $\omega$  é aplicada tanto no transdutor quanto ao eletrômetro. Um sinal de referência para as medidas é derivado de uma das resistências de  $5\Omega$ , como mostra o circuito, passando por um amplificador (x 20) e cuja saída deste está conectada a outro amplificador (x 1) com a característica de alterar a fase do sinal em  $90^\circ$  com relação à referência. Estes sinais em fase e  $90^\circ$  fora de fase (com a referência) são conduzidos à retificadores síncronos (multiplicadores X-Y MC - 1494).

Por outro lado, os sinais que aparecem na amostra são coletados e lançados às entradas do amplificador diferencial "FET" (LH 0041). Usa-se um filtro de 20 Hz construído com um amplificador diferencial (741) e dois filtros T para 20 Hz em paralelo, sendo um deles formado por dois resistores e um capacitor ( $8.2k\Omega$  e  $1\mu F$ ) e o outro por dois capacitores e um resistor ( $1\mu F$  e  $4k\Omega$ ), de tal maneira que, somente os sinais de 20 Hz passam para os estágios posteriores. Posteriormente, o sinal com a frequência característica de 20 Hz é amplificado pelo amplificador operacional 741 (x10). Partindo deste ponto, o sinal é injetado nas entradas dos retificadores síncronos (entradas estas marcadas com x; pino 10) e comparado eletronicamente pelos multiplicadores X-Y (MC - 1494) com os seus sinais de referências.

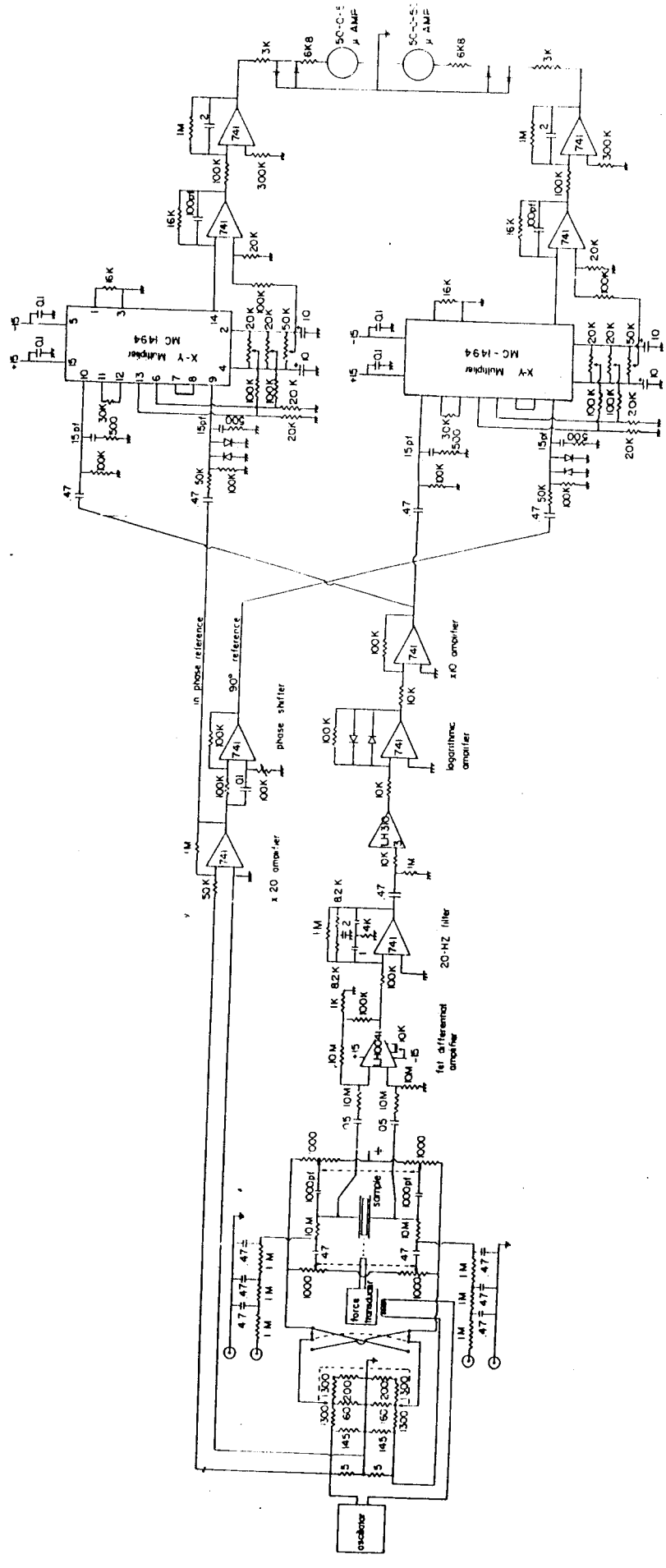


Figura B.3. Esquema elétrico do eletrômetro diferencial.

Os sinais na saída dos multiplicadores X-Ym são levados para estágios de amplificação e integração, apresentados nos galvanômetros (50-0-50  $\mu$ A). Pelos sinais destes galvanômetros, ajustam-se os potenciômetros, denotados por  $P\theta'$  e  $P\theta''$ , até a indicação de nulo ser obtida nos galvanômetros. Obtendo-se o cancelamento da carga de polarização piezoelétrica na amostra os valores de  $\theta'$  e  $\theta''$  são frações da tensão elétrica aplicada ao transdutor e determinados pelos divisores resistivos, veja figura B.4.

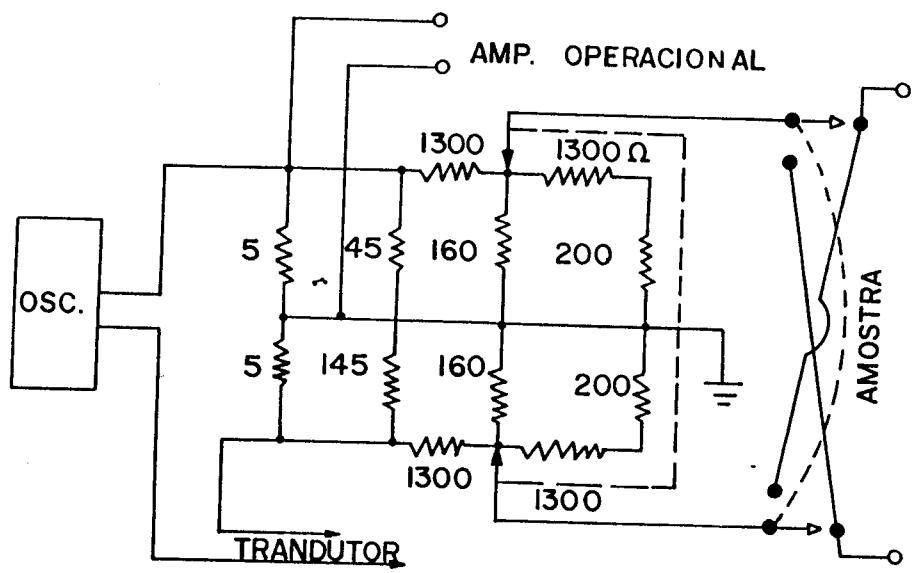


Figura B.4. Divisores resistivos de onde se derivam os sinais à serem aplicados na amostra, para se obter o cancelamento da carga de polarização.

B.4. Criostato da amostra

A figura B.5 mostra o esquema do criostato, no qual as amostras são colocadas para serem medidas. A temperatura é medida

66

por meio de um termopar de Cobre - Constantan com o auxílio de um milivoltímetro, e também pode ser mantida num valor fixo por um controlador de temperatura.

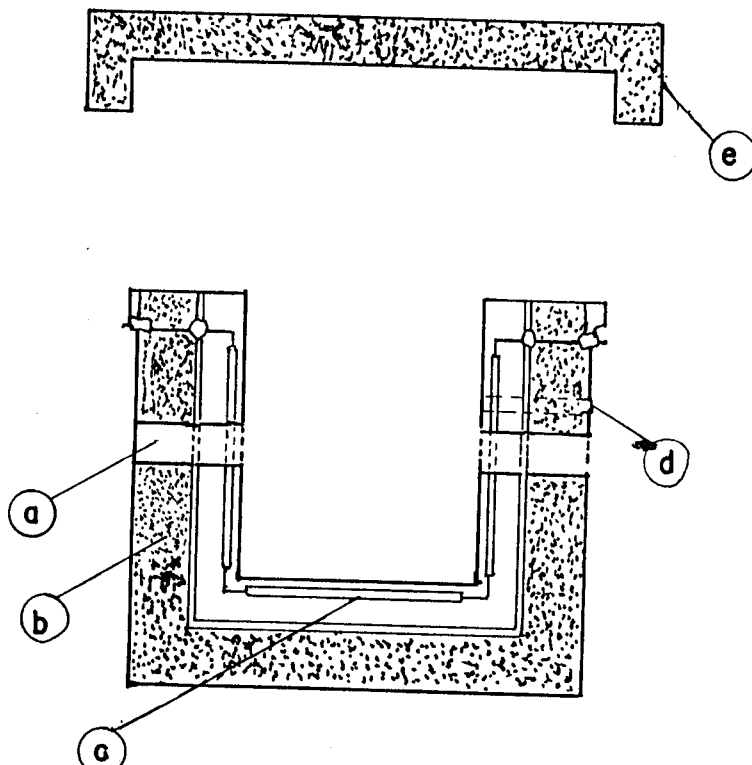


Figura B.5. Esquema do criostato. a) Entrada dos suportes que prendem a amostra; b) Isolante térmico; c) Elementos aquecedores; d) Entrada do termopar; e) tampa do criostato.

A amostra, já cortada no tamanho adequado e com os eletrodos depositados, é colocada no criostato e presa no lugar por dois braços de Teflon e porcas metálicas, as quais estão em contato elétrico com os eletrodos da amostra e o circuito de medida. Como pode ser visto na figura B.6, esses braços são alinhados na direção do eixo do transdutor, não entrando em contato com o criostato. Este tipo de montagem da amostra permite, portanto, a medida do coeficiente piezoelétrico transversal.

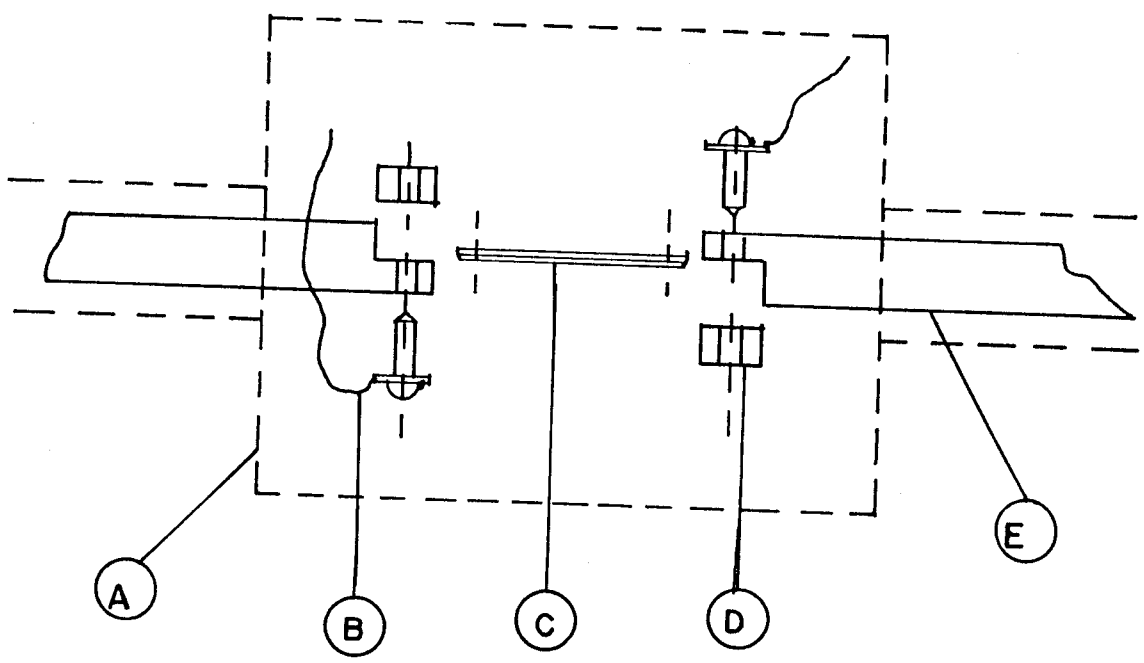


Figura B.6. Sistema do suporte da amostra no criostato. A- Criostato; B- Ligação elétrica; C- Amostra; D= Porcas e parafusos metálicos; E- Braços suporte de Teflon.

Uma tensão mecânica na amostra pode ser ajustada por meio de um parafuso metálico, o qual é encaixado em um dos braços de Teflon, veja figura B.7. O outro braço do Teflon é preso no transdutor eletromagnético, o qual aplica tensão senoidal para a deformação da amostra.

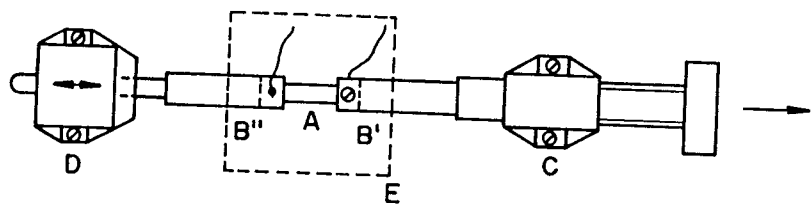


Figura B.7. Sistema da aplicação da deformação. A- Amostra; B'- Braço que move ao longo do eixo; B''- Braço acoplado ao transdutor; C- Parafusos concêntricos; D- Transdutor; E- Criostato.

## B.5. Análise geral

Considerando novamente a figura B.1 observa-se que,  $V \exp(j\omega t)$  é a tensão elétrica aplicada ao transdutor,  $\theta'$  e  $\theta''$  são as frações desta tensão dada pelos divisores resistivos, que permitem anular os sinais nos galvanômetros através da capacitância  $C$  e da resistência  $R$ , respectivamente. Considerando que  $\omega$  é a frequência angular do oscilador, as cargas elétricas que cancelam as cargas geradas na amostra, estão dadas por:

$$Q' = \theta' CV \quad \text{e} \quad Q'' = \theta'' V/WR$$

A força gerada pelo transdutor é proporcional a tensão elétrica aplicada,

$$F = \alpha^{-1} V,$$

onde  $\alpha$  é a constante do aparelho.

$\theta'$  e  $\theta''$  são ajustadas a fim de cancelar a carga de polarização piezoelétrica  $P$  dada por:

$$P = Q/A,$$

onde  $A$  é a área dos eletrodos que contem a amostra.

Da mesma forma, a tensão mecânica específica tem que ser escrita

$$T = F/ab,$$

onde  $a$  e  $b$  são definidos como a largura e espessura da amostra, respectivamente. Então, d a definição do coeficiente de piezoeletricidade de tensão  $d = P/T$ , tem-se:

$$d' = \alpha (ab/A) C \theta' \tag{1}$$

$$d'' = \alpha (ab/A) (1/WR) \theta'' \tag{2}$$

$$d = d' - id'', \tag{3}$$

que representa uma grandeza complexa.



B.6. Constante de calibração do transdutor ( $\alpha$ )

69

Na expressão do coeficiente piezoelétrico de tensão ( $d=P/T$ ) aparece a constante de calibração do transdutor, a qual faz-se necessário determinar. Para tal, realiza-se a seguinte experiência: com o eixo do transdutor (TR) na posição vertical, adiciona-se massas de valores conhecidos ao suporte (M), veja figura B.8, fazendo com que o espelho (S) desloca-se para uma nova posição, o qual toca levemente o eixo do transdutor.

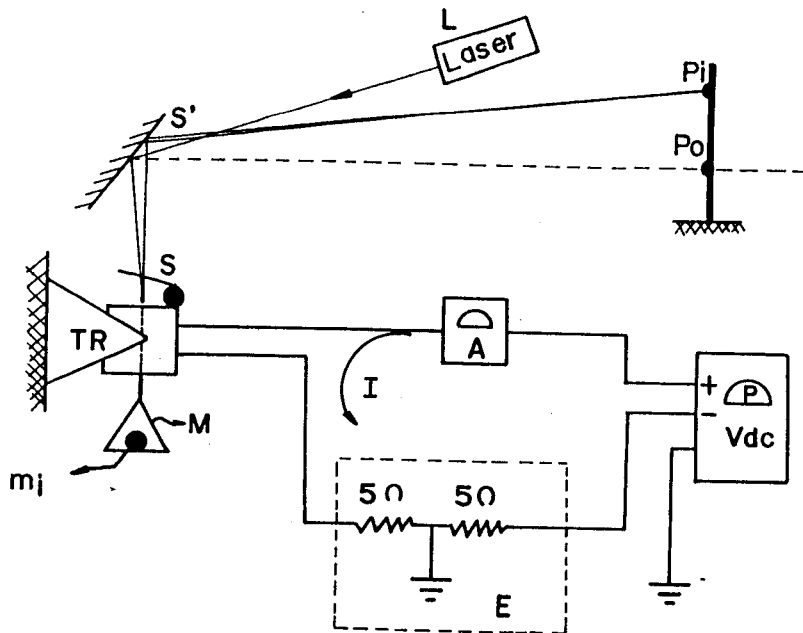


Figura B.8. Sistema para a calibração do transdutor eletro-mecânico.

O feixe de luz coerente L (laser), segue a trajetória LS'S'P e LS'S'P, respectivamente, antes e após a massa  $m_i$  ter sido adicionada ao suporte (M). Para retornar o ponto luminoso à posição P, ajusta-se por meio da fonte (V) uma corrente DC ao transdutor. Os valores de corrente DC são monitorados pelo amperímetro A (Keithley - 610) colocado em série com o transdutor.

As medidas realizadas estão mostradas no gráfico da figura B.9. Como a corrente varia linearmente com a massa  $m_i$ , a

inclinação da curva  $\beta = 0.44$  (fig.B.9) multiplicada pelo resistor de  $5\Omega$ , fornece a constante do transdutor, ou seja,  $\alpha = (\beta \times 5) = 2.2V/N$ . Na figura B.8, os resistores (E) fazem parte do eletrômetro diferencial.

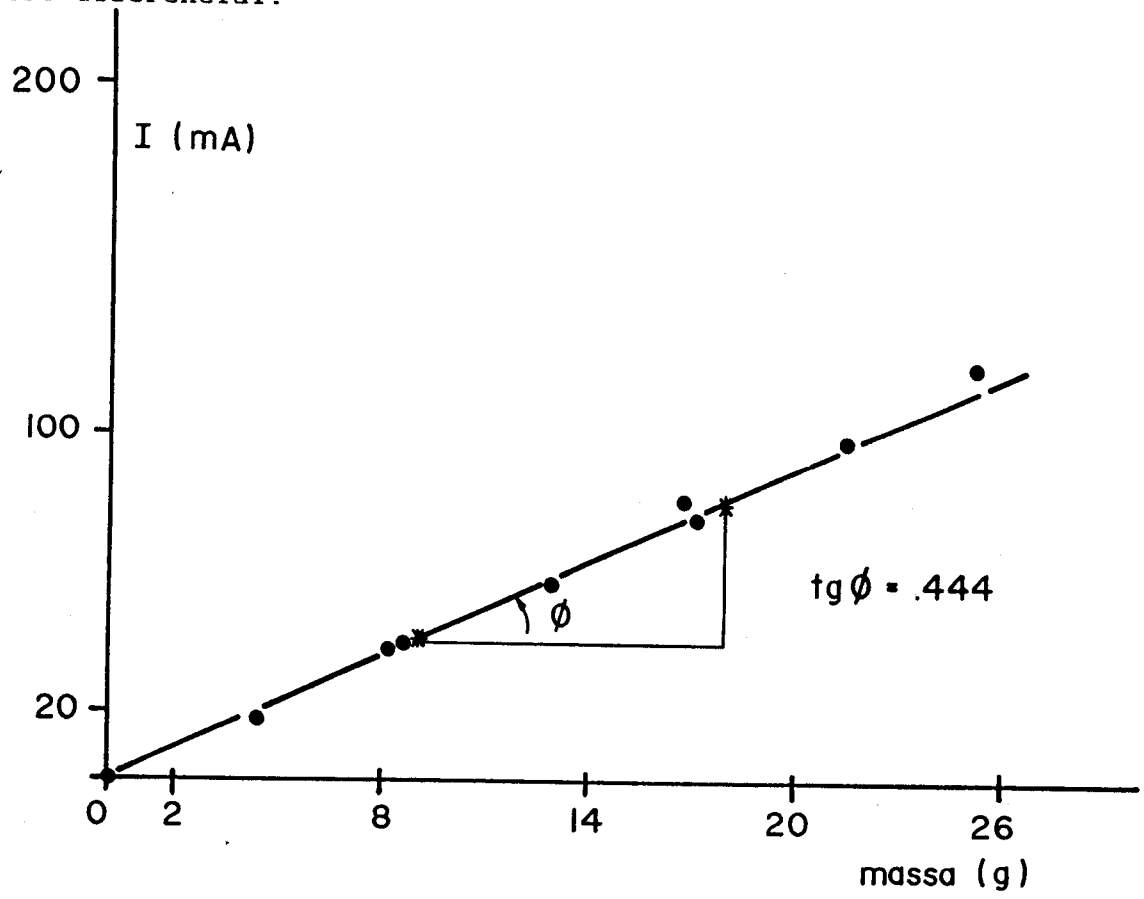


Figura B.9. Gráfico das medidas de corrente aplicada ao transdutor em função da massa adicionadas ao suporte (M).

- (1) Kawai, H., Jpn. J. Appl. Phys. 8, 975(1969).
- (2) A.J.Lovinger, "Developments in Crystalline Polymers -1", ch.5, D.C. Basset Ed., Applied Science Publishers, Condon (1982).
- (3) Gal'Perin, Ye.L., Dubov, S.S., Volkova, E.V., Mlenik, M.P. and Bulygina, L.A., Polym.Sci., A3, 4263(1965).
- (4) Bachmann, M.A. and Lando, J.B., Macromolecules, 14, 40(1981).
- (5) Tashiro, K., Kobayashi, K. and Tadokoro, H., Macromolecules, 10, 731(1977).
- (6) Gal'Perin, Ye.L., Strogalin, Yu.V. and Mlinik, M.P., Vysokomol. Soyed, 7, 933(1965).
- (7) Okuda, K., Yoshida, T., Sugita, M. and Asahiva, M., J. Polym. Sci. B5, 465(1967).
- (8) Sakaoku, K., and Peterlin, A., J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed., B1, 401(1967).
- (9) Miller, R.L. and Raison, J., J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed., 14, 2325(1976).
- (10) Gianotti, G., Capizzi, A. and Zamboni, V., Chem. Indust., 55, 501(1973).
- (11) Nakamura, S., Sakaki, T., Funamoto, J. and Matsuzaki, K., Macromol. Chem., 176, 3471(1975).
- (12) Mancarella, C. and Matuscelli, E., Polymer, 18, 1240(1977).
- (13) Shigeyoshi, O. and Tadao, K., Ferroelectrics, 32, 1(1981).
- (14) Murayama, N., J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed., 13, 929(1975).
- (15) Gerhard-Multhaupt, R. and Sessler, G.M., CEIDE 1984.
- (16) Bernard Jaffe - Piezoelectric Ceramics.
- (17) Fukada, E. and Sakurai, T., Polym. J., 2, 656(1971).
- (18) Broadhurst, M.G. and Davis, G.T., in: Topics in Physics - Electrets, G.M. Sessler, Ed., 1980, Springer Verlag, Berlin.
- (19) Blevin, W.R., Appl. Phys. Letters, 37, 1, 6(1977).

(20) Murayama, N., Oikawa, T., Katto, T. and Nakamura, K., J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed., 13, 1033 (1975).

(21) Sussner, H. and Dransfeld, K., J. Polym. Sci. - Polym. Phys. Ed., 16, 529 (1978).

(22) Newman, B.A., Yoon, C.H., Pae, K.D. and Scheinbeim, J.I., J. Appl. Phys., 50, 6095 (1979).

(23) Pearman, G.T., Hokanson, J.L. and Meeker, T.R., Ferroelectrics, 28, 311 (1980).

(24) Yohida, M., Segawa, M. and Obara, H., U.S. Patent N<sup>o</sup>3,935,485, January 27 1976.

(25) Dereggi, A.S., Edelman, S. and Roth, S.C., Nat. Bur. Stand, Interagency Report N<sup>o</sup>76-1078 (1976).

(26) Broadhurst, M.G., Edelman, S. and Davis, G.T., Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap., 42, 241 (1980).

(27) Edelman, S., Roth, S.C., Dereggi, A.S. and Kenney, J., 10th Annual Symposium on Paper and Pulp Technology, Miami, U., Oxford, OH (1979).

(28) Bloomfield, P.E., Nat. Bur. Stand. Interagency Report N<sup>o</sup>75-524(R) (1975).

(29) Crane, G.R., IEEE Trans. Sonics Ultrason., SU-25, 393 (1978).

(30) Toda, M., IEEE Trans. Electron Devices, ED-26, 815 (1979).

(31) Brady, B.T., Nature, 260, 108 (1976).

(32) McCabe, W.M., Proce. Second Conf. on Acoust. Emission/Micro-seismic Activity on Geological Structures and Materials, Penn. State Univ., (1978).

(33) Toda, M., Ferroelectrics, 22, 911 (1979).

(34) Edelman, S., Kenney, J.M., Mayo-Wells, J.F., Roth, S.C., Proce. 28th Meeting Mechanical Failures Prevention Group, Shives, T.R. and Willard, W.A., Eds. Nat'l. Bur. Stds. Symposium Proceedings N<sup>o</sup>547 (1979).

(35) Dereggi, A.S., Edelman, S. and Roth, S.C., Nat. Bur. Stds. Interagency Report N<sup>o</sup>76-1078 (1976).

(36) Sussner, H. and Dransfeld, K. Colloid Polym. Sci., 257, 591 (1979).

(37) Blevin, W.R. and Geist, J., Appl. Opt., 13, 2212 (1974).

(38) Bergman, J.G., Crane, G.R., Ballman, A.A. and O'Bryan, H.M., Jr., Appl. Phys. Lett., 21, 497 (1972).

(39) Alquie, C., Lewiner, J. and Friedman, C., Appl. Phys. Lett., 29, 69 (1976).

(40) Bergman, J.G., Jr., Crane, R. and Crane, G.R., U.S. Patent 3,824,098, July 16, 1974.

(41) Pearman, G.T., Hokanson, J.L. and Meeker, T.R., Ferroelectrics, 28, 311 (1980).

(42) Brady, B.T., Nature (London), 260, 108 (1976).

(43) Hatanaka, Y., Kamoto, S.O. and Nishida, R., Jpn. J. Appl. Phys., 19, 563 (1980).

(44) Garn, L.E. and Sharp, IEEE Trans. Parts Hybrids Packag., PHP-10, 208 (1974).

(45) Hatanaka, Y., Okamoto, S. and Nishida, R. Adv. Electron. Electron Phys., 52, 31 (1979).

(46) Radice, P.R., UK Patent N<sup>o</sup>2,032,669A.

(47) McFee, J.H., Bergman, J.G., Jr. and Crane, G.R., Ferroelectrics 3, 305 (1972).

(48) Bergman, J.G., McFee, J.H. and Crane, G.R., Appl. Phys. Lett., 18, 203 (1971).

(49) Stern, J. and Edelman, Nat'l. Bur. of Stds. Technical News Bulletin 56, N<sup>o</sup>3, 52 (1972).

(50) Sussner, H., Ultrasonic Symposium Proceedings, 9, 491 (1979).

(51) Cohen, J., Edelman, S. and Verreti, C., Nat. Bur. Stand. (U.S) Tech. News Bull., 56, 52 (1972).

(52) Shigiyama, K. and Miura, K., Matsushita Communication Industrial Co., Presentation N<sup>o</sup> U-15.

(53) Ohigashi, H., Shigenari, R. and Yokata, M., Jpn. J. Appl. Phys., 14, 1085 (1975).

- (54) Swartz, R.G. and Plummer, J.D., IEEE Trans. Sonics Ultrason., SU=27, 295(1980).
- (55) Sato, T., Ishida, H. and Ikeda, O., Appl. Opt., 19, 1430(1980).
- (56) Kokorowski, S.A., J. Opt. Soc. Am., 69, 181(1979).
- (57) Phelan, R.J., Jr., Hamilton, C.A. and Day, G.W., SPIE, Vol. 62, "Infrared Technology", 159(1975).
- (58) Peterson, R.L., Day, G.W., Gruzensky, P.M. and Phelan, R.J., Jr., Appl. Phys. Lett., 45, 3296(1975).
- (59) Bloomfield, P.E., Nat. Bur. Stand. Interagency Report N<sup>o</sup>75-524(R) (1975).
- (60) McCandless, F.P., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 12, 354(1973).
- (61) Fukada, E. and Yasuda, I., Jpn. J. Appl., 3, 117(1964).
- (62) Fukada, E., J. Phys. Soc. Japan 10, 149(1955).
- (63) Broadhurst, M.G., Davis, G.T. and Collins, R.E., J. Appl. Phys. 49, 4992(1978).
- (64) Sessler, G.M., 6th International Symposium on Elettrets (ISE6), 37(1988).
- (65) Furukawa, T., Date, M. and Johnson, G.G., J. Appl. Phys. 54, 1540(1983).
- (66) Womes, M., Bihler, E. and Eisenmenger, W., 6th International Symposium on Elettrets (ISE6), 37(1988).
- (67) Fukada, T. and Furukawa, E., Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications.
- (68) Lerch, R., J. Accout. Soc. Am. 66(4), Oct. 1979.
- (69) Micheron, F., Ravinet, P., Guillou, D. et Cludpierre, C., Ferroelectrics, 1983, 51, pp. 143-150.
- (70) Pacote Tecnológico "Cápsula Transissora Pezoelétrica", Grupo de Elettretos- IFQSC, 1988.