**INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**"MEDIDAS ELÉTRICAS NO POLICARBO
NATO DUROLON® E O MÉTODO DA
TEMPERATURA OSCILANTE".**

Alfredo Jorge

**Tese apresentada ao Instituto de Física e Química
de São Carlos, para a obtenção do Título de Doutor
em Ciências: Física Aplicada**

Orientador

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira.

SÃO CARLOS

1991

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ALFREDO JORGE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26.7.1991

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

Prof. Dr. Milton Soares de Campos

Prof. Dr. Heitor Cury Basso

Prof. Dr. Benê Armando Moreno Alfaro

Prof. Dr. José Antonio Eiras

Dedico esta Tese

A minha querida esposa Schirlei, a meus filhos
Anderson, Adriano e Alessandro,

A meus pais e Irmãos,

peço a quem devo e tenho a minha sincera
gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS em primeiro lugar

Ao Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira, pela orientação, sugestões, paciência nas discussões dos resultados, correção desta tese, assim como pelo seu incansável gesto de paciência e preocupação com todos aqueles que necessitam do seu saber e também pelo seu exemplo de profissionalismo, meu profundo e sincero agradecimento.

Ao Prof. Bernhard Gross, exemplo de cientista e de ser humano, pelas sugestões e discussões a respeito deste trabalho.

A minha esposa, filhos, pais e irmãos, que sempre me apoiaram e me incentivaram.

Ao Prof. Milton Soares Campos, pelo incentivo e pela ajuda, financeira e material, concedida no início deste trabalho.

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

Aos amigos Helder Nunes da Cunha, José Antonio Malmonge e João Mariz Guimarães Neto, pela amizade sincera e convivência familiar.

Ao meu amigo Neri Alves, pela amizade e convivência nesta cidade (São Carlos) deste que chegamos aqui.

Ao colega e amigo Dantes Luis Chinaglia, não só pelo projeto e acompanhamento da construção do forno de medidas, quando técnico do Grupo, mas também pela amizade.

Aos Profs. Auro A. Tanaka e Ana Maria G. Plepis (DQCM), pela colaboração prestada nas medidas de caracterização morfológica do material que utilizamos.

Ao Técnico Luiz H. Matosso, pela colaboração prestada, no início deste trabalho, na caracterização morfológica do material pesquisado.

Ao Amigo José Marques Póvoa pela ajuda na correção deste trabalho e pela sua amizade.

Aos colegas Níbio José Mangerona, José Roberto Bertho e Ademir Soares, técnicos do Grupo, pela colaboração e convivência.

A Yvone A. Biason, secretária do Grupo, e José Francisco (Tuca), pela amizade.

Aos Amigos Mateus José Martins e Aldo Felício Naletto, que me iniciaram e ainda me ajudam na área da informática, meu obrigado.

Aos Colegas José Roberto Ferro e Cassio Maule, pela amizade e ajuda na área de eletrônica.

Aos Técnicos da oficina mecânica e da manutenção eletrônica, que sempre me ajudaram e me serviram, quando deles precisei, meu muito obrigado.

Aos colegas Ítalo e Eduardo, pelas cópias e encadernação deste trabalho.

A todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado, eu agradeço.

A Policarbonatos do Brasil S/A, pela doação dos grãos polimerizados de Durolon[®].

A UFMT pelo afastamento e a CAPES pela bolsa, durante o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	I	
LISTA DE TABELAS	IV	
RESUMO	V	
ABSTRACT	VI	
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS	VII	
CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	INFORMAÇÕES GERAIS	4
	2.1 – Introdução	4
	2.2 – O Policarbonato	5
	2.2.1 – Relação entre estrutura e propriedades	7
	2.3 – Preparação das amostras	8
CAPÍTULO III	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	12
	3.1 – Introdução	12
	3.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	12
	3.3 – Difração de Raios-X	16
	3.4 – Espectrometria de Infra-vermelho	19
	3.5 – Discussões Preliminares	20
	3.5.1 – Das medidas de DSC	20
	3.5.2 – Das medidas de Raios-X	21
	3.5.3 – Das medidas de Infra-vermelho	21
CAPÍTULO IV	SISTEMA DE MEDIDAS	22
	4.1 – Introdução	22
	4.2 – O Sistema de Medidas	23
	4.2.1 – Fontes de Tensão	24
	4.2.2 – Medidores	24
	4.2.3 – Câmara e Suporte de Amostra	25
	4.2.4 – Sistema de controle de temperatura e aquisição de dados	27

CAPÍTULO V	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	29
	5.1 – Polarização elétrica	29
	5.1.1 – Introdução	29
	5.1.2 – Fenômenos variáveis no tempo – Temperatura	
	Constante	30
	5.1.3 – Campos Oscilantes – Temperatura constante – Absorção	
	dielétrica	31
	5.1.4 – Temperatura Oscilante – Campo Constante	32
	5.1.5 – Temperatura uniformemente ascendente e descendente	36
	5.2 – Análise da influência do RC nas medidas de PTO	38
	5.3 – Correntes de condução	42
CAPÍTULO VI	MEDIDAS ISOTÉRMICAS	44
	6.1 – INTRODUÇÃO	44
	6.2 – Polarização e Despolarização com $T_p = T_d$, $T_p < T_g$	45
	6.2.1 – Amostra B	45
	6.2.2 – Amostra C	48
	6.2.3 – Amostra X	52
	6.2.4 – Amostra D	57
	6.3 – Polarização a diversas T_p e Despolarização a Temperatura	
	ambiente	58
	6.3.1 – Amostra A	58
	6.3.2 – Amostras E e F	59
	6.4 – Polarização e Despolarização com $T_p = T_d$ e $T_p > T_g$	62
	6.5 – Discussão Final	63
CAPÍTULO VII	MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO COM TEMPERATURA	
	OSCILANTE (PTO)	69
	7.1 – Introdução	69
	7.1.1 – Obtenção dos primeiros resultados	70
	7.2 – PTO com polarização prévia	73
	7.3 – PTO com polarização no início da oscilação e Amostra A	
	tratada a 120°C	76

7.4 – Análise do comportamento de ΔG_m e ϕ durante os transi-	
entes	82
7.5 – Discussão final	85
CAPÍTULO VIII MEDIDAS TERMOESTIMULADAS	86
8.1 – Introdução	86
8.1.1 – TSC – Correntes Termicamente Estimuladas	86
8.1.2 – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas	87
8.2 – Medidas de TSC com $T_p < T_g$	88
8.2.1 – Amostra E com eletródios Al-Al	88
8.2.2 – Amostra E com eletródios Al-Au e F com Au-Au	90
8.2.3 – Análise comparativa entre as medidas de TSC com diferentes eletródios	91
8.2.4 – Análise dos Resultados de TSC para $T_p < T_g$	93
8.3 – Medidas de TSC $T_p > T_g$	94
8.3.1 – Amostra A – eletródios Al-Al	94
8.3.2 – Análise dos resultados de TSC com $T_p > T_g$	95
8.4 – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas-TSPC	98
8.4.1 – TSPC – ascendente	98
8.4.2 – TSPC descendente seguido de um ascendente	101
8.5 – Discussão final	105
CAPÍTULO IX MEDIDAS DE CONDUÇÃO	106
9.1 – Introdução	106
9.2 – Medidas realizadas a 120°C – Polaridade positiva	106
9.2.1 – Correntes de condução – Polaridade positiva	109
9.2.2 – Discussão	110
9.3 – Medidas realizadas a 120°C com troca de polaridade	112
9.4 – Sequência de polarização à 90°C	114
CAPÍTULO X F.E.M. E CORRENTES ESPONTÂNEAS	115
10.1 – Introdução	115
10.2 – Resultados Experimentais	115
10.2.1 – Efeitos espontâneos	115

	10.2.2 – Dependência do sentido da f.e.m. espontânea com a ordem de metalização	120
CAPÍTULO XI	CONCLUSÃO	122
	Sugestões para trabalhos futuros	123
	Referências Bibliográficas	124

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	– Fórmula Estrutural do Policarbonato Bisfenol-A	4
Figura 2.2	– Diagrama da Cella Unitária do Policarbonato Bisfenol-A	8
Figura 2.3	– Extensor utilizado para espalhar a solução no substrato	10
Figura 2.4	– Desenho esquemático das amostras	11
Figura 3.1	– Termograma típico de DSC	13
Figura 3.2	– Termograma de DSC de grãos de Durolon [®] triturados	14
Figura 3.3	– a) Primeira varredura de DSC em filme Durolon [®] sem nenhum tratamento térmico e b) Segunda Varredura de DSC	14
Figura 3.4	– Termograma de DSC de filmes de Durolon [®] tratados termicamente	15
Figura 3.5	– Difratoograma de Raios-X a) grãos e b) Filmes. Ambos Durolon [®] .	17
Figura 3.6	– Difratoograma de Raios-X de um padrão de Lexan [®]	18
Figura 3.7	– Difratoograma de Raios-X de filme tratado a 120°C por 20 dias	18
Figura 3.8	– Espectro de infravermelho de filme tratado termicamente	19
Figura 3.9	– Espectro de infravermelho de filme sem tratamento térmico	20
Figura 4.1	– Configuração elétrica dos circuitos de medidas	23
Figura 4.2	– Diagrama de bloco do sistema de medidas	23
Figura 4.3	– Fonte de pilhas secas	24
Figura 4.4	– Corte longitudinal do forno de medidas	26
Figura 4.5	– Suporte de amostra	27
Figura 4.6	– Esquema elétrico do sistema de segurança	28
Figura 6.1	– $G_d \times t$ (35, 45, 55 e 65°C) $V_o = 30V$	47
Figura 6.2	– $G_c \times 1/T$ obtido da tabela 6.2	48
Figura 6.3	– Polarização e Despolarização da amostra C	49
Figura 6.4	– Polarizações com degraus de tensão	51
Figura 6.5	– Dependência da condutância com o campo	52
Figura 6.6	– Medidas de despolarização a 70°C	53

Figura 6.7	- Despolarizações realizadas a 90°C	54
Figura 6.8	- Despolarizações realizadas a 70°C	55
Figura 6.9	- Medidas de despolarização a 70°C	56
Figura 6.10	- Medidas de despolarização a 90°C	57
Figura 6.11	- Medidas de despolarização - $E_p=10\text{KV/cm}$, $T_p=160^\circ\text{C}$	62
Figura 6.12	- $n \times T$ para $T_p = T_d$	63
Figura 6.13	- $n \times T$ quando $T_d=23^\circ\text{C}$	64
Figura 6.14	- $G_d \times T_p$ para $t_p = T_d$	65
Figura 6.15	- $G_d \times T_p$ quando $t_d = 23^\circ\text{C}$	65
Figura 6.16	- $G_d \times E_p$ para 120°C, polaridade positiva	67
Figura 6.17	- $G_d \times E_p$ para 120°C, polaridade negativa	67
Figura 7.1	- Corrente e Temperatura oscilantes com $T_m = 120^\circ\text{C}$	71
Figura 7.2	- Corrente e Temperatura oscilantes com $T_m = 100^\circ\text{C}$	73
Figura 7.3	- PTO com $f = 2,77 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 120^\circ\text{C}$	75
Figura 7.4	- PTO com $f = 4,16 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 120^\circ\text{C}$	76
Figura 7.5	- PTO sem polarização prévia, $f = 4,16 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 140^\circ\text{C}$	78
Figura 7.6	- PTO sem polarização prévia, $f = 7,0 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 150^\circ\text{C}$	78
Figura 7.7	- PTO sem polarização prévia, $f = 2,77 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 50^\circ\text{C}$	79
Figura 7.8	- PTO sem polarização prévia, $f = 2,77 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 58^\circ\text{C}$	80
Figura 7.9	- PTO sem polarização prévia, $f = 2,77 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 65^\circ\text{C}$	80
Figura 7.10	- PTO sem polarização prévia, $f = 2,77 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 70^\circ\text{C}$	81
Figura 7.11	- PTO sem polarização prévia, $f = 2,77 \times 10^{-4}\text{Hz}$ e $T_m = 85^\circ\text{C}$	81
Figura 7.12	- $\Delta G_m \times G_m$ para 70 e 120°C, com polarização prévia	83
Figura 7.13	- $\Delta G_m \times G_m$ para 150°C, sem polarização prévia	83
Figura 7.14	- $\Delta G_m / G_m$ para várias temperaturas	84
Figura 8.1	- Diagrama de TSC	87
Figura 8.2	- Termograma de TSC com eletródios Al-Al	89
Figura 8.3	- Termograma de TSC com eletródios Al-Au	91
Figura 8.4	- Termograma de TSC com eletródios Au-Au	91
Figura 8.5	- Termograma de TSC para diferentes eletródios $T_p = 50^\circ\text{C}$	92

Figura 8.6	- Termograma de TSC para diferentes eletródios $T_p = 70^\circ\text{C}$	92
Figura 8.7	- Termograma de TSC para diferentes eletródios $T_p = 100^\circ\text{C}$	93
Figura 8.8	- Termograma de TSC $E_p(+)$	94
Figura 8.9	- Termograma de TSC $E_p(-)$	95
Figura 8.10	- Intensidade do máximo do primeiro pico x E_p	96
Figura 8.11	- Termograma de TSC obtido de $I(+)$ - $I(-)$ para diferentes E_p	97
Figura 8.12	- Termograma da I_{fem} obtido da relação $I(+)+I(-)$	97
Figura 8.13	- Termograma de TSPC ascendente	99
Figura 8.14	- Termograma da fig. 8.13, ampliado na região do pico	99
Figura 8.15	- Energia de Ativação para $E_p(+)$ e $E_p(-)$	100
Figura 8.16	- Variação da temperatura com o tempo ref. à fig. 8.17	102
Figura 8.17	- Termograma de TSPC, $\beta = 0,8^\circ\text{C}/\text{min}$	102
Figura 8.18	- Variação da temperatura com o tempo ref. à fig. 8.19	103
Figura 8.19	- Termograma de TSPC, $\beta = 0,4^\circ\text{C}/\text{min}$	103
Figura 8.20	- Variação da suscetibilidade com $1/T$	104
Figura 8.21	- Variação da condutividade com $1/T$	105
Figura 9.1	- Polarização de Despolarização com 10V, 0V, 10V e 0V	107
Figura 9.2	- Polarização de Despolarização com 20V, 0V, 10V e 0V	107
Figura 9.3	- Polarização de Despolarização com 30V, 0V, 40V e 0V	108
Figura 9.4	- Polarização de Despolarização com 30V, 0V, 20V e 0V	108
Figura 9.5	- Dependência da condução $I(0)$ com a tensão	110
Figura 9.6	- $I_p \times t$ para $V = 10\text{V}, 20\text{V}, 30\text{V}$ e 40V	111
Figura 9.7	- Polarização de Despolarização com 10V, 0V, 20V e 0V	112
Figura 9.8	- Polarização de Despolarização com 20V, 0V, -20V e 0V	113
Figura 9.9	- Polarização de Despolarização com -10V, 0V, -20V, 0V, 20V e 0V	113
Figura 9.10	- Sequência de polarização a 90°C com inversão de polaridade	114
Figura 10.1	- I_{fem} versus T , $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$	116
Figura 10.2	- Tensão espontânea e Temperatura versus tempo, $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$	117
Figura 10.3	- Dependência da Corrente com a Tensão para $T = 180^\circ\text{C}$	118
Figura 10.4	- Dependência da corrente com a Temperatura	119

Figura 10.5	– Dependência da corrente com o recíproco da temperatura ($1/K$)	119
Figura 10.6	– Dependência do sentido da f.e.m. com a ordem de metalização	120

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	– Características da Cella unitária do Policarbonato Bisfenol-A	7
TABELA 6.1	– Amostra B	46
TABELA 6.2	– G_c e T_p	48
TABELA 6.3	– Amostra C	50
TABELA 6.4	– Amostra C	51
TABELA 6.5	– Amostra D	58
TABELA 6.6	– Amostra A	59
TABELA 6.7	– Amostra E	60
TABELA 6.8	– Amostra E	61
TABELA 6.9	– Amostra F	61
TABELA 7.1	– Dados experimentais	74
TABELA 7.2	– Dados experimentais	77
TABELA 7.3	– Dados experimentais	82
TABELA 9.1	– Tensão – $I_d(30s)$ – $I_d(60s)$	109
TABELA 9.2	– Tensão – $I(0)$	110

RESUMO

Nesta tese procuramos caracterizar o Policarbonato Bisfenol-A, Durolon[®] sob o ponto de vista elétrico, separando a reação dipolar e os processos de condução. Apesar de preparadas de forma análoga, as amostras ($\approx 30\mu\text{m}$ de espessura) mostraram comportamento pouco reprodutível, principalmente da componente condutiva. Várias anomalias foram detetadas embora não estudadas em detalhe pela pobre reprodutibilidade já mencionada. Além das técnicas usuais de polarização e despolarização isotérmicas, despolarização termoestimulada e de polarização termoestimulada, empregou-se pela primeira vez, em medidas desta natureza, a técnica de oscilação senoidal da temperatura, estando o campo elétrico aplicado. Media-se a corrente daí decorrente, procurando-se trabalhar sempre com uma mesma amostra. Na região de 50°C a 70°C , diferenças de fase superiores a 90° foram encontradas (o sinal de corrente atrasado em relação ao de temperatura). Uma análise simples destes resultados indicam que, neste caso, tanto a condutividade como a suscetibilidade diminuem com o crescimento da temperatura ($d\chi/dT \approx -1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$). Medidas de polarização termoestimulada, também, mostram uma inversão da corrente em relação ao campo aplicado desde cerca da temperatura ambiente até $\approx 90^{\circ}\text{C}$. Um estudo sistemático da condução a 120°C indica que portadores são emitidos do eletródio, e que o trânsito dos mesmos é rápido (menor do que o tempo em que a polarização se estabelece, ≈ 2 min). Tensões e correntes espontâneas foram detetadas mesmo em amostras providas de eletródios de mesmo metal (uma correlação com a ordem empregada na metalização foi suspeitada, seguindo observação anteriormente feita pelo Prof. B.Gross). Algumas medidas com eletródios Al-Al, Al-Au e Au-Au foram feitas. Finalmente, sugestões para trabalhos futuros são feitas.

ABSTRACT

In this work the electrical characterization of the Polycarbonate Bisphenol-A, Durolon[®] was attempted, trying to separate the dipole and the conduction processes. However, poor reproducibility, mainly in the conductivity, was achieved even for samples ($\approx 30\mu\text{m}$ thick usually) taken from the same batch. Anomalies were detected but not studied in detail owing the poor reproducibility referred above. Beside the usual techniques like the isothermal polarization and depolarization in short-circuit, thermally depolarization currents and thermally stimulated polarization, in a new one, employed by the first time for the study of transport and polarization, the temperature was oscillated and the ensuing current oscillation was monitored. Large phase shifts (the current lagging the temperature oscillation), even greater $\approx 90^\circ$ were found in the range $50^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$. A simple analysis indicates that in this case both the conductivity as well as the susceptibility are decreased for increasing temperature ($d\chi/dT \approx -1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$). Accordingly thermally-stimulated polarization shows a current reversal with respect to the electric field from room temperature to $\approx 90^\circ\text{C}$. A systematic study of the conduction process at 120°C was carried out, the analysis of which indicates that carriers are emitted from the electrode, whose transit across the sample is shorter than the duration of the polarization current (≈ 2 min). Spontaneous tensions and currents were detected even for samples provisioned with similar electrodes (a correlation with the actual sequence of metalization, following a suggestion by Prof B.Gross, was surmised). A few measurements with Al-Al, Al-Au and Au-Au electrodes were carried out. Finally suggestions for future work are given.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

1 – Introdução do método de oscilações de temperatura para o estudo de transporte de cargas e polarização elétrica, no caso, para o Policarbonato Durolon[®].

2 – Aplicação do método para o estudo das anomalias na condução e na suscetibilidade elétricas do Policarbonato Durolon[®].

3 – Estudo exaustivo das propriedades elétricas do Policarbonato Durolon[®].

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O objetivo maior deste trabalho foi o de caracterizar eletricamente o Policarbonato Bisfenol-A (Durolon[®]).

O interesse de muitos pesquisadores, principalmente nas duas últimas décadas tem-se voltado para os materiais poliméricos. Este interesse está relacionado tanto com a alta capacidade de isolamento, devida às baixas condutividades, quanto a flexibilidade, a alta resistência mecânica, a facilidade de manuseio, etc., características apresentadas por estes materiais.

Entre os materiais poliméricos estudados, encontra-se o Policarbonato Bisfenol-A, que, de acordo com suas características mecânicas bastante conhecidas na área de Engenharia de Materiais, se apresenta como uma opção a mais em novas linhas de pesquisa que vêm sendo desenvolvidas. Trata-se da sua utilização como substrato para dopagens, como por exemplo, com trifenilamina, fenotiazina, picrilcloride, rodamina, etc. Atualmente ele vem sendo utilizado no Grupo de Biofísica do IFQSC como substrato para dopantes como a clorofila, na tentativa de se obter biomemórias. Este trabalho está incluído entre as pesquisas de ponta.

Com estes aspectos, o nosso trabalho se torna de grande importância porque, tratando-se de uma caracterização elétrica do Policarbonato puro, ele servirá como subsídio básico com informações a respeito da matriz utilizada para estas pesquisas.

Para a realização das medidas elétricas que apresentaremos foi necessário, em primeiro lugar, obter os filmes a partir dos grãos polimerizados pela Policarbonatos do Brasil S/A, a quem agradecemos, e que nos foram gentilmente cedidos.

Paralelamente, às medidas elétricas, realizamos também uma investigação das características morfológicas, dentro da qual encontram-se medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), medidas de Espectroscopia de Infra-Vermelho (IR) e medidas de Raios-X

Na investigação das características elétricas realizamos medidas isotérmicas de polarização e de despolarização. Medidas não isotérmicas tais como medidas de corrente térmicamente estimuladas, sem campo elétrico, (TSC) e com campo elétrico aplicado (TSPC). Como inovação do trabalho, foram realizadas medidas de polarização com temperatura oscilante, que denominamos PTO, que apesar de ser uma técnica conhecida para o estudo de materiais piroelétricos, ela está sendo pela primeira vez empregada no estudo das propriedades de transporte de cargas e polarização elétricas.

Algumas dificuldades, no transcorrer deste trabalho, foram encontradas. Citamos como exemplo:

1) O baixo índice de reprodutibilidade das medidas elétricas apresentado pelo Policarbonato (Durolon[®]), o que acontece também com outros materiais poliméricos.

2) Os baixos valores de corrente apresentados por ele nos levaram a medidas elétricas tão sensíveis que, em alguns casos, fomos obrigados a conviver com valores de RC, de medida, não desprezíveis.

3) Durante a nossa pesquisa bibliográfica, verificamos um baixo número de referências ligadas às medidas elétricas do Policarbonato. Entretanto, este número já é bastante grande na área de Engenharia de Materiais, talvez porque o Policarbonato seja bastante empregado nas indústrias, devido às suas características mecânicas.

Dos trabalhos encontrados, citamos um estudo compreensivo realizado por Vandershueren e Linkens⁽¹⁾ utilizando diversos polímeros, entre eles o polidiancarbonato (PDC), o mesmo trabalhado por nós e também conhecido como Policarbonato Bisfenol-A. Neste estudo eles mostram que estes materiais apresentam comportamento elétrico semelhante, tomando-se como referência a temperatura de transição vítrea-plástica (T_g) de cada material. Mas eles diferem, para um mesmo polímero, conforme se esteja acima ou abaixo de T_g .

Faremos aqui uma simples apresentação dos pontos realçados por Vandershueren e Linkens⁽¹⁾, para o PDC. Após a apresentação dos nossos resultados faremos, na conclusão, uma comparação com os resultados obtidos por eles.

1 – Dependência da corrente elétrica no tempo

Os materiais pesquisados, à temperatura ambiente (pelo menos 40°C abaixo do

T_g de cada um deles), apresentaram reversibilidade nos fenômenos transientes, mostrando ausência de qualquer condutividade estacionária significativa. Este fato se deve à corrente de despolarização ser a imagem da corrente de polarização.

2 – Dependência da corrente elétrica com a temperatura

Para o PDC ($T_g \simeq 150^\circ\text{C}$), as correntes de despolarização geralmente não são afetadas pela temperatura de polarização (T_p). Este fato eles atribuem à temperatura de despolarização (T_d), geralmente a ambiente, estar fora da faixa dos principais processos de relaxação do material.

Já os processos de condução estacionária, apresentam geralmente uma dependência exponencial com o recíproco da temperatura absoluta, e podem ser representados por dois processos termicamente ativados, um abaixo da temperatura de transição (T_g) e outro acima.

Os nossos resultados com o Policarbonato (Durolon[®]) não foram tão simples e possivelmente tão regulares como os apresentados por Vandershueren e Linkens⁽¹⁾. Isto será visto no capítulo VI.

– Esquema de apresentação deste trabalho.

No capítulo II damos uma série de informações a respeito do Policarbonato Bisfenol-A e das técnicas utilizadas para a obtenção dos filmes. No capítulo III apresentamos as medidas realizadas, nas quais buscamos caracterizar morfológicamente o material. No capítulo IV detalhamos o sistema utilizado para as medidas elétricas. No capítulo V apresentamos os aspectos teóricos relevantes ao nosso trabalho. Nos capítulos VI, VII, VIII e IX mostramos, respectivamente, os resultados de medidas isotérmicas, de medidas com temperatura oscilante, de medidas termoestimuladas e de medidas de condução, fazendo em cada um deles uma discussão sobre os resultados obtidos. No capítulo X mostramos algumas medidas de correntes espontâneas apresentadas pelo material quando equipado com eletródios diferentes e mesmo iguais. E, finalmente no capítulo XI apresentamos, além das conclusões finais, uma comparação com os resultados obtidos por Vandershueren e Linkens⁽¹⁾ e também sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

INFORMAÇÕES GERAIS

2.1 – Introdução

Os Policarbonatos são membros da classe dos poliésteres que contém grupos fenís na sua cadeia principal. Entre os Policarbonatos, o Policarbonato Bisfenol-A é o que desperta maior interesse comercial pelo fato de possuir uma temperatura de transição vítrea (T_g) relativamente alta⁽²⁾ ($\cong 150^\circ\text{C}$), um ponto de amolecimento acima de 200°C , e por ser, em temperaturas abaixo de T_g , de fácil moldagem, assim como ser altamente resistente a impacto^(3, 4).

A combinação destas vantagens é considerada, por vários autores^(3, 4, 5), como devida à existência na estrutura molecular do Policarbonato Bisfenol-A, mostrado na figura 2.1, de uma parte rígida (os grupos fenís) e outra flexível (o éster).

Figura 2.1 – Fórmula Estrutural do Policarbonato Bisfenol-A

O Policarbonato apresenta diversas e diferentes aplicações comerciais⁽²⁾, sendo algumas delas mencionadas a seguir.

No campo da Engenharia Elétrica e Eletrônica, ele encontra aplicação na fabricação de caixas para relés, para baterias, para chaves temporizadoras etc, e nestes casos é utilizada a sua excelente característica de bom isolante elétrico, associado a sua

transparência, resistência à chama e durabilidade.

Este polímero é extensivamente usado na fabricação de fio na forma espiral pois neste caso ele é capaz de permanecer tensionado sem se deformar, sem perder a estabilidade térmica, e permanecendo resistente à oxidação; além destes fatores, suas excelentes características isolantes tem se mostrado inestimáveis.

O Policarbonato moldado, é usado na fabricação de gabinetes para computadores, máquinas de calcular, tiras metalizadas de contato elétrico, cápsulas de "start" para lâmpadas fluorescentes, e outras inúmeras aplicações elétricas e eletrônicas.

Os filmes de Policarbonato de alto peso molecular são também usados na fabricação de capacitores.

Existem outras aplicações⁽²⁾ que não citaremos aqui com detalhes, tais como: Inúmeras aplicações no campo fotográfico, na fabricação de abrigos para ônibus, quiosques para telefones, janelas de ginásios, assim como aplicações domésticas na fabricação de copos, talheres, fruteiras, etc.

A seguir faremos uma breve descrição dos Policarbonatos, desde a sua origem.

2.2 – O Policarbonato.

Os Policarbonatos usados na maioria dos trabalhos experimentais é um poliéster comercialmente preparado pela condensação do Bisfenol-A (4,4'-dihidroxifenil-2,2-propa-no) com fosgênio (COCl_2) em piridina.

Os primeiros Policarbonatos foram preparados por Einhorn⁽²⁾ em 1898. Em 1902 Bischoff e von Hedenström⁽²⁾ prepararam Policarbonatos similares. Em 1930 W.H. Carothers e F.J.Narra⁽²⁾ prepararam um número de Policarbonatos alifáticos, porém de pouco interesse comercial. Instigados pelo sucesso de tais polímeros, a Farbenfabriken Bayer deu início a um programa de pesquisa de outros polímeros contendo anéis aromáticos na cadeia principal. Independentemente, nos Estados Unidos, a General Electric Co. trabalhava em sua pesquisa de resinas termo-moldadas, estáveis térmica e hidroliticamente. Como fruto deste trabalho de pesquisa, a General Electric Co. também o produziu em 1958.

Neste ano a produção em grande escala, do Policarbonato Bisfenol-A, foi iniciada tanto na Alemanha quanto nos Estados Unidos.

Atualmente, as resinas de Policarbonato possuem marca registrada, pelo menos do que é do nosso conhecimento, na Alemanha pela Bayer (Makrolon[®]), nos Estados Unidos pela General Electric Co. (Lexan[®]) e Mobay Co. (Merlon[®]), no Japão pela Teijin Kasei Chemical Co. Ltd. (Panlite[®]), e no Brasil, pela subsidiária japonesa, Policarbonatos do Brasil S/A (Durolon[®]). Isto sem contar com inúmeros requerimento de patentes por várias companhias incluindo Destilarias, e Eastman Kodak.

O relevante interesse das indústrias por este material polimérico deve-se principalmente a:

- 1 - A sua alta resistência ao impacto.
- 2 - A sua rigidez mecânica até 140 °C.
- 3 - A sua dureza até 140 °C.
- 4 - A sua transparência
- 5 - As suas excelentes características elétricas como isolante.
- 6 - Auto-extinguível (não é combustível)
- 7 - Por ser fisiologicamente inerte.

O Policarbonato Bisfenol-A, devido a sua rigidez molecular, apresenta alto ponto de fusão ($T_m = 225-250$ °C) e uma temperatura de transição vítrea ($T_g = 145$ °C).

Segundo Y. Aoki and J.O. Brittain⁽³⁾, o tratamento térmico do Policarbonato em temperaturas abaixo de T_g , mais precisamente entre 80 e 130 °C, provocam mudanças graduais nas propriedades mecânicas. Eles concluem que o tratamento térmico nas temperaturas acima citadas afetam de maneira diferente os grupos polares e os grupos fenis, ou seja, por exemplo o tratamento térmico por uma semana à 100 °C facilita a movimentação dos grupos polares (ésteres) mas reduzem o movimento dos grupos fenis.

Durante a realização do nosso trabalho, verificamos que a região de temperatura (80 - 130 °C) citada por Y. Aoki and J.O. Brittain⁽³⁾, pode ser ampliada no limite inferior até até 50 °C.

2.2.1 – Relação entre estrutura e propriedades

Uma análise da estrutura molecular do Policarbonato Bisfenol-A permite fazer, com razoável precisão, previsões a respeito das propriedades dependentes do volume do polímero. Os fatores relevantes a serem considerados são:

- a) A molécula tem uma estrutura simétrica.
- b) Os grupos carbonato são polares, mas separados por hidrocarbonos aromáticos.
- c) A presença de anéis benzênicos na cadeia, que restringe a flexibilidade da molécula.
- d) A unidade de repetição da molécula é longa.

Devido a esta regularidade, seria esperado que o polímero fosse capaz de se cristalizar. Entretanto, na prática, os picos de raios-X característicos de polímeros cristalinos estão ausentes nos filmes produzidos convencionalmente. Filmes produzidos por evaporação lenta do solvente apresentam difratogramas de Raios-X diferentes daqueles obtidos com filmes tratados termicamente a 180 °C por vários dias. Os difratogramas de Raios-X deste último apresentam indícios de cristalização⁽⁶⁾ (isto será visto em mais detalhe no capítulo III). É observado que a quantidade de cristalização e o tamanho da estrutura cristalina diminui com o aumento no peso molecular do polímero.⁽²⁾ Estes efeitos estão provavelmente associados tanto com a rigidez da molécula quanto com a unidade de repetição muito longa. A tabela 2.1 apresenta alguns dados sobre a estrutura cristalina do Bisfenol-A, obtidos através de estudos realizados por Prietschk⁽²⁾.

Tabela 2.1

Cela Unitária	Rômbica
Constantes da Cela	a = 11,9 b = 10,1 A c = 21,5
Unid. na Cela Unitária	8
Densidade do Cristal	1,3 g/cm³
Densidade Macroscópica	1,2 g/cm³

Na figura 2.2, temos um diagrama da cela unitária do Policarbonato Bisfenol-A obtido segundo os estudos de Prietschk⁽²⁾.

Figura 2.2 – Diagrama da cela unitária do Policarbonato Bisfenol-A

2.3 – Preparação das amostras.

O início da preparação dos filmes utilizados neste trabalho, se deu a partir do incentivo e da colaboração do Prof. Zbigniew Zibolnski, que nos sugeriu e nos acompanhou por um bom período.

Os filmes de Policarbonato Bisfenol-A foram, por nós, produzidos tanto a partir de grãos de Durolon[®] como também de grãos de Lexan[®]. Para a preparação destes filmes, diluimos os grãos em diclorometano ("methylene chloride"), na proporção de 150g por litro

de solvente. Chegamos a esta proporção através de ensaios e com a ajuda de citações em trabalhos realizados com este material e disponíveis na literatura^(3,5). Depositamos a solução sobre um substrato de vidro e a espalhamos utilizando um extensor, de modo a obtermos filmes de aproximadamente 25 x 12 cm de área. O extensor aqui utilizado, mostrado na figura 2.3, foi projetado e construído nas oficinas do DFCM a partir de um modelo comercial existente. Ele possibilita, com a regulação do micrômetro, a obtenção de filmes com diversas espessuras e com excelente regularidade. Observamos que logo após espalhar a solução havia a formação de um filme esbranquiçado, provavelmente, devido à rápida evaporação do solvente. Para sanar este problema, passamos a diminuir a taxa de evaporação do mesmo, cobrindo rapidamente o substrato com uma lâmina de vidro logo após a solução ter sido espalhada. Com isso passamos a obter filmes de boa qualidade, ou seja, filmes transparentes e com boa regularidade em espessura.

Uma outra forma de obter os filmes, mas de espessuras maiores, ($\cong 70 \mu\text{m}$), é o da prensagem a quente. Para isso foram construídas, na Oficina do DFCM, duas matrizes retificadas, onde foram instaladas resistências de aquecimento. Estas matrizes são adaptáveis em qualquer tipo de prensa mecânica. Com este sistema colocamos os grãos do polímero entre folhas de papel alumínio e estes entre as matrizes e, na temperatura de fusão do material ($\cong 250^\circ\text{C}$), aplicamos uma pressão de $\cong 5$ toneladas/cm² durante 5 minutos. Chamaremos estes filmes, a partir daqui, simplesmente "prensados".

Durante a realização das primeiras prensagens, notamos que os filmes possuíam bolhas e não apresentavam regularidade de espessura. Passamos então a tratar termicamente os grãos a 100°C , por aproximadamente 1 hora. A prensagem era feita logo após a retirada dos grãos da estufa. Conseguimos assim obter filmes sem bolhas de ar e com boa regularidade em espessura. Vale ressaltar que não foi possível obter bons filmes, a partir dos grãos de Durolon[®], através deste método, mesmo fazendo o tratamento térmico nestes grãos. Isto porque os filmes obtidos a partir destes grãos, sem tratamento térmico, possuíam bolhas e quando os grãos eram tratados termicamente, ficavam quebradiços o suficiente para que não escoassem nas prensagens.

Nos filmes obtidos, tanto por prensagem como por solução, realizamos um tratamento térmico ("annealing") por aproximadamente 6 horas à 110°C . Este tratamento

serve, no caso dos filmes prensados, para eliminar as tensões mecânicas existentes pelo fato de terem sido resfriados rapidamente ("quenched"), ficando em contato com o ar, quando a prensa foi aberta e no caso de filmes obtidos por solução, para garantir a evaporação total do solvente que por ventura possa ainda estar nas regiões intramoleculares do polímero.

Dos filmes obtidos por solução, geralmente, recortamos as amostras em forma de discos de 5 cm de diâmetro, e submetemos estes a uma limpeza com álcool etílico. As amostras prensadas já possuíam este formato.

Figura 2.3 – Extensor utilizado para espalhar a solução no substrato.

Em seguida as amostras foram levadas a uma evaporadora Metal-Lux modelo ML-468-78UF, onde, com vácuo da ordem de 10^{-4} Torr, realizamos a evaporação de uma película de alumínio (eletródios) que na maioria dos casos aqui apresentados era de aproximadamente 900 Å de espessura e área de aproximadamente 7,10 cm² em ambas as faces, sendo que uma delas possuía um anel de guarda, também evaporado, como pode ser visto na figura 2.4.

Em alguns casos, utilizamos eletródios de área, forma e material diferentes do citado, e estes casos serão descritos durante a apresentação dos resultados.

Figura 2.4 – Desenho esquemático das amostras utilizadas com suas respectivas dimensões.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.

3.1 – Introdução.

Neste capítulo descrevemos as técnicas utilizadas para a caracterização morfológica, e mostramos alguns resultados obtidos. Elas nos ajudaram a identificar os grãos de Durolon[®] doados pela Policarbonatos do Brasil S/A, assim como os grãos de Lexan[®] (GE), que nos foram gentilmente cedidos pela Profa. Maria Zanin, do Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As medidas tornaram-se necessárias por termos recebido estes materiais identificados, no primeiro caso, apenas pelo código (Tipo A2200 – cor cristal – Lote 175-7-H – Durolon[®]), e no segundo, simplesmente PC-GE. Além disso, mesmo que tivéssemos recebido as informações referentes às características de cada tipo de grão, era interessante verificá-las.

3.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura – (DSC)^(7,8)

O DSC ("Differential Scanning Calorimetry") é uma técnica de análise térmica que mede a energia necessária para manter a diferença de temperatura igual a zero, entre a substância pesquisada e um material de referência, por exemplo, o próprio cadinho vazio, quando ambas são submetidas a uma razão controlada de resfriamento ou aquecimento em um recipiente fechado. Trata-se de uma análise térmica que mede a energia liberada ou absorvida pela amostra, enquanto ocorrem mudanças na temperatura a uma razão constante. Para uma amostra que é caracterizada por um calor específico constante, a energia absorvida seria constante.

Quando ocorrem transições de fase, a amostra requer mais ou menos energia que

a referência, dependendo da natureza da mudança ser endotérmica ou exotérmica. Para a caracterização de um material polimérico com a técnica de DSC usa-se a região de cristalização, a do ponto de fusão cristalina, do grau de cristalinidade e o da transição vítrea-plástica etc. Existem dois tipos básicos de técnicas de DSC, o chamado de compensação, que utiliza um único termopar, onde a variação de temperatura é feita através do método de compensação (por exemplo a técnica de DSC que utiliza o aparelho Perkin-Elmer) e o chamado de fluxo, onde são utilizados dois termopares, sendo um para a amostra e outro para a referência; neste caso a medida é realizada através da diferença de temperatura entre os dois termopares (DSC – Dupont).

Na figura 3.1 mostramos um termograma típico de DSC, apresentado na referência 7.

Figura 3.1 – Termograma típico de DSC.

Para as medidas de DSC apresentadas neste trabalho, utilizamos um aparelho modelo DSC-910 acoplado a um Thermal Analyser V2.2A Dupont 9900 do Departamento de Química (IFQSC), e em todos os casos as medidas foram realizadas em atmosfera de N_2 a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na figura 3.2 apresentamos um Termograma de DSC obtido a partir de grãos de Durolon[®] triturados, onde observamos a transição vítrea (T_g) bem definida em $154,5^\circ\text{C}$.

Figura 3.2 – Termograma de DSC de grãos de Durolon® triturados.

Na figura 3.3, são apresentados os termogramas de duas varreduras sucessivas de DSC obtidos de filmes Durolon®, onde observamos a 138,2 °C um pico endotérmico com características reversíveis pois ocorre tanto na primeira varredura do DSC (curva a) quanto na segunda varredura (curva b) e um pico que aparece somente na segunda varredura (curva b) a cerca de 150 °C.

Figura 3.3 – a) Primeira varredura de DSC em filme Durolon® sem tratamento térmico b) Segunda varredura de DSC.

Caso o pico apresentado na Figura 3.3a tivesse ocorrido acima da região de tran-

sição vítrea (T_g), poderíamos afirmar tratar-se de um processo de ordenamento das cadeias moleculares, por ser o mesmo, endotérmico como mostra a figura 3.1.

Como o pico permaneceu presente na segunda varredura do DSC (fig 3.3b), mesmo tendo sido a primeira levada até uma temperatura acima de T_g , podemos então sugerir que se trata de um processo reversível e neste caso, podemos tratar o mesmo como sendo uma relaxação intermediária, situada próxima à transição α , como G.Yianakopoulos e outros⁽⁴⁾ sugeriram, ou ainda uma relaxação sub- T_g ^(4, 9-10).

As mesmas características apresentadas na figura 3.3 foram também observadas em filmes de Durolon[®] obtidos após a precipitação da solução (Grãos-Diclorometano) em metanol, exceto que a amplitude dos picos endotérmicos apresentaram-se com valores aproximadamente 0,2W/g, maiores que os da figura 3.3, tanto na primeira como na segunda varredura.

Para filmes de Durolon[®] que passaram por tratamento térmico à 120°C por mais de 20 dias, e, neste período sofreram várias intervenções de campos elétricos, como relatarmos adiante, observamos que os termogramas de DSC apresentaram picos endotérmicos numa faixa de temperatura compreendida entre 40 e 80 °C na primeira varredura (Figura 3.4a) e que desapareceram quando realizamos uma segunda varredura (Figura 3.4b), apresentando assim características irreversíveis.

Figura 3.4 – Termograma de DSC de Filmes de Durolon[®] tratados à 120 °C por 20 dias.

Nesta figura vê-se pequenos picos endotérmicos (curva a), na região compreendida entre 100°C e 130°C, que parecem estar ligados à soda-cáustica utilizada para a remoção dos eletródios depositados na amostra. É fácil observar que na segunda varredura (curva b), estes picos desaparecem.

Comparando as figuras 3.3 e 3.4, podemos observar a mudança ocorrida no material quando este fica submetido à tratamento térmico prolongado a 120°C. Neste caso o material apresentou relaxações irreversíveis na região de baixa temperatura. Observamos também que em medidas de DSC, semelhantes às da figura 3.4 e aqui não mostrada, realizadas até uma temperatura abaixo de T_g , os processos endotérmicos apresentados na figura 3.4a, não desaparecem. Estes resultados são bem diferentes dos apresentados para filmes que não foram tratados termicamente, como é o caso das medidas apresentadas na figura 3.3. Segundo os estudos de Bernes e Colaboradores⁽¹¹⁾, assim como Bailly e Colaboradores⁽⁶⁾, este fato indica um grau de ordenamento molecular de curto alcance provocado pelo tratamento térmico prolongado abaixo de T_g ($\cong 120^\circ\text{C}$), que pode ser destruído quando aquecemos a amostra à uma temperatura acima de T_g ($\cong 150^\circ\text{C}$).

3.3 – Difração de Raios-X

Um outro método, utilizado em trabalhos analíticos, é o da difração de Raios-X pelos planos de um cristal (análise de difração)⁽¹²⁾. Este método depende do espaçamento regular dos planos do cristal. Embora o método possa ser usado para análises quantitativas, ele o é extensivamente utilizado para a identificação de fases cristalinas. Os difratogramas de Raios-X obtidos de materiais poliméricos, fornecem uma idéia do grau de cristalinidade apresentado pelo material. Para este tipo de medida, quanto maior a cristalinidade do material pesquisado, mais agudos são os picos apresentados pelo difratograma. No caso de materiais puramente cristalinos, os picos são apresentados praticamente como funções delta nos diversos planos observados. Já os materiais amorfos, ou com organização molecular de curto alcance, apresentam picos tanto mais largos e em menor quantidade quanto mais amorfo o material o for.

Nas medidas aqui apresentadas, utilizamos um difratômetro de Raios-X Marca Rigaku - Rotaflex - Modelo 200B com comprimento de onda ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) característico do $K\alpha\text{Cu}$ e que varre um ângulo de difração, 2θ , de 3° a 100° , pertencente ao Grupo de Cristalografia do DFCM.

Sendo o Policarbonato aqui empregado um material com características externas de material amorfo (e o próprio fato deste ser empregado como padrão amorfo para a calibração de aparelhos de DSC), a presença dos picos mostrados nas figuras parece surpreendente. O Prof. Aldo Craievich consultado a respeito sugeriu-nos tratar-se de ordem de curto alcance ($\approx 30 \text{ \AA}$), o que a literatura em medidas elétricas⁽¹¹⁾ vem corroborar (agradeçamos ao Prof Aldo, bem como à Profª Yvonne Mascarenhas (IFQSC), com opinião análoga à mencionada, e pelo interesse).

Na figura 3.5a e b, apresentamos os difratogramas de Raios-X obtidos de Grãos e de filmes de Durolon[®] respectivamente. Podemos notar que houve um ligeiro alargamento na banda de difração (curva b) em relação ao espectro da curva a, isto provavelmente é devido a uma perda no grau de organização molecular nos filmes obtidos por solução, como citado no item 2.3.

Figura 3.5 – Difratogramas de Raios-X obtidos a partir de: a) Grãos
b) Filmes. Ambos Durolon[®].

A figura 3.6 mostra o difratograma de uma amostra padrão (Policarbonato Bisfe-

nol-A – Lexan[®]), utilizada para calibração tanto do DSC 910 quanto do Espectrofotômetro Nicolet 5SXC-FT-IR (Ambos do DQCM). Nela podemos observar a semelhança com o traço mostrado na figura 3.5a.

Figura 3.6 – Difratoograma de Raios-X de um padrão citado acima..

A figura 3.7 mostra o difratograma da amostra de Durolon[®] tratada térmicamente por tempo prolongado a 120°C (fig 3.4); e nele podemos observar um ligeiro estreitamento na banda de difração, o que sugere um aumento no grau de organização molecular causado pelo tratamento térmico⁽⁶⁾.

Figura 3.7– Difratoograma de Raios-X de uma amostra tratada a 120°C por 20 dias.

A diferença observada entre as intensidades dos difratogramas apresentados deve-se, provavelmente, ao fato deles não terem sido normalizados.

3.4 – Espectrometria de Infra-Vermelho⁽¹³⁻¹⁵⁾

A parte do espectro de infra-vermelho mais utilizada na identificação de compostos orgânicos situa-se entre 4.000 e 666 cm^{-1} .

O espectro de infra-vermelho pode ser apresentado com as intensidades das bandas expressas em transmitância (T), que é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra e a energia radiante nela incidente, ou absorbância (A) que é o logaritmo na base 10 do recíproco da transmitância, ou seja $A = \log_{10}(1/T)$.

A figura 3.8 mostra um espectro de infravermelho, obtido em um espectrômetro BOMEM, de um filme de Durolon[®] tratado térmicamente por tempo prolongado a 120°C, e identificado na literatura⁽¹⁶⁾ como Policarbonato.

Figura 3.8 – Espectro de infravermelho de um filme Durolon[®] tratado térmicamente.

Na figura 3.9 é apresentado um espectro de infravermelho de um filme de Durolon[®] sem tratamento térmico. Esta medida foi realizada em um Nicolet 5SXC – FT-IR – Espectrometer, e identificado na biblioteca do mesmo instrumento como sendo um Policarbonato Bisfenol-A.

Figura 3.9 – Espectro de infravermelho de um filme Durolon[®] sem tratameto térmico.

3.5 – Discussões Preliminares

Os resultados obtidos nas medidas de caracterização morfológica, nos levam a algumas conclusões:

3.5.1 – Das Medidas de DSC

- Os grãos de Durolon[®], apresentaram Tg bem definido à 154,5 °C.
- Os filmes obtidos, a partir destes grãos, por solução apresentam não só uma diminuição na temperatura de transição α (Tg), como também picos endotérmicos pouco antes da temperatura de Tg com características reversíveis. Segundo a literatura^(3,4,5) isto é carac

terístico de uma região de transição intermediária (Sub-Tg).

c) Os filmes tratados termicamente, a 120°C, por tempo prolongado apresentam picos, na região entre 40 e 80°C, com características irreversíveis, quando a amostra é aquecida à temperaturas acima de Tg. Estes picos podem estar indicando um aumento no grau de organização molecular⁽⁶⁾.

3.5.2 – Das Medidas de Raios-X

a) Dos difratogramas obtidos podemos observar que o padrão de Lexan[®], os grãos e os filmes de Durolon[®] apresentaram uma banda de difração característica de organização molecular de curto alcance, que foi maior para o padrão de lexan.

b) Quando os filmes são tratados termicamente por tempo prolongado ($\cong 120^{\circ}\text{C}$) o grau de organização se torna maior que o dos grãos (figura 3.7).

3.5.3 – Das Medidas de Infravermelho

Todas as amostras analisadas por este método, mesmo as tratadas termicamente por tempo prolongado, apresentaram um espectro compatível com o do Policarbonato Bisfenol-A, mostrando com isso que mesmo com o tratamento térmico, a estrutura química da molécula permanece inalterada, como era esperado.

CAPÍTULO IV

SISTEMA DE MEDIDAS

4.1 – Introdução.

O Sistema utilizado para as medidas, descritas nos capítulos que seguem, foi contruído no Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross" (IFQSC). Com ele realizamos diferentes medidas elétricas, com temperaturas constantes (isotermas), com temperaturas variando com taxas constantes, crescentes e/ou decrescentes. Esta última é altamente dependente da capacidade de troca de calor entre o forno (citaremos a seguir) e o ambiente. No caso do forno que utilizamos, a taxa de temperatura decrescente pode ser de até $-1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como inovação, neste trabalho, realizamos também medidas com temperaturas oscilantes (senoidais)⁽¹⁷⁾.

O sistema também possui a vantagem de, nele, podermos realizar medidas elétricas de corrente tanto em circuito fechado (fig 4.1a), quanto em circuito aberto (fig 4.1b). Sendo que nesta última, medimos a corrente que flui no circuito externo, devido à variação do potencial de superfície da amostra (corrente de circuito aberto). Para as medidas em circuito fechado, as exploradas no presente trabalho, medimos a corrente externa que circula no amperímetro (A) e que é igual à média espacial da corrente total, composta das correntes de condução e de polarização.

Uma outra vantagem do sistema, é que podemos realizar medidas com ou sem anel de guarda. Utilizando anel de guarda, evitamos a influência das correntes superficiais. Podemos também, caso seja necessário ou conveniente, medir estas correntes superficiais.

Como as correntes medidas no polímero estudado, o Durolon[®], são da ordem de grandeza entre 10^{-9} A e 10^{-14} A , devemos tomar cuidados especiais para que o sistema esteja bem protegido eletricamente (blindado), evitando assim fugas e efeitos externos como: correntes devido a ruído de rede, malhas de terra etc.; Uma outra precaução necessá-

ria, devido aos baixos valores de correntes envolvidos, diz respeito aos cabos coaxiais, que devem estar bem conectados em seus terminais (VHF OU UHF) e por sua vez mantidos sempre limpos, evitando assim fugas através dos conectores.

Figura 4.1 – a) Configuração elétrica de circuito fechado.
b) Configuração elétrica de circuito aberto.

4.2 – O sistema de medidas

O sistema de medidas utilizado neste trabalho, cujo diagrama de bloco é mostrado na figura 4.2, é composto das partes que serão descritas em detalhes nos sub-itens que seguem abaixo.

Figura 4.2 – Diagrama de bloco do sistema de medidas

4.2.1 – Fontes de Tensão

As medidas foram realizadas utilizando uma fonte de tensão DC fabricada pela Keithley Instruments (modelo 246). Com ela podemos obter tensões de 0 a 15 V contínuo e de 0 a 3100 V discretos de 10 em 10V, com uma corrente máxima de 10 mA.

Utilizamos também, em alguns casos onde necessitamos de maior precisão (como será visto no capítulo X) do campo aplicado, uma fonte tensão de 0 a 8 V, com precisão de mV. Esta foi montada, no nosso laboratório, utilizando pilhas secas e 2 potenciômetros, cujo esquema está mostrado na figura 4.3.

Figura 4.3 – Fonte de Pilhas secas.

4.2.2 – Medidores

Para as medidas de corrente e tensão, utilizamos neste trabalho um Eletrômetro Keithley 610 C, fabricado pela Keithley Instruments. Este aparelho, disposto no modo corrente, permite medir correntes de 10^{-15} A até 10 A. Para este modo de medida do aparelho, devemos tomar os devidos cuidados com o RC, isto é, o produto da resistência R de medida do aparelho pela capacidade C da amostra, tentando evitar que o tempo de resposta do instrumento se torne lento (este feito foi em geral possível, como pode ser observado no capítulo VI – Medidas Isotérmicas), o que poderia comprometer temporariamente as medidas de corrente; também devemos sempre manter a resistência R do aparelho pelo menos

cerca de 100 vezes menor que a da amostra, para que as tensões aplicadas estejam garantidamente sobre a amostra e não sobre a resistência do aparelho.

Em alguns casos, nas medidas de polarização e despolarização, convivemos com um RC de aproximadamente 100 segundos, isto porque na maioria das vezes em que realizamos medidas de despolarização fomos obrigados a utilizar o eletrômetro em escalas que fazia com que sua resistência interna fosse $10^{11}\Omega$, para detetar correntes da ordem de 10^{-14}A , visto que a sensibilidade do mesmo já era da ordem de 3×10^{-2} . Neste caso era impossível utilizar uma sensibilidade menor por dois motivos: 1) A variação do offset para sensibilidades menores é muito grande. 2) A relação sinal ruído para sensibilidades menores fica bastante amplificada.

4.2.3 – Câmara e Suporte de Amostra

A câmara para as medidas elétricas da amostra é constituída basicamente de um forno, construído por nós, com a qual foi possível controlar e variar a temperatura da amostra (Fig 4.4). Daqui em diante a chamaremos simplesmente de forno. Ele possui várias vantagens em relação aos fornos já existentes. Dentre elas podemos citar:

- 1) A possibilidade de se realizar medidas tanto em circuito aberto como em circuito fechado, com ou sem anel de guarda sem qualquer modificação significativa no sistema.
- 2) A possibilidade de se realizar medidas em vácuo, medidas com umidade controlada, ou ainda com atmosferas diferentes, por exemplo Argônio, Nitrogênio etc, pela troca do gás no interior do forno sem necessitar interromper o processo de medida de corrente, carga etc. Além das vantagens citadas acima, embora estas não tenham sido utilizadas neste trabalho, o forno foi construído com uma estrutura e potência que nos permite caso seja necessário, realizar medidas com rampas crescentes de temperatura desde $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$., além de conseguir isoterma com variações menores que $0,5^{\circ}\text{C}$ para qualquer temperatura acima da ambiente. O forno tem uma forma cilíndrica com 9cm de diâmetro e 14 cm de altura e uma potência de 700 Watts, o que corresponde a uma

densidade de potência de $0,78 \text{ W/cm}^3$.

Os isoladores elétricos foram feitos de teflon, material capaz de suportar temperaturas de até 260°C , sem se deformar.

Figura 4.4 - Corte longitudinal do Forno de Medidas onde apresentamos: 1- Corpo do Forno, 2 - Tampa do Forno, 3 - Contato Superior, 4 - Contato Inferior, 5 - Anel de Guarda, 6 - Saida de Refrigeração, 7 - Entrada de Refrigeração, 8 - Entrada para troca de Gases, 9 - Saida de gases, 10 - Entrada e/ou saída para refrigeração da Tampa do Forno, 11 - Entrada p/ Conectores, 12 - Isolantes de Teflon, 13 - Tampa de Teflon.

Nas medidas que apresentamos neste trabalho, utilizamos sempre o mesmo suporte de amostra (fig 4.5) com anel de guarda para evitar as correntes parasitas já citadas

anteriormente.

Figura 4.5 – Suporte de amostra. O contato central não é mostrado por ser removível

4.2.4 – Sistema de controle de temperatura e aquisição de dados

O sistema de controle desenvolvido no grupo⁽¹⁷⁾, e adaptado por nós às nossas condições de medidas, é composto por um microcomputador Apple equipado com uma interface que possui um clock de tempo real e um conversor AD573. Através deste sistema podemos realizar o controle de temperatura do forno e a leitura destes dados em rampas crescente, decrescentes, isotérmicas, senoidais, etc; além de fazer a aquisição, em tempo real, de mais dois canais (um deles não utilizado), através dos quais realizamos a leitura da saída do eletrômetro, ou de outro instrumento que forneça o sinal adequado ao conversor. Entre as modificações, que realizamos, implementamos algumas melhorias em "hardware", como um sistema de segurança onde delimitamos o valor máximo de temperatura que o forno poderia atingir, para que não alcançasse o ponto de fusão da amostra. Este sistema de segurança (Fig 4.6) é composto por um comparador LM311 que recebe o sinal amplificado do termopar que se encontra dentro do forno e compara com uma referência fixada pelo

usuário, geralmente abaixo do ponto de fusão do material a ser medido; quando o sinal do termopar se iguala ao da referência, o comparador (LM311) envia um sinal a um "Flip-Flop", que por sua vez excita a base do transistor BC541 que funciona como uma chave para o relé ligado em série entre a rede e o forno. Com a ativação deste relé, o forno ficará desligado até que o "Flip-Flop" seja reinicializado.

O termopar utilizado foi o tipo K, Chromel-Alumel(Ni-CrNi), Este termopar é normalmente utilizado por apresentar uma melhor linearidade (f.e.m. x temperatura) na faixa de 0 a 300°C (faixa de temperatura normalmente utilizada para medidas em materiais poliméricos), quando comparado com outros termopares, como por exemplo, tipo J (ferro constantan) e tipo T (cobre-constantan).

Algumas modificações, para atender as nossas necessidades, no que diz respeito a "software" também foram implementadas, dentre as quais podemos ressaltar a aquisição de dados em tempos distintos, para as medidas de transiente de corrente, assim como proteções no software para evitar a perda dos dados já armazenados.

Figura 4.6 – Esquema elétrico do sistema de segurança.

CAPÍTULO V

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

5.1 – Polarização Elétrica

5.1.1 – Introdução

A aplicação de um campo elétrico a um dielétrico gera as chamadas correntes de absorção, com longos decaimentos caracterizados por t^{-n} , $0 < n < 1$, superposta à corrente de condução. Tem-se admitido que a polarização P , que se forma a partir do instante da aplicação de um campo constante E_o , obedece a uma equação de cinética de primeira ordem⁽¹⁸⁾

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\chi \epsilon_o E_o - P}{s(t)} \tag{1}$$

onde $s(t)$ é a taxa de variação temporal, dependente do tempo. Esta equação generaliza a equação de Debye em que $s(t)=\tau$ é uma constante.

A solução de (1) é

$$P = \chi \epsilon_o E_o (1 - e^{-t'}), \quad \text{com } \frac{dt'}{dt} = \frac{1}{s(t)} \tag{2}$$

Sendo A a área da amostra, a corrente é então dada por:

$$I = A \frac{dP}{dt} = \frac{\chi \epsilon_o E_o A}{s(t)} e^{-t'(t)}, \quad t' = \int_0^t \frac{du}{s(u)} \tag{3}$$

As correntes do tipo t^{-n} , $0 < n < 1$, seriam geradas por $s(t) = \frac{\tau^{1-n}}{1-n} t^n$ (note

que a taxa aumenta com o tempo), com a hipótese de que $t \ll \tau$, sendo τ um tempo de relaxação. Neste caso a exponencial é aproximadamente 1.

Considerando $K = (1-n)/\tau^{1-n}$, teríamos, aproximadamente:

$$I \simeq A \chi \epsilon_0 E_0 K t^{-n} = A E_0 \xi(T) t^{-n} \quad \text{com } \xi(T) = \epsilon_0 \chi(T) K \quad (4)$$

conhecida como equação de Curie-Von Schweidler.

Muitas vezes τ é termicamente ativado e dado por

$$\tau = \tau_0 \exp(-U/kT), \quad (5)$$

sendo U a energia de ativação, T a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann. Então K é, em geral uma função da temperatura, $K(T)$.

Outra forma de explicar as correntes do tipo t^{-n} é a existência de distribuições de tempos de relaxação. Seja a Equação (1), escrita na forma

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\chi \epsilon_0 E_0 - P}{s} \quad (6)$$

com s constante, teríamos a equação de Debye. O dielétrico possuiria dipolos com variados valores de s , isto é, teria uma distribuição de tempos de relaxação. Como s é um tempo de relaxação, ele é da forma da Eq (5) e então admite-se que a distribuição é ou no fator pré exponencial τ_0 ou na energia de ativação U . São conhecidas⁽¹⁹⁻²¹⁾ como devem ser as distribuições para que a resposta seja do tipo t^{-n} e não nos deteremos aqui em desenvolvê-las, já que optamos pela validade da Eq(1) e as distribuições não passariam de artifícios matemáticos. Mas isto é uma hipótese do trabalho.

5.1.2 – Fenômenos variáveis no tempo – Temperatura Constante

Se o campo elétrico não é constante no tempo, invoca-se o princípio da superposição⁽²²⁾ para se obter a resposta no tempo t : somam-se os efeitos causados por

todas as variações anteriores. Escrevendo para a função absorção dielétrica,

$$\phi(t) = 1 - e^{-\int_0^t \frac{du}{s(u)}}, \quad \text{com, } \phi(0) = 0 \quad (7)$$

a resposta do dielétrico, a um campo elétrico aplicado $E(t)$, seria de acordo com o princípio da superposição:

$$P(t) = \int_0^t \phi(t-u) \frac{d\chi \epsilon_0 E(u)}{du} du, \quad (8)$$

que como χ é uma constante (se a temperatura é constante)

$$P(t) = \chi \epsilon_0 \int_0^t \phi(t-u) \frac{dE(u)}{du} du. \quad (9)$$

A corrente será

$$I(t) = \chi \epsilon_0 A \int_0^t \varphi(t-u) \frac{dE(u)}{du} du \quad (10)$$

sendo

$$\varphi(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (11)$$

5.1.3 – Campos oscilantes – Temperatura Constante – Absorção dielétrica

Se $E = E_0 e^{j\omega t}$, e o campo foi aplicado a muito tempo (Regime Estacionário)

$$I(t) = j\omega \chi \epsilon_0 A E_0 \int_{-\infty}^t \varphi(t-u) e^{j\omega u} du. \quad (12)$$

Fazendo a mudança de variável $v=t-u$, e com esta variável os limites são ∞ e 0:

$$I(t) = j\omega\chi\epsilon_o A E_o e^{j\omega t} \int_0^\infty \varphi(t-u) e^{-j\omega v} dv \quad (13)$$

ou desenvolvendo $e^{-j\omega v}$ teremos:

$$I(t) = \omega\chi\epsilon_o A E_o e^{j\omega t} \left[\int_0^\infty \varphi(v) \operatorname{sen}(\omega v) dv + j \int_0^\infty \varphi(v) \cos(\omega v) dv \right] \quad (14)$$

A amplitude da oscilação em fase (absorção dielétrica)

$$I_r = \omega\chi\epsilon_o A E_o \int_0^\infty \varphi(v) \operatorname{sen}(\omega v) dv. \quad (15)$$

e a fora de fase (capacitiva)

$$I_i = \omega\chi\epsilon_o A E_o \int_0^\infty \varphi(v) \cos(\omega v) dv. \quad (16)$$

Para o caso em que $\varphi(t) = t^{-n}$, tem-se pela aproximação de Hamon⁽²³⁾

$$\int_0^\infty v^{-n} \operatorname{sen}(\omega v) dv = \omega^{n-1} \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2), \quad (17)$$

$$\int_0^\infty v^{-n} \cos(\omega v) dv = \omega^{n-1} \Gamma(1-n) \operatorname{sen}(n\pi/2), \quad (18)$$

onde $\Gamma(x)$ é a função gama do argumento x .

5.1.4 – Temperatura oscilante, Campo Constante⁽²⁴⁾.

Quando o campo é mantido constante e a temperatura é variada harmônicamen-

te, em torno da temperatura média T_o , com amplitude ΔT_o ,

$$\Delta T = \Delta T_o e^{j\omega t}, \quad (19)$$

podem ocorrer oscilações da polarização desde que a suscetibilidade seja função da temperatura. Na Eq (8), teríamos (mudando os limites da integral):

$$P(t) = E_o \epsilon_o \int_{-\infty}^t \phi(t-u) \frac{d\chi}{du} du, \quad (20)$$

e a corrente, usando K em vez de ξ , Eq(4),

$$I(t) = A E_o \int_{-\infty}^t (t-u)^{-n} K(T) \frac{d\chi}{du} du. \quad (21)$$

Se ΔT_o na Eq(19) é suficientemente pequeno, comparado com T_o , podemos substituir $d\chi/du$ da Eq(21) por:

$$\frac{d\chi}{dt} = \left. \frac{d\chi}{dT} \right|_{T_o} \frac{dT}{dt} = j\omega \left. \frac{d\chi}{dT} \right|_{T_o} \Delta T_o e^{j\omega t} \quad (22)$$

Além disto, sendo a oscilação em temperatura pequena, tal que $K(T)$

$$K(T) \gg \frac{dK}{dT} \Delta T = \Delta K ,$$

$K(T)$ na Eq(21) pode ser aproximado para $K(T_o)$ e a Eq(21) pode ser reescrita como:

$$I(t) = A E_o \left. \frac{d\chi}{dT} \right|_{T_o} K(T_o) \Delta T_o \int_{-\infty}^t (t-u)^{-n} j\omega e^{j\omega t} du. \quad (23)$$

Comparando-se com a oscilação do campo elétrico vê-se, por analogia, que

$$\chi E_o \rightarrow E_o \left. \frac{d\chi}{dT} \right|_{T_o} \Delta T_o. \quad (24)$$

Portanto, a resposta em corrente para uma oscilação na temperatura seria de acordo com as Equações 17, 18 e 23:

$$\text{em fase:} \quad I_r(t) = A E_o \Delta T_o \left. \frac{d\chi}{dT} \right|_{T_o} K(T_o) \omega^n \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2) \quad (25)$$

$$\text{fora de fase:} \quad I_i(t) = A E_o \Delta T_o \left. \frac{dK}{dT} \right|_{T_o} K(T_o) \omega^n \Gamma(1-n) \sin(n\pi/2) \quad (26)$$

À componente em fase da oscilação deve se adicionar àquela devido à variação da condutividade. Se

$$I_c = A g_o E_o e^{-U/kT} \quad \text{onde} \quad T = T_o + \Delta T \quad (27)$$

podemos fazer

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_o + \Delta T} \simeq \frac{1}{T_o} \left[1 - \frac{\Delta T}{T_o} \right] \quad \text{para } \Delta T \ll T_o,$$

e finalmente substituindo na Eq(27) teremos:

$$I_c \simeq A g_o E_o \exp \left[\frac{-U}{kT_o} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_o} \right) \right] \simeq A g_o E_o e^{(-U/kT_o)} \left[1 + \frac{\Delta T_o U e^{j\omega t}}{kT_o^2} \right] \quad (28)$$

$$\text{ou} \quad I_c = I_m(T_o) + \Delta I_c, \text{ com } I_m = A g_o E_o e^{(-U/kT_o)} \text{ e } \Delta I_c = I_m \frac{\Delta T_o U e^{j\omega t}}{kT_o^2} \quad (29)$$

Então, a corrente total é

$$I(t) = I_m(T_o) + \left[\Delta I_c + \Delta T_o A E_o \left. \frac{d\chi}{dT} \right|_{T_o} K(T_o) \omega^n \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2) \right] e^{j\omega t} +$$

$$+ \Delta T(o) A E_o \left. \frac{d\chi}{dT} \right]_{T_o} K(T_o) \omega^n \Gamma(1-n) \operatorname{sen}(n\pi/2) e^{j(\omega t + \pi/2)} \quad (30)$$

Se os efeitos da polarização atrasada, como dado pela Eq (30), são pequenos ($n \simeq 1$), pode-se admitir que a suscetibilidade tem uma variação instantânea com a variação da temperatura, e assim a corrente será dada por:

$$I = i_c + A \frac{dP}{dt}, \quad \text{para } P = \chi \epsilon_o E \quad (31)$$

temos:

$$I = i_c + A E \epsilon_o \frac{d\chi}{dt}. \quad (32)$$

A corrente de condução e a suscetibilidade são, em geral, dependentes da temperatura. Portanto, se a temperatura oscila, temos:

$$T(t) = T_m + \Delta T \operatorname{sen} \omega t, \quad (33)$$

e, assumindo que a variação de corrente é suficientemente pequena, temos:

$$I(t) = i_m + b \operatorname{sen} \omega t + a \cos \omega t \quad (34)$$

com

$$b = \left. \frac{di}{dT} \right]_{T_m} \Delta T \quad \text{e} \quad a = \omega \epsilon_o A E \Delta T \left. \frac{d\chi}{dT} \right]_{T_m}$$

A Eq(34) pode ser reescrita

$$I(t) = I_m(T_m) + \Delta i \operatorname{sen}(\omega t + \phi) \quad (35)$$

Como Δi e ϕ são quantidades diretamente medidas dos resultados experimentais, temos desta equação e da Eq(34) que:

$$b = \Delta i \cos \phi \quad \text{e} \quad a = \Delta i \operatorname{sen} \phi \quad (36)$$

Para n próximo de 1, e até mesmo 0,7, as Eqs(30) e (34) dão valores ΔI_c que diferem pouco (a influência do termo em fase com ΔI_c na Eq(30) é pequena). Preferiremos, assim, o uso da Eq(34), que facilita a interpretação do termo fora de fase.

5.1.5 – Temperatura uniformemente ascendente e descendente.

Na polarização termoeestimulada (TSPC) a temperatura é variada constantemente mantendo o campo constante e chamando na Eq(1)

$$dt' = \frac{dt}{s(t)}, \quad t' = \int_0^t \frac{du}{s(u)} \quad (37)$$

ter-se-ia ao resolver a Eq(8), se a variação da temperatura começasse em $t = 0$

$$P(t') = \epsilon_0 E_0 \int_0^{t'} \phi(t'-u') \frac{d\chi}{du'} du' \quad (38)$$

A corrente será, para respostas do tipo t^{-n}

$$I(t) = A \frac{dP}{dt'} \frac{dt'}{dt} = \frac{A \epsilon_0 E_0}{s(t)} \int_0^{t'} (t'-u')^{-n} \frac{dK}{du'} du' \quad (39)$$

O Prof. B. Gross⁽²⁵⁾ sugeriu que, para $n \simeq 1$, devido à forte variação da função t^{-n} no intervalo de 0 a 1 e pequena fora dele, a Eq(39) fosse aproximada para (depois de se usar $t' - u' = v'$).

$$\left[\int_0^{t'} \frac{dK}{dv'} \right]_{t'-v'} \frac{dv'}{dt'} \simeq \frac{dK}{dt'} \int_0^{t'} \frac{dv'}{v'^{-n}} = \frac{dK}{dt'} \frac{t'^{-n+1}}{1-n} \quad (40)$$

Mas

$$\frac{dK}{dt'} = \frac{dK}{dT} \frac{dT}{dt} \frac{dt}{dt'}$$

tem-se, da Eq(40)

$$I(t) = \frac{dK}{dT} \frac{\beta A \epsilon_o E_o}{s(t)} \frac{t'(t)^{1-n}}{1-n} \quad (41)$$

sendo β a razão de variação da temperatura com o tempo.

Para se obter $t'(t)$ vamos agir da seguinte maneira. Para a Eq(3) a temperatura foi suposta constante. No caso presente a temperatura está variando. Superposta à corrente devido à mudança da temperatura, há também a componente atrasada devido à aplicação do campo, que é sempre decrescente. Esta é dada pela Eq(4) que resulta da Eq(2), usando a aproximação de expoente pequeno.

$$I = A \chi_o \epsilon_o E_o \frac{dt'}{dt} = \frac{A \chi_o \epsilon_o E_o}{s(t)} \quad (42)$$

sendo χ_o a suscetibilidade na temperatura em que se iniciou a polarização (quando houve a descontinuidade do campo).

Se $s(t)$ na Eq(42) contem o tempo de relaxação τ , que pode ser termicamente ativado, tentativamente vamos admitir que:

$$\frac{dt'}{dt} = \frac{(1-n)t^{-n}}{\tau(T(t))^{1-n}} = K(T(t))t^{-n}, \quad (43)$$

isto é, levando em conta em τ , a variação da temperatura com o tempo. Esta equação define $t' = t'(t)$.

Aqui outra vez vamos supor que dt'/dt seja como a Eq(43) (a temperatura está variando) e assim a Eq(42) tornar-se-ia

$$I = A \chi_o \epsilon_o E_o K(T(t)) t^{-n} \quad (44)$$

As correções causadas pela dependência de τ com a temperatura são pequenas no policarbonato e não vamos tomá-la em consideração na análise experimental. Nela tomaremos a variação da suscetibilidade como instantânea, simplificando a análise dos resultados.

5.2 – Análise da influência do RC nas medidas com Temperatura Oscilante.

Durante as medidas de polarização e despolarização, devido aos baixos valores de corrente, observamos um efeito de RC que será mostrado no capítulo VI. Verificamos que estes não nos impediram de observar o comportamento da corrente elétrica que tinha tempo de decaimento menor que ele.

Passamos então a analisar em que condições as medidas elétricas, de polarização com temperaturas oscilantes (capítulo VII), poderiam ser realizadas sem a interferência do instrumento de medida.

Para esta análise, vamos supor que o nosso sistema (medidor–amostra) tenha a configuração mostrada na figura a seguir.

onde V_o é a tensão aplicada pela fonte, R_m a resistência de medida, R a resistência da amostra e C a sua capacitância.

Nestas condições temos:

$$V_o = iR_m + \frac{Q}{C} \implies i = \frac{V_o - Q/C}{R_m} \tag{45}$$

como

$$\frac{Q}{C} = Ri_a \implies i = \frac{V_o - Ri_a}{R_m} \tag{46}$$

Sabemos também do esquema acima que a corrente total é dada por:

$$i = i_a + \frac{dQ}{dt} \implies i = i_a + \frac{d(RCi_a)}{dt} \tag{47}$$

igualando as Equações (46) e (47) temos:

$$\frac{V_o - R i_a}{R_m} = i_a + \frac{d(RC i_a)}{dt} \quad (48)$$

logo

$$V_o - R i_a = R_m i_a + R_m \frac{d(RC i_a)}{dt} \quad (49)$$

temos da Eq(41) que

$$R_m i = V_o - R i_a \implies R i_a = V_o - R_m i \quad (50)$$

substituindo a Eq(50) na Eq(49) e simplificando, temos:

$$i = \frac{V_o}{R} - \frac{R_m i}{R} + \frac{dC(V_o - R_m i)}{dt} \quad (51)$$

isolando os termos em i e em V_o temos:

$$R_m \frac{d(C i)}{dt} + \left[\frac{R_m}{R} + 1 \right] i = \frac{V_o}{R} + V_o \frac{dC}{dt} \quad (52)$$

Sabemos que quando oscilamos a temperatura temos uma variação na capacitância da amostra (δC), na sua resistência (δR) e consequentemente na resposta em corrente (δi). Sendo assim, vamos supor:

$$C = C_o + \delta C$$

$$R = R_o + \delta R$$

$$i = i_o + \delta i.$$

substituindo os valores de C e R na Eq(52) e fazendo algumas aproximações temos:

$$R_m \frac{d(C_o + \delta C) i}{dt} + \left[\frac{R_m}{R_o} \left[1 - \frac{\delta R}{R_o} \right] + 1 \right] i = \frac{V_o}{R_o} \left[1 - \frac{\delta R}{R_o} \right] + V_o \frac{d \delta C}{dt} \quad (53)$$

substituindo i na Eq(53) temos:

$$R_m \frac{d(C_o + \delta C) (i_o + \delta i)}{dt} + \left[\frac{R_m}{R_o} - \frac{R_m}{R_o^2} \delta R + 1 \right] (i_o + \delta i) = \frac{V_o}{R_o} \left[1 - \frac{\delta R}{R_o} \right] + V_o \frac{d \delta C}{dt} \quad (54)$$

fazendo o produto e desprezando os termos de 2ª ordem em δ temos:

$$\begin{aligned} R_m \frac{d(C_o i_o + C_o \delta i + i_o \delta C)}{dt} + \left[\frac{R_m}{R_o} + 1 \right] i_o + \left[\frac{R_m}{R_o} + 1 \right] \delta i - \frac{R_m}{R_o^2} \delta R i_o = \\ = \frac{V_o}{R_o} - \frac{V_o}{R_o^2} \delta R + V_o \frac{d \delta C}{dt} \end{aligned} \quad (55)$$

$$R_m C_o \frac{d \delta i}{dt} + R_m i_o \frac{d \delta C}{dt} + \left[\frac{R_m}{R_o} + 1 \right] i_o + \left[\frac{R_m}{R_o} + 1 \right] \delta i - \frac{R_m}{R_o^2} \delta R i_o = \frac{V_o}{R_o} - \frac{V_o}{R_o^2} \delta R + V_o \frac{d \delta C}{dt} \quad (56)$$

isolando na Eq (56) os termos independentes de δ , teremos

$$\left[\frac{R_m}{R_o} + 1 \right] i_o = \frac{V_o}{R_o} \Rightarrow i_o = \frac{V_o}{R_m + R_o} \quad (57)$$

substituindo a Eq (57) na Eq (56) temos

$$R_m C_o \frac{d \delta i}{dt} + \frac{R_m V_o}{R_m + R_o} \frac{d \delta C}{dt} + \left[\frac{R_m}{R_o} + 1 \right] \delta i - \frac{R_m}{R_o^2} \frac{V_o \delta R}{R_m + R_o} = \frac{-V_o \delta R}{R_o^2} + V_o \frac{d \delta C}{dt} \quad (58)$$

isolando no 1º membro apenas os termos em δi , temos

$$R_m C_o \frac{d \delta i}{dt} + \left[\frac{R_m + R_o}{R_o} \right] \delta i = \frac{V_o \delta R}{R_o^2} \left[\frac{-R_o}{R_m + R_o} \right] + V_o \frac{d \delta C}{dt} \frac{R_o}{R_m + R_o} \quad (59)$$

como as oscilações são do tipo $\delta i = \delta i_o e^{j\omega t}$, $\delta R = \delta R_o e^{j\omega t}$ e $\delta C = \delta C_o e^{j\omega t}$, podemos derivar

estas oscilações em função do tempo, e os resultados, substituir e simplificar na Eq (59) obtendo:

$$j\omega R_m C_o \delta i_o + \left[\frac{R_m + R_o}{R_o} \right] \delta i_o = \frac{V_o}{R_m + R_o} \left[\overset{D}{\frac{-\delta R_o + j\omega R_o \delta C_o}{R_o}} \right] \tag{60}$$

Chamamos o termo do 2º membro de D por se tratar de valores constantes da amostra e, se $R_m \ll R_o$, podemos fazer a seguinte expansão:

$$\frac{V_o}{R_m + R_o} \approx \frac{V_o}{R_o} \left[1 - \frac{R_m}{R_o} \right] \tag{61}$$

logo,

$$j\omega R_m C_o \delta i_o + \left[\frac{1 + R_m}{R_o} \right] \delta i_o = D \left[1 - \frac{R_m}{R_o} \right] \tag{62}$$

$$\delta i_o \simeq \frac{D (1 - R_m / R_o)}{1 + R_m / R_o + j \omega R_m C_o} \tag{63}$$

da Eq (63) podemos então tirar as condições necessárias para que o RC não interfira nas medidas realizadas. São elas:

$R_m / R_o \ll 1 \qquad \text{e} \qquad \omega R_m C_o \ll 1,$

 \tag{64}

Como a maior resistência de medida utilizada foi de $10^{11}\Omega$, a Capacitância da amostra em torno de 0,63 nF, a maior frequência utilizada 7×10^{-4} Hz e, na situação mais crítica de (160 °C) temos $R_o = 4 \times 10^{12}$, temos então, usando as Eq(59):

$$(1) \frac{1 \times 10^{11}}{4 \times 10^{12}} = 0,025$$

que é 40 vezes menor que 1.

$$(2) -2 \cdot \pi \cdot 7 \times 10^{-4} \cdot 10^{11} \cdot 0,63 \cdot 10^{-9} = -0,27,$$

que é só 3,7 vezes menor que 1.

Sendo assim, podemos observar que a primeira condição leva a uma garantia de que toda a tensão esta realmente aplicada na amostra e, a segunda condição leva a uma diferença de fase de -15° . Portanto, para a maior frequência utilizada, e que será mostrada no capítulo VII, em alguns casos, as diferenças de fase chegam a ultrapassar -90° .

5.3 – Correntes de condução.

Qual é o tempo de trânsito dos portadores que geram a corrente de condução? Quer-se saber, se ele é da ordem de dois minutos ou menor (tomado como tempo de resolução a duração da polarização dielétrica, que se torna desprezível em tempos maiores), ou de vários minutos? Admitiremos nos raciocínios apresentados a seguir que ao se aplicar a tensão, apenas um eletródio emite cargas para o interior da amostra. Esta hipótese parece justificada quando as correntes são fortemente dependentes da polaridade.

Para se tentar distinguir entre estes dois casos devemos verificar o comportamento da corrente de condução (isto é, subtraído o efeito da corrente de polarização) após a aplicação do campo. Se a corrente é crescente isto indica que o número de portadores no interior da amostra está crescendo, certamente devido à injeção de portadores por um dos eletródios; a corrente deve apresentar um máximo, indicativo do tempo de trânsito dos portadores, podendo em seguida se estabilizar, ou decrescer se houver captura de cargas móveis em armadilhas. O potencial criado pelas cargas no interior da amostra, da ordem de $\rho l^2/\epsilon$ (ρ , densidade, l espessura e ϵ permissividade), pode ser menor que o potencial V aplicado (caso de pouca carga espacial) ou da ordem, (com carga espacial). Neste último caso a relação entre corrente e tensão tende a ser quadrática $i \approx V^2$ (i , corrente). Uma outra diferença entre muita e pouca carga espacial está no comportamento da despolarização quando a amostra é colocada em curto circuito. A corrente é proporcionalmente maior (embora menor que durante a polarização, 30%⁽²⁶⁾) quando há mais carga espacial (comparada com a corrente antes do curto).

Se a corrente é diferente de zero no momento da aplicação do campo e ascendente pode ser que, superposta à corrente de injeção (referida no parágrafo anterior), haja uma componente de condução, do tipo gE (g , condutividade e E campo elétrico), que indica

a existência de portadores móveis, de mesma natureza ou não que aqueles emitidos pelo eletródio, no interior da amostra, em princípio lentos. Uma característica deste tipo de corrente é a ausência de contribuição quando a amostra é curto-circuitada. Se o movimento das cargas emitidas de um dos eletródios é rápido, a corrente inicial é diferente de zero, e, com o tempo, decrescente, devido ao armadilhamento progressivo, que causa a diminuição do campo junto ao eletródio emissor e diminui a injeção de carga. O conteúdo de carga espacial móvel é pequeno e a corrente de curto também deve ser pequena. Mas a quantidade de carga nas armadilhas pode se tornar grande, criando um potencial comparável com o aplicado.

A existência de uma condutividade pressupõe a participação dos eletródios repondo portadores no interior da amostra. Se esta falta, haverá formação de uma região de depleção de portadores⁽²⁷⁾, retirados de junto de um dos eletródios pelo campo (por exemplo, junto ao eletródio positivo falta carga positiva, o que significará excesso de carga negativa, se estas foram móveis). Como resultado disto e da constância do valor da voltagem, o campo, na região onde estão as cargas móveis, decresce, fazendo diminuir a corrente; por outro lado, o campo junto ao eletródio vizinho à região de depleção aumenta, aumentando a possibilidade de extração de buracos aí (ou de elétrons no outro caso). Se isto ocorrer, a queda da corrente se torna menos acentuada ou mesmo nula. Se o potencial é, rapidamente invertido, a corrente no que depende dos portadores de volume, deve ser a mesma, em valor absoluto, que com a polaridade anterior.

Usaremos estes princípios gerais na tentativa de explicar as correntes de condução no Policarbonato Durolon[®].

CAPÍTULO VI

MEDIDAS ISOTÉRMICAS

6.1 – Introdução

Como vimos no Capítulo V, os transientes de corrente através de um material dielétrico após a aplicação (ou remoção depois de longo tempo de aplicação) de um campo elétrico geralmente decaem por algumas décadas de tempo, seguindo a lei de Curie-Von Schweidler⁽¹⁾ $i(t) = K(T) t^{-n}$, onde i é a corrente, $K(T)$ é um fator geralmente dependente da temperatura, t é o tempo após a aplicação ou remoção do campo elétrico externo e n é geralmente próximo da unidade. Estas correntes estão ligadas à resposta de dipolos à aplicação do campo elétrico. Superposta à corrente de polarização geralmente está presente uma corrente de condução (capítulo V).

Para as medidas que serão aqui apresentadas, faremos a identificação das amostras por A, B, C e etc, para que possamos citá-las nos capítulos seguintes. Chamamos a atenção para os resultados obtidos com a amostra A visto que com esta amostra realizamos outros tipos de medida que serão apresentadas nos capítulos que seguem. Apesar da pouca reprodutibilidade das medidas, mesmo trabalhando às vezes com amostras vizinhas, isto é, amostras retiradas de um mesmo filme e que sofreram o mesmo tratamento térmico, alguns resultados coerentes no que diz respeito à potência n e ao pré-fator $K(T)$ foram encontrados, se referidos a uma mesma amostra. É importante observar que, todas as vezes que nos referirmos à condutância, estaremos considerando a corrente $I(t)$ dividida pela tensão aplicada (V_p), quer para a corrente de polarização, quer para a corrente de despolarização. Isto é feito para se avaliar mais diretamente o efeito do campo elétrico sobre as propriedades em estudo. A não ser as amostras D e X, as amostras tinham espessuras de aproximadamente $30\mu\text{m}$. Ressaltamos também que faremos uso neste capítulo, assim como nos que seguem, do prefixo femto ($f = 10^{-15}$). Chamamos a atenção a este fato porque este é um prefixo que, apesar de conhecido, não é comumente utilizado.

6.2 – Polarização e Despolarização a mesma Temperatura, abaixo de T_g .

6.2.1 – Amostra B

Amostra B – (Filme de Durolon[®] – espessura $d=30\mu\text{m}$ – eletrodos Al-Al).

A tabela 6.1 mostra o resultado de medidas consecutivas de polarização e despolarização realizadas na amostra B, utilizando o campo $E_p = 10 \text{ KV/cm}$ e o tempo de polarização $t_p = 360 \text{ min}$ em várias temperaturas. As respectivas despolarizações foram realizadas às mesmas temperaturas das polarizações correspondentes. Na tabela, $G_p(t_1)$ é a condutância de polarização no tempo $t_1 = 10 \text{ min}$, $G_d(t_2)$ é a condutância de despolarização no tempo $t_2 = 1 \text{ min}$. Foi sempre notado que a condutância de polarização é muito maior, no mesmo tempo, que a de despolarização. O expoente n na despolarização e as temperaturas também estão indicadas. Vemos que a primeira medida, tanto de polarização quando de despolarização, apresenta uma condutância bastante elevada em relação às outras. Este efeito provavelmente esteja relacionado ou com um processo de relaxação de volume livre ou com uma limpeza realizada na amostra pela ação do campo elétrico, efeito este não raro de se observar em materiais poliméricos⁽²⁸⁾.

Partindo da tabela 6.1 assim como de todas as outras apresentadas no decorrer deste capítulo, podemos reproduzir o valor da corrente de despolarização em qualquer instante de tempo, t sendo dado em minutos. Por exemplo, para 45°C , $I(t)=38,3.V_o.t^{-0,64} \text{ fA}$, sendo V_o a tensão de polarização.

Vê-se na tabela 6.1 que a potência (n), para todas as medidas, excluídas a primeira e a terceira (repetida a 23°C), praticamente independente da temperatura, ficando um pouco acima de 0,6.

Um fato importante, e que nos auxiliou na interpretação dos resultados que serão apresentados nos capítulos que se seguem, é o do comportamento decrescente da condutância de despolarização $G_d(t_2 = 1\text{min})$, entre 35°C e 65°C e daí em diante crescente. A figura 6.1 mostra melhor este resultado. Este comportamento difere daquele apresentado pelo PVDF⁽¹⁹⁾ e outros dielétricos⁽²⁰⁾, para os quais o aumento de temperatura provoca um aumento da polarização. Está a indicar uma diminuição da suscetibilidade elétrica com

o aumento da temperatura. Isto em si não é surpreendente, pois no modelo de duplo poço⁽²⁹⁾, a suscetibilidade também é inversamente proporcional à temperatura absoluta. Mas esta diminuição, é, no PVDF e outros materiais, compensada por um aumento na velocidade de polarização devido à dependência do tempo de relaxação τ (Eq.5 pag.30) com a temperatura. Esta dependência seria fraca no caso do Policarbonato.

Tabela 6.1 – Amostra B

n	$G_p(t_1)$ (pΩ ⁻¹)	$G_d(t_2)$ (fΩ ⁻¹)	$T_p = T_d$ (°C)
0,72	153,0	196,7	23
0,65	13,67	83,3	23
0,75	9,33	96,7	23
0,60	4,43	66,7	35
0,64	0,28	38,3	45
0,64	0,36	31,7	55
0,64	0,1	26,0	65
0,64	0,22	36,7	75
0,62	0,23	36,7	85
0,6	0,62	43,3	100

$t_1 = 10 \text{ min}$, $t_2 = 1 \text{ min}$.

Como se pode observar na figura 6.1, as medidas de despolarização apresentam o efeito de RC a cada mudança de escala do instrumento de medida. As nossas medidas geralmente começavam com a escala de Resistência de $10^9\Omega$ e terminavam com $10^{11}\Omega$, para poder detetar as correntes menores. Nota-se entretanto que a perturbação causada não impede que se aprecie o comportamento global do decaimento. Para a determinação da potência do tempo (n), utilizando a técnica numérica de ajuste de potência do "software Grapher", as regiões do gráfico perturbadas pelos RCs foram retiradas. Tomamos a iniciativa de apresentar os resultados desta forma, a fim de ter-mos uma maior fidelidade.

Apesar de se inferir que nesta amostra há uma razoável condução, a condutância de polarização era decrescente no tempo e por isto damos seu valor, no tempo de 10 min,

para comparação.

Figura 6.1 - $G_d \times t$ a 35, 45, 55 e 65°C. $V_o = 30$ V.
↓ - mudança de escala do eletrômetro.

Os resultados das medidas de polarização e despolarização realizadas acima de 100 °C não são apresentados na tabela 6.1 porque se mostraram bastante ruidosas; entretanto a partir de 100 °C (inclusive) passamos a observar indícios de corrente estacionária de condução. Os valores de G_c , dados na tabela 6.2 em $p\Omega^{-1}$, foram retirados do final das medidas de polarização. Estes valores correspondem, em todos os casos, a um tempo de polarização $t_p = 360$ min e um campo $E_p = 10$ KV/cm.

Analisando os dados da tabela 6.2, em um gráfico tipo Arrhenius mostrado na figura 6.2, podemos observar que estes indicam aproximadamente, dois processos ativados, um entre 100 °C e 140 °C ($\approx T_g$) e outro acima de 140 °C. Para o primeiro caso obtivemos uma energia de ativação de 0,39 eV e um fator pré-exponencial de $4,6 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$ e para o segundo caso, uma energia de ativação de 2,12 eV e um fator pré-exponencial de $6,13 \times 10^{13} \Omega^{-1}$. Estes valores serão comparados com outros obtidos e apresentados nos

capítulos VII e VIII.

Tabela 6.2

G_c ($p\Omega^{-1}$)	T_p ($^{\circ}C$)
0,23	100
0,3	110
0,33	120
0,77	140
11,7	160
150	180

Figura 6.2 – $G_c \times 1/T$ obtido da tabela 6.2

6.2.2 – Amostra C

Amostra C – (Filme de Durolon[®] – espessura $d=32\mu m$ – eletrodos Al-Al).

Com a amostra C, após o tratamento térmico (comum em todas as amostras antes do início da sequência de medidas), realizamos polarizações e despolarizações à mesma temperatura, como na amostra anterior. A ordem foi a seguinte: fizemos primeiramente

uma medida de polarização e despolarização a 50 °C usando uma tensão de 32 V o que corresponde a um campo de 10KV/cm. Após esta medida, mantendo a temperatura de 50°C, passamos a aplicar degraus de tensão de 30 em 30 V, com duração de 30 minutos por degrau, até atingirmos 150 V. Sendo este último aplicado por 180 min e então realizada a medida de despolarização. Estes últimos passos foram repetidos para as temperaturas de 70°C e 90°C, ou seja, a aplicação de degraus de tensão na amostra à essas temperaturas.

Estas medidas foram realizadas, com campos de polarização E_p da ordem de 10, 20, 30 KV/cm etc., para se estudar o efeito do campo elétrico. A medida a 70°C também foi iniciada com uma polarização e despolarização na tensão de 30 V. Isto não foi repetido a 90°C.

Pelas medidas de polarização e despolarização a 50°C detetamos a existência de condutividade tendo em vista que a corrente de polarização foi bem maior que a corrente de despolarização. Esta diferença está mostrada na figura 6.3 em escala log-log para melhor observar este efeito.

Figura 6.3 – Polarização e Despolarização da Amostra C a 50°C,
 $E_p = 10KV/cm$, $t_p = 240min$. ↓ – mudança
de escala do eletrômetro

Podemos observar nesta figura, assim como na figura 6.1, o efeito de RC a cada mudança de escala enquanto a amostra se despolarizava e que, mesmo assim, eles não perturbam a análise da medida.

A tabela 6.3 traz os resultados das medidas de polarização e despolarização, referentes a última tensão da sequência de degraus (150V), realizadas na amostra C. Nela são apresentados os valores de $G_p(t_1 = 1min)$ e $G_d(t_1 = 1min)$ e podemos observar a diferença entre as correntes de polarização (da ordem de 10 vezes maiores) e de despolarização, assim como os valores da potência (n) para cada medida e as temperaturas em que as medidas foram realizadas.

Na tabela 6.3 verifica-se algumas diferenças entre os valores nela apresentados e os da tabela 6.1, tanto no que se refere à potência (n) quanto às condutâncias de polarização e despolarização. Com relação aos valores da potência (n), exceto no primeiro caso, observamos que estes são maiores que os da tabela 6.1, mas, por outro lado eles são compensados por valores de G_d menores.

Tabela 6.3 – Amostra C

n	$G(t_1)$ ($p\Omega^{-1}$)		$T_p = T_d$ $^{\circ}C$
Desp	Pol	Desp	---
0,66	0,23	0,013	50
0,81	0,24	0,015	70
0,81	0,16	0,013	90

$t_1 = 1min$

A tabela 6.4, mostra os valores observados nas medidas de polarização e de despolarização realizadas antes das medidas de degraus de tensão citados anteriormente. Nela são apresentados os valores da potência (n), assim como os valores de $G_p(t_1)$ e $G_d(t_1)$ com $t_1=1min$ e as temperaturas utilizadas para a realização de tais medidas. As tensões aplicadas foram de 32 e 30V respectivamente, o que correspondem a campos da ordem de 10KV/cm.

Como podemos observar na tabela, também neste caso, os valores de G_p são bem maiores que os de G_d , e os valores das potências (n) são praticamente independentes da temperatura, assim como vimos na tabela 6.1.

Durante as medidas de polarização, utilizando degraus de tensão, verificamos

que além de forte indício de condutividade, mostrado na figura 6.3, observamos também que as correntes de polarização, após 30 min da aplicação da tensão, apresentavam um comportamento menos que proporcional com o campo. A figura 6.4 mostra este comportamento, para a sequência de degraus realizadas a 90°C, em que a condutância diminui para tensões crescentes. É interessante assinalar que nas medidas à 50° e 70°C o ruído é crescente para tensões maiores.

Tabela 6.4 – Amostra C

n	G(t ₁) (pΩ ⁻¹)		T _p =T _d
Desp	Pol	Desp	°C
0,71	0,88	0,043	50
0,77	0,57	0,043	70

t₁ = 1 min.

Figura 6.4 – Polarizações com degraus de tensão. T_p = 90°C.

A medida de polarização com a tensão de 150 V, apesar de ter sido realizada durante 180 min, esta mostrada na figura 6.4 só até o tempo de 30 min.

Como citamos anteriormente, realizamos também esta sequência de medidas com degraus de tensão utilizando a temperatura de polarização T_p de 50, e 70°C. Verificamos que a condutância apresentada pelas medidas a 70°C, também menos que porporcional ao campo, foram maiores que as de 90°C. Estes resultados, tomados em 30 minutos após cada aplicação de tensão, estão mostrados na figura 6.5, e, da forma como eles se apresen- tam, leva-nos a uma extrapolação de que, para maiores tensões, teríamos uma tendência à saturação das correntes.

Figura 6.5 – Dependência da condutância de polarização com o campo
· $t_p = 30$ min.

6.2.3 – Amostra X

Amostra X – (Filme de Durolon[®] – espessura 35 μm – Eletrodos Al-Al).

Com os resultados apresentados, de certo modo surpreendentes, tanto pela amos- tra B (onde a condutância de despolarização apresentou um comportamento decrescente com a temperatura), quanto pela amostra C (onde as condutâncias se mostraram, decres- centes com o campo de polarização E_p), resolvemos então realizar medidas de degraus de

tensão com uma nova amostra, utilizando para isto as temperaturas de 70^o e 90^oC.

Inicialmente realizamos o tratamento térmico usual com a amostra em curto e, após este, realizamos uma medida de polarização e despolarização, usando um campo de polarização $E_p=10\text{KV/cm}$ e um tempo de polarização $t_p=900\text{min}$ e um tempo de despolarização $t_d=35\text{min}$. O motivo deste tratamento inicial, deveu-se principalmente aos altos níveis de correntes apresentados pelas amostras B e D, nas primeiras medidas de polarização realizadas, e que não ocorreu nesta amostra. Como já mostrado na figura 6.3, para a amostra C, a condutância de polarização nesta amostra também se mostrou cerca de 10 vezes maior que a de despolarização. Na figura 6.6 apresentamos a curva de despolarização desta medida, em gráfico log-log, onde obtivemos $n=-0,81$ e uma condutância de $9,5\text{f}\Omega^{-1}$ a 1 minuto, para que possamos compará-la com as seguintes despolarizações.

Figura 6.6 – Medida de despolarização a 70 °C, referente a polarização com $E_p=10\text{KV/cm}$ e $t_p=900\text{min}$.

Após a medida mostrada na figura 6.6, realizamos três sequências de degraus de tensão, utilizando para estes desde 5 V até 140V (exceto para a primeira sequência onde fomos até 120V), tanto para 70^oC quanto para 90^oC. Para a primeira sequência de degraus utilizando tensões positivas, a amostra foi aquecida até 70^oC em curto-circuito, quando então aplicamos o primeiro degrau de tensão igual a 5V por um tempo t_p de 40min, tempo este que se repetiu para os outros degraus, ou seja, 10, 20, 30, 60, 90 e 120V. Ao final destes

degraus de tensão (120V), realizamos uma medida de despolarização por um tempo de aproximadamente 90min. Elevamos a temperatura para 90°C, repetimos todos os passos anteriores e finalizamos esta sequência também com uma medida de despolarização longa.

A segunda sequência é idêntica à anterior, exceto que utilizamos tensões negativas em cada degrau e finalizando com 140V, cada uma delas (70° e 90°C), com uma despolarização longa. A figura 6.7 mostra as medidas de despolarização realizadas no final das sequências de degraus, tanto positiva quanto negativa, à 70°C. Nelas podemos observar que a diferença de polaridade não altera significativamente a medida de despolarização. As correntes de despolarização foram um pouco menores do que na medida mostrada anteriormente, figura 6.6, e os expoentes n praticamente coincidiram.

Figura 6.7 – Despolarizações realizadas a 70°C no final da sequência de degraus de tensão: (o) positiva e (*) negativa.

A figura 6.8 mostra as medidas de despolarização realizadas no final das sequências de degraus, tanto positiva quanto negativa, para 90°C.

Neste caso observa-se que houve uma pequena divergência nos resultados, comparados com os da figura 6.7, visto que para a sequência negativa (*) tivemos uma inclinação n menor que na sequência positiva (o), embora os valores iniciais da condutância sejam coincidentes.

Esta diferença levou-nos a buscar, em uma terceira sequência de polarizações

com degraus de tensão, o comportamento das despolarizações quando a amostra era submetida a variações de tensão.

Figura 6.8 – Despolarizações realizadas a 90°C no final da sequência degraus de tensão:(o) positiva e (*) negativa.

Passamos a acompanhar as medidas de despolarização, desta vez, realizadas entre cada degrau, ou seja, aplicamos a tensão de polarização positiva de 5V durante um tempo $t_p=40\text{min}$ e despolarizamos por um tempo $t_d=2\text{min}$, aplicando em seguida o próximo degrau, agora com uma tensão maior, e assim sucessivamente até 140V. Como as polarizações eram longas comparadas com o tempo de despolarização, os efeitos de memória não seriam importantes. Além disto, 2 minutos é o tempo suficiente para se apreciar o comportamento da despolarização.

A figura 6.9 mostra os resultados obtidos nas despolarizações. As condutâncias se mostraram acentuadamente dependentes do campo elétrico, diminuindo para campos crescentes. E não só isso, as inclinações (potência n) se tornaram maiores para campo crescentes, indo de $n \simeq 0,61$ para 5V até o valor de 0,9 para 140V.

Observamos que as correntes das respectivas polarizações eram razoavelmente proporcionais ao campo (para um mesmo tempo).

Figura 6.9 – Medidas de despolarização realizadas entre cada degrau de tensão a 70°C.

Na temperatura de 90°C já há um comportamento razoavelmente regular do expoente n nas medidas de despolarização (figura 6.10) mas uma forte dependência da polarização com o campo elétrico é observado. Vê-se na figura 6.10, assim como em 70°C (figura 6.9), que as condutâncias de despolarização apresentam um comportamento menos que proporcional com o campo de polarização E_p . Observa-se também que, discordando da figura 6.5, os níveis de condutâncias são um pouco maiores que as de 70°C.

Figura 6.10 – Medidas de despolarização realizadas entre cada degrau de tensão a 90°C.

6.2.4 – Amostra D

Amostra D – (Filme de Durolon[®] – espessura $d=14\mu\text{m}$ – eletródios Al-Al).

Com a amostra D realizamos apenas tres medidas de polarização e despolarização à temperatura ambiente. Para a realização destas medidas, utilizamos um campo $E_p=10\text{KV/cm}$ e um tempo de polarização de aproximadamente $t_p=120\text{min}$. Após cada polarização, colocamos a amostra em curto circuito e monitoramos a corrente de despolarização.

O interesse na realização destas medidas deveu-se a dois motivos; em primeiro lugar buscávamos comparar as correntes, tanto de polarização quanto de despolarização, desta amostra com às da amostra B. Isto porque havia uma dúvida quanto aos valores tão elevados obtidos anteriormente, ou seja, $G_p(10\text{min})$ na primeira medida de polarização foi

cerca de 10 vezes maior que $G_p(10min)$ na segunda polarização, e em segundo lugar observar as variações de n para estas medidas.

A tabela 6.5 mostra os resultados obtidos nesta sequência de medidas. Nela encontra-se a condutância de polarização (G_p) e de despolarização (G_d) para os tempos $t_1=10\text{ min}$ e $t_2=1min$ respectivamente, a potência (n) das despolarizações e a temperatura na qual as medidas foram realizadas.

Na tabela 6.5, os resultados estão apresentados na mesma sequência em que foram realizadas as medidas. A segunda medida de despolarização é notoriamente discrepante. A primeira e terceira são razoavelmente coincidentes mas os valores obtidos para ($G_d(1min)$) são bem maiores do que os das outras amostras, tabelas 6.1 e 6.3. Já os valores de n não diferem daqueles mostrados na tabela 6.1, para $T = 23\text{ }^{\circ}C$.

Tabela 6.5 – Amostra D

n	$G_p(t_1)$ ($p\Omega^{-1}$)	$G_d(t_2)$ ($p\Omega^{-1}$)	$T_p = T_d$ ($^{\circ}C$)
0,61	125	0,31	23
0,73	20	0,58	23
0,65	10,4	0,21	23

$t_1=10min$ e $t_2=1min$.

6.3 – Polarizações a diversos T_p e Despolarizações a Temperatura Ambiente.

6.3.1 – Amostra A

Amostra A – (Filme de Durolon[®] – espessura $d=30\mu m$ – eletródios Al–Al).

Na tabela 6.6 estão mostradas as características das correntes de despolarização à temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}C$) da amostra A quando polarizada a $160\text{ }^{\circ}C$ por 25 min e depois resfriada ainda com o campo aplicado. Ela será aquecida a seguir sem campo aplicado (TSC) e o resultado está mostrado no capítulo VIII. Foram aplicadas tensões positivas e negativas correspondentes a campos E_p iguais a 10, 20 e 30 KV/cm, que geraram condutân-

cia quase-estacionárias (G_c) (interessante que para a polaridade positiva e não para a negativa que apresenta um decaimento mais acentuado) que decrescem com o aumento do campo (como obtivéramos nas amostras C e D), assim como as condutâncias de despolarização $G_d(t_1)$. Verificamos que o sinal do campo de polarização E_p não interfere nos resultados tanto da condução (G_c) quanto nas condutâncias de despolarização $G_d(t_1)$. Embora os valores das condutâncias na despolarização $G_d(t_1)$ tenham sido menores que os já apresentados nos itens anteriores, elas são razoavelmente coerentes com as condutâncias que ainda serão apresentadas, onde as polarizações foram também realizadas a diferentes temperaturas e suas respectivas despolarizações à temperatura ambiente.

A potência (n) não se mostrou sistematicamente diferente para diferentes campos. Percebe-se que nos dois primeiros casos, 10 e 20 Kv/cm, os valores das potências (n) foram maiores para campos positivos embora isto não tenha acontecido para o campo de 30 KV/cm.

Tabela 6.6 – Amostra A

Polarização		Despolarização		T_p	T_d
$ G_c $	E_p	n	$G_d(t_1)$	$^{\circ}C$	
$p\Omega^{-1}$	KV/cm		$f\Omega^{-1}$		
2,67	+10	0,89	7,0	160	23
2,5	-10	0,84	7,3	160	23
2,0	-20	0,88	6,3	160	23
—	+20	0,90	6,2	160	23
1,55	+30	0,85	5,8	160	23
1,44	-30	0,92	5,8	160	23

$t_1 = 1 \text{ min}$

6.3.2 – Amostras E e F

Amostras E e F – (Filmes de Durolon[®] – espessuras $d=30\mu m$ – eletródios vários).
Na tentativa de verificar a influência dos eletródios depositados nas amostras,

sobre as correntes de polarização e despolarização, realizamos medidas com uma mesma amostra, amostra E, em que três combinações foram usadas: Al-Al (como em todas as medidas até agora reportadas), Al-Au e Au-Au.

Para realizá-las começamos com dois eletródios de Alumínio e depois retiramos um dos eletródios utilizando solução de soda cáustica, sendo observado que tal solução não ataca o polímero. Em seguida foi feita a metalização com o ouro. Depois de realizadas as medidas elétricas com a combinação Al-Au, tentou-se repetir o procedimento anterior para se conseguir, na mesma amostra E, dois eletródios de ouro. Mas não fomos bem sucedidos, em várias tentativas, porque durante a retirada do segundo eletródio de alumínio, ocorria o rompimento da amostra. Começar com a metalização de ouro nas duas superfícies e tentar retirá-las depois, mostrou-se impraticável pois, para isso, teríamos que utilizar solução de água régia (composta por uma mistura de ácido nítrico (HNO₃) e ácido clorídrico (HCl), na proporção 3:1), que destroi a amostra. Então medidas com eletródios Au-Au foram realizadas com uma nova amostra (amostra F). O interesse no uso de variados contatos deveu-se também às correntes espontâneas –observadas mesmo quando os eletródios são do mesmo metal– e que serão mostradas no capítulo IX.

Tanto para a amostra E quanto para F, realizamos medidas de polarização a diversas temperaturas e despolarização à temperatura ambiente. A tabela 6.7 mostra os resultados das medidas de polarização e despolarização para a amostra E com eletródios Al-Al.

Tabela 6.7 – Amostra E

n		G(t ₁)(fΩ ⁻¹)		Tp	Td
Pol	Desp	Pol	Desp	°C	
0,84	0,87	10,3	7,0	50	23
0,74	0,93	8,0	6,7	70	23
–	0,90	–	5,7	100	23

Eletródios Al-Al, t₁ = 1min, E_p = 10KV/cm.

Nela incluímos, além das grandezas apresentadas na tabela 6.6, o valor de n para a polarização, já que a amostra pareceu-nos destituída de condução.

Nesta tabela, podemos observar que os valores de n na despolarização, mostraram-se sistematicamente, maiores que na polarização, enquanto que os valores de G_p , em geral foram quase iguais aos valores de G_d .

A tabela 6.8 mostra os resultados das medidas de polarização e despolarização realizadas na amostra E, de forma idêntica às da tabela 6.7, com os eletródios Al-Au.

Tabela 6.8 – Amostra E

n		G(t ₁)(fΩ ⁻¹)		T _p	T _d
Pol	Desp	Pol	Desp	°C	
0,74	0,88	20,3	12,0	50	23
0,84	0,91	11,3	10,3	70	23
0,63	0,91	15,0	9,7	100	23

Eletródios Al-Au, t₁ = 1 min, E_p = 10KV/cm.

Nesta tabela observamos que os valores de n , assim como na tabela anterior, foram maiores na despolarização que na polarização. Entretanto notamos uma diferença, embora pouco significativa, entre os valores tanto de $G_p(t=1min)$ quanto de $G_d(t=1min)$, comparados com os da tabela 6.7, referente aos eletródio Al-Al. Com estes resultados, podemos sugerir que, a mudança de eletródios não afeta de forma significativa as correntes de despolarização, assim como, a solução de soda cáustica não altera a amostra.

Com a amostra F, munida de dois eletródios de ouro (Au-Au), obtivemos os resultados das medidas de polarização e despolarização (semelhantes às anteriores), que apresentamos na tabela 6.9.

Tabela 6.9 – Amostra F

n		G(t ₁)(fΩ ⁻¹)		T _p	T _d
Pol	Desp	Pol	Desp	°C	
0,98	0,97	4,3	6,0	50	23
0,72	1,02	6,3	5,0	70	23
—	0,90	—	5,7	100	23

Eletródios Au-Au, t₁ = 1 min, E_p = 10KV/cm.

Os valores de n agora, são superiores aos encontrados na amostra E, mas por se tratar de outra amostra não se pode afirmar ser devido à diferente metalização. Também pode-se observar que nesta ultima medida (eletródios Au-Au), tanto os valores de G_p quanto os de G_d foram bem menores que nos dois casos anteriores.

Em quase todas estas medidas nota-se que o valor de n é maior à temperatura ambiente do que a temperatura mais alta. Podemos observar que os valores de n na despolarização, realizada à temperatura ambiente (23°C), são bem próximos daqueles da amostra A, na tabela 6.6, assim como os valores de $G_d(t=1\text{min})$ comparados com os dois primeiros valores da mesma tabela, tendo-se, tanto neste caso como no da amostra A, utilizado o mesmo valor de campo E_p , mesma temperatura de despolarização T_d , embora a temperatura de polarização T_p , para a amostra A, tenha sido maior que para esta amostra.

6.4 – Polarização e Despolarização a mesma Temperatura, acima de T_g .

Com a amostra A já referida realizamos uma longa polarização (135min) e a despolarização consecutiva, mostrada na figura 6.11. Vê-se que, esquecendo os primeiros segundos, a curva apresenta um cotovelo, como se o processo se acelerasse a partir de um determinado tempo $\approx 8\text{min}$.

Figura 6.11 – Medida de despolarização quando $E_p=10\text{KV/cm}$ e $T_p=160^\circ\text{C}$.

Não podemos afirmar com segurança, em vista da fraca reprodutibilidade que as amostras oferecem, que se está observando aqui a mudança de comportamento da corrente predita pela relação abaixo

$$I \approx \frac{t^{m-1}}{\tau^m} \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]^m$$

quando τ se torna menor, permitindo que o comportamento tipo exponencial seja visto em tempos não muito grandes (enquanto que para tempos pequenos prevalece o comportamento t^{-n}).

6.5 – Discussão final

A pobre reprodutibilidade em polímeros é comum neste tipo de medida. Mesmo o PVDF α , altamente polar, se comporta desta maneira, tanto na polarização quanto na despolarização⁽¹⁹⁾. As amostras de Durolon[®] aqui pesquisadas se comportaram dessa mesma forma, mas apesar disto algumas regularidades foram observadas.

Na figura 6.12 mostramos o expoente n das diversas amostras já apresentadas, em função da temperatura em que se efetuou a polarização e despolarização, feitas estas à mesma temperatura. Nota-se que n foi razoavelmente constante, em torno de 0,6 para alguns casos, em outros em torno de 0,8.

Figura 6.12 – $n \times T$ para $T_p = T_d$.

Na figura 6.13 mostramos o expoente n obtido na despolarização à temperatura ambiente ($\approx 23^{\circ}\text{C}$) em função da temperatura em que a amostra foi polarizada.

Vê-se que para todas as temperaturas acima da ambiente, n manteve-se aproximadamente constante ($\approx 0,9$). Já quando a polarização e despolarização foram realizadas à temperatura ambiente, n foi inferior, ($\approx 0,8$). Isto poderia ser devido ao maior volume livre nas amostras recentemente aquecidas e que voltam à temperatura ambiente, embora tais diferenças sejam observadas usualmente quando se passa de temperaturas acima de T_g para aquelas abaixo de T_g , o que não é o caso aqui. Porém o Policarbonato apresenta uma relaxação intermediária entre 80° e 120°C ^(1,2).

Figura 6.13 – $n \times T_p$ quando $T_d = 23^{\circ}\text{C}$.

Nas figuras 6.14 e 6.15 mostramos o comportamento da condutância de despolarização em 1 minuto respectivamente para os casos mostrados na duas figuras anteriores. A figura 6.14 traz apenas os resultados obtidos para as amostras B e C, visto que os valores das condutâncias, apresentada pela amostra D, foram de intensidades bem superiores como pode ser visto na tabela 6.5. Nela podemos observar que a condutância da amostra B apresenta um comportamento dependente da temperatura (já visto na figura 6.1) enquanto que a amostra C apresenta dois comportamentos semelhantes, provavelmente devido a sua dependência com o campo elétrico (figura 6.5), um devido a despolarização referente a um campo alto ($\approx 46\text{KV/cm}$) e outro referente a um campo baixo ($\approx 10\text{KV/cm}$).

Figura 6.14 – $G_d \times T_p$ para $T_p = T_d$.

Vê-se que na figura 6.15 encontram-se somente os resultados das condutâncias de despolarização obtidas para as amostras A E e F. Isto porque, como na figura anterior, os valores obtidos para a amostra B (polarizada e despolarizada à 23°C) foram bem superiores aos aqui apresentados. Pode-se observar nesta figura que o comportamento da condutância é razoavelmente regular, exceto para a amostra E equipada com eletródios Al-Au onde as condutâncias se mostraram um pouco superiores.

Figura 6.15 – $G_d \times T_p$ quando $T_d = 23^{\circ}\text{C}$.

Apesar de toda variabilidade, parece haver uma anomalia no comportamento da polarização elétrica bem como da condução na região de 50°C – 90°C , grosso modo. As medidas realizadas com a técnica da temperatura oscilante, na amostra A, e que mostraremos no capítulo VII, e as de TSPC no capítulo VIII, indicam que estas anomalias realmente existem.

Os resultados mais surpreendentes são aqueles obtidos na amostra X. Quando este trabalho foi iniciado, estávamos certos que a polarização no Policarbonato, devida à presença das carboxilas em seu monômero, seguisse o comportamento usual de ser linear com o campo elétrico, como se supõe na literatura⁽¹⁾. E, desta forma, não houve preocupação de se estudar em detalhe este ponto, tanto que sempre foi usado o mesmo campo (10KV/cm) quando outros parâmetros foram variados. No entanto obtivemos nesta amostra X que a polarização está longe de ser linear com o campo, tendendo a uma saturação, em 70° e a 90°C. Aliás os resultados com a amostra C já pareciam indicar este efeito, nas três temperaturas 50°, 70° e 90°C (ver figura 6.5). E, além disto, em 70°C o expoente n também dependeu do campo, crescendo com este. Este último efeito poderia indicar que a amostra, em torno de 70°C, estaria sofrendo uma acomodação e que a dependência real seria com o tempo, e não com o campo.

Na tentativa de buscar explicações para estes efeitos, algumas medidas de constante dielétricas, assim como das perdas dielétricas foram realizadas. Entretanto o que obtivemos, foram resultados bastante estranhos quando comparados com os que se costuma observar em materiais poliméricos. Foram observadas variações crescentes da constante dielétrica com a frequência acima de 10KHz, e entre 0,5 KHz e 10KHz observa-se um pico em torno de 1KHz, entretanto estas variações encontram-se na faixa de milésimos, visto que obtivemos valores da constante dielétrica real numa faixa compreendida entre 3,327 e 3,332. No que diz respeito a perda dielétrica, observamos um comportamento praticamente crescente, com um pequeno vale apresentado em torno de 1KHz, com valor em torno de $1,5 \times 10^{-3}$, chegando a atingir 25×10^{-3} a 100KHz. Observamos também, a 1KHz, com temperaturas crescentes que a partir da temperatura de transição α ($T_g \simeq 140^\circ\text{C}$), a constante dielétrica passa a crescer rapidamente.

Na literatura já se mencionou que a componente t^{-n} , observada em tempos curtos durante a polarização do Policarbonato, não é devida a dipolos⁽³⁰⁾ mas à carga espacial capturada em armadilhas junto ao eletródio emissor⁽³¹⁾. Mas é da corrente de despolarização que tratamos aqui e se ela fosse derivada da carga espacial acumulada durante a polarização, ela refletiria a saída de cargas das armadilhas, que seria possivelmente um processo termicamente ativado. Mas em muitos casos o expoente n , que indica a velocidade do

processo, foi razoavelmente constante. Na verdade não sabemos explicar estas anomalias.

As diferenças observadas nas despolarizações feitas com diferentes polaridades, com eletródios de mesmo metal ou não, são pequenas (figuras 6.7 e 6.8) e podem indicar uma pequena participação de correntes de carga espacial no processo, diferentes mesmo quando se usa o mesmo metal. Isto veremos no Capítulo IX em que estudamos a condução a 120°C.

Para certificarmos de que este comportamento é aparentemente específico da temperatura de 70°C, realizamos polarizações e despolarizações em outra amostra, agora a 120°C, a vários campos, nas duas polaridades. Elas estão mostradas, respectivamente para as polaridades positiva e negativa, nas figuras 6.16 e 6.17.

Figura 6-16 – $G_d \times E_p$ para 120°C, polaridade positiva, tomados em $t=0,4\text{min.}$ de medida.

Figura 6-17 – $G_d \times E_p$ para 120°C, polaridade negativa, tomados em $t=0,4\text{min.}$ de medida.

Como se pode observar, nesta temperatura, as condutâncias de despolarização apresentam um comportamento quase linear com o campo além de nos parecer independente da polaridade usada, como se observa nos dois casos.

No restante deste trabalho continuaremos a interpretar os resultados como devidos à condução e à polarização, estes como dois fenômenos distintos (como na teoria apresentada no capítulo V), embora não tenhamos conseguido interpretar as medidas na amostra X a 70°C.

CAPÍTULO VII

MEDIDAS DE POLARIZAÇÃO COM TEMPERATURA OSCILANTE (PTO).

7.1 – Introdução

Esta técnica, considerada como uma inovação do nosso trabalho, por não ter sido até então utilizada para o estudo de condução e polarização, consiste em se procurar oscilar harmonicamente a temperatura, por exemplo ($T = T_m + \Delta T_o \text{sen}(\omega t)$), onde T_m é a temperatura média durante a oscilação, ΔT_o a amplitude, ω a frequência angular e t o tempo contado a partir do início da oscilação. A utilização desta técnica se tornou possível a partir do trabalho de mestrado de M.N.Jaime⁽¹⁷⁾ que desenvolveu o sistema de controle e aquisição de dados, que permite a variação de temperaturas através de diferentes funções. Este sistema está limitado exclusivamente, como citado anteriormente (Capítulo IV), pela inércia do forno onde as amostras são colocadas para a realização das medidas. A limitação se manifesta (nas medidas de oscilação) no período e na amplitude da oscilação de temperatura porque durante um ciclo completo de oscilação, obviamente, temos meio ciclo de aquecimento e meio de resfriamento. Na primeira metade, ou seja, no aquecimento não encontramos problemas porque o forno (como visto no capítulo IV) possui potência suficiente para suportar taxas crescentes de até 10°C/min. Entretanto na segunda metade do ciclo, ou seja, no resfriamento estamos limitados à velocidade da troca de calor do forno com o ambiente. Sendo a amplitude de oscilação cerca de 40°C, ficamos limitados a um período de aproximadamente 60 min (frequência máxima de oscilação em torno de $2,77 \times 10^{-4}$ Hz) para as medidas à mais baixa temperatura empregada (50°C). O menor período usado foi de 23,8 min. A utilização desta técnica, neste trabalho, foi útil na análise dos efeitos de variação da suscetibilidade elétrica, assim como da variação da condutividade com a temperatura, que os resultados do capítulo V mostraram. Esta técnica foi pela primeira vez empregada para estudo de materiais piezoelétricos como Polivinilideno de Fluor (PVDF)⁽³²⁻³³⁾.

A idéia simples atrás do método de oscilação é que sendo a corrente externa a soma da corrente de condução e da derivada em relação ao tempo da polarização, a oscilação da temperatura, da qual ambas dependem, com o campo constante, geraria uma componente em fase devido à contribuição da condução e uma 90° fora de fase devido à dependência da suscetibilidade com a temperatura. A corrente teria uma defasagem de 90° à frente se a suscetibilidade aumentasse com a temperatura e de 90° atrás se diminuísse. Na verdade, como os cálculos mostrados no Capítulo V, as coisas podem ser um pouco mais complicadas, mas, como veremos, é boa quando os tempos de polarização são rápidos comparados com os períodos das oscilações, como é o caso do Policarbonato.

7.1.1 – Obtenção dos primeiros resultados.

A amostra A (citada no capítulo VI), apresentava uma alta condução. Sujeitamo-la a longas polarizações e despolarizações e só então procedemos à primeira experiência de oscilação de temperatura. Inicialmente realizamos um tratamento térmico, em curto circuito, a 120°C durante 3 horas e a resfriamos naturalmente até a temperatura ambiente, mantendo-a assim (temperatura ambiente e em curto) por 12 horas aproximadamente. A seguir, a amostra foi aquecida até $\approx 116,5^\circ\text{C}$ e, nesta temperatura, aplicamos um degrau de tensão de 60V, o que representa nesta amostra um campo de polarização $E_p = 20\text{KV/cm}$, durante 240min, após este tempo medimos a corrente que era da ordem de 0,15pA. Elevamos, a temperatura, ainda com E_p aplicado, para 124°C e observamos, após o mesmo tempo anterior, uma corrente da ordem de 0,27pA. Com este procedimento se pretendia estimar os valores máximo e mínimo de corrente que obteríamos quando submetessemos a amostra a oscilações de temperatura em torno de 120°C . Mas como veremos a seguir, a amplitude foi maior.

Começamos a partir daí o processo de oscilação da temperatura, com uma frequência de $7 \times 10^{-4}\text{Hz}$ (ou seja, um período de 23,8 min) e uma amplitude de 4°C , em torno daquela temperatura de $T_m = 120^\circ\text{C}$, mostrada na figura 7.1 juntamente com a corrente obtida.

Vê-se que a oscilação de temperatura não é uma senóide, a deformação sendo

maior junto aos máximos e mínimos. A teoria que foi desenvolvida no Capítulo V pressupõe variação harmônica e, desta forma, distorções entre os resultados e a teoria deverão aparecer. A comparação das curvas, porém, mostra que a forma oscilatória é preservada e que uma nítida diferença de fase aparece. Nesta medida, e certamente devido à baixa condutividade (devido ao tratamento antes referido), duas características interessantes podem ser vistas: 1) durante as oscilações finais, a corrente chega quase a se tornar negativa 2) uma apreciável diferença de fase entre a oscilação da corrente atrasada de mais de 90° da oscilação de temperatura. Note-se que apesar da espera de 240min antes de se iniciar a oscilação, a corrente ainda era decrescente. Supondo que ambas as oscilações fossem senoidais, a diferença de fase entre elas nas duas últimas oscilações era de -105° . Esta foi a maneira com que procedemos, embora, como comentaremos adiante (e a figura 7.1 mostra) esta diferença de fase já se manifesta nas oscilações anteriores. Na figura 7.1, os pontos a_1 , b_1 e a_2 na oscilação de temperatura em $\Delta T=0$ são atingidos antes do que A_1 , B_1 e A_2 em que a amplitude de oscilação da corrente é zero, havendo pois um atraso desta em relação àquela.

Embora expressando a diferença de fase até a unidade do grau, estimamos que a nossa precisão é de $\approx \pm 10^\circ$.

Figura 7.1 – Corrente e Temperatura oscilantes em função do tempo.
 $T_m=120^\circ\text{C}$, $E = 20\text{KV/cm}$.

Ainda, um exame mais detalhado das oscilações mostra que tomando pontos como a_1 , b_1 e a_2 , b_2 em que a temperatura é a temperatura média, vê-se que o tempo a_1b_1 é um pouco maior que a_2b_2 e esta diferença reflete na oscilação de corrente. Escolhendo-se o ponto A_1 como o tempo correspondente à média das correntes I_1 e I_2 , B_1 como a média de I_2 e I_3 , e assim sucessivamente, vê-se que $A_1B_1 < B_1A_2$. Certamente que este fato limita a precisão da diferença de fase.

Quando obtivemos este primeiro resultado, de certa forma nos surpreendemos pela grande diferença de fase ($> 90^\circ$) encontrada entre as oscilações de temperatura e da corrente. Pensávamos até então que no máximo elas podiam ser de 90° , quando a variação da polarização prevalecesse (Eq(23) pag 34), a não ser que, improvavelmente, a condução diminuísse ao se aumentar a temperatura (outras medidas indicaram que isto pode ocorrer).

Isto nos fez verificar se os valores de RCs não estariam contribuindo no aumento da diferença de fase. Os cálculos mostrados no capítulo V nos permitiram verificar que para esta frequência, o atraso seria da ordem de $\approx 15^\circ$ (e de 5° para o menor, período de 60min).

Notemos aqui que, de acordo com as Eqs.(25) e (26) do capítulo V, é possível haver diferenças de fase negativas superiores a 90° (devido à contribuição negativa da polarização à parte em fase) mesmo que a condutividade, embora pequena, crescesse com a temperatura.

Os valores da corrente oscilante à 116°C e à 124°C são superiores às de condução às respectivas temperaturas (0,15 e 0,27pA respectivamente). Isto mostra que aqui a contribuição da polarização supera a da corrente de condução indicando assim que a suscetibilidade diminui com o aumento da temperatura.

Atribuindo toda a amplitude da oscilação à corrente de polarização, teríamos $2,2 \times 10^{-13} = -7,1 \times 10^4 \cdot 2\pi \cdot 7 \times 10^{-4} \cdot 4,8,85 \times 10^{-14} d\chi/dT$, Eqs(34) e (36), ou seja, $d\chi/dT = -9,9 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$.

Realizamos uma segunda oscilação a 100°C (figura 7.2) e resumimos os resultados, também para outras temperaturas, na Tabela 7.1, encabeçada pela medida anterior. Nesta segunda medida ampliou-se a diferença de fase, para $\approx 135^\circ$ o mínimo da corrente tornou-se significativamente negativo. Isto já parece indicar a existência de uma resistência

que aumenta com o aumento da temperatura. Voltaremos a isto depois. Notemos que em geral altas diferenças de fase só foram observadas quando a condutância da amostra tinha sido reduzida.

Figura 7.2 – Corrente e Temperatura oscilantes em função do tempo.
 $T_m=100^{\circ}\text{C}$, $E_p = 20\text{KV/cm}$.

Passamos então a realizar diversas medidas de oscilação que separamos em dois grupos, cujos resultados serão assim apresentados:

- PTO
 - Com polarização prévia
 - Com polarização no início da oscilação:

7.2 – PTO com polarização prévia.

Chamaremos de PTO, com polarização prévia, às medidas em que a amostra é aquecida, até a temperatura que será utilizada como a média das oscilações (T_m), e nesta temperatura aplicamos o campo elétrico E_p por aproximadamente 120min (polarização Isotérmica). Em seguida, ainda com o campo E_p aplicado, começamos o processo de oscilação da temperatura e monitoramos as variações da corrente.

7.2.1 – Amostra A com alta condutância.

A terceira medida realizada a 160°C apresentou uma alta condutância. O tratamento sofrido pela amostra entre a segunda e a terceira medida foi ter permanecido em repouso (curto-circuitada à temperatura ambiente) por 10 dias. Não sabemos dizer ao certo o que teria ocorrido, neste período, à amostra. Provavelmente, mesmo sabendo que isto é muito difícil de ocorrer, este aumento na condutância deve estar ligado a algum processo de relaxação, ou ainda devido a algum processo de absorção de água, devido ao longo período de repouso.

Tabela 7.1

Dados Experimentais					
Estabelecidos			Observados		
T _m (°C)	V (v)	Fx10 ⁻⁴ (Hz)	G _m (fΩ ⁻¹)	ΔG _m (fΩ ⁻¹)	φ graus
120	60	7,0	3,8	3,7	-105
100	60	7,0	0,7	3,2	-135
160	60	7,0	5000	1670	-10
120	60	2,77	242	73	-8
120	60	4,16	175	40	-10
160	60	4,16	1200	560	-10
160	60	2,77	942	470	-10
100	60	4,16	250	130	-8
100	60	2,77	297	105	0
70	60	2,77	92	27	-4
70	60	4,16	78	25	-24

Após a terceira medida, passamos a realizar uma série de medidas de polarização e despolarização a 160°C, tentando com isto, um eventual retorno aos níveis de corrente obtidos anteriormente. Verificamos que, com este tratamento, a cada medida realizada

(polarização e despolarização), a corrente apresentada pela amostra era menor. Recomeçamos então o processo de oscilação, quando a corrente era da ordem de 20 vezes menor que a da terceira medida como mostra a tabela 7.1, onde se dá a temperatura T_m , a voltagem aplicada V_p , 60V em quase todos os casos, a frequência f em hertz ($7,0 \times 10^{-4} \text{Hz}$ corresponde a 23min, $4,16 \times 10^{-4} \text{Hz}$ a 40min e $2,77 \times 10^{-4}$ a 60min de período) e os valores obtidos da condutância média G_m , da amplitude da oscilação da condutância ΔG_m e da diferença de fase ϕ entre a oscilação da temperatura e da corrente. A corrente se supôs obedecer a equação $I = V_p(G_m + \Delta G_m \text{sen}(2\pi ft + \phi))$.

Embora a tabela 7.1 assinale as diferenças de fase, elas não são significativas pelas razões expostas acima e consideraremos que são essencialmente nulas. Neste caso, a variação da condutância seria então toda devida a condução.

Aqui outra vez, as correntes ainda são descendentes ao se iniciar as oscilações. Nas figuras 7.3 e 7.4 estão mostradas duas oscilações realizadas a 120°C , a primeira com frequência de $2,77 \times 10^{-4} \text{Hz}$ (60min de período) e a outra com $4,16 \times 10^{-4} \text{Hz}$ (40min de período). Não parece haver diferença de fase entre as oscilações de temperatura e corrente e vê-se que na primeira a corrente é maior e sua queda é mais acentuada do que na segunda (realizada, consecutivamente), cujo nível de corrente é menor.

Figura 7.3 – PTO com $f=2,77 \times 10^{-4} \text{Hz}$, $T_m=120^\circ\text{C}$ e $E=20 \text{KV/cm}$.

Figura 7.4 – PTO com $f=4,16 \times 10^{-4} \text{ Hz}$, $T_m=120^\circ\text{C}$ e $E=20 \text{ KV/cm}$.

7.3 – PTO – Com polarização no início da oscilação e Amostra A tratada a 120°C .

Para esta sequência, ainda com a mesma amostra, passamos a realizar as medidas de PTO com uma tensão menor (30V) e aplicadas no início das oscilações. No final de cada medida ($t=360 \text{ min}$), realizamos uma despolarização à temperatura T_m , usada como média das oscilações. Além disto, na tentativa de evitar grandes variações de temperatura – o que ocorreria se fosse descansada à temperatura ambiente – resolvemos, após cada medida, mantê-la a 120°C em curto-circuito.

A equação (30) do capítulo V pode ser reescrita de modo que a parte em fase da corrente seja dada por: $b + a \cdot \cos(n\pi/2) = \Delta G_m \cdot \cos\phi$ e a parte fora de fase dada por: $a \cdot \sin(n\pi/2) = \Delta G_m \cdot \sin\phi$. Agora, com o valor e n , obtido das despolarizações, podemos estimar (conforme mostrado acima) os valores de $\underline{a}$ e $\underline{b}$, respectivamente relacionados com a variação da suscetibilidade e da condutividade com a temperatura, para cada medida. Entretanto, se não realizarmos a medida de despolarização após cada medida com temperatura oscilante (como foi o caso de todas as medidas apresentadas na tabela 7.1), não poderemos calcular os valores de $\underline{a}$ e $\underline{b}$. Analisando os resultados experimentais obtidos, concluímos que $\underline{a}$ e $\underline{b}$ seriam bem representadas por $\underline{a'}$ e $\underline{b'}$ se estes fossem calculados da seguinte

forma: $b'=\Delta I_r/V_p=\Delta G_m.\cos\phi$ e $a'=\Delta I_i/V_p=\Delta G_m.\sen\phi$, onde ΔI_r e ΔI_i representam respectivamente as componentes real e imaginária da corrente oscilante, ΔG_m a amplitude da condutância e V_p a tensão de polarização aplicada. Portanto, fazendo os cálculos da forma mais simples, como mostramos acima, verificamos que tanto a quanto b ficaram respectivamente bem representados pelos valores a' e b'.

Na tabela 7.2 apresentamos, além daqueles mostrados na tabela 7.1, os valores de n, referentes a cada despolarização realizada no final das oscilações. Como mostra a tabela 7.2, os novos valores (a' e b') são próximos dos valores de a e b. Isto nos permitirá trabalhar com o novo conjunto a' b', de interpretação mais simples. Nota-se que os valores de a e b só estão indicados nesta Tabela para aqueles casos em que as diferenças de fase podem ser atribuídas também à polarização. Com isso, exceto para o caso em que n foi igual a 1,3, os valores de a' e b' se mostraram razoavelmente concordantes com os valores de a e b.

Tabela 7.2

Dados Experimentais					Valores Calculados				
Estabelecidos		Observados							
T _m (°C)	Fx10 ⁻⁴ (Hz)	G _m (fΩ ⁻¹)	ΔG _m (fΩ ⁻¹)	φ grau	n	-a (fΩ ⁻¹)	b (fΩ ⁻¹)	-a' (fΩ ⁻¹)	b' (fΩ ⁻¹)
150	4,16	466,7	153,3	-10	—	—	—	27	151
150	7,0	366,7	133,3	-22	1,05	—	—	50,0	123,6
150	2,77	253,3	106,7	-5	1,04	—	—	9,3	106,3
140	7,0	133,3	50,0	-30	0,91	—	—	25,0	43,3
140	4,16	133,3	50,0	-25	0,71	—	—	21,1	45,3
140	4,16	125,0	41,7	-20	0,64	—	—	14,3	39,2
50	2,77	3,16	1,0	-145	1,03	0,57	-0,85	0,57	-0,82
65	2,77	2,0	0,83	-73	0,92	0,8	0,34	0,8	0,24
58	2,77	2,0	0,83	-123	1,30	0,78	-0,81	0,7	-0,45
70	2,77	2,17	0,77	-73	0,86	0,75	0,39	0,73	0,22
85	2,77	3,83	1,17	-32	0,86	0,63	1,1	0,62	0,99

Em todos os casos, V_p=30V.

Na tabela 7.2 podemos verificar que, assim como na tabela 7.1, os valores de diferenças de fase continuam sendo pouco significativas. As medidas à 140°C e talvez as de 150°C, em que as diferenças de fase chegam a ser significativas, apresentaram os traços de corrente, com forma acentuadamente triangular. Estes dois fatos podem estar ligados à proximidade de T_g , quando as relaxações do volume livre são importantes (ver fig 7.5 e 7.6). Por não atribuírmos as diferenças de fase à polarização, somente os valores de a' e b' são mostrados na tabela 7.2.

Figura 7.5 – PTO sem polarização prévia, $f=4,16 \times 10^{-4} \text{ Hz}$, $T_m=140^\circ \text{C}$ e $E=10 \text{ KV/cm}$.

Figura 7.6 – PTO sem polarização prévia, $f=7,0 \times 10^{-4} \text{ Hz}$ e $T_m=150^\circ \text{C}$ e $E=10 \text{ KV/cm}$.

Para valores de temperatura média iguais a 50°C, 58°C, 65°C e 70°C, voltamos a obter diferenças de fase elevadas. Como se pode perceber, estas diferenças de fase sempre estão acompanhadas de valores de G_m da ordem de $1\text{ f}\Omega^{-1}$ ou menor, mostrando assim que quando a condutância da amostra é pequena, existe uma predominância do efeito de polarização, como antes observado. Pode-se observar nesta tabela que, especialmente para as temperaturas de 50°C e 58°C, obtemos valores b' negativo.

Nas figuras 7.7 a 7.11 estão mostradas as oscilações a 50, 58, 65, 70 e 85°C, todas realizadas com o maior período (1h). Outra vez aqui as diferenças de fase tornaram-se em algumas delas maiores que 90° , indicando, admitida precisão suficiente, que a condutividade também decresce com o aumento de temperatura. Note que o valor negativo de b' em 50°C indica então que a condutividade está diminuindo o que é confirmado pelo valor de G_m menor a 58°C. Como G_m à 58°C e 65°C tem o mesmo valor, e b' é negativo a 58°C e positivo a 65°C, conclue-se que o mínimo da condutividade ocorre entre estas temperaturas, $\simeq 62^\circ\text{C}$. Medidas de polarização termoestimulada (TSP) confirmam a existência de anomalias nesta região de temperatura (Capítulo VIII).

Figura 7.7 – PTO sem polarização prévia, $f=2,77\times10^{-4}\text{Hz}$, $T_m=50^\circ\text{C}$ e $E=10\text{KV/cm}$.

Figura 7.8 – PTO sem polarização prévia, $f=2,77 \times 10^{-4} \text{Hz}$, $T_m=58^\circ\text{C}$ e $E=10 \text{KV/cm}$.

Figura 7.9 – PTO sem polarização prévia, $f=2,77 \times 10^{-4} \text{Hz}$, $T_m=65^\circ\text{C}$ e $E=10 \text{KV/cm}$.

Figura 7.10 – PTO sem polarização prévia, $f=2,77 \times 10^{-4} \text{Hz}$, $T_m=70^\circ\text{C}$ e $E=10\text{KV/cm}$.

Figura 7.11 – PTO sem polarização prévia, $f=2,77 \times 10^{-4} \text{Hz}$, $T_m=85^\circ\text{C}$ e $E=10\text{KV/cm}$.

As duas primeiras medidas da tabela 7.1 forneceram também altas diferenças de fase. Por causa disto, elas estão incluídas na tabela 7.3 junto com as cinco últimas da tabela 7.2, na qual se apresentam os valores calculados da variação da condutividade e da suscetibilidade com a temperatura utilizando o método mais simples mostrado

anteriormente (já que o desconhecimento de n não é importante, como a tabela 7.2 mostrou).

Tabela 7.3

Dados Observados			Calculados	
T_m (°C)	ΔG_m (fΩ ⁻¹)	ϕ graus	$\Delta \sigma / \Delta T$ x10 ⁻¹⁹ Ψ	-dχ/dT x10 ⁻³ R
120	3,7	-105	-1,0	1,0
100	3,2	-135	-2,4	1,89
50	1,0	-145	-1,05	2,2
58	0,83	-123	-0,87	1,36
65	0,83	-73	0,48	1,36
70	0,77	-73	0,25	1,48
85	1,17	-32	1,05	2,62

$\Psi = (\Omega \cdot cm \cdot ^\circ C)^{-1}$ e $R = (^{\circ}C)^{-1}$

Portanto, valores de $d\chi/dT$ são da ordem de $-1,5 \times 10^{-3}/^{\circ}C$. Este valor nos permitirá estimar a ordem de grandeza da corrente de polarização quando a amostra é aquecida uniformemente (capítulo VIII).

7.4 – Análise do comportamento de ΔG_m e ϕ durante os transientes.

Devido ao fato de as correntes de polarização não serem estacionárias, o valor médio da condutância caia no tempo em cada medida e também de medida a medida (pela limpeza). Como nas medidas da tabela 7.1 para a tabela 7.2 as condutividades foram caindo, as quedas observadas nas medidas referentes à tabela 7.1 foram mesmo maiores do que as da tabela 7.2, apesar de precedidas por uma polarização de 120min. Apesar desta queda da condutância, a diferença de fase, depois das primeiras oscilações, já não muda mais, dentro da nossa precisão. Nas medidas das figuras 7.7 a 7.11, onde se poderia esperar

diferenças de fase variáveis (pois a condução estaria caindo), elas são pouco dependentes do tempo.

Se a diferença de fase se mantém constante o mesmo não ocorre com a amplitude das oscilações. Na figura 7.12 mostra-se a correlação entre ΔG_m e G_m para medidas a 120, e 70°C, com duas frequências. Vê-se que ΔG_m se mantém constante, apesar de G_m variar substancialmente. Esperar-se-ia, um comportamento linear, $\Delta G_m = \alpha \cdot G_m$, como comentaremos a seguir. Mas isto não se observa pois ΔG_m parece ser constante. O resultado estaria a indicar que a condução apresenta duas componentes, uma delas que desaparece com o tempo e não depende da temperatura, e outra, responsável pelo estado estacionário e que depende da temperatura.

Figura 7.12 – $\Delta G_m \times G_m$ para 70 e 120°C com polarização prévia.

Figura 7.13 – $\Delta G_m \times G_m$ para 150°C sem polarização prévia.

Para a medida a 150°C, referente à tabela 7.2 e mostrado na figura 7.13, para três frequências, aquela esperada relação linear poderia estar realizada. Por outro lado, nota-se que a frequência parece não influir nos resultados.

Na figura 7.14 mostramos $\Delta G_m/G_m$ como função de G_m , para aqueles casos em que atribuímos à condutividade a amplitude da oscilação da corrente. Uma relação constante, aproximadamente independente de G_m seria esperada caso a condutividade fosse ativada termicamente como Arrhenius

$$i = i_0 \exp(-U/kT)$$

$$\frac{di}{dT} = \left[\frac{U}{kT^2} \right] i$$

$$\frac{di}{i} = \left[\frac{U}{kT^2} \right] \Delta T$$

Figura 7.14 – $\Delta G_m/G_m$ x G_m para várias temperaturas

Vê-se da figura, onde os resultados referentes a altas temperaturas (150–160°C) estão em círculo, que não parece haver correlação entre $\Delta G_m/G_m$ e G_m , e com T . O valor médio é de 0,4 o que dá para U , usando $T \approx 130^\circ + 273^\circ = 403K$, um valor $\approx 1,4eV$, que se situa entre os valores de alta temperatura (2eV) e os de baixa (0,4eV) obtidos no capítulo VI e com os de 2,4eV e 1eV, respectivamente, que serão mostrados no capítulo VIII.

7.5 – Discussão final

O método aqui introduzido de oscilação de temperatura para o estudo das propriedades de transporte e polarização em dielétricos mostrou-se de proveito para a análise das propriedades elétricas do Policarbonato. Acreditamos que ele forneça a ordem de grandeza dos coeficientes de variação com a temperatura da condutividade e da polarização, isto quando identificadas as causas da variação. Esta identificação pode ser trabalhosa, devido a variabilidade da amostra. Por exemplo, saber se as diferenças de fase observadas a 140–150°C são devidas à relaxações próprias da proximidade à T_g pode não ser uma tarefa simples.

Observou-se também que as diferenças de fase sempre foram negativas, mesmo naqueles casos em que os efeitos da condução prevaleciam. Estas diferenças de fase negativas devem ser atribuídas, como mostra a análise do capítulo V, à combinação: resistência de medida, capacitância da amostra e frequência empregada. De preferência, frequências menores devem ser empregadas. Seria aconselhável um estudo mais aprofundado para se ter certeza de que não há outra fonte sistemática de erro envolvida, por exemplo, um estudo da distribuição de temperatura ao longo da superfície da amostra seria interessante.

Quanto às anomalias observadas na região de 60°C, elas serão confirmadas nas medidas de polarização termoestimulada (TSPC) que mostraremos no próximo capítulo e já tinham sido antecipadas pela análise das medidas isotérmicas. Elas devem estar relacionadas com uma sub-relaxação que o Policarbonato apresenta, começando em 80°C, em que há uma diminuição do volume livre⁽²⁾. Os nossos resultados parecem indicar que ela se estende até temperaturas mais baixas.

Não sabemos avaliar se o tratamento a 120°C a que foi submetida a amostra teve alguma influência nos resultados. Depois deste longo tratamento ($\simeq$ 1 mês) a amostra apresentou um espectro de DSC modificado, com um pico a 52°C que desapareceu numa segunda varredura, quando na primeira a temperatura foi acima de T_g (figura 3.4, capítulo III).

CAPÍTULO VIII

MEDIDAS TERMOESTIMULADAS

8.1 – Introdução

8.1.1 – TSC – Correntes Térmicamente Estimuladas⁽³⁴⁾

Um dos métodos mais utilizados para a investigação dos parâmetros associados a níveis de energia localizados em materiais dielétricos é o (TSC) "Thermally Stimulated Conductivity", também conhecido como "Thermally Stimulated Currents". O princípio deste método, segundo Mckeever e Hughes⁽³⁵⁾ foi introduzido por Randall and Wilkins (1945) na área de luminescência, mas a utilização da temperatura variável no estudo de dielétricos já fora utilizado por Gross e Denard⁽³⁶⁾ em 1945. Bucci e Fieschi⁽³⁷⁾ em 1964 deram expressões quantitativas para centros isolados. Nesta técnica, registra-se a corrente que flui através da amostra quando ela é submetida a um aquecimento com taxa de crescimento bem controlada. Para a realização desta técnica, são necessários quatro passos:

- 1 – A uma temperatura T_p (temperatura de polarização) aplica-se um campo elétrico (E_p) na amostra por um tempo t_p .
- 2 – Resfria-se a amostra até a temperatura T_0 que geralmente é a temperatura ambiente ou a temperatura do nitrogênio líquido.
- 3 – Curto-circuita-se a amostra ($E_p = 0$) o tempo necessário para que estabeleça-se o equilíbrio (deixe de existir o transiente de corrente).
- 4 – Aquece-se lentamente a amostra com uma taxa de variação da temperatura (β) conhecida e constante. Neste passo, registrando a corrente, obtém-se o espectro da variação da corrente com a temperatura.

As técnicas de TSC e TSDC foram concebidas para medir os efeitos dipolares, quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura.

Na técnica descrita acima, Vanderschueren and Gassiot⁽³⁸⁾ citam como (ITC) "ionic thermocurrent technique" ou (TSDC) "thermally stimulated depolarization currents" e, quando, no passo 3 o campo E_p for diferente de zero e também diferente do campo aplicado no passo 1, eles denominam como (FITSC) "Field-Induced Thermally Stimulated Currents". Na figura 8.1 mostra-se um diagrama com os passos de um TSC.

No caso do nosso trabalho, denominaremos esta técnica como (TSC) ou, por extenso Corrente Térmicamente Estimulada.

Figura 8.1 – Diagrama de TSC

8.1.2 – Correntes de Polarização Térmicamente Estimuladas (TSPC)⁽³⁸⁾.

Uma técnica alternativa para a observação de orientações dipolares é conhecida como TSPC ("Thermally Stimulated Polarization Currents"). Esta técnica tem sido utilizada para a identificação de picos, em espectros Corrente-Temperatura, devidos a dipolos. Entretanto nestas medidas é comum observar-se contribuições na corrente devida a cargas espaciais (pico ρ). Para a realização desta técnica, é necessária a seguinte metodologia:

1 -A amostra é resfriada até a temperatura do nitrogênio ou tomada a partir da temperatura ambiente (T_0), considerando que nesta temperatura os dipólos estejam em posições randômicas.

2 -Aplica-se um campo elétrico e monitora-se a corrente que flui através da amostra. Inicialmente é observado um transiente de corrente devido a parte capacitiva da amostra e um decaimento de corrente devido a função absorção dielétrica; uma grande quantidade de dipólos permanecerão sem ser alinhados devido ao tempo de relaxação ser da ordem de horas para esta temperatura.

3 -Aquece-se lentamente a amostra com taxa conhecida, monitorando a eventual variação da corrente-temperatura e observa-se picos oriundos de alinhamento dipolar com o campo elétrico.

Esta técnica permite observar, além das variações citadas no TSC e no TSDC, as variações da condutividade elétrica das amostras, quando ocorrem variações de temperatura.

8.2 - Medidas de TSC com T_p abaixo de T_g .

8.2.1 - Amostra E com eletródios Al-Al.

Tomamos a amostra E, já citada anteriormente, e a aquecemos até $T_p=50^\circ\text{C}$, 70°C e 100°C respectivamente para cada TSC. Quando na temperatura desejada, aplicamos uma tensão correspondente a um campo elétrico $E_p=10\text{KV/cm}$ por um tempo $t_p=40$ min, (polarização isotérmica) obtendo neste passo correntes da ordem de pA. Após este passo, resfriamos a amostra ainda com o campo aplicado, até a temperatura ambiente. Colocamos, à temperatura ambiente, a amostra em curto circuito (despolarização) e observamos, também neste passo, correntes da ordem de pA (os resultados referente às medidas de polarização e despolarização estão mostradas no capítulo VI - Tabela 6.7). O fato das correntes de polarização e de despolarização serem da mesma ordem de grandeza prenuncia que as cor

rentes termicamente ativadas devem ser pequenas, como de fato se vê na figura 8.2. Ela mostra a corrente depois que começamos o aquecimento da amostra até $\cong 185\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa controlada de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Esperávamos que a corrente de TSC tivesse um sentido negativo durante todo o processo, tendo o conhecimento de que quando se polariza positivamente uma amostra, as correntes termicamente ativadas tem o sentido negativo. Entretanto como se vê nos termogramas da figura 8.2 isto não ocorre acima de $\cong 80^{\circ}\text{C}$.

Neste termograma podemos verificar as mudanças ocorridas quando variamos a temperatura de polarização.

- 1 - A amostra sempre apresenta uma pequena variação na intensidade das correntes entre 40 e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 2 - Embora um fato não comum, podemos observar ainda que para $T_p = 50$ e $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ os termogramas mostram aparentemente um pico positivo e que se desloca para a direita, ou seja, para a região de mais altas temperaturas.

Figura 8.2 - Termograma de TSC com eletródios Al-Al. $E_p=10\text{ KV/cm}$, $t_p=40\text{min}$, $T_p=50, 70$ e 100°C .

- 3 - Para $T_p = 100^{\circ}\text{C}$ observamos, agora sim no sentido correto, um pico ou um começo de pico em torno de 120°C . Mas note-se que mesmo para $T_p=70^{\circ}\text{C}$ e 50°C , há uma depleção

na corrente já positiva nas vizinhanças de 120°C.

4 – Era inicialmente esperado, conforme mostra o diagrama da figura 8.1, que após o pico, a corrente atingisse um valor igual a zero e aí permanecesse; porém em vários experimentos com policarbonato, e isto será mostrado posteriormente, observamos um comportamento no qual as correntes sempre apresentam uma tendência crescente com a temperatura, mesmo em curto circuito, indicando a existência de uma f.e.m. que parece depender da ordem de metalização dos eletródios (voltaremos a este assunto depois).

5 – Para as temperaturas de polarização utilizadas na figura 8.2 nenhum pico de corrente, na região de T_g, foi observado.

8.2.2 – Amostras E com eletródios Al-Au e F com eletródios Au-Au.

Foram também realizadas medidas de TSC com eletródios Al-Au (Alumínio-Ouro), assim como Au-Au (Ouro-Ouro), para se verificar eventuais mudanças na corrente da f.e.m. Utilizamos nestes casos as amostras E e F, às quais já nos referimos no capítulo VI, onde encontram-se, nas Tabelas 6.8 e 6.9 respectivamente, relacionados os valores das medidas de polarização e de despolarização relativas a cada termograma de TSC apresentado nas figuras 8.3 e 8.4. Nos termogramas de TSC da figura 8.3, podemos observar as variações de corrente quando utilizamos eletródios (Al-Au) para diferentes temperaturas de polarização e na figura 8.4 com eletródios (Au-Au). Observa-se nestes casos, eletródios Al-Au e Au-Au, que os termogramas apresentam comportamento semelhante àquele apresenta pela figura 8.2, principalmente para a temperatura de 100°C. Entretanto, nota-se que, as medidas de TSC realizadas com a combinação de eletródios (Al-Au), apresentam correntes mais elevadas, já em 80°C, que as mesmas medidas para uma amostra equipada com eletródios iguais (ver figura 8.2 onde a amostra possuía eletródios Al-Al). Embora tenhamos usado amostras diferentes, podemos sugerir que este fato esteja ligado à f.e.m (mostraremos estes efeitos no capítulo X). A diferença citada acima será melhor visualizada nos termogramas comparativos que apresentaremos no sub-item 8.2.3.

Figura 8.3 – Termograma de TSC com eletródios Al-Au. $E_p=10\text{KV/cm}$, $t_p=40\text{min}$, $T_p=50, 70$ e 100°C .

Figura 8.4 – Termograma de TSC com eletródios Au-Au. $E_p=10\text{KV/cm}$, $t_p=40\text{min}$, $T_p=50, 70$ e 100°C .

8.2.3 – Análise comparativa entre as medidas de TSC com diferentes Eletródios.

Nas figuras 8.5, 8.6 e 8.7 fazemos uma comparação entre as medidas realizadas com diferentes eletródios (indicados nas figuras) para as temperaturas de polarização 50° ,

70^o e 100^oC respectivamente. Como pode ser observado, nos termogramas das tres figuras, as medidas de TSC realizadas com eletródios Al-Au, em todos os casos crescem mais rapidamente que as medidas realizadas com as outras combinações de eletródios, ou seja, Al-Al e Au-Au.

Figura 8.5 - Termogramas de TSC para diferentes eletródios. $T_p=50^{\circ}\text{C}$, $t_p=40\text{min}$, $E_p=10\text{KV/cm}$.

Figura 8.6 - Termogramas de TSC para diferentes eletródios. $T_p=70^{\circ}\text{C}$, $t_p=40\text{min}$, $E_p=10\text{KV/cm}$.

Figura 8.7 – Termogramas de TSC para diferentes eletródios. $T_p=100^{\circ}\text{C}$, $t_p=40\text{min}$, $E_p=10\text{KV/cm}$.

Nas figuras 8.5, 8.6 e 8.7 podemos observar que, nos termogramas onde foram utilizados eletródios iguais (Al-Al e Au-Au), as variações são semelhantes e não ocorrem grandes mudanças na corrente. Como mostram os termogramas destas medidas, a corrente apresentada pelas amostras com eletródios Al-Al é um pouco maior, nas regiões de altas temperaturas, que a apresentada pelas amostras com eletródios Au-Au. Verifica-se que nos termogramas onde são utilizados eletródios Al-Au, os picos de corrente aparecem geralmente cerca 10°C antes dos picos fornecidos por amostras com eletródios iguais, provavelmente pelo efeito da maior f.e.m.(já citada nos capítulos anteriores e que será mostrada no capítulo X) em jogo.

8.2.4 – Análise dos resultados resultados de TSC para $T_p < T_g$

Os picos de corrente observados na região $60^{\circ}\text{C}-80^{\circ}\text{C}$ parecem ser genuinamente dipolares. A medida realizada a 100°C poderia indicar que a este pico um outro se seguiria, o qual, no entanto, acaba não se mostrando pelo efeito crescente da f.e.m., que já se faria sentir a partir de 80°C . A diferença entre a f.e.m. para os diversos contatos explicaria as mudanças para os casos em que estes são diferentes.

8.3 – Medidas de TSC com T_p acima de T_g .

8.3.1 – Amostra A – eletródios Al-Al.

Nas figuras 8.8 e 8.9 apresentamos novas seqüências de TSCs, utilizando agora temperatura de polarização $T_p=160^{\circ}\text{C}$ (acima de T_g) e campos de polarização $E_p=10, 20$ e 30KV/cm tanto positivo (figura 8.8) quanto negativo (figura 8.9), com $t_p=25\text{min}$. Os resultados relativos às medidas de polarização e de despolarização, encontram-se na Tabela 6.6 – capítulo VI. Nela se vê que as correntes de polarização a 160°C e as de despolarização diferem bastante ($I_p/I_d \simeq 300$). Nelas (fig. 8.8 e fig.8.9) podemos observar que para temperaturas de polarização acima de T_g (160°C) os termogramas apresentam um pico bem definido, caracterizando o T_g do material entre $145,5$ e 147°C (um pouco abaixo do valor de T_g encontrado nas medidas de DSC mostradas no capítulo III). As correntes agora são bem superiores àsquelas obtidas com polarizações abaixo de T_g (10^{-12} e 10^{-14}A). Um segundo pico em torno de 160°C é também observado.

Figura 8.8 – Termograma de TSC – $E_p=10, 20$ e 30KV/cm , $t_p=25\text{min}$, $T_p=160^{\circ}\text{C}$.

Vê-se também nas figuras 8.8 e 8.9 que os efeitos da f.e.m. se manifestam forte-

mente próximo de 170°C, forçando as correntes para valores negativos. Note que aqui ocorreu um efeito, da f.e.m., inverso daquele apresentado nas figuras 8.2–8.7 (aqui também utilizou-se eletrodos Al–Al). Antecipando resultados mostrados no capítulo X, o sentido da f.e.m. parece estar ligado à ordem de metalização.

A permanência da corrente em zero, após o segundo pico, seria normalmente esperada devido ao esgotamento de possíveis efeitos de polarização ou até mesmo pelo esgotamento de possíveis cargas espaciais e ainda sem contar com a ausência de campo elétrico externo, porém isto não se observa.

Figura 8.9 – Termograma de TSC – $E_p = -10, -20$ e -30KV/cm , $t_p = 25\text{min}$, $T_p = 160^\circ\text{C}$.

8.3.2 – Análise dos resultados das medidas de TSC com $T_p > T_g$.

A figura 8.10 mostra a dependência do máximo do primeiro pico de TSC com o campo de polarização, quando utilizamos a temperatura de polarização T_p maior que a temperatura de transição T_g . Embora variando linearmente com o campo, as extrapolações das retas não passam pela origem, talvez pelo efeito da f.e.m., superposta à corrente de TSC. Para verificar esta hipótese fez-se a análise dada a seguir.

Figura 8.10 – Intensidade do máximo do 1º pico de TSC x E_p + E_p (o) e - E_p (*), $\approx 145^\circ\text{C}$.

De acordo com os resultados e discussões expostas acima, vamos supor que as corrente apresentadas pelo TSC sejam assim representadas:

- 1) para os campos de polarização positivos $I(-) = -I_{tsc} - I_{fem}$
- 2) para os campos de polarização negativos $I(+) = +I_{tsc} - I_{fem}$

Atribuímos o sinal negativo para a I_{fem} porque, neste caso, ela se mostrou neste sentido nas figura 8.8 e 8.9, e os sinais das correntes I_{tsc} de acordo com os campos de polarização. Fazendo a relação algébrica entre 1 e 2 teremos como resultado:

$$\frac{I(+)-I(-)}{2} = I_{tsc} \quad \text{e} \quad \frac{I(+)+I(-)}{2} = -I_{fem}$$

Na figura 8.11 apresentamos, da análise mostrada acima, os termogramas de TSC mostrados nas figuras 8.8 e 8.9, agora isentos da f.e.m. Após a análise obtivemos os máximos do primeiro pico, que estão mostrados na figura 8.10.

A intensidade do pico de temperatura mais alta não mostrou a mesma

proporcionalidade com o campo como o primeiro pico.

Figura 8.11 – Termogramas de TSC obtidos da relação $I(+)-I(-)$ para diferentes campos E_p .

Na figura 8.12 apresentamos os termogramas da f.e.m. obtidos da operação mostrada acima (para as figuras 8.8 e 8.9), que compararemos com valores obtidos para casos em que a amostra foi aquecida sem a presença de campo elétrico e sem polarização prévia, que serão mostrados no capítulo X. Rigorosamente, eles deveriam ser independentes do campo, mas isto só ocorre para 10 e 20KV/cm.

Figura 8.12 – Termogramas da I_{fem} obtidos da relação $I(+)+I(-)$.

O pico observado a 145^oC é certamente devido a dipolos que se desorientam ao chegar T_g. Seria o chamado pico α . O de mais alta temperatura, que coincidiu com a temperatura de polarização, poderia ser atribuído a uma distribuição larga nos tempos de relaxação⁽²⁰⁾ não fosse o fato de não ser linear com o campo. Este último fato poderia indicar tratar-se de um pico γ , característico de carga espacial e que se segue ao pico α . É interessante notar que Vandershueren e Linkens⁽¹⁾, ao contrário, obtiveram um intenso pico em 150^oC e um pequeno ombro a 160^oC.

8.4 – Correntes de Polarização Térmicamente Estimuladas (TSPC).

Neste item, conforme a técnica descrita em 8.1.2, apresentam-se os resultados obtidos em medidas de TSPC tanto ascendentes quanto descendentes. Durante a apresentação dos resultados, descrevemos em cada caso, o tipo de TSPC utilizado.

8.4.1 – TSPC-ascendentes.

Neste caso, assim como em todas as medidas apresentadas neste sub-item, as amostras foram polarizadas à temperatura ambiente e, quando as correntes eram suficientemente baixas, da ordem de 10⁻¹⁴A, começamos o aquecimento com taxas constantes da ordem de 1^oC/min, sempre com o campo elétrico aplicado. Verificou-se em todos os casos que, no início do aquecimento, a corrente seguia a orientação contrária a do campo elétrico aplicado. O pico (ou vale), apresentou-se no início das medidas de TSPC, nas proximidades de 40^oC (dependendo do sinal da tensão aplicada). Pelos resultados do capítulo VII podemos dizer que este comportamento se deve à uma diminuição da suscetibilidade com a temperatura.

Na figura 8.13 mostra-se o termograma de um TSPC, em que a amostra foi anteriormente tratada térmicamente à 50^oC, em curto-circuito, durante 15 horas e então, resfriada até a temperatura ambiente, $\cong$ 22^oC. Nesta temperatura, aplicou-se o campo elétrico $\equiv \sigma \epsilon \Sigma \sigma \epsilon \{ \sigma \Sigma \beta \{ \sigma \phi \equiv \sigma \geq \beta \{ \} \geq \beta \} \{ \}$ é o tempo após a aplicação ou remoção do campo elétrico

externo e n é geralmente próximo da unidade. Estas correntes estão ligadas à resposta de dipolos à aplicação do campo elétrico. Superposta à corrente de polarização geralmente está presente uma corrente de condução (capítulo V).

Para as medidas que serão

Figura 8.13 – Termograma de TSPC ascendente. $E_p = 10\text{KV/cm}$, $\beta = 1^\circ\text{C/min}$.

Figura 8.14 – Termograma da figura 8.13 ampliado na região do pico.

Analisando os dados obtidos através das medidas de TSPC, acima 67°C ,

(figura 8.13), num gráfico do tipo Arrhenius, percebe-se que a evolução da corrente elétrica em resposta ao aquecimento imposto, parece ser regida por dois processos termicamente ativados. Um deles abaixo de 144°C (abaixo de T_g) e outro acima desta temperatura (acima de T_g). Na figura 8.15 mostra-se a corrente elétrica em função do recíproco da temperatura absoluta. Os valores foram ajustados com o mesmo método utilizado no capítulo VI. Pode-se verificar nesta figura que a corrente devido à polarização parece se tornar importante, assim como vimos no capítulo VII. De acordo com $d\chi/dT$ para 85°C mostrado na tabela 7.3, o valor esperado para a contribuição da polarização seria $A \cdot d\chi/dT \cdot \epsilon_0 \cdot E \cdot \beta$, que leva ao valor de $\simeq 2,7 \times 10^{-13} A$. Vê-se na figura 8.15 que na região de 85°C a corrente começa apresentar valores inferiores àqueles extrapolados pelas retas.

Na figura 8.15 obteve-se, na região compreendida entre 78°C e 144°C, valor para a energia de ativação igual a 0,99eV e entre esta última temperatura e $\simeq 180^\circ C$, 2,66eV. Para medida semelhante, utilizando campo $E_p(-)$, a energia de ativação foi igual a 1,04eV e 2,41eV.

Figura 8.15 – Energia de Ativação para $E_p(+)$ fig.8.13 e $E_p(-)$ não mostrada.

8.4.2 – TSPC descendente seguido de um ascendente.

Neste caso, as amostras foram aquecidas até a temperatura de polarização $T_p=120^{\circ}\text{C}$ e, nesta temperatura, aplicamos o campo elétrico $E_p=10\text{KV/cm}$ durante 20 minutos aproximadamente quando então começamos o resfriamento controlado, ainda com o campo aplicado, com taxa de aquecimento $\beta=-0,8^{\circ}\text{C/min}$ até 54°C e depois o aquecimento com $\beta=0,8^{\circ}\text{C/min}$ até 120°C . Este tipo de medida foi realizado para se tentar separar a contribuição da condutividade e da polarização admitindo que a corrente total que flui no circuito poderia ser decomposta como $I_t = I_c + A \cdot \epsilon_0 \cdot \beta \cdot E_p \cdot d\chi/dT$ onde $I_t = I_{\uparrow}$ (para β positivo) e $I_{\downarrow}$ (para β negativo), I_c é a corrente de condução, β a taxa de aquecimento (negativa na descida e positiva na subida da temperatura), E_p o campo elétrico e $d\chi/dT$ a variação da suscetibilidade com a temperatura. Isto seria verdadeiro se a corrente de polarização não apresentasse retardos devido à polarização atrasada. Esta tentativa é aconselhável por duas razões: em primeiro lugar, o uso da relação teórica aproximada Eq.(41) do capítulo V, não é simples; em segundo lugar os resultados do Capítulo VII mostraram que os efeitos de retardo não são tão grandes. Então, somando e subtraindo algebricamente com $I_{\uparrow}$ e $I_{\downarrow}$, poder-se-ia obter a condutividade e $d\chi/dT$ como função da temperatura. Numa segunda experiência, utilizamos taxas de aquecimento e resfriamento de $\pm 0,4^{\circ}\text{C}$, com os limites de temperatura variando entre 80°C e 45°C , começando a mesma em 80°C durante $\cong 20$ min, quando começamos então variar a temperatura com a taxa β citada. Nesta medida fomos a temperaturas mais baixas, mas tivemos que diminuir a taxa de variação da temperatura.

A inversão da razão de variação de temperatura com o tempo está mostrada na figura 8.16 e refere-se ao termograma da figura 8.17. Vê-se que β rapidamente inverte de sinal mas não se mantém então constante, oscilando durante algum tempo. Na figura 8.17, mostra-se na sua legenda o valor do campo elétrico (E_p) e a taxa de aquecimento e/ou resfriamento ($\pm \beta$). Assinalamos nos termogramas através das retas limites AA', as regiões (à direita) em que tanto na descida como na subida, as razões são iguais em valor absoluto.

Figura 8.16 – Variação da Temperatura com o tempo referente à figura 8.17.

Figura 8.17 – Termograma de TSPC – $E_p=10\text{KV/cm}$ e $|\beta|=0,8^\circ\text{C/min}$.

Nas figuras 8.18 e 8.19, mostra-se respectivamente a variação da temperatura com o tempo e o termograma de TSPC quando a temperatura foi variada de 80°C a 40°C , com $|\beta|= 0,4^\circ\text{C/min}$.

Nota-se no termograma da figura 8.17 que mesmo já à direita de AA', mas próximo a ela, a corrente de subida é mais negativa que a de descida —o que daria uma condutividade negativa— mas isto não se observa na figura 8.19, possivelmente porque aí $|\beta|$ foi

menor. Um outro ponto interessante é que ao retornar à temperatura original, a corrente é agora menor e isto seria devido à influência negativa da corrente de polarização na subida da temperatura e positiva na descida. Mas, aqui está um ponto fraco do método o qual não leva em conta a queda da corrente de polarização após a aplicação do campo. Para apreciar este efeito, à direita no gráfico da figura 8.19 mostra-se a corrente descendente (aí a temperatura era constante). Poderia ocorrer que a diferença na corrente quando a temperatura volta a 80°C fosse, em parte pelo menos, devido ao aumento do tempo de polarização.

Figura 8.18 – Variação da Temperatura com o tempo referente à figura 8.19.

Figura 8.19 – Termograma de TSPC – $E_p=10KV/cm$ e $|\beta|=0,4^{\circ}C/min$.

A seguir damos o resultado da análise numérica simples dada acima, num gráfico de Arrhenius. Na figura 8.20 mostra-se o comportamento da suscetibilidade obtida das figuras 8.17 e 8.19. Vê-se que, na região de intersecção de temperatura entre as medidas realizadas com taxas diferentes, as variações da suscetibilidade, negativas, foram bastante coerentes e em torno dos valores obtidos no capítulo VII, isto é, $\approx 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$. Segundo o gráfico, $d\chi/dT$ se torna mais negativo para temperaturas menores, mas, o que não é plausível, também para temperaturas maiores a partir do mínimo a $\approx 90^{\circ}\text{C}$.

Figura 8.20 – Variação da suscetibilidade com o inverso da temperatura absoluta.

Na figura 8.21 mostra-se a condutividade como função de $1/T$ e já não se obtém a mesma coincidência naquela região de temperatura comum dos gráficos da fig 8.17 e 8.19. A energia de ativação para temperaturas acima de 80°C coincide razoavelmente com a da figura 8.15, obtida com temperatura ascendente ($1,12\text{eV}$ aqui e 1.02eV).

Figura 8.21 – Variação da condutividade com o inverso da temperatura absoluta.

8.5 – Discussão.

Os resultados amplamente confirmam as anomalias detetadas no capítulo VII com o método de temperatura oscilante. A hipótese feita de se desprezar os efeitos de atraso na polarização deram resultados razoáveis para as temperaturas mais baixas. Seria interessante monitorar a corrente depois de se atingir a temperatura de partida para se verificar como ela se comporta durante a estabilização da temperatura.

CAPÍTULO IX

MEDIDAS DE CONDUÇÃO

9.1 – Introdução.

Neste capítulo, como havíamos citado no capítulo VI, faremos uma análise das propriedades de condução na amostra A, utilizada nos capítulos anteriores. Para isso apresentamos uma série de medidas de polarização e de despolarização, realizadas a uma temperatura, na maioria dos casos, a 120°C. Usaremos nas análises que se seguem os princípios enunciados no capítulo V, tentando separar os efeitos de volume e os de superfície (eletrodios). Esclarecemos que faremos, neste capítulo, a discussão relativa às medidas, no próprio item onde elas estão apresentadas.

9.2 – Medidas realizadas a 120°C – Polaridade positiva.

Neste item mostraremos uma série de medidas de polarização e de despolarização, tendo a primeira um tempo de duração $t_p=2\text{min}$ e a segunda um tempo de duração $t_d=4\text{min}$. No tempo de 2 min, os processos de polarização dipolar já não são importantes. Com uma despolarização de 4 min, eventuais efeitos de carga espacial já se desvaneceram. Assim sendo, poder-se-ia considerar que cada medida se inicia com a amostra limpa de cargas.

Para as medidas que aqui apresentamos, retiramos sempre os dois primeiros pontos porque estes nos pareceram comprometidos com o valor do RC de medida que foi da ordem de 6 segundos. Pontos ao longo do eixo indicam o momento da aplicação ou desaplicação da voltagem.

Nas figuras que seguem, apresentamos uma série de sucessivas polarizações e

despolarizações a 120°C, com voltagens aplicadas de 10, 20, 30 e 40V se alternando. É bom frizar que, em todos os casos, as correntes serão apresentadas em módulo, o que facilitou a feitura dos gráficos. As setas indicam que o processo de condução passa a ser importante.

Figura 9-1 – Polarização e Despolarização com:10V, 0V, 10V, 0V.

Figura 9-2 – Polarização e Despolarização com:20V, 0V, 10V, 0V.

Figura 9-3 – Polarização e Despolarização com:30V, 0V, 40V, 0V.

Figura 9-4 – Polarização e Despolarização com:30V, 0V, 20V, 0V.

Nota-se que as correntes de despolarização caem mais rapidamente (1min) do que com longa polarização (2 min), o que pode decorrer do princípio da superposição. Sendo t_0 o tempo de polarização, a corrente de despolarização é proporcional a

$$t^{-n} - (t+t_0)^{-n}$$

Na tabela 9.1 apresentamos os valores da corrente de despolarização para os tempos de 30 e 60 segundos, assim como os valores das tensões de polarização, para se avaliar o comportamento das despolarizações com relação ao campo elétrico aplicado. No capítulo VI, havíamos visto que a amostra X apresentara dois comportamentos diferentes na despolarização.

- 1) Para 70°C as suas despolarizações não eram lineares com o campo.
- 2) Para 90°C, as correntes de despolarização foram praticamente lineares com o campo. No caso presente são razoavelmente lineares com o campo.

Tabela 9.1

Tensão (V)	$I_d(30s)$ (pA)	$I_d(60s)$ (pA)
10	0,25	0,08
20	0,48	0,17
30	0,64	0,23

9.2.1 – Correntes de condução – Polaridade positiva.

Como pode ser verificado nas figuras 9.1, 9.2, 9.3 e 9.4, transcorrido o tempo de cerca de 1min, a corrente de despolarização já se torna pequena; arbitramos chamar de corrente inicial de condução às correntes após a queda abrupta no início da polarização, embora haja um pequeno erro envolvido. Os valores tomados para $I(0)$ estão indicados por uma seta nas respectivas figuras. Na tabela 9.2 apresentamos estas correntes, assim como os valores das respectivas tensões. Na figura 9.5 apresentamos os valores da tabela 9.2. Nota-se que o comportamento é mais do que linear, quase quadrático, com a potência de $V \simeq 1,6$.

Tabela 9.2

Tensão	I(0)
(V)	(pA)
10	0,4
20	1,2
30	1,97
40	3,75

Figura 9.5 – Dependência da condução I(0) com a Tensão.

9.2.2 – Discussão.

- (1) Nota-se que as correntes mostraram boa reprodutibilidade, independente da prévia polarização. Boa reprodutibilidade quando se volta à mesma tensão.
- (2) As correntes de condução não começam em zero e decaem no tempo.

De acordo com a discussão teórica, Capítulo V, pode-se ter ou correntes do tipo condutividade ou de portadores emitidos pelos eletródios. A do primeiro tipo reflete uma

propriedade de volume e a outra de superfície. Se as propriedades forem de volume, a condutividade deve ser independente da polaridade (que, como será visto, não é o caso). Portanto deve haver emissão de portadores dos eletródios, portadores que possuem tempo de trânsito t_r menor que cerca de 30 segundos. A mobilidade deve ser então:

$$\mu \cdot (V/l) \cdot t_r = 1 \text{ ou } t_r \leq l^2/\mu V, \text{ ou ainda } \mu \geq l^2/Vt_r,$$

logo,
$$\mu \geq 9 \times 10^{-6} / 10 \times 30 = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

Com este valor de μ pode-se calcular a corrente limitada por carga espacial para $V = 10\text{V}$.

$$I \simeq (A\mu\epsilon V^2)/l^3 \implies (7 \times 3 \times 10^{-8} \times 8,85 \times 10^{-14} \times 10^2) / 27 \times 10^2 = 2 \times 10^{-10} \text{A}.$$

Esta corrente é muito maior do que a observada. Isto vem reforçar a idéia de que a corrente é limitada pelo eletródio.

A queda de corrente deve então ser devida à imobilização de portadores durante o trânsito, causando uma diminuição do campo elétrico junto ao eletródio emissor. A imobilização pode ser de volume ou de preferência junto às superfícies, ou seja, junto aos eletródios. A corrente de curto deve estar ligada à liberação destes portadores.

Na figura 9.6 mostramos o comportamento da corrente de polarização em tempos maiores. Nela mostramos uma seqüência de polarizações (indicada na figura) com o tempo de polarização $t_p = 10$ min cada. Para esta seqüência utilizamos uma temperatura de polarização $T_p = 160^\circ\text{C}$.

Há aqui melhor linearidade com o campo e as correntes caem menos com o tempo.

Figura 9.6 – $I_p \times t$ para $T_p=160^\circ\text{C}$ e $t_p=10$ min – $E_p=10\text{V}$, 20V , 30V e 40V .

9.3 – Medidas realizadas a 120°C – com troca de polaridades.

Neste item apresentamos medidas de polarização e de despolarização semelhantes às mostradas no item 9.2, mas alternando a polaridade.

Na figura 9.7 vê-se que as correntes negativas são bem maiores que as positivas de mesmo valor absoluto de tensão e que decaem menos no tempo.

Figura 9.7 – Polarização e Despolarização com: 10V , 0V , 20V , 0V , -20V , 0V , -10V , 0V .

Na figura 9.8, a tensão de +20V seguiu-se a de -10V mostrada na figura anterior. Vê-se que a corrente é muito superior a aquelas anteriormente mostradas, superando mesmo a contribuição da polarização. Mas elas rapidamente ($\approx 2\text{min}$) retornam aos valores habituais. O efeito ainda é maior de -20V para +20 V como se vê na figura 9.9.

Figura 9.8 – Polarização e Despolarização com:20V, 0V, -20V, 0V.

Figura 9.9 – Polarização e Despolarização com:-10V, 0V, -20V, 0V, 20V, 0V.

De acordo com as características apresentadas nas figuras 9.7, 9.8,e 9.9 podemos sugerir as seguintes hipóteses:

(1) As correntes maiores se originariam pelo fato de os eletródios, apesar de nominalmente iguais, se comportarem de forma diferentes (ver capítulo X).

(2) As altas correntes obtidas depois de polarizações com outra polaridade e que decaem rapidamente, podem ser devidas à volta ao interior da amostra dos portadores armadilhados durante a polarização. O alto valor da corrente poderia indicar que eles saem de pontos próximos à superfície, isto é, do eletródio que era receptor e agora se torna emissor⁽³⁹⁾.

9.4 – Sequência de polarização a 90°C (em que se observa correntes crescentes).

Na figura 9.10 apresentamos uma sequência de polarizações a 90°C onde, primeiramente, aplicamos na amostra uma tensão de 35V, o que corresponde a um campo elétrico de 10KV/cm. Aproximadamente 140min após a aplicação do primeiro campo, invertemos a sua polaridade. Novamente, 140min após a última inversão, mudamos a polaridade do campo e também o seu módulo que agora é de 20KV/cm (70V).

Figura 9.10 – Sequência de polarizações à 90°C com inversão de Polaridade.

Trata-se de traços de difícil análise mas o nosso interesse em mostrá-las se prende ao aparecimento de correntes ascendentes como a de -35V e a de -70V.

CAPÍTULO X

F.E.M. E CORRENTES ESPONTÂNEAS

10.1 – Introdução.

Apresentamos neste capítulo, como já havíamos citado anteriormente, uma série de medidas onde observamos os efeitos espontâneos tanto da corrente como da f.e.m.. Estes efeitos espontâneos são observados, como mostra a literatura⁽⁴⁰⁻⁴³⁾, para o caso em que se utiliza o bloco Metal1-Polímero-Metal2. Juhasz e Zambrano⁽⁴⁴⁾, realizando um estudo sobre correntes espontâneas em filmes de Nylon equipados com eletródios diferentes e também iguais, consideram que estas correntes são devidas à formação de um sistema mecâno-eletreto, durante o processo de preparação das amostras.

No nosso caso, não temos a intenção de estudar a origem destas correntes e f.e.m., e sim mostrar que estas estavam presentes em algumas medidas apresentadas nos capítulos anteriores, principalmente aquelas que vimos no capítulo VIII.

10.2 – Resultados experimentais.

10.2.1 – Efeitos espontâneos.

Como vimos no capítulo VIII, os termogramas apresentados pelas figuras 8.8 e 8.9, havia uma anomalia na qual as correntes eram fortemente levadas a valores negativos (Amostra A), após $\approx 170^{\circ}\text{C}$. Atribuímos estes efeitos a uma f.e.m. que mostramos na figura 8.12.

Para a realização da medida apresentada nesta figura, primeiramente deixamos a amostra descansar, após a ultima medida de TSC, em curto-circuito e à temperatura

ambiente, por um período de aproximadamente 24 horas. Após o descaso, com a amostra ainda curto-circuitada e sem polarização prévia, começamos o seu aquecimento até aproximadamente 185°C, com taxa de 1°C/min. Como mostra a figura 10.1, a corrente obtida pelo aquecimento da amostra em curto circuito é, razoavelmente, igual àquelas obtidas da análise algébrica mostrada na figura 8.12. Para facilitar esta comparação mostramos também nesta figura um dos resultados obtidos pela análise.

Figura 10.1 – I_{fem} versus Temperatura – $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{min}$, $E = 0$.

Na figura 10.2 mostramos a dependência do potencial desenvolvido pela amostra E (com eletródios Al–Au) quando aquecida, também em curto circuito, com a mesma taxa utilizada na medida anterior.

As anomalias apresentadas pela Amostra A, também foram observadas nos termogramas apresentado nas figuras 8.1 a 8.6, sendo que nestes casos as correntes eram levadas para valores positivos (Amostras E e F)

Para a realização desta medida, antes do descanso em curto-circuito por aproximadamente 24 horas, a amostra sofreu um tratamento térmico à 170°C, por duas horas. Como se pode observar, o sentido do crescimento do potencial foi o mesmo apresentado pelas medidas de TSC das amostras E e F, entretanto, contrário ao mostrado pela figura 10.1.

Figura 10.2 – Tensão espontânea e Temperatura x tempo, $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Com a obtenção destes resultados, resolvemos utilizar uma nova amostra, agora de Lexan[®], preparada por prensagem. Esta escolha se deu porque as amostra de Durolon[®], até então utilizadas, apresentavam os efeitos espontâneos. Poderíamos com isso verificar se estas correntes também se apresentariam para o Policarbonato de outra origem.

Após o tratamento térmico, aquecemos a amostra até 180°C e a mantivemos assim por aproximadamente 3 horas quando observamos uma tensão de $\approx 0,6\text{V}$ e uma corrente, correspondente a esta tensão, de aproximadamente $1,8 \times 10^{-10}\text{A}$. Para verificar a dependência destas correntes com a tensão aplicada, utilizamos a fonte de pilhas-secas mostrada na figura 4.3 (pag. 24). Com ela podemos variar a tensão aplicada, positiva ou negativamente, somando ou subtraindo àquela fornecida pela amostra.

Na figura 10.3 mostramos a dependência destas correntes com a tensão aplicada, somada à tensão da amostra. Como pode ser observado nesta figura, em destaque pontilhado, a corrente igual a zero mostra o valor da tensão espontânea, enquanto que a tensão igual a zero, mostra o valor da corrente espontânea, e a dependência da corrente com a tensão tem um comportamento linear.

Figura 10.3 – Dependência da Corrente com a Tensão para $T = 180^{\circ}\text{C}$.

Da figura acima, a partir da lei de Ohm, calculamos o valor da resistência da amostra, para os valores espontâneos apresentados tanto para a corrente quanto para a tensão, e encontramos $R = 3,3 \times 10^9 \Omega$ (usaremos este valor a seguir).

Observamos também que, para maiores tensões, a corrente continua apresentando um comportamento linear com a tensão, tanto nesta temperatura quanto para a temperatura de 160°C .

Na figura 10.4 mostramos a dependência da corrente, agora, com a variação da temperatura. Para verificar esta dependência, com a amostra a 160°C , aplicamos uma tensão de 70V ($E = 10\text{KV}/\text{cm}$) durante 25 minutos e, neste tempo, observamos que a corrente permaneceu praticamente constante, em torno de $4.5 \times 10^{-10}\text{A}$. A partir daí, com uma taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, começamos aquecer a amostra e observamos que a corrente apresentou um comportamento exponencial.

Com o valor da resistência obtida anteriormente, calculamos o valor que a corrente deveria apresentar quando da temperatura de 180°C . Na figura, este valor está indicado pela linha horizontal superior. Como pode ser observado ele é, neste instante, um pouco inferior, igual a $\approx 17,5\text{nA}$.

Figura 10.4 – Dependência da corrente com a Temperatura ($E \neq 0$).

Mostrando estes dados num gráfico de Arrhenius (fig. 10.5), observamos que a energia de ativação é de 2,7 eV, bem próximo dos valores obtidos nas medidas de Durolon[®] e mostradas na figura 8.15 (2,66eV e 2,40 eV). Entretanto, observamos também que a corrente, aqui, para 180°C foi cerca de 4 vezes maior que os valores das correntes mostradas na figura 8.15, para a mesma temperatura.

Figura 10.5 – Dependência da corrente com o recíproco da Temperatura em (1/K).

10.2.2 – Dependência do sentido da f.e.m. espontânea com a ordem de metalização.

Com os resultados, de sentidos opostos, apresentados pelas figuras 10.1 e 10.2, relativos a amostra A e F, respectivamente, e como já havíamos citado anteriormente (capítulo VIII), o sentido da f.e.m. parece estar ligado à ordem de metalização dos eletródios. Para verificar esta hipótese, utilizamos duas amostras virgens de Durolon[®], sem metalização, e as tratamos termicamente a 110^oC por 6 horas.

Utilizando a figura 2.4 (pag.11) chamamos de S, a amostra na qual metalizamos (com alumínio) a parte superior (lado que não possui anel de guarda) em primeiro lugar, e de I, a amostra na qual metalizamos (com alumínio) a parte inferior (lado que possui anel de guarda) em primeiro lugar. Em seguida metalizamos a outra superfície, também com alumínio, das duas amostras.

As amostras S e I foram submetidas a um aquecimento até 120^oC, com taxa de 1^oC/min, e mantidas assim por aproximadamente 280 min. Na figura 10.6 mostramos, além do comportamento apresentado pela f.e.m., a variação da temperatura no tempo. Como pode ser observado, a amostra S apresentou potencial crescente (em módulo) no sentido negativo enquanto que a amostra I apresentou um potencial crescente no sentido positivo.

Figura 10.6 – Dependência do sentido da f.e.m com a ordem de metalização.

Embora a dependência, apresentada pela f.e.m., com a ordem de metalização seja evidente, não sabemos explicar a origem da mesma, tendo em vista que, neste caso, as duas superfícies estavam metalizadas com o mesmo material. Não podemos utilizar o mesmo argumento de Juhasz e Zambrano⁽⁴⁴⁾ porque, no nosso caso, utilizamos amostras preparadas por métodos diferentes e também de origens diferentes e, mesmo assim observamos os efeitos espontâneos. Estes efeitos espontâneos também foram observados em medidas realizadas com PVDF α e, a eles foram atribuídos como sendo devido à ordem de metalização dos eletródios⁽⁴⁵⁾.

CAPÍTULO XI

CONCLUSÃO

Neste trabalho procuramos relatar os resultados de medidas realizadas, com Policarbonato Durolon[®], sendo que, em alguns casos, não conseguimos interpretá-los, por exemplo, os resultados obtidos com a amostra X.

A respeito das medidas isotérmicas, observamos anomalias na região de 70°C, verificamos uma não linearidade das medidas de despolarização com o campo, além de uma variação do expoente n com ele.

Consideramos que a técnica de polarização com temperatura oscilante (PTO) é melhor para se avaliar as grandezas aqui apresentadas, embora a técnica de TSPC com temperatura descendente seguida de ascendente tenha apresentado valores da mesma ordem de grandeza.

Em relação às medidas termoestimuladas, os nossos resultados foram um pouco diferentes daqueles obtidos por Vandershueren e Linkens⁽¹⁾.

Observando os resultados de condução, concluímos que esta pode estar sendo governada pelos eletródios.

Não sabemos a origem da f.e.m. espontânea observada, entretanto, o seu sentido pode ser atribuído à ordem de metalização dos eletródios.

De uma forma global consideramos satisfatório os resultados aqui apresentados, embora estes tenham mostrado certa diferença com os apresentados por Vandershueren e Linkens⁽¹⁾, para o policarbonato. Entretanto devemos considerar que, neste caso, trabalhamos com material de origem diferente e, encontramos um baixo índice de reprodutibilidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerimos alguns experimentos que podem ser realizados, para se tentar explicar algumas anomalias apresentadas nas medidas elétricas deste, ou de outro, material.

1 – Após as medidas de TSPC, resfriar a amostra com campo elétrico aplicado e, após curto-circuitá-la, acompanhar a variação do potencial com a temperatura.

2 – No final da medida de TSPC descendente seguido de ascendente, manter a temperatura, igual à inicial, para verificar se a corrente volta ao nível inicial.

3 – Nas medidas de polarização com temperatura oscilante (PTO), alguns pontos podem ser estudados:

a) Um acompanhamento do gradiente de temperatura ao longo da superfície da amostra.

b) Realizar estas medidas (PTO), utilizando períodos mais longos, para se tentar minimizar as defasagens, por nós, encontradas devido ao efeito capacitivo. Para isto existe o inconveniente do tempo de duração destas medidas.

c) Realizar estas medidas (PTO) com outros materiais, especialmente o MYLAR[®] (PET), no qual se deve observar uma variação positiva de $d\chi/dT$.

4 – Na tentativa de minimizar os efeitos causados pela metalização, aqui observados, buscar um método de metalização simultânea das superfícies, ou ainda, tentando girar as amostras durante o processo de metalização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – J. Vanderschueren and A. Linkens, J.Appl.Phys, 49(7), 4195–4205 (1978).
- [2] – J.A. Brydson, *Plastics Materials – News – Butterworths – London – capítulo 20*, 446–468.
- [3] – Y. Aoki and J.O. Brittain, J.Polym.Sci, 15, 199–210 (1977).
- [4] – G. Yianakopoulos, J. Vanderschueren and J. Nizete, 24, 429–438 (1989).
- [5] – Y. Aoki and J.O. Brittain, J.Polym.Sci., 14, 1297–1304 (1976).
- [6] – CH. Bailly, M. Daumerie, R. Legras and J.P. Mercier, J.Appl.Sci: Polym.Phys, 23, 751–770 (1985).
- [7] – *Handbook of Plastics Testing Tecnology*, John Wiley & Sons, 184–185 (1984).
- [8] – H.H. Willard, L.L. Merriti Jr., J.A. Dean and F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Sixth Edition, Wadsworth Publishing Co., Belmon Ca., 606–616 (1981).
- [9] – K. Pathmanathan, J.Y. Cavaillé and G.P.Johari, J.Polym. Sci, 27, 1519–1527 (1989).
- [10] – J. Hong and J.O. Brittain, J.Appl.Polym.Sci., 26, 2459–2469 (1981)
- [11] – A. Bernes, D. Chatain and C. Lacabanne,C., IEEE – (1988)
- [12] – H.H. Willard, L.L. Merriti Jr., J.A. Dean and F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Sixth Edition, Wadsworth Publishing Co., Belmon Ca., 239–287 (1981).
- [13] – R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morril – Traduzido por R.B. Alencar e R.B. Faria, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara Dois, 67–140 (1979).
- [14] – N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press International Edition (1964).
- [15] – H.H. Willard, L.L. Merriti Jr., J.A. Dean and F.A. Settle Jr., *Instrumental Methods of Analysis*, Sixth Edition, Wadsworth Publishing Co., Belmon Ca., 177–215 (1981).

- [16] – J.C. Pouchert, The Aldrich of FT-IR Spectra, Edition I, 2, 1197 (1985).
- [17] – M.N. Jaime, Automação de Sistemas para medidas elétricas em polímeros, Dissertação Mestrado no IFQSC-USP(1989).
- [18] – G.F. Leal Ferreira e B.Gross, J.Appl.Phys, 68, 2526 (1990)
- [19] – H.A. Aquino, Experiências de polarização e condução nos polímeros PVDF e FEP, Dissertação de Mestrado no IFQSC, USP (1983)
- [20] – M.D. da Silva, Estudo da polarização em cristais de metanitroanilina, Dissertação de Mestrado no IFQSC, USP (1984).
- [21] – B. Gross, J. Electrochim. So. 115, 376 (1968).
- [22] – B. Gross, "Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity", Hermann – Paris, (1953)
- [23] – B.V. Hamon, Proc.I.E.E.E., London 99, pt IV, 151 (1952)
- [24] – G.F. Leal Ferreira, Os tratamentos dados ao item 5.4 e o próximo item foram sugeridos pelo orientador.
- [25] – B. Gross – Zeitschrift fur Physik, 108, 598(1938)
- [26] – P.C. Camargo e G.F. Leal Ferreira, Simpósio Internacional sobre Eletretos e Dielétricos, Editor M.S.Campos, pp 59 (1977)
- [27] – A.Von Hippel, E.P. Gross, J.G. Jelatis, e M. Geller, Phys. Review, 91, 568 (1953)
- [28] – V. Adamec and J.H. Calderwood, J.Phys D – Appl. Phys, 16, 203 (1983).
- [29] – A.J. Dekker, Solid State Physics, Prentice-Hall, Inc, Chap 6, pp 150,154
- [30] – J.K. Jezka, J.Ulanski and M. Kyszewhi, J.Elektrostat, 9, 31–40 (1980).
- [31] – H.J. Wintle, J.Non.Chyrt.Solids, 15, 471, (1974)
- [32] – L.E. Garn and E.J. Sharp, J.Appl.Phys. 53, pp 8974 (1982)
- [33] – E.J. Sharp and L.E. Garn, J.Appl.Phys. 53, pp 8980 (1982)
- [34] – J. van Turnhout, Polym.J., 2, 173–191 (1971).
- [35] – S.W.S. McKeever and D.M. Hughes, J.Phys.D:Appl.Phys., 8, 1520–1529 (1975).
- [36] – B. Gross and L.F. Denard, Phys.Rev. 67, 253 (1945)
- [37] – C. Bucci and R. Fieschi, Phys.Rev.Let., 12, 16 (1964)
- [38] – J. Vanderschueren and J. Gasiot, ed by P. Bräunlich, Topics in Appl.Phys, V37 – Springer, New York. 135–223 (1979)
- [39] – R.M. Faria, A. Jorge and O.N. Oliveira Jr., J.Phys. D: Appl.Phys, 23, 334 (1990)

- [40] - J.-P. Crine, D.-L. Piron and A. Yelon, J.Appl.Phys, 50, 3762 (1979)
- [41] - M. Ieda, G. Sawa, S. Nakamura and Y. Nishio, J.of Appl.Phys,46, 2796 (1975)
- [42] - G. Sawa, D.C. Lee and M. Ieda, Japanese J.Appl.Phys, 15, 1983 (1976)
- [43] - G. Sawa, D.C. Lee and M. Ieda, Japanese J.Appl.Phys, 16, 359 (1977)
- [44] - C. Juhasz and J.L. Gil-Zambrano, J.Phys,D: Appl.Phys, 15, 327 (1982)
- [45] - A. Jorge - "Medidas de correntes termoestimuladas e isothermas no ar em filmes de PVF₂., Dissertação de Mestrado no IFQSC - USP (1987).