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

OK
OK

EFEITO PIEZOELÉTRICO INDUZIDO EM POLÍMEROS SINTÉTICOS

CARLOS TRES AYALA SUCHICIAL

Dissertação apresentada junto ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA APLICADA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

ORIENTADOR

Prof.º Dr. Robert Lee Zimmerman

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS, SP - BRASIL**

1978

Dedico

a meus pais

e

à minha esposa

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico da OEA, concedido ao Departamento de Física da Universidade Nacional de El Salvador, para o Projeto das Propriedades Físicas dos Materiais Semicondutores e as suas Aplicações

AGRADECIMENTOS

Ao Prof^o Dr. Robert Lee Zimmerman que orientou-me neste trbalho, pela sua amizade, ensinamentos e disponibilidade.

À Profa. Ethelvina Morillo de Escobar, pela amizade e por encaminhar-me aos meus estudos de Mestrado em Física Aplicada.

Aos Profs. Dra. Maria Cristina Terrile e Dr. Edison Bittencourt pelas valiosas discussões e comentários.

Ao Departamento de Física do IFQSC pelo apoio e carinho que sempre recebi.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelo apoio e amizade.

À colega Maria Luiza Rizzi Starr, pela amizade e discussões.

Aos técnicos José Roberto Ferro, Rose Mary do Prado e Raimundo Garbelotti Filho, pela Valiosa Cooperação.

À minha esposa pela datilografia deste trabalho, e pela paciência, apoio e compreensão.

Para eles, os meus sinceros agradecimentos.

S U M Á R I O

Lista de figuras	I
Resumo	III
Abstract	IV
Contribuições Originais	V
Capítulo I : Introdução	01
Capítulo II : Noções Gerais	03
II.1 O Efeito Piezoelétrico	03
II.2 Piezoeletricidade em Polímeros	06
II.3 O Efeito Induzido	09
Capítulo III: Materiais e Método	11
III.1 Amostras	11
III.2 Eletrômetro Diferencial	11
III.3 Considerações Experimentais	25
Capítulo IV: Resultados	27
Capítulo V: Discussão	34
Capítulo VI: Conclusões	37
Capítulo VII: Sugestões para Trabalhos Futuros	38
Apêndice	
A.1 Constante do Transdutor	39
A.2 Sistema de Observação da Tensão	41
Bibliografia	43

LISTA DE FIGURAS

II.1 - Interação entre os efeitos elásticos e os efeitos elétricos.	04
II.2 - Transformação de um filme polimérico em eletreto.	07
II.3 - Representação Vetorial da Tensão e da Polarização.	08
III.1 - Esquema simplificado do aparelho para as medidas simultâneas de condutividade e piezoeletricidade.	13
III.2 - Diagrama esquemático do sistema para medir a piezoeletricidade de inerente e (ou) induzida pelo campo.	14
III.3 - Esquema do circuito eletrônico essencial.	15
III.4 - Esquema do criostato no qual as amostras são colocadas para serem medidas e controlar as condições ambientais de temperatura e umidade.	17
III.5 - Sistema de suporte da amostra no criostato.	18
III.6 - Sistema de aplicação da deformação.	19
III.7 - Fotografia de amostra pronta para ser colocada no criostato.	21
III.8 - Criostato para o controle das condições ambientais durante a medição do efeito piezoelétrico de tensão em filmes.	22
III.9 - Vista do sistema de medição de temperatura e tensão mecânica.	23
III.10- Visão geral do eletrômetro diferencial.	24
IV.1 - Os componentes: real e imaginário da constante piezoelétrica de Tensão.	28
IV.2 - Piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico.	29
IV.3 - Os componentes da piezoeletricidade de tensão, $d = d' - id''$, para um filme de Poli (Cloreto de Vinila) em várias temperaturas.	30
IV.4 - Dependência da temperatura	31

IV.5 - Os componentes da piezoeletricidade da tensão, induzida pelo campo, em uma amostra de Poli (Cloroeto de Vinila), depois de um tratamento térmico.	32
A.1 - Determinação da constante do transdutor.	40
A.2 - Sistema indicador da tensão.	42

R E S U M O

Construiu-se um aparelho para medir os componentes real e imaginário da constante piezoelétrica de tensão $d = d' - id''$, para filmes poliméricos, com um campo elétrico d.c. externo constante. A razão da constante piezoelétrica e o campo elétrico constante é equivalente a $(\epsilon + \kappa)s$, onde ϵ é a constante dielétrica, κ é a constante de eletro-estrição, e s é a constante elástica de "compliance". A dependência na temperatura, da piezoeletricidade induzida pelo campo, dá uma informação das propriedades elétricas e elásticas dos polímeros. Depois de aquecer um filme de Poli (Cloreto de Vinila) até aproximadamente 95°C, seguido de um resfriamento à temperatura ambiental, mantendo um campo elétrico externo d.c. constante, observa-se a piezoeletricidade em um campo elétrico d.c. nulo, o qual sugere a introdução de uma polarização residual no filme.

A B S T R A C T

An apparatus is devised for measuring the real and imaginary components of the piezoelectric stress constant $d = d' - id''$ for polymer films with a d.c. bias field. Electric field induced piezoelectricity is observed for films of several types of polymer. The ratio of the piezoelectric constant to the d.c. bias field gives $(\epsilon + \kappa)\delta$, where ϵ is the dielectric constant, κ is the electrostriction constant, and δ is the elastic compliance constant. The temperature dependence of the field induced piezoelectricity gives, therefore, combined information of dielectric and elastic properties of polymers. After heating to about 95°C followed by cooling to room temperature, maintaining a constant d.c. bias on a poly(vinyl chloride) film, piezoelectricity is observed at null d.c. field, which suggests the introduction of a residual polarization in the film.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

Desenvolvimento de um método preciso e altamente sensível, para a determinação dos coeficientes piezoelétricos e das correntes de condução e polarização.

O método descrito neste trabalho é uma nova maneira de obter informação sobre as propriedades dielétricas e elásticas dos polímeros.

CAPÍTULO I

Introdução

I- INTRODUÇÃO

A piezoeletricidade é a propriedade que alguns materiais cristalinos tem de apresentar uma carga elétrica proporcional a uma tensão mecânica. A palavra piezoeletricidade provém do prefixo grego piezein⁽¹⁾ pressionar, ou seja eletricidade por pressão.

Uma melhor definição é dada por Cady⁽²⁾ "piezoeletricidade é a polarização elétrica produzida pela deformação mecânica em cristais pertencentes a certas classes, a polarização é proporcional à deformação e a acompanha nas trocas de sinal".

Descoberta por J. e P. Curie (1880), logo se compreendeu que os materiais que apresentam este fenômeno devem apresentar o inverso: uma deformação proporcional a uma voltagem aplicada. Este efeito inverso é às vezes confundido com o efeito de eletrostrição que é apresentado por todos os materiais isolantes, muito embora os dois efeitos diferem em aspectos importantes. A deformação piezoelétrica é, em alguns materiais, geralmente maior em várias ordens de magnitude que a deformação eletro-estritiva⁽¹⁾; também é proporcional à intensidade do campo elétrico e acompanha a sua troca de sinal, o que não acontece com o efeito eletro-estritivo o qual é proporcional ao quadrado da intensidade do campo e portanto é independente da sua direção.

O fenômeno da piezoeletricidade ficou quase esquecido e foi só até a época da 1ª Guerra Mundial que Langevin usou placas de quartzo eletricamente excitadas, para gerar ondas sonoras na água, na detecção submarina. - Langevin também usou placas de quartzo para detectar as ondas sonoras; desta maneira ele usou os efeitos piezoelétricos direto e inverso⁽²⁾.

A partir dos trabalhos de Langevin o interesse na piezoeletricidade aumentou, assim em 1918 Nicholson patenteou um circuito oscilador utilizando um cristal de sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); em 1920 Cady patenteou um

circuito oscilador que usava um cristal de quartzo como controlador da fre
quência.

A partir destes trabalhos pioneiros, o estudo e aplicação do efeito piezoelétrico dos materiais cristalinos cresce constantemente.

Shubnikov⁽³⁾ e Martin⁽⁴⁾ com os seus trabalhos em madeiras iniciaram o estudo das propriedades piezoelétricas dos meios anisotrópicos não cristalinos. Fukada e Yasuda⁽⁵⁾⁽⁶⁾ determinaram as propriedades piezoelétricas dos cristais do colágeno ao analisar amostras de osso e tendão.

Com os trabalhos de Fukada e outros⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾, determinou-se o efeito piezoelétrico em polímeros sintéticos. A ele deve-se uma grande parte do trabalho que têm sido publicado em polímeros piezoelétricos sintéticos e naturais. Fukada tem focalizado a sua atenção em polímeros semi-cristalinos, e adjudica o efeito aos cristais poliméricos piezoelétricos submersos nas regiões amorfas do polímero⁽¹⁰⁾; e, analisa os componentes das matrizes piezoelétricas, as quais diferem de simetria, dependendo do polímero em particular⁽¹¹⁾.

A partir de um trabalho de Fukada⁽¹²⁾, construiu-se um eletrômetro diferencial, objetivando a medição das partes real e imaginária do coeficiente de piezoeletricidade de tensão, e de cuja aplicação surgiram alguns trabalhos⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾; e dos quais também esta tese forma parte.

C A P Í T U L O I I

Noções Gerais

II- NOÇÕES GERAIS

II.1 O Efeito Piezoelétrico

Alguns cristais quando são submetidos a uma tensão mecânica (T) apresentam um momento de dipolo elétrico, de grandeza proporcional à tensão aplicada. Ao inverter-se o sinal da tensão, o sinal da polarização (P) a acompanha. Este comportamento é o chamado de efeito piezoelétrico direto, e é representado pela relação, dado um campo elétrico nulo,

$$P = dT \quad (1)$$

Nesta relação o coeficiente d é chamado de coeficiente de piezoeletricidade de tensão, e têm por unidades coulomb/newton, ou metros/volts.

Similarmente, se a estes cristais aplica-se um campo elétrico (E), a sua forma física apresentará uma deformação (S) como resultante das forças elétricas que agem nos dipolos. Esta deformação acompanha o sinal do campo aplicado. Este comportamento é chamado de efeito piezoelétrico inverso, e é representado pela relação, dada uma tensão mecânica nula,

$$S = dE \quad (2)$$

Pode-se observar que o coeficiente d é dado por,

$$d = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \quad (3)$$

o qual é uma consequência da conservação da energia⁽¹⁶⁾. Assim, d pode obter-se medindo a polarização resultante numa amostra em curto ($E = 0$), com uma tensão mecânica aplicada; também, d pode ser obtido medindo a deformação resultante numa amostra livre ($T = 0$), com um campo elétrico aplicado.

Na Figura II.1, agrupam-se as principais relações entre os fenôenos eletrostáticos e mecânicos para os cristais piezoelétricos⁽²⁾. A direção

Figura II.1 - Interação entre os efeitos elásticos e os efeitos elétricos.

A direção das setas indica a sequência da causa ao efeito. O efeito piezoeletrico direto é dado por $P = dT$, e por $P = eS$; consequentemente, o efeito piezoeletrico inverso é dado por $S = dE$, e por $T = -eE$, a relação $P = \eta^T E$ é aplicada ao estado mecanicamente livre, e a relação $S = s^E T$ é aplicada ao estado eletricamente livre. O coeficiente de piezoeletricidade de tensão é dado por d , e o coeficiente de piezoeletricidade de deformação é dado por e ; η é a susceptibilidade, e s é o módulo elástico de "compliance".

das setas indica a sequência da causa ao efeito. Observa-se que o efeito piezoelétrico direto pode também ser a consequência de uma deformação feita ao cristal, dado um campo elétrico nulo,

$$P = eS, \quad (4)$$

sendo que e é o coeficiente de piezoeletricidade de deformação, e têm por unidades coulomb/metro-quadrado (C/m^2).

Similarmente, o efeito piezoelétrico inverso pode ser uma tensão mecânica resultante de um campo aplicado, dada uma deformação nula,

$$T = -eE. \quad (5)$$

Observa-se que o coeficiente e é dado por,

$$e = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_E = - \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S, \quad (6)$$

o que significa que e pode obter-se medindo a polarização resultante numa amostra, em curto, enquanto é deformada; ou e pode obter-se pela medição da tensão resultante, numa amostra presa, pela aplicação de um campo elétrico.

As outras duas relações são dadas por,

$$P = \eta^T E, \quad (7)$$

e por

$$S = s^E T, \quad (8)$$

as quais são aplicadas para os estados mecânica e eletricamente livres η^T e s^E são a susceptibilidade (Farads/m) para $T = 0$, e a constante elástica de "compliance" (m^2/N)* para $E = 0$, respectivamente.

* A relação entre a constante elástica de "compliance" num campo nulo, e a constante elástica de rigidez (stiffness) num campo elétrico zero é dada por $s^E = 1/c^E$.

Evidentemente, utilizando as equações (1), (4) e (8), a relação entre o coeficiente de piezoeletricidade de tensão e o coeficiente de piezoeletricidade de deformação é dada por,

$$d = es. \quad (9)$$

II.2 Piezoeletricidade em Polímeros

Desde o descobrimento do efeito piezoeletrico na madeira⁽¹⁷⁾ em 1946, tem-se demonstrado que muitas classes de polímeros são piezoeletricos⁽¹⁸⁾. A constante piezoeletrica da madeira é perto de um vinte-avos da constante piezoeletrica de um cristal de quartzo⁽¹⁹⁾. Mas as constantes piezoeletricas dos eletretos de polímeros mais recentes, são comparáveis as das cerâmicas piezoeletricas⁽²⁰⁾.

Muitos filmes de polímeros podem ser transformados em eletretos pela aplicação de um campo elétrico grande, em alta temperatura, seguido de um esfriamento ainda com o campo aplicado (Figura II.2).

Hayakawa e Wada⁽²¹⁾ sugerem que esta piezoeletricidade é devido ao efeito acoplado da eletro-estrição e a polarização induzida.

É geralmente aceito que a maioria dos filmes de polímeros estão formados por cristais piezoeletricos e uma fase amorfa não piezoeletrica, e que os cristais encontram-se dispersos na fase amorfa; assim, é de se supor que a polarização se atrasa ou se adianta no tempo em relação à tensão mecânica aplicada⁽²²⁾ (Figura II.3), da mesma maneira que existe um atraso no tempo entre a tensão mecânica e a deformação em medições viscoelásticas⁽²³⁾. Assim sendo, o módulo piezoeletrico (d) é representado por⁽¹⁰⁾

$$d = d' - \lambda d''. \quad (10)$$

Na equação 10, d' representa o componente da polarização que en

Figura II.2 - Transformação de um filme polimérico, em eletreto

Em (a) uma fatia de um polímero, supostamente amorfo, homogêneo e elasticamente isotrópico, e com eletrodos depositados nas suas faces, é submetido a um tratamento sequencial de temperatura e voltagem, (b) e (c). Em (b) a temperatura (T) eleva-se do ambiente até uma temperatura geralmente acima da transição vítrea (T_v) do polímero. Em (c) aplica-se uma voltagem D.C. de vários volts por centímetros de espessura (l) do filme. Enquanto se mantém a voltagem no valor $E_p \cdot l$ (E_p é o campo polarizador) a temperatura abaixa-se até T_a e o campo é desligado.

Figura II.3 - Representação Vetorial da Tensão e Polarização

Mostra a tensão mecânica aplicada (T), e a polarização piezoelétrica (P). Se a tensão aplicada é senoidal, esta pode ser representada por $T = T_0 \exp. (i\omega t)$; da mesma maneira a polarização pode ser expressada por $P = P_0 \exp. (i\omega t - \delta_d)$, onde δ_d é o ângulo de fase entre a tensão e a polarização. A polarização tem dois componentes: p' com a mesma fase que T , e p'' que encontra-se $\frac{\pi}{2}$ fora de fase com T . Considerando-se T como uma quantidade real, então $p = p' - ip''$. Consequentemente, $d = d' - id''$, sendo que $d' = \frac{p'}{T}$ e $d'' = \frac{p''}{T}$, e $\tan \delta_d = \frac{p''}{p'} = \frac{d''}{d'}$.

contra-se em fase com a tensão, e d'' representa a componente da polarização que tem um deslocamento de fase de $\frac{\pi}{2}$ com a tensão.

II.3 O Efeito Induzido

Substâncias amorfas com momentos de dipolo orientados ao acaso, ou aqueles materiais que não tem momentos de dipolo permanentes, não apresentam piezoeletricidade intrínseca. Embora, considerando-se os efeitos de segunda ordem a indução de dipolos elétricos por um campo externo constante, os materiais apresentarão uma piezoeletricidade aparente.

Sabe-se que a piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico relaciona-se ao mesmo efeito quadrático responsável pela eletro-estrição⁽¹⁵⁾.

Considerando-se um material amorfo o qual não apresente efeito eletro-ótico linear (polarização proporcional ao quadrado do campo elétrico), nem piezoeletricidade inerente, a polarização elétrica e a deformação mecânica, em função do campo elétrico e a tensão mecânica seriam dadas por,

$$P = \eta^T E - 2 \gamma ET \quad (11)$$

$$S = s^E T - \gamma E^2 \quad (12)$$

onde η^T é a susceptibilidade elétrica na condição de tensão nula, s é o módulo elástico de compliance na condição de campo nulo, e γ é o coeficiente de eletro-estrisão. Assim, 2γ pode ser interpretado como a dependência da susceptibilidade elétrica na tensão.

Consequentemente, para observar a presença da piezoeletricidade - aparente pode-se fazer, ou uma medida da polarização elétrica com a aplicação de um campo elétrico constante (E_0) e uma tensão mecânica variável (T), ou uma medida da deformação mecânica (em $T = 0$) com a superposição de um campo elétrico constante (E_0) e um campo elétrico variável (E) muito menor do que

E_0 , de maneira que o termo E^2 é linearizado: $\gamma (E + E_0)^2 = \gamma E_0^2 + 2 \gamma E E_0$.

Considerando as equações (11) e (12), e fazendo

$$P_0 = \eta E_0, \quad S_0 = \gamma E_0^2, \quad \text{e} \quad d = 2 \gamma E_0, \quad \text{temos que}$$

$$P = P_0 + dT \tag{13}$$

$$S = S_0 + dE. \tag{14}$$

Assim, d é o coeficiente da piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico.

Algumas observações na piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico e o método de medição, serão apresentados no capítulo a seguir.

C A P Í T U L O I I I

Materiais e Método

III- MATERIAIS E MÉTODO

III.1 Amostras

Filmes de polímeros comerciais de espessura constante foram obtidos, e eletrodos de alumínio foram depositados a vácuo neles, com a ajuda de uma máscara metálica, e as amostras assim cortadas. O tamanho aproximado das amostras foi de (50 x 8 x 0,05)mm. Tomou-se cuidado para que os eletrodos depositados na amostra cobrissem a área das fases completamente, e fizeram-se cortes adequados para o encaixe nos suportes.

Desta maneira prepararam-se amostras dos seguintes filmes comerciais: Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVF_2), Poli (Fluoreto de Vinila) (PVF), Poli (Cloreto de Vinila) (PVC), Poli (Tetra Fluoroetileno) (Teflon), Poliamida (Nylon 11), e Polietileno de alta densidade (HDPE).

As amostras de materiais polares, foram termicamente tratadas em curto circuito, em temperaturas adequadas ($\approx 95^\circ C$), para remover os efeitos piezoelétricos intrínsecos.

III.2 Eletrômetro Diferencial

Para a determinação da constante piezoelétrica se fez uso de um eletrômetro diferencial. O aparelho é baseado numa idéia de Eiichi Fukada⁽¹²⁾ e foi completamente construído no IFSQ. Parte deste trabalho é aqui apresentada.

O método depende do cancelamento da carga de polarização piezoelétrica, com uma carga determinada por um potencial conhecido e aplicado através de uma capacitância e de uma resistência também conhecidas, e o nulo é detectado. O cancelamento da tensão elétrica gerada pela carga da polarização piezoelétrica implica a condição de campo elétrico nulo na amostra durante todo o

ciclo da força aplicada. Condição que é essencial na determinação dos coeficientes piezoelétricos de tensão (eqs. 1, e 4). Este sistema também permite medir amostras com resistência elétrica relativamente baixa, mantendo a condição de ausência de corrente de condução, importante nas situações de medição de amostras hidratadas.

A Figura III.1, mostra um diagrama simplificado do aparelho para medir simultaneamente os efeitos piezoelétricos de tensão e a condutividade elétrica. Logo na Figura III.2, pode-se ver um diagrama esquemático mais completo do sistema. Uma tensão mecânica senoidal é aplicada longitudinalmente a um filme numa frequência constante por meio de um transdutor eletromagnético. A corrente na espiral do transdutor indica a magnitude da força deformativa na amostra (Apêndice 1). Para poder cancelar a voltagem piezoelétrica no filme deriva-se, da corrente impulsora, uma voltagem canceladora a qual é fornecida à amostra através de uma capacitância (C) e uma resistência (R). A primeira cancela o componente da voltagem piezoelétrica em fase com a força, e a segunda cancela o componente da voltagem piezoelétrica 90° fora de fase. A voltagem que a amostra gera é conduzida a retificadores síncronos, e que tem uma voltagem de referência em fase e uma voltagem de referência 90° fora de fase com a corrente impulsora. Pelo ajuste de dois potenciômetros (θ' e θ'') se observa nos galvanômetros (GA) o ponto nulo nas voltagens de saída dos retificadores síncronos.

Entretanto se fazem as determinações piezoelétricas a amostra em contra-se sujeita a um potencial constante V_0 aplicado através de um filtro. O nanoamperímetro (NA) permite determinar simultaneamente com as medidas piezoelétricas, a condutividade e correntes de polarização e despolarização na amostra.

A Figura III.3, mostra componentes do circuito eletrônico essencial. Os circuitos integrados são empregados como amplificadores e como reti

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

Para uma indicação nula nos galvanômetros (GA), os potenciômetros (θ' e θ'') indicam os componentes real e imaginário do coeficiente piezoelétrico de tensão ($d = d' - j d''$). Simultaneamente, o eletrômetro (NA) mede a corrente de condução e a polarização induzidas pelo campo elétrico, ou, com a fonte V_0 ligada a terra, mede a corrente de despolarização da amostra.

Figura III.2 - Diagrama esquemático do eletrômetro diferencial para medir a piezoeletricidade inerente e (ou) induzida pelo campo.

Com a indicação de nulo nos galvanômetros (GA), os potenciômetros dão uma leitura dos componentes real e imaginária da constante piezoelétrica de deformação ($d = d' - id''$). Simultaneamente o nanoamperímetro (NA) mede a condução induzida pelo campo e a corrente de polarização; ou mede a corrente de despolarização com a fonte DC aterrada.

Figura III.3 - Esquema do circuito eletrônico essencial.

A tensão de cancelamento, do sinal piezoelétrico gerado na amostra, é obtida através de malhas formadas por chaves, potenciômetros, resistências e capacitores. O sinal é amplificado por amplificadores diferenciais, e por amplificadores estáveis sintonizados. Os componentes (0° e 90° fora de fase) são recebidos pelos multiplicadores xy respectivos, e comparados com o sinal de referência obtido da tensão ao transdutor de força. O produto é integrado tal que somente o sinal com a frequência (20 Hz) do oscilador, que alimenta o transdutor, tem um componente não nulo. O erro é anulado por meio dos potenciômetros.

ficadores síncronos. A tensão de cancelamento do sinal piezoelétrico gerado na amostras, é obtida através de malhas formadas por chaves, potenciômetros, resistências e capacitores. A amplificação do erro é primeiramente feita por um amplificador diferencial de transistores FET, e logo por uma série de amplificadores estáveis sintonizados. O sinal é dirigido a dois multiplicadores xy , um para cada componente (0° ou 90° em relação à referência) dela que multiplicam o erro com o sinal de referência obtido da tensão aplicada ao transdutor de força. O produto é convertido em uma tensão e integrado tal que somente o sinal com a frequência (20 Hz) do oscilador, que alimenta o transdutor, tem um componente não-nulo. O erro pode ser anulado por meio dos potenciômetros, um para cada fase deste.

A Figura III.4, mostra um esquema do criostato no qual as amostras são colocadas para serem medidas, e por meio do qual podem-se variar as condições ambientais de temperatura e umidade. Consiste, essencialmente em três caixas metálicas concêntricas. A caixa externa é eletricamente isolada das outras, e serve de retentor ao isolante térmico. A caixa intermediária contém o elemento aquecedor e serve de reservatório para o líquido refrigerante. A caixa interna é a câmara da amostra. A monitoria da temperatura é feita por meio de um termopar de cobre-constantan e um registrador x-y ou um milivoltímetro.

A amostra já cortada no tamanho adequado e com os eletrodos depositados nela, é colocada no criostato e presa no lugar por dois braços de Teflon e porcas metálicas, as quais estão em contato elétrico com os eletrodos na amostra e o resto da aparelhagem. Como pode-se ver na Figura III.5, estes braços são concêntricos, e não entram em contato com o criostato.

A tensão deformativa constante na amostra é aplicada por meio de um parafuso metálico, no qual encaixa-se um dos braços de Teflon, e tem um passo conhecido (0.11 Cm), como pode-se ver na Figura III.6; o outro braço de

Figura III.4 - Esquema do criostato no qual as amostras são colocadas para serem medidas, e controlar as condições ambientais de temperatura e umidade.

O criostato é formado por três caixas concêntricas e é constituído das seguintes partes: A) Isolante elétrico; B) Entrada dos suportes que prendem a amostra; C) Isolante térmico; D) Espaço para líquido refrigerador; E) Elementos aquecedores; F) Câmara da amostra; G,H) Isolantes térmicos para a tampa; I) Tampa; J) Entrada do termopar (cobre-constantan); K) Entrada do líquido refrigerador.

Figura III.5 - Sistema de suporte da amostra no criostato.

Na figura esquematiza-se a disposição da amostra dentro do criostato: A) Criostato; B) Ligação elétrica; C) Amostra com eletrodos depositados; D) Porca e parafusos metálicos; E) Braços suporte de Teflon.

Figura III.6 - Sistema de aplicação da deformação.

A amostra (A) é fixada nos braços suporte (B). Um dos braços-suporte (B') pode ser movido ao longo do eixo e mantido numa determinada posição por um sistema de parafusos concêntricos (C). O outro braço suporte (B'') é acoplado ao transdutor (D) que está recebendo um sinal de 20 Hz e assim aplica à amostra uma tensão deformativa senoidal nessa mesma frequência. O ponto luminoso, no papel milimetrado (E) procedente da fonte de luz coerente (F) é refletido no espelho (G), permanecerá na posição de "não tensão" enquanto a amostra se encontrar livre de qualquer tensão deformativa. No momento em que os parafusos em (C) fizerem com que o braço-suporte (B') se desloque, a amostra estará submetida a uma tensão deformativa constante; o braço (B'') se deslocará uma distância equivalente à do (B') e o espelho (G) acompanhará este movimento fazendo com que o ponto luminoso em (E) ocupe uma nova posição. Quando o transdutor receber o sinal de 20 Hz, a amostra será submetida a uma tensão deformativa senoidal nesta frequência e o espelho acompanhará esta vibração fazendo com que o ponto luminoso em (E) oscile em torno do ponto de tensão constante.

Teflon é encaixado ao transdutor eletromagnético, o qual aplica uma tensão de formativa senoidal à amostra. Ambas as tensões são qualitativamente observadas por meio da deslocação, num papel milimetrado, de um ponto luminoso refletido num espelho e procedente de uma fonte de luz coerente (Apêndice II). O espelho, por estar encostado no eixo do transdutor eletromagnético, vibra com a mesma frequência deste. A localização da fonte e do papel milimetrado são conhecidas. Desta maneira é possível detectar qualquer perda da tensão aplicada.

Na Figura III.7, apresenta-se a fotografia de uma amostra pronta para ser colocada no criostato.

A Figura III.8, é uma fotografia que mostra o criostato para a montagem e medição das amostras.

A Figura III.9, é uma fotografia na qual mostra-se o sistema de parafusos concêntricos aplicadores da tensão constante, e a fonte de luz coerente. Nota-se também, o medidor digital de temperatura, e o oscilador que encontra-se atrás do criostato.

A Figura III.10, é também uma fotografia, a qual mostra o sistema em geral.

A frequência utilizada para que o transdutor eletromagnético aplique uma tensão senoidal, foi de 20 Hz, já que os efeitos ressonantes eram mínimos por volta deste valor.

Fêz-se uso de uma técnica modular para construir o eletrômetro (15). Os estágios de baixo nível, com alta impedância de entrada, tinham blindagem eletrostática, e ligações coaxiais conduziam o sinal à amostra.

No início de uma série de medições era feita a calibração, a qual não tinha necessidade de ser feita de novo.

A precisão do sistema é de 30%, e a sensibilidade é de $\pm 10^{-13}$ - Coulombs.

Figura III.7 - Fotografia de amostra pronta para ser colocada no criostato.

Pode-se observar o eletrodo de alumínio depositado e que cobre a superfície inteira. O corte é para evitar contato com o parafuso que segura a porca no braço-suporte. As dimensões características são (50 X 8 X 0,05)mm.

Figura III.8 - Criostato para o controle das condições ambientais durante a medição do efeito piezoelétrico de tensão em filmes.

Nota-se os braços-suporte de Teflon e porcas metálicas para contato elétrico. O transdutor eletromagnético, à esquerda, aplica uma tensão mecânica senoidal. À direita, observa-se parte do sistema de parafusos concêntricos para a aplicação de uma tensão mecânica constante. Nota-se, também, o orifício para a colocação do líquido refrigerante.

Figura III.9 - Vista do sistema de medição de temperatura e de tensão mecânica.

Mostra-se o sistema de parafusos concêntricos para a aplicação da tensão mecânica constante. Nota-se o medidor digital de temperatura, e a fonte de luz coerente. Parcialmente coberto pelo criostato, pode-se observar o oscilador que alimenta o sistema.

Figura III.10 - Visão geral do eletrômetro diferencial.

Observa-se a fonte-DC, chaves e potenciômetros, e circuitos impressos. Os cabos coaxiais vão diretamente aos eletrodos da amostra.

III.3 Considerações Experimentais

Considerando, novamente, a Figura III.1, observa-se que (V) é a tensão elétrica aplicada ao transdutor, e (θ') e (θ'') são as frações, desta tensão, dadas pelos divisores resistivos, e que vão dar um nulo nos galvanômetros através da capacitância (C) e a resistência (R), respectivamente. Em consequência, considerando que ω é a frequência angular do oscilador, as cargas elétricas que cancelariam às cargas geradas na amostra, estariam dadas por

$$\begin{aligned} Q' &= \theta' CV \\ Q'' &= \theta'' \frac{V}{\omega R} \end{aligned} \quad (15)$$

A incorporação de ω nas cargas de cancelação, conjuntamente com o fato de os eletrodos efetivamente cobrirem as áreas (A) da amostra, e que, as dimensões ao longo da direção de medida da polarização são muito menores que as dimensões que determinam a área A , garantem que a amostra encontra-se em condição de campo elétrico nulo, durante todo o ciclo da força aplicada. Esta condição é essencial na determinação dos coeficientes de piezoeletricidade de tensão, (Equações 1 e 4).

Se a condição nula assegura que não há tensão elétrica na amostra, então nem a capacitância e nem a resistência, da amostra, e nem a sensibilidade do galvanômetro influenciam a medida (15).

Sendo que a força (F) gerada pelo transdutor é proporcional à corrente aplicada e à tensão elétrica, tem-se,

$$F = \alpha^{-1} V \quad (16)$$

onde α é a constante do transdutor (Apendice I).

A relação entre a carga (Q) gerada na amostra, e a polarização piezoelétrica (P), é dada por,

$$P = \frac{Q}{A} \quad (17)$$

Similarmente, considerando-se a largura e a espessura da amostra como a e b respectivamente, a tensão mecânica $\bar{e}$ expressa como

$$T = \frac{F}{ab} \quad (18)$$

Pode-se, assim, empregar a definição do coeficiente de piezoeletricidade de tensão ($d = P/T$), lembrando-se que d é uma quantidade complexa ($d = d' - id''$),

$$\begin{aligned} d' &= \theta' \left(\frac{ab}{A} \right) (\propto C), \\ d'' &= \theta'' \left(\frac{ab}{A} \right) \left(\frac{\alpha}{\omega R} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

No capítulo seguinte, apresentam-se os resultados das medições dos coeficientes de piezoeletricidade de tensão nos polímeros já mencionados. A temperatura foi mudada entre -150°C até $+100^{\circ}\text{C}$. A força aplicada senoidalmente foi de 7,5 gr. força, pico a pico. A deformação típica das amostras foi de 5 μm . Os valores das constantes na equação (19) foram:

$$C = 10^3 \text{ pF},$$

$$R = 10 \text{ M } \Omega$$

$$\alpha \text{ (constante do tradutor)} = 2,7 \text{ Volts/Newton,}$$

$$\omega \text{ (Frequência angular, } 2\pi f) = 125,66 \text{ rad/seg.}$$

C A P Í T U L O I V

Resultados

IV- RESULTADOS

Os gráficos que seguem, mostram em síntese as medições feitas do coeficiente piezoelétrico de tensão (d) obtido para os diferentes materiais mencionados no capítulo anterior.

A Figura IV.1, mostra os componentes (d' e d'') da constante piezoelétrica de tensão, para vários filmes de polímeros, induzida pela aplicação de um campo elétrico d.c. Observou-se uma boa linearidade entre as constantes piezoelétricas e o campo elétrico. Para um valor do campo elétrico de 10^6 volts/metro, o valor de d' para o Poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVF_2) é de 7×10^{-14} coulomb/newton. Este é um valor pequeno comparado com a constante piezoelétrica dos cristais (para quartzo é $d = 2 \times 10^{-12}$ coulomb/newton), e também é pequeno comparado com o valor publicado para o coeficiente piezoelétrico do eletreto de PVF_2 , $d' = 7 \times 10^{-12}$ coulomb/newton. Já a Figura IV.2, - mostra os valores observados, colocados em escala logarítmica.

A Figura IV.3, mostra relações similares entre os componentes d' e d'' e o campo elétrico para a amostra de Poli (Cloroeto de Vinila) (PVC) com tratamento em diferentes temperaturas. Para evitar que o filme se tornasse um eletreto, o campo d.c. teve o seu sinal invertido para cada medição. Observou-se uma boa linearidade para d' e d'' , em todas as temperaturas utilizadas.

A Figura IV.4, mostra a dependência da temperatura para d' e d'' - do PVC, com um campo d.c. constante de 2×10^6 volts/metro. Ambos os d' e d'' aumentam notavelmente perto da temperatura de transição vítrea ($\approx 80^\circ C$). A condutividade d.c., determinada simultaneamente com as medições piezoelétricas, também aumentam nas mesmas temperaturas.

A Figura IV.5, mostra a dependência de d' e d'' no campo d.c., medida na temperatura ambiental, e para a mesma amostra de PVC, antes e depois do aquecimento. A curva (a) é para uma amostra nova antes do aquecimento.

Figura IV.1 - Os componentes : real e imaginário da Constante Piezoelétrica de Tensão

Os componentes real e imaginário da constante de piezoeletricidade de tensão $d = d' - id''$, para varios tipos de filmes poliméricos, induzida pela aplicação de um campo elétrico d.c. constante.

Figura IV.2 - Piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico.

A inclinação das curvas mostra a linearidade do efeito, como também mostra que o coeficiente de proporcionalidade é maior para as substâncias polares.

Figura IV.3 - Os componentes da piezoeletricidade de tensão, $d = d' - id''$, induzida pelo campo elétrico, para um filme de Poli (Cloroeto de Vinila) em várias temperaturas.

Figura IV.4 - Dependência da temperatura

A dependência da temperatura dos componentes d' e d'' para o $\text{Poli (Cloroeto de Vinila)}$, com um campo elétrico d.c. constante de 2×10^6 volts/metro. As curvas de resfriamento diferem das curvas de aquecimento já que a amostra conserva uma polarização permanente quando resfriada sob um campo elétrico aplicado.

Figura IV.5 - Os componentes da piezoeletricidade de tensão induzida pelo campo, em uma amostra de Poli (Cloroeto de Vinila), depois de um tratamento térmico.

As curvas a e a' mostram que a amostra original tinha uma pequena polarização residual. As curvas b e b' mostram a polarização retida pela amostra depois de um aquecimento a 95°C e consequente resfriamento com um campo elétrico aplicado de -2×10^6 volts/metro. As curvas c e c' demonstram o efeito de neutralização devido ao resfriamento de 80°C até o ambiente, com os eletrodos em curto-circuito. Estas medições foram feitas numa temperatura constante de 20°C.

Pode-se ver que a piezoeletricidade induzida é relacionada linearmente ao campo d.c.. O fato que a linha não passe pela origem, indica que a amostra já tem uma pequena polarização residual presente. A curva (b) resultou de analisar a amostra após resfriamento de 950°C até a temperatura ambiental, similar ao tratamento mostrado na Figura II.2; esta curva mostra que com um campo d.c. nulo a amostra apresenta um valor considerável para a piezoeletricidade, ou seja que a amostra tenha ganho polarização residual. Na sequência os eletrodos, nas faces da amostra, foram colocados em curto-circuito e a amostra tratada termicamente a 750°C, durante a noite. Na curva (c) pode-se observar os resultados das medições em temperatura ambiental e após o tratamento anterior; nota-se que a polarização residual desapareceu e a amostra despolarizou-se.

As curvas a', b' e c', da Figura IV.5, mostram os correspondentes dados para d'' . A inclinação das curvas b' e c' é um pouco menor que a de a', a qual indica que a tangente de perda ($\tan \delta_d$), para a constante piezoeletrica, torna-se pequena pelo aquecimento.

CAPÍTULO V

Discussão

V- DISCUSSÃO

Nas experiências descritas, aplica-se uma vibração longitudinal à amostra, a qual encontra-se sob uma voltagem (V) d.c. entre as suas fases de área A. Assim a variação da carga elétrica é induzida pela variação da capacitância dada pela deformação da amostra. Esta mudança na capacitância em função da deformação, pode ser representada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial S} &= \frac{\partial (\epsilon C_0)}{\partial S} \\ &= \frac{\partial \epsilon}{\partial S} C_0 + \epsilon \frac{\partial C_0}{\partial S} \end{aligned} \quad (20)$$

assim, C_0 é a capacitância em vácuo para eletrodos iguais, e ϵ é o coeficiente dielétrico.

Considerando que a área aumenta em $(1 - \sigma_1) S$, e que a espessura diminui em $\sigma_2 S$, onde σ_1 e σ_2 são as razões de Poisson respectivas, tem-se - que

$$\frac{\partial C_0}{\partial S} = C_0 (1 - \sigma_1 + \sigma_2) \quad (21)$$

já que materiais amorfos tem $\sigma_1 = \sigma_2$, e fazendo $\partial \epsilon / \partial S = \kappa$, a variação da capacitância é dada por

$$\frac{\partial C}{\partial S} = C_0 (\kappa + \epsilon) \quad (23)$$

Ao aplicar um potencial elétrico constante através da amostra com área A, e fazendo uso das equações (6, 17 e 23) tem-se um coeficiente de piezoeletricidade de deformação representado por

$$e = E_0 (\kappa + \epsilon) \quad (24)$$

Da mesma maneira, considerando as equações (9 e 24) tem-se um coeficiente de piezoeletricidade de tensão representado por

$$d = E_0 (\kappa + \epsilon) s \quad (25)$$

onde s é a constante elástica de "compliance" e E_0 é o campo elétrico constante, resultado que pode ser observado na Figura IV.2.

Observando a linearidade de d em relação ao campo elétrico $(E_0)^*$ obtem-se que

$$2 \gamma = (\kappa + \epsilon) s \quad (26)$$

o qual mostra uma combinação entre a dependência na deformação do coeficiente dielétrico e as forças elétricas geradas no dielétrico; ambas dão efeitos de deformação quadraticamente dependentes do campo elétrico⁽²⁵⁾.

Nas Figuras (IV.1 até IV.5), a inclinação das linhas entre d e E_0 indica os valores $(\kappa + \epsilon) s$, uma quantidade que envolve a constante de ele
trostição (κ), a constante dielétrica (ϵ), e a constante elástica de "compli
ance" (s).

A Figura IV.1 indica que o valor de d'/E_0 para várias classes de polímeros é da ordem dos 10^{-20} metros²/volt². Supondo que os valores típi-
cos⁽²⁶⁾ para κ , ϵ e s , tem-se que $(\kappa + \epsilon) = 3 \times 10^{-11}$ farad/metro, $c = 3 \times 10^9$ newtons/metro², e $(\kappa + \epsilon)/c \approx 10^{-20}$ farad/newton, os quais estão dentro da ordem dos valores observados.

* Cap. II, pp. 11: Coeficiente de piezoeletricidade induzido pelo campo elê
trico constante (E_0) é proporcional ao campo elétrico $d = 2 \gamma E_0$.

A Figura IV.2 mostra os valores observados da piezoeletricidade induzida pelo campo elétrico, colocados em escala logarítmica. Nota-se que o coeficiente da piezoeletricidade varia proporcionalmente ao campo aplicado, como é descrito na equação (25). Os materiais polares que tem maiores coeficientes dielétricos tais como PVF_2 e PVC apresentam maior constante de proporcionalidade. Quando a polarização residual é introduzida por um prolongado processo de polarização, como em PVF_2 , a amostra apresenta uma maior piezoeletricidade, a qual persiste ainda depois de ter retirado o campo d.c.

Assim, o método aqui descrito para medir a piezoeletricidade induzida pelo campo, dá informação sobre as propriedades dielétricas e elásticas dos polímeros. Ignorando-se a constante de eletrostição κ , a constante de piezoeletricidade aparente determina a razão de ϵ para s , ou seja o produto de ϵ e a constante elástica de "compliance" s . Considerando que ϵ e s são quantidades de relaxação nos polímeros, então d deve também ser uma quantidade relaxante. O aumento de d' e d'' nas altas temperaturas, como se mostra na Figura IV.4, pode ser atribuído ao aumento de ϵ e a diminuição de c , já que s é dada por o inverso da constante de rigidez elástica c . Este aumento também pode ser atribuído em parte, a um possível aumento no grau de cristalinidade do polímero e a um pequeno alinhamento das cadeias poliméricas.

Espera-se que a tangente de perda piezoelétrica, $\tan \delta_d$, seja a soma da tangente de perda dielétrica, $\tan \delta_\epsilon$, e a tangente de perda elástica $\tan \delta_s$ ⁽²⁴⁾. O valor da $\tan \delta_d = d''/d'$, na ordem de 10^{-1} , é obtido a partir das Figuras IV.1 e IV.3. Já que a ordem da $\tan \delta_\epsilon$ e $\tan \delta_s$ é de 10^{-2} , o valor observado de $\tan \delta_d$ deve ser a soma dos dois.

C A P Í T U L O VI

Conclusões

VI- CONCLUSÕES

Com base no apresentado, podem-se estabelecer as conclusões seguintes:

O método, descrito no capítulo III, para medir a piezoeletricidade induzida pelo campo dá uma informação combinada das propriedades elétricas e elásticas dos materiais, no caso específico, dos polímeros sintéticos.

O aumento de d' e d'' nas altas temperaturas, como observado na Figura IV.4, pode ser atribuído ao aumento de ϵ e à diminuição de c .

A piezoeletricidade aparente é maior em polímeros polares, como o PVF_2 e PVC, do que em polímeros não polares, como o Teflon e o polietileno.

Ao induzir polarização residual, na amostra, por meio de um processo prolongado de polarização, a piezoeletricidade obtida é maior, e persiste depois de retirar o campo d.c. aplicado.

*

CAPÍTULO VII

Sugestões para Trabalhos Futuros

VII- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo de amostras preparadas com diferentes graus de cristalinidade, visando a elaboração de um possível método de determinação do grau de cristalinidade em polímeros através do efeito piezoelétrico induzido pelo campo elétrico.

Estudo de amostras condutoras (eq. gelatina, colágeno, e outros materiais orgânicos naturais), fazendo uso da capacidade de detecção da corrente de condução que o aparelho tem.

Estudo de filmes poliméricos irradiados com um feixe de elétrons, aproveitando a existência de um acelerador linear (8 MeV) no Departamento.

Estudo de materiais compostos: polímero-cerâmica.

Apendices
e
Bibliografia

APÊNDICE

A.1 Constante do Transdutor

Para poder obter o valor do coeficiente piezoelétrico segundo a equação (19), se faz necessário conhecer a constante (α) do transdutor. Com este objetivo se faz a seguinte experiência: situando o transdutor com o seu eixo na vertical Figura (A.1.a), adicionaram-se vários pesos conhecidos a um suporte especial (M), e o deslocamento de um ponto luminoso em (P), gerado por uma fonte de luz coerente (L), é cancelado pela aplicação de uma corrente, por meio de uma fonte (V), e lida num amperímetro (A); (E) forma parte do eletrômetro diferencial da Figura (III.3).

Com os valores assim obtidos, Figura (A.1.b), e utilizando um fator de conversão (1 Kgf. = 9.806 Newtons), obtem-se a magnitude da constante ($\alpha = 2,7$ Volts/N).

Figura A.1

Figura A.1 - Determinação da constante do transdutor.

Na Figura mostra-se a montagem experimental utilizada para a de terminação de α : a) O transdutor (TR) em posição vertical com porta pesos (M) e espelho (S). O feixe de luz coerente segue a trajetória LS'SS'P. Os desloca mentos da posição nula do ponto luminoso em (P) são cancelados pela aplicação de uma corrente (I), com fonte em (V) (Heathkit, 0-15V) e monitorada por um amperímetro (A) (Keithley-602), e que passa por uma resistência de 5Ω (E), - que forma parte do eletrômetro diferencial (Fig.III.3), ao qual o transdutor encontra-se ligado. b) os dados obtidos são mostrados no gráfico. Considerando um fator de conversão (1 Kgf. = 9.806 Newtons) obtem-se $\alpha = 2.7 \text{ V/N}$.

A.2 Sistema de Observação da Tensão

Para determinar a deformação aplicada à amostra se faz a experiência seguinte. A montagem experimental é esquematizada na Figura (A.2,a), os braços suporte (B' e B'') são encostados um no outro. Um feixe de luz coerente da fonte (F), incide em (E) e é refletido até P. Qualquer movimento angular (θ) da maçaneta (Mz), representada num deslocamento linear (ℓ) do parafuso é transmitido a B'' e amplificado em P como uma deflexão (ℓ') da posição de equilíbrio do ponto luminoso.

Na Figura (A.2,b) apresenta-se a relação $d\ell/d\theta$. Similarmente, a figura (A.2,c) mostra a relação $d\ell'/d\theta$. A constante de proporcionalidade entre as duas relações é dada por

$$\beta = \frac{(d\ell/d\theta)}{(d\ell'/d\theta)} \quad (\text{A.1})$$

e representa a deformação real que é aplicada à amostra. O valor determinado para β é de 75 microns para cada centímetro de deflexão do ponto luminoso, considerando-se $L = 54$ cm.

(b)

(c)

Figura A.2

Figura A.2 - Sistema indicador da tensão.

Mostra-se o sistema indicador de tensão: a) Com o braço suporte B', qualquer deslocamento linear (ℓ) do parafuso é aplicado em um deslocamento (ℓ') do ponto luminoso em (E). b) Dã-se a relação $d\ell/d\theta$, onde θ é o avanço (em graus) da maçaneta do parafuso (Mz). c) Dã-se a relação $d\ell'/d\theta$. A constante de proporção $\beta = (d\ell/d\theta) / (d\ell'/d\theta)$ é a deformação real exercida na amostra. β tem valor nominal de 75 microns por centímetro de deflexão do ponto luminoso em $L = 54$ cm.

BIBLIOGRAFIA

- 01- BOTTOM, V. E. - "The Theory and Design of Quartz Crystal Units", Mc Murry Press, New York (1968).
- 02- CADY, W. G. - "Piezoelectricity", Dover, New York (1946).
- 03- SHUBNIKOV, A. V. - "Piezoelectric Textures". Academy Nauk, S. S. S. R, - Moskow (1946). Em russo, citado por Fukada, E., Advances in Biophysics 6, 121-155, (1974).
- 04- MARTIN, A. J. P. - "Tribo-electricity in Wool and Hair", Proc. Phys. Soc. 53, 186 (1941).
- 05- FUKADA, E. and YASUDA, I. - "Piezoelectric Effects in Collagen", Japan Jour. Appl. Phys. 3, 117 (1964).
- 06- FUKADA, E. and YASUDA, I. - "On the Piezoelectric Effects of Bone", Jour. Phys. Soc. Japan 12, 1158 (1957).
- 07- FUKADA, E.; DATE, M. and HIRAI, N. - "Piezoelectric Effect in Poly T. Methyl L. Glutamate". Nature, London 211, 1079 (1966).
- 08- FURUKAWA, I.; UEMATSU, Y.; ASAKAWA, K. and WADA, Y. - "Piezoelectricity, Pyroelectricity and Thermoelectricity of Polymer Films", Jour. Appl. Polym. Sci. 12, 2675 (1968).
- 09- FURUKAWA, T. and FUKADA, E. - "Piezoelectric Effect and its Temperature, Variation in Optically Active Polypropilene Oxide", Nature, London 221, 1235 (1969).
- 10- DATE, M.; TAKASHITA, S. and FUKADA, E. - "Temperature Variation of Piezoelectric Moduli in Oriented Poly T. Methyl L. Glutamate". J. Polym. Sci. A.28, 61, (1970).
- 11- FUKADA, E. - Progress in Polym. Sci., Japan 2, 329 (1971).
- 12- FUKADA, E. - Jour. Phys. Soc., Japan 10, (1955).

- 13- ZIMMERMAN, R. L.; SUCHICITAL, C. and FUKADA, E. - "Electric Field Induced Piezoelectricity in Polymer Film", Jour. Appl. Polym. Sci. 19, 1373 - 1379 (1975).
- 14- ZIMMERMAN, R. L. - "Induced Piezoelectricity in Isotropic Biomaterial", Biophys. Jour. 16, 1341 - 1348 (1976).
- 15- ZIMMERMAN, R. L. - Tese de Livre Docência, Comunicação Particular, I.F.Q. S.C., São Carlos, Brasil (1976).
- 16- FUKADA, E. - "Piezoelectricity" Private Communication, I.F.Q.S.C., Brasil (1975).
- 17- BAZHENOV, V. A. - "Piezoelectric Properties of Wood". Consultants Bureau, New York (1961), citado em (3).
- 18- FUKADA, E. - "Recent Research on the Piezoelectricity of Polymers" Private Communication, The Institute of Physical and Chemical Research. Wako. Saitama 351, Japan.
- 19- FUKADA, E. - "Piezoelectricity as a Fundamental Property of Wood", Wood Sci., Tech. 2, 299-307 (1968).
- 20- DAVIS, G. T. and BROADHURST, M. G. - "Piezoelectricity and Pyroelectricity in Polar Polymers", Annals of the International Symposium on Electrets and Dielectrics. I.F.Q.S.C., São Carlos, Brasil, pp. 229 (1977).
- 21- HAYAKAWA, R. and WADA, Y. - Advan. Polym. Sci. 11, 1 (1973).
- 22- YAMAGAMI, H. and FUKADA, E. - "A Model Experiment for Piezoelectric Relaxation in Polymers", Polym. Jour. 5,3, 309 - 315 (1973).
- 23- NYE, J. F. - "Physical Properties of Crystals" Oxford University Press, London (1964).
- 24- FUKADA, E. and NISHIYAMA, K. - Japan Jour. Appl. Phys. 11, 36 (1972).
- 25- JEANS, S. J. - "The Mathematical Theory of Electricity and Magnetism" Cambridge University Press, fifth edition reprint, London (1964)pp 179.

26- Interscience Publishers-"Encyclopedea of Polymer Science and Technology",
John Wiley and Sons Inc., New York (1969).