

A Review on Piezoelectricity, Poling and Their Measuring Methods in Semi-Crystalline Polymers

Kamran Foroutani¹, Seyyed Mostafa Hosseini^{1*}, and Ali Akbar Yousefi²

1. Jihad Organization, Science and Technology Center, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 30 November 2014, Accepted: 1 March 2015

Abstract

Piezoelectric materials are used in manufacturing of piezoelectric sensors. Actually, sensors are the electromechanical converters which convert and reverse the mechanical waves and forces into the electrical signals. Piezoelectric property was firstly discovered in ceramics. However, because of the need to piezoelectric materials with large surfaces and high flexibility in many applications, and also because of the relatively low price and facile manufacturing technology of polymers in comparison with ceramics, polymers are the material of choice that have been studied more extensively. Piezoelectric polymeric sensors and actuators offer the advantage of processing flexibility because they are light, tough, readily manufactured into large areas, and can be cut into complex shapes. Accordingly, in this review article, the piezoelectric property and characteristics requirements for piezoelectric polymers (the mechanism and key components required for developing piezoelectricity in semi-crystalline polymers) are studied, and various poling methods of piezoelectric polymers and different methods for measuring piezoelectric response are described.

Keywords

piezoelectric property,
semi-crystalline polymers,
poling,
ferroelectricity,
sensor

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mo.hosseini@ippi.ac.ir

مروری بر پلیمرهای پیزوالکتریک، روش‌های قطب‌دهی و اندازه‌گیری خواص پیزوالکتریک در پلیمرهای نیمه‌بلوری

کامران فروتنی^۱، سید مصطفی حسینی^{۱*}، علی اکبر یوسفی^۲

۱- تهران، سازمان جهاد، مرکز علوم و فناوری

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۹ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۱۰

از مواد پیزوالکتریک، در ساخت حسگرهای پیزوالکتریک استفاده می‌شود. در واقع، حسگر مبدلی الکترومکانیکی است که امواج و نیروهای مکانیکی را به علامت‌های الکتریکی و برعکس تبدیل می‌کند. خاصیت پیزوالکتریک ابتدا در سرامیک‌ها کشف شد. اما، به دلیل نیاز به مواد پیزوالکتریک با سطح بزرگ و انعطاف‌پذیری زیاد در بسیاری از کاربردها و نیز قیمت نسبتاً ارزان و فناوری تولید ساده پلیمرها، این مواد مطالعه شدند. حسگرها و عملگرهای پیزوالکتریک پلیمری از فرایندپذیری مناسبی برخوردارند. این فرایندپذیری مناسب به سبب وزن اندک، چقرمگی، قابلیت تولید در مساحت‌های زیاد و نیز امکان برش و ایجاد اشکال پیچیده است. از این رو، در این مقاله ابتدا خاصیت پیزوالکتریک و ویژگی‌های لازم برای ایجاد این خاصیت در پلیمرها (سازوکار و مؤلفه‌های کلیدی لازم برای ایجاد پیزوالکتریسیته در پلیمرهای نیمه‌بلوری) بررسی و در ادامه روش‌های مختلف قطب‌دهی پلیمرهای پیزوالکتریک و نیز انواع روش‌های اندازه‌گیری پاسخ پیزوالکتریک به طور مفصل بحث می‌شود.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال پنجم، شماره ۴

صفحه ۶۵-۵۴، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

چکیده



کامران فروتنی



مصطفی حسینی



علی اکبر یوسفی

واژگان کلیدی

خاصیت پیزوالکتریک،
پلیمرهای نیمه‌بلوری،
قطب‌دهی،
فروالکتریسیته،
حسگر

مقدمه

امروزه حسگرها از اجزای مهم ابزارهای سنجش علمی، وسایل عمومی و حتی نظامی هستند. در واقع، اگر این نوع قطعات در تجهیزات امروزی وجود نداشته باشند، آن‌ها قابلیت برهم کنش با محیط اطراف خود را نخواهند داشت و عملاً بدون استفاده می‌شوند. حسگرها از قسمت‌های مختلف، شامل بخش اصلی با قابلیت حس کردن تغییرات محیط اطراف، مجموعه‌ای از تجهیزات جانبی و مدارهای الکتریکی و الکترونیکی، تشکیل شده‌اند. حسگر، مدلی الکترومکانیکی است که امواج و نیروهای مکانیکی را به علامت‌های الکتریکی و برعکس تبدیل می‌کند. این نوع حسگرها را حسگرهای پیزوالکتریک می‌نامند. از مواد پیزوالکتریک همچون مواد سرامیکی، مانند باریتانات ($BaTiO_3$) و زیرکونات تیتانات (PZT) و مواد پلیمری مانند پلی(وینیلیدن فلئوئورید) (PVDF) یا پلی(وینیلیدن فلئوئورید) (PVF_2) و پلی‌آمیدهای فرد در ساخت حسگرهای پیزوالکتریک استفاده می‌شود [۱].

مواد پیزوالکتریک بلوری هستند که در امتداد یکی از محورهای بلور، قطبش خود به خود نشان می‌دهند. این خاصیت ابتدا در سرامیک‌ها کشف شد. به طور کلی، به منظور توجیه رفتار پیزوالکتریک، می‌توان از نظریه زیر استفاده کرد. بر اساس این نظریه، مقدار چگالی بار سطحی (σ) با حجم قطبش ماده (P) برابر بوده و مقدار آن از معادله (۱) به دست می‌آید:

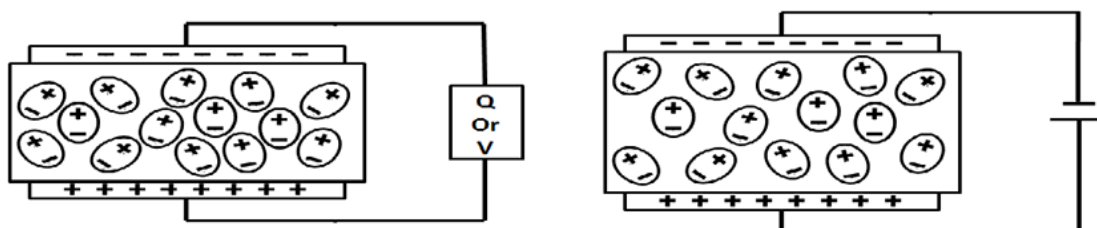
$$P = \frac{N\mu}{V} \cos \theta \quad (1)$$

در این معادله، N تعداد گشتاور دوقطبی‌های موجود در حجم V ماده، μ مقدار گشتاور دوقطبی، $\cos \theta$ میانگین کسینوس زاویه بین جهت گشتاور دوقطبی‌ها و جهت قطبش کلی ماده (معمولاً عمود بر سطح فیلم) است. بر اساس معادله (۱) با تغییر حجم ماده، که ناشی از تغییرات دمایی یا اعمال تنش است، مقدار قطبش کلی ماده تغییر می‌کند. تغییر مقدار قطبش ماده، موجب تغییر چگالی بار سطحی و در نتیجه ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی در جهت ضخامت فیلم و

تولید جریان الکتریکی در یک مدار بسته می‌شود. در شکل ۱ فرایندهای یاد شده، نشان داده شده‌اند [۲].

به دلیل نیاز به مواد پیزوالکتریک با سطح بزرگ و انعطاف‌پذیری زیاد در کاربردهای خاص از قبیل مبدل‌ها و نبود قابلیت لازم در سرامیک‌ها، پلیمرها مطالعه شدند و این خاصیت در پلی(وینیلیدن فلئوئورید) کشف شد. این کشف از جهت این که موادی با قابلیت تولید سطوح بسیار نازک و انعطاف‌پذیر پیزوالکتریک را میسر می‌ساخت، از اهمیت بسیار زیادی برخوردار شد. با گذشت چند سال از این کشف، توسعه قابل توجهی در ساخت وسایل مرتبط با مواد پیزوالکتریک به وجود آمد. به طور کلی انطباق‌پذیری، انعطاف‌پذیری، چقرمگی و سبکی دلایل استفاده از پلی(وینیلیدن فلئوئورید) به جای پیزوالکتریک‌های سرامیکی در کاربردهای گوناگون است [۲].

در حالت کلی، پلیمرهای پیزوالکتریک زیرمجموعه پلیمرهای فعال الکتریکی هستند. پلیمرهای فعال الکتریکی با قرار گرفتن در میدان الکتریکی، یکی از خواص فیزیکی یا اندازه و شکل آن‌ها تغییر می‌کند. این خاصیت در اغلب این‌گونه پلیمرها برگشت‌پذیر است. یعنی با تغییر بعضی از خواص فیزیکی آن‌ها، اختلاف پتانسیل الکتریکی و در نتیجه جریان الکتریکی در آن‌ها ایجاد می‌شود. با توجه به سازوکار و نوع تغییر ماهیتی که منجر به ایجاد جریان الکتریکی می‌شود، این پلیمرها به دو گروه عمده پلیمرهای الکترونی و یونی تقسیم می‌شوند. پلیمرهای الکترونی خود به دو گروه عمده الاستومرهای دی‌الکتریک و پلیمرهای فروالکتریک دسته‌بندی می‌شوند. پلیمرهای یونی نیز به چند زیرگروه پلیمرهای رسانا، پلیمرهای یونی، کامپوزیت‌های پلیمر یونی- فلز و پلیمر- کربن تقسیم می‌شوند. همان‌طور که گفته شد، پلیمرهای پیزوالکتریک از جمله پلیمرهای فروالکتریک هستند. هر ماده که قابلیت تولید کار مکانیکی را در اثر عبور جریان الکتریکی داشته باشد و برعکس در اثر اعمال کار مکانیکی، جریان الکتریکی تولید کند، پیزوالکتریک به شمار می‌رود. این ویژگی به دلیل ساختار شبکه‌ای نامتقارن و قطبش‌پذیری خود به خود در اثر چرخش



شکل ۱- عملکرد یک فیلم پلیمری پیزوالکتریک با دو الکتروند نازک رسانا در دو طرف فیلم [۲].

فروالکتریک، پیروالکتریک نیستند. فروالکتریسته خاصیتی از مواد دی‌الکتریک است که قطبش الکتریکی خود به خود نشان می‌دهند. به عبارتی، جدایش مرکز بار الکتریکی مثبت و منفی موجب می‌شود تا یک سمت بلور مثبت و سمت مخالف منفی شود و جهت آن نیز می‌تواند با اعمال میدان الکتریکی مناسب معکوس شود. نام فروالکتریسته به واسطه شباهت با مواد فرومغناطیس به آن اطلاق شده است که این پدیده در موادی مانند آهن رخ می‌دهد. در کل فروالکتریسته برای مواد بلوری یا حداقل در نواحی بلوری مواد نیمه‌بلوری تعریف می‌شود. البته در چند سال اخیر، تعدادی از پژوهشگران احتمال وجود فروالکتریسته در پلیمرهای بی‌شکل را مطرح کرده‌اند که این فروالکتریسته بدون وجود ساختار بلوری در ماده است [۴].

مشخصات پلیمرهای پیزوالکتریک

ویژگی‌های پلیمرها در مقایسه با مواد معدنی بسیار متفاوت و متنوع است. به این شکل که پلیمرها به طور منحصر به فرد، دارای شرایط لازم برای پرکردن نواحی فرو رفته است. در جایی که بلورهای منفرد و سرامیک‌ها قابلیت انجام یک عملکرد مؤثر را ندارند، پلیمرها می‌توانند مفید واقع شوند. همان‌طور که در جدول ۱ اشاره شده است، ثابت کرنش پیزوالکتریک (d_{31}) برای پلیمر کمتر از سرامیک است. پلیمرهای پیزوالکتریک، ثابت‌های تنش پیزوالکتریک (g_{31}) بیشتری دارند. این موضوع حاکی از آن است که پلیمرها حسگرهای بسیار بهتری نسبت به سرامیک‌ها هستند. حسگرها و عملگرهای پلیمری پیزوالکتریک به دلیل وزن اندک، چقرمگی، دارا بودن قابلیت ساخته شدن به شکل نواحی بزرگ و نیز دارا بودن قابلیت برش و درآمدن به اشکال پیچیده، فرایندپذیری آن‌ها از انعطاف مناسبی برخوردار است. همچنین، پلیمرها استحکام و مقاومت ضربه‌ای زیادی نشان می‌دهند. از سایر ویژگی‌های قابل ذکر پلیمرها می‌توان به این موارد اشاره کرد: ثابت دی‌الکتریک، سختی یا سفتی کشسانی و چگالی کم که به

ساختارهاست. از میان پلیمرهای فعال الکتریکی، دو گروه پلیمرهای پیزوالکتریک و پلیمرهای رسانا از نظر کاربرد و مطالعات به عنوان پلیمر هوشمند شناخته شده‌اند و هوشمندی این مواد در تبدیل پیوسته و برگشت‌پذیری نیروی مکانیکی به الکتریکی و برعکس است [۳].

پلیمرهای پیزوالکتریک

پلیمرهای پیزوالکتریک، از جمله مواد هوشمند هستند. برای این مفهوم معمولاً از عبارات دیگری نظیر مواد فعال، مواد انطباق‌پذیر، دستگاه‌های فعال و سامانه‌های هوشمند نیز استفاده می‌شود. اصطلاح مواد هوشمند معمولاً به موادی اطلاق می‌شود که یک یا چند خاصیت آن مواد در پاسخ به عملگر خارجی تغییر کند. متداول‌ترین سامانه‌های مواد هوشمند عبارت از مواد پیزوالکتریک، آلیاژهای حافظه‌شکلی، سیالات الکترورنولوژی و الیاف نوری هستند. مواد پیزوالکتریک، آلیاژهای حافظه‌شکلی و سیالات الکترورنولوژی به عنوان عملگر و الیاف نوری به طور عمده به عنوان حسگر به کار می‌روند. در میان این مواد فعال و هوشمند، امروزه از مواد پیزوالکتریک به دلیل پاسخ الکترومکانیکی سریع و ایجاد نیروی زیاد بدون نیاز به تجهیزات لازم برای تولید توان زیاد، به طور گسترده استفاده می‌شود. یک تعریف قدیمی و مرسوم پیزوالکتریسته (که اصطلاح یونانی برای فشار-الکتریسته است) عبارت از ایجاد و تولید قطبش الکتریکی در یک ماده در پاسخ به تنش مکانیکی است. این پدیده به عنوان "اثر مستقیم" معروف است. مواد پیزوالکتریک "اثر معکوس" نیز نشان می‌دهند که عبارت از تغییر شکل مکانیکی به محض استفاده از علامت یا بار الکتریکی است.

پیزوالکتریسته خاصیت بسیاری از سرامیک‌ها، پلیمرها و سایر سامانه‌های زیستی است. پیروالکتریسته زیرمجموعه‌ای از پیزوالکتریسته است که بر اساس آن قطبش، تابعی از دماست. بسیاری از مواد پیروالکتریک، فروالکتریک هستند گرچه تمام مواد

جدول ۱- مقایسه خواص مواد سرامیکی و پلیمری پیزوالکتریک استاندارد [۴].

ویژگی‌های چشمگیر	k_{31}	g_{31} (mV-m/N)	d_{31} (pm/V)	ماده
انعطاف‌پذیر، وزن اندک، مقاومت صوتی پایین	۰/۱۲	۲۴۰	۲۸	پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)
شکننده، سنگین، سمی	۰/۳۴	۱۱	۱۷۵	زیرکونات تیتانات (PZT)

ویژگی‌های مکانیکی پلیمر را معین می‌کند. درحالی که بلورک‌ها دارای دمای ذوب هستند که معین کننده حد بالایی دمای کارکرد پلیمر است. درجه بلورینگی در چنین پلیمرهایی به روش تهیه و تاریخچه گرمایی آن‌ها وابسته است. اکثر پلیمرهای نیمه‌بلوری دارای چند ساختار بلوری متفاوت (فازهای چندشکلی) هستند که بعضی از آن‌ها امکان دارد، قطبی باشند. جهت‌دهی مکانیکی، تاب‌کاری (سرد کردن تدریجی مذاب پلیمر) و اصلاح به وسیله ولتاژ زیاد نشان داده شده است که می‌توانند در تغییر ساختارهای بلور ماده مؤثر واقع شوند.

کشیدن پلیمر، به طور اساسی نواحی بی‌شکل پلیمر را جهت داده (شکل ۲-ب) و به چرخش یکنواخت و یکسان بلورک‌ها با میدان الکتریکی کمک می‌کند. بر اساس اینکه کشش تک‌جهتی یا دوجهتی باشد، خواص مکانیکی و الکتریکی در صفحه فیلم پلیمری به شدت ناهمسان یا همسان خواهد بود. قطب‌دهی الکتریکی (electrical poling)، مطابق شکل ۲-ج، با اعمال میدان الکتریکی در عرض ضخامت فیلم پلیمری ایجاد می‌شود [۴].

فروالکتریسته در پلیمرهای نیمه‌بلوری

در میدان‌های الکتریکی قوی، قطبشی که در پلیمرهای نیمه‌بلوری مانند پلی‌وینیلیدن فلئوراید رخ می‌دهد با میدان الکتریکی اعمالی غیرخطی است. این غیرخطی بودن در قطبش به عنوان پسماند (hysteresis) معرفی می‌شود. وجود یک قطبش خود به خود همراه با قطبش برگشت‌پذیر (که با یک حلقه پسماند مشخص می‌شود) معمولاً به عنوان اثبات فروالکتریسته پذیرفته شده است. دمای کوری، نزدیک به دمای ذوب پلیمر (کمی کم‌تر) است. در کمتر از دمای کوری، پلیمر فروالکتریک بوده و در بیشتر از آن ماهیت عدم

حساسیت ولتاژ زیاد منجر می‌شود. از مشخصات یک حسگر عالی، مقاومت ظاهری مکانیکی و صوتی کم (برای کاربردهای زیر آب و پزشکی) است. همچنین پلیمرها عمدتاً یک شکست دی‌الکتریک و مقاومت در برابر میدان عملیاتی زیاد نشان می‌دهند. بدین معنا که آن‌ها می‌توانند میدان‌های عملگر بیشتری را نسبت به سرامیک‌ها تحمل کنند [۴].

ملزومات ساختاری برای پلیمرهای پیزوالکتریک

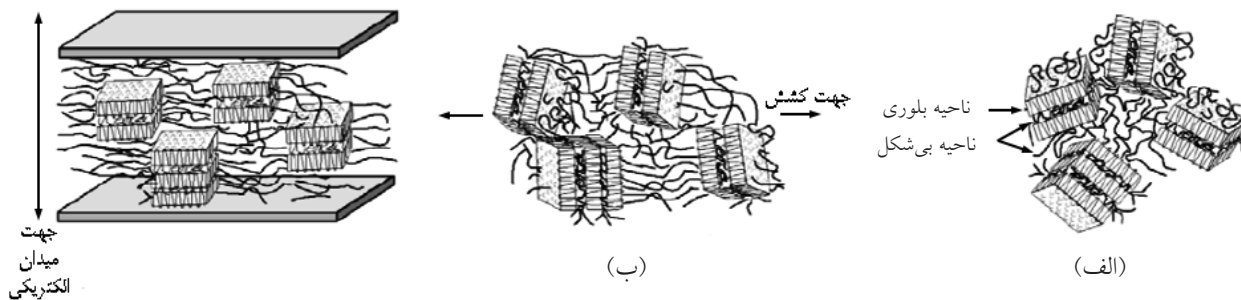
در ادامه سازوکارهای پیزوالکتریک برای پلیمرهای نیمه‌بلوری (و مختصری نیز در باره پلیمرهای بی‌شکل) توضیح داده می‌شود. در ارتباط با پایداری قطبش، گرچه شرایط مورد نیاز، روشن و واضح هستند، اما در ساده‌ترین شرایط، چهار مورد کلیدی برای تمام پلیمرهای پیزوالکتریک، صرف نظر از شکل‌شناسی وجود دارد. این موارد عبارتند از:

- ۱- وجود دوقطبی‌های مولکولی دائمی،
- ۲- قابلیت نظم‌دهی و جهت‌دهی دوقطبی‌های مولکولی،
- ۳- قابلیت نگه‌داشتن این دوقطبی‌های جهت‌گیری شده حاصل شده و
- ۴- قابلیت ماده برای تحمل کرنش‌های زیاد به هنگام قرار گرفتن تحت تنش به طور مکانیکی [۵].

پلیمرهای پیزوالکتریک نیمه‌بلوری

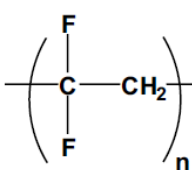
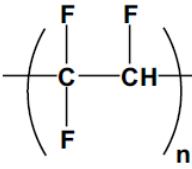
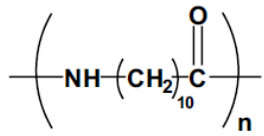
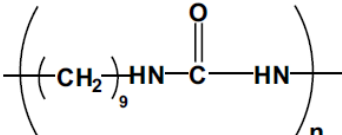
سازوکار پیزوالکتریک نیمه‌بلوری

برای آنکه پلیمرهای نیمه‌بلوری، پیزوالکتریک خوانده شوند، باید دارای یک فاز بلوری قطبی باشند. شکل‌شناسی این پلیمرها شامل بلورک‌های پراکنده شده درون نواحی بی‌شکل است (شکل ۲-الف). نواحی بی‌شکل دارای دمای انتقال شیشه‌ای است که



شکل ۲- طرح‌واره نشان‌دهنده نواحی تصادفی لایه‌های بلور و نواحی بی‌شکل در پلی‌وینیلیدن فلئوراید. شکل‌شناسی پلیمر پس از: (الف) ریخته‌گری فیلم پلیمری، (ب) جهت‌گیری فیلم با کشش مکانیکی و (ج) قرار دادن الکترودهای فلزی و قطب‌دهی الکتریکی در عرض ضخامت فیلم [۴].

جدول ۲- مقایسه خواص پیزوالکتریک تعدادی از مواد پلیمری نیمه بلوری [۴].

پلیمر	ساختار	T_g (°C)	T_m (°C)	d_{31} (pC/N)
PVDF		-۳۵	۱۷۵	۲۰-۲۸
PTrFE		۳۲	۱۵۰	۱۲
نایلون ۱۱		۶۸	۱۹۵	۳ (در ۲۵°C) ۱۴ (در ۱۰۷°C)
پلی‌اوره ۹		۵۰	۱۸۰	-

شده در این مقاله نیست، تنها به ذکر توضیحاتی مختصر در این زمینه اکتفا می‌شود. مقالات در باره پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل بسیار کمتر و محدودتر از سامانه‌های نیمه‌بلوری است، زیرا پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل کاربردهای تجاری چندانی در این زمینه ندارند. اکثر کارها و مطالعات انجام شده در زمینه پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل روی پلیمرهای دارای استخلاف‌های جانبی نیتریل، مانند پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدن سیانید وینیل استات (PVDCN/VAc)، پلی‌فنیل‌اترنیتریل (PPEN) و پلی‌سیکلوپوتان‌کربونیتریل استوار است. فعالیت پیزوالکتریکی ضعیفی نیز در پلی‌وینیل کلرید (PVC) و پلی‌وینیل استات (PVAc) مشاهده شده است. معروف‌ترین این مواد که پیزوالکتریسیته زیاد و استحکام آسایش دی‌الکتریک زیادی از خود نشان داده‌اند، کوپلیمرهای وینیلیدن سیانید هستند. جدول ۳ ساختار مولکولی و ثابت پیزوالکتریک تعدادی از پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل را نشان می‌دهد [۴].

کاربرد پلیمرهای پیزوالکتریک

کاربردهای پلیمرهای فعال الکتریکی، به ویژه پیزوالکتریک‌ها بسیار

تقارن مرکزی خود را از دست می‌دهد.

پژوهش‌های جدید انجام شده در زمینه پلیمرهای پیزوالکتریک منجر به پیشرفت فعالیت پیزوالکتریک در پلی‌وینیلیدن فلئوراید و کوپلیمرهای آن با تری‌فلئورواتیلن (TrFE) و تترافلئورواتیلن (TFE) شده است [۶،۷]. این فلئوروپلیمرهای نیمه‌بلوری در حال حاضر تنها پلیمرهای پیزوالکتریک موجود تجاری هستند. از پلیمرهای پیزوالکتریک نیمه‌بلوری دیگری که پژوهش‌های گسترده‌ای در باره آنها انجام گرفته است، نایلون‌های فرد هستند که دارای خواص پیزوالکتریک عالی در دماهای زیادند. پلیمرهای نیمه‌بلوری دیگر دارای قابلیت‌های پیزوالکتریک که بسیار مورد توجه بوده‌اند و مطالعات زیادی در باره آنها در حال انجام است، می‌توان به پلی‌آمیدها، پلی‌اوره‌ها، پلیمرهای بلور مایع و زیست‌پلیمرها اشاره کرد. واحد تکرار شونده شیمیایی و ثابت‌های پیزوالکتریک بسیاری از پلیمرهای نیمه‌بلوری در جدول ۲ ذکر شده است.

پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل

با توجه به آنکه پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل موضوع بررسی

جدول ۳- ساختار و ویژگی‌های تعدادی از پلیمرهای پیزوالکتریک بی‌شکل [۴].

پلیمر	ساختار	T_g (°C)	d_{31} (pC/N)
PVC	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	۸۰	۵
PAN	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{C N}}{\text{CH}} \right)_n$	۹۰	۲
PVAc	$\left(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	۳۰	-
P(VDCN-VAc)	$\left(\begin{array}{c} \text{C N} \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \\ \text{C N} \quad \text{O} \\ \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	۱۷۰	۱۰
PPEN	$\left(\text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{C N}}{\text{O}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right)_n$	۱۴۵	-

گسترده است.

تاکنون، پلیمرهای فروالکتریک در تعداد زیادی از دستگاه‌ها به عنوان عملگر و حسگر در کاربردهای متنوعی استفاده شده‌اند. از جمله کاربردهای متداول این مواد، می‌توان به استفاده از آن‌ها در دستگاه‌هایی نام برد که در زمینه‌های مختلف شامل تجهیزات پزشکی، روباتیک، اپتیک، رایانه‌ها، فراصوت‌دهی و مبدل‌های الکترواکوستیک کاربرد داشته‌اند. از کاربردهای شاخص پلیمرهای فعال الکتریک در زمینه زیست‌پزشکی است.

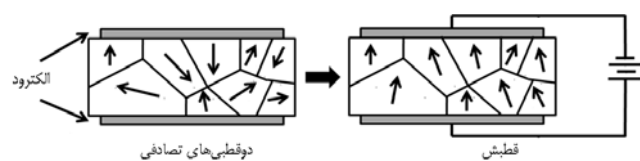
از این پلیمرها به عنوان عملگرهای ماهیچه مصنوعی، روبات‌های پزشکی برای تشخیص و نیز جراحی‌های میکرومتری، عملگرهای کاشته شده درون بدن برای تحریک بافت‌ها و همچنین رشد استخوان و حسگرها برای به تصویر کشیدن و نیز پیوندزنی رگ‌ها و جلوگیری از انسداد آن‌ها، استفاده می‌شود.

چنین کاربردهایی برای پلیمرها بسیار مناسب هستند، زیرا می‌توان پلیمرها را به شکل زیست‌سازگار تولید کرد و نیز این پلیمرها سازگاری عالی و قابلیت انطباق با بافت‌های انسانی و محیط بدن انسان را دارا هستند [۴].

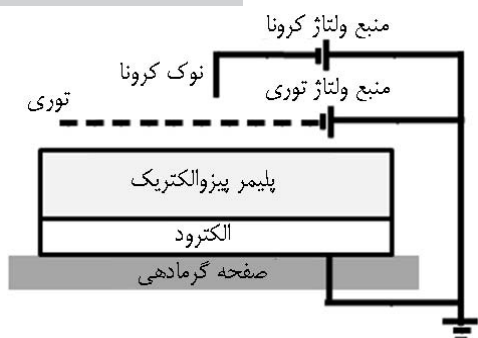
بررسی انواع روش‌های قطب‌دهی

اثر پیزوالکتریک از قطب‌دهی القایی ایجاد می‌شود. به منظور ایجاد قطب‌دهی، دوقطبی‌ها در پلیمر نیمه‌بلوری مانند پلی(وینیلیدن فلورئورید)، باید با به کارگیری میدان الکتریکی قوی در دماهای زیاد دوباره جهت‌دهی شوند (شکل ۳). سپس، دما در میدان الکتریکی کاهش می‌یابد. در نتیجه این نواحی در حالت قطبیده ثابت می‌مانند به اصطلاح قفل می‌شوند.

اثر پیزوالکتریک مواد به طور مستقیم به مقدار قطبش حاصل وابسته است. استفاده از الکتروود، کرونا، پلاسما، میدان الکتریکی بسیار قوی در دمای معمولی و کشش و قطبش هم‌زمان، از جمله روش‌های ایجاد قطبش در پلیمرها هستند [۸]. از میان این روش‌ها، قطب‌دهی با کرونا و با استفاده از الکتروود، از متداول‌ترین



شکل ۳- جهت‌دهی دوقطبی‌ها با قطب‌دهی [۳].



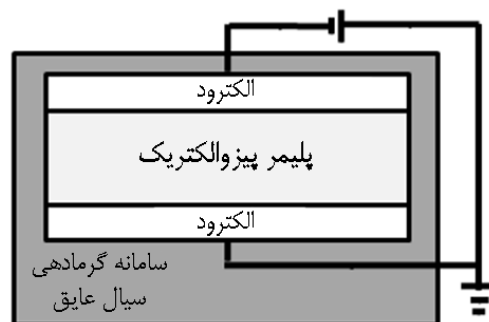
شکل ۵- طرح‌واره‌ای از سامانه قطب‌دهی نمونه با کرونا [۱۳].

است به کار روند [۱۲-۱۰]. طرح‌واره‌ای از روش قطب‌دهی با کرونا در شکل ۵ ارائه شده است.

سطح روی صفحه گرمادهی که سطح زیرین آن نیز به زمین متصل است، قرار می‌گیرد. نوک یا تیپ کرونا (که یک سوزن یا تیغه تیزی است) در بالای نمونه معلق است و در معرض ولتاژهای زیاد (8 kV تا 10 kV) قرار می‌گیرد. هوای خشک در اطراف تیپ کرونا یون می‌شود. هنگامی که تخلیه کرونا رخ می‌دهد، ذرات یون شده به سمت زمین شتاب می‌گیرند و روی سطح بالایی نمونه رسوب می‌یابند. بارهای باقی‌مانده روی سطح، میدان الکتریکی قطب‌دار شده بین زمین و سطح بالایی به وجود می‌آورد. اندازه میدان الکتریکی به مقدار بارهای رسوب یافته وابسته است که می‌تواند با یک توری فلزی که میان منبع کرونا و پلیمر قرار دارد، کنترل شود. توری معمولاً در فاصله 3 mm تا 4 mm از نمونه قرار داده می‌شود. ولتاژ اعمالی به توری از 0.2 kV تا 3 kV متغیر است. از مزایای قطبش الکتریکی با کرونا می‌توان به مواردی همچون قطبش الکتریکی نمونه‌هایی با مساحت سطح زیاد، عدم نیاز به الکتروود کنترل مقدار معایب فیلم اشاره کرد [۱۳، ۱۴].

از پارامترهای مهم و مؤثر در فرایند قطب‌دهی می‌توان به اندازه میدان الکتریکی و دمای نمونه اشاره کرد [۱۵]. گرچه قطب‌دهی می‌تواند در دمای محیط نیز انجام گیرد، اما دمای زیاد، تحرک دوقطبی‌ها را بهبود می‌بخشد، در نتیجه باعث افزایش قطبش ماده می‌شود.

موضوع دیگری که باید بدان توجه شود، تاب برداشتن نمونه‌ها در حین فرایند قطب‌دهی است که در اثر تغییر حجم در حین جهت‌دار کردن دوقطبی‌ها ایجاد می‌شود. در نتیجه، قطب‌دهی در دماهای زیاد، می‌تواند به کمینه شدن پیچ و تاب نمونه کمک کند. این کار به دلیل آسایش فیلم پلیمری است که کمک می‌کند تا نمونه با حجم جدید در حالت قطبی شده (به ویژه در مرز نواحی قطبی شده و نشده)، سازش پیدا کند. برخلاف میدان الکتریکی که هرچه

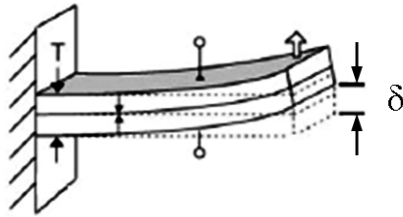


شکل ۴- طرح‌واره‌ای از سامانه قطب‌دهی نمونه با الکتروود [۸].

روش‌های ایجاد و القای قطبش در پلیمرهای پیزوالکتریک هستند. طرح‌واره‌ای از روش قطب‌دهی با الکتروود در شکل ۴ ارائه شده است.

در سامانه قطب‌دهی با الکتروود، استفاده از الکترودهای رسانا که می‌توان آن‌ها را با روش‌هایی همچون تبخیر کردن، پراش (sputtering)، رنگ کردن (painting) یا پرس کردن روی سطوح پلیمر قرار داد، به منظور قطبش الکتریکی پلیمر ضروری است. ولتاژ اعمالی به الکترودها در عرض نمونه، میدان الکتریکی تولید می‌کند. این روش، به شکل قرار دادن دو الکتروود در دو طرف سطح فیلم کشیده شده و سپس اعمال میدان الکتریکی برابر با 0.5 MV/cm در دمای زیاد (80°C تا 100°C) و در نهایت سرد شدن نمونه در میدان الکتریکی انجام می‌گیرد. به منظور جلوگیری از جرقه زدن و ایجاد قوس الکتریکی که موجب آسیب دائمی به ماده می‌شود، نمونه ممکن است در خلأ قرار گیرد یا در سیال عایقی، مانند fluorinert، فرو رود. در حالتی که الکترودها به لبه فیلم نرسند، قطب‌دهی می‌تواند در هوا بدون جرقه زدن انجام شود. الکترودهای دائمی، که شامل الکترودهای تبخیری، پراشی و رنگ‌شده هستند، به الکترودهای پرس شده ارجحیت دارند. این به دلیل تماس عالی بین نمونه و الکترودهاست.

تماس ضعیف بین الکترودها و نمونه در حالت استفاده از الکترودهای پرس شده، ممکن است موجب تخلیه موضعی، شکست دی‌الکتریک و غیریکنواختی در فرایند قطب‌دهی شود. از میدان‌های الکتریکی متغیر و ثابت می‌توان در قطب‌دهی با الکتروود استفاده کرد [۹]. میدان الکتریکی ثابت از 10 min تا 30 min به مدت 2 h روی نمونه اعمال می‌شود. استفاده از ولتاژهای زیاد برای مدت طولانی ممکن است، باعث افزایش احتمال شکست دی‌الکتریک شود. بنابراین، استفاده از میدان‌های الکتریکی متغیر مناسب‌تر است. میدان‌های الکتریکی متغیر معمولاً در بسامدهای کم (mHz) و به شکل امواج سینوسی یا مثلثی (سه‌گوش) ممکن



شکل ۸ - طرح‌واره‌ای از یک دوشکلی [۲۰].

موجب شده است تا به این روش کمتر توجه شود. این روش برای اندازه‌گیری ثابت d_{33} مناسب است، زیرا مشکلی از بابت آثار ناشی از بستن و نگاه‌داشتن نمونه‌ها با گیره وجود ندارد [۱۵، ۱۹]. روش دیگر اندازه‌گیری خواص پیزوالکتریک، اعمال میدان الکتریکی و اندازه‌گیری کرنش ایجاد شده به سبب آثار پیزوالکتریک معکوس است. این روش در شکل ۷ نمایش داده شده است.

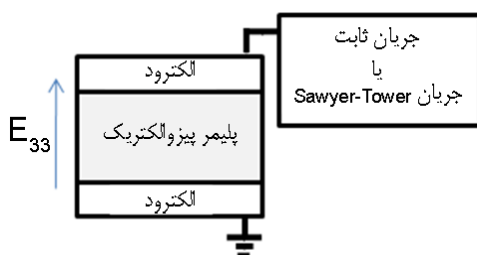
در این روش از الکترودهای تبخیری یا پرنانشی برای انتقال جابه‌جایی‌های ایجاد شده به دستگاه اندازه‌گیر کرنش استفاده می‌شود. اگر نمونه به اندازه کافی دراز باشد، مقدار تغییرات در طول کلی نمونه اندازه‌گیری می‌شود. برای اندازه‌گیری تغییرات در ضخامت نمونه از یک حسگر لیزری می‌توان استفاده کرد [۱۸].

عملاً پایه‌ترین آزمون حاوی اطلاعات زیاد در باره عملکرد پیزوالکتریک مواد، اندازه‌گیری تغییر شکل دوشکلی (bimorph) یک تیغه است که از دو لایه فعال فلزی و دیگری ماده پیزوالکتریک تشکیل شده است (شکل ۸).

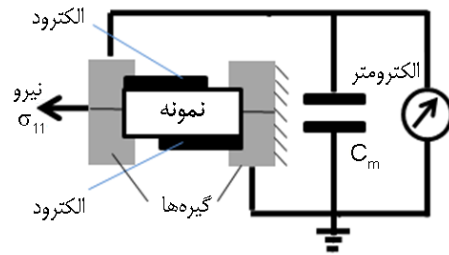
ثابت d_{31} متناسب با تغییر شکل دوشکلی است که با معادله (۲) قابل اندازه‌گیری است:

$$\delta = \frac{3}{2}(d_{31})(V)\left(\frac{L^2}{t^2}\right) \quad (2)$$

در این معادله، δ مقدار جابه‌جایی نوک تیغه، L طول دوشکلی، t ضخامت دوشکلی و V ولتاژ اعمالی است. اندازه‌گیری مقدار تغییرات δ در شرایط مختلف (مثلاً در دماهای متفاوت) می‌تواند



شکل ۹ - طرح‌واره‌ای از تجهیزات و نحوه عملکرد دستگاه اندازه‌گیر دی‌الکتریک [۱۵].



شکل ۶ - طرح‌واره‌ای از یک آزمایش به منظور اندازه‌گیری ثابت پیزوالکتریک d_{31} [۹].

مقدار آن بیشتر باشد، موجب ایجاد قطبش بیشتری در ماده می‌شود، تنها یک دمای قطب‌دهی بهینه وجود دارد که موجب ایجاد خواص پیزوالکتریک و قطبش بیشینه در ماده می‌شود. دماهای قطب‌دهی بهینه متداول، در محدوده 85°C تا 130°C هستند [۱۱، ۱۶، ۱۷].

روش‌های اندازه‌گیری خواص پیزوالکتریک

از روش‌های اندازه‌گیری ضریب‌های پیزوالکتریک، اعمال تنش تک‌جهتی و اندازه‌گیری بار ایجاد شده به سبب اثر پیزوالکتریک مستقیم است [۱۲، ۱۸]. طرح‌واره‌ای از این روش در شکل ۶ نشان داده شده است.

با اندازه‌گیری نسبت جابه‌جایی دی‌الکتریک (یک بار الکتریکی در واحد سطح) و تنش اعمالی می‌توان ثابت دی‌الکتریک (d_{31}) را (یا d_{32} بسته به جهت تنش اعمالی) معین کرد. اگر تنش در جهت ضخامت اعمال شود، ثابت d_{33} را می‌توان اندازه گرفت. بار الکتریکی می‌تواند با الکترومتر و یا یک پیکوآمپرسنج اندازه‌گیری شود. حساسیت الکترومتر به الکترودهای متصل به نمونه وابسته است. الکترودها معمولاً فیلم‌های نازک فلزی هستند که با تبخیر و یا پرنانش ایجاد می‌شوند. الکترودهای رنگ‌شده نقره نیز می‌توانند استفاده شوند. ضخامت الکترودها باید بسیار کمتر از ضخامت نمونه باشد تا از آثار ناشی از بستن و نگاه‌داشتن نمونه‌ها با گیره، جلوگیری شود. نیاز به الکترودهای رسوب یافته روی نمونه



شکل ۷ - طرح‌واره‌ای از چگونگی انجام آزمایش برای اندازه‌گیری ضریب‌های پیزوالکتریک [۱۸].

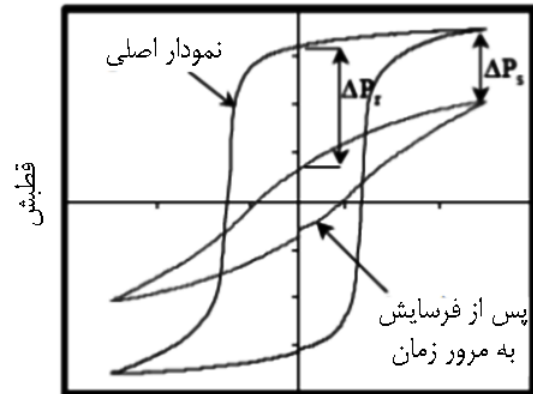
دوقطبی هاست. روش‌های گرمایی برای مطالعه فیزیک مواد، مفید و سودمندند، اما برای ارزیابی آثار پیرسازی مناسب نیستند، زیرا قطب‌دهی مکرر و پی‌درپی ممکن است، آثار فرسایش به مرور زمان را بپوشاند. روش‌های گرمایی برای اندازه‌گیری اثر تابش بر ساختار نواحی فروالکتریک یا بررسی مقدار قطبش ترمیم شده پس از پیرسازی، مناسب و کارآمد هستند [۱۶].

به طور کلی، اکثر این روش‌ها در اطلاعاتی که به پژوهش می‌دهند، مشترک هستند. به عنوان مثال، روش‌های اندازه‌گیری اثر پیزوالکتریک مستقیم و معکوس می‌توانند به منظور تعیین ضرایب کرنش d استفاده شوند. برای انتخاب روش مناسب، مواردی همچون فراهم بودن امکانات و تجهیزات، تکرارپذیری آزمایش، آسان بودن روش، مقدار نمونه مورد نیاز برای انجام آزمایش و دقت آن روش باید مورد توجه قرار گیرند. بنابراین با در نظر گرفتن این موارد، d_{33} به عنوان مقیاسی بسیار آسان و سریع می‌تواند انتخاب شود. d_{33} کرنش پیزوالکتریک در جهت ضخامت است و تنها به یک نمونه مربعی 1 mm از ماده نیاز بوده و روش غیر مخربی است. حلقه‌های پسماند D-E، برای اندازه‌گیری‌های در محدوده دمایی وسیع مناسب بوده و حاوی اطلاعات اساسی و بنیادی هستند. روش تغییرشکل دوشکلی، عملکرد پیزوالکتریک را به خوبی نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله در ابتدا به طور مفصل، خاصیت پیزوالکتریک در مواد و به ویژه پلیمرها، بررسی شد. همان‌طور که گفته شد، در اثر پیزوالکتریک مستقیم، هنگامی که پلیمر پیزوالکتریک در معرض بار مکانیکی قرار می‌گیرد، بارهای مثبت و منفی روی سطح ماده به وجود می‌آیند و موجب ایجاد قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی الکتریکی در ماده می‌شود. از این اثر پیزوالکتریک مستقیم، در حسگرها استفاده می‌شود. برعکس، در اثر پیزوالکتریک معکوس، پلیمر پیزوالکتریک در میدان الکتریکی اعمالی تغییر شکل می‌یابد. بنابراین، قابلیت تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی مکانیکی می‌یابد که از این ویژگی، در عملگرها استفاده می‌شود.

در ادامه، در بررسی ملزومات ساختاری پلیمرهای پیزوالکتریک مشخص شد که چهار شرط کلیدی برای پلیمرهای پیزوالکتریک (صرف نظر از شکل‌شناسی آنها) وجود دارد: وجود دوقطبی‌های مولکولی دائمی، قابلیت نظم‌دهی و جهت‌دهی دوقطبی‌های



میدان الکتریکی

شکل ۱۰- حلقه فروالکتریک متداول، پیش و پس از اتلاف [۲۱].

اطلاعات ارزشمندی در باره عملکرد کلی مواد پیزوالکتریک در اختیار بگذارد [۲۰].

خواص دی‌الکتریک (گذردهی) و اتلاف فروالکتریک (D-E) از ساده‌ترین پارامترهای اندازه‌گیری در نمونه‌های فیلم نازک هستند. طرح‌واره‌ای از تجهیزات و نحوه عملکرد این روش، در شکل ۹ نشان داده شده است.

در این روش میدان الکتریکی به نمونه اعمال و مقدار بار ایجاد شده اندازه‌گیری می‌شود. این بار تولید شده به جابه‌جایی دی‌الکتریک (با مدار Sawyer-Tower که سامانه اندازه‌گیری فروالکتریک است یا با استفاده از اختلاط عددی جریان ذخیره با توان ذخیره، عمل می‌کند) تبدیل می‌شود [۱۵]. در نتیجه، معمولاً به شکل حلقه اتلاف فروالکتریک مربعی است (شکل ۱۰).

میدان اجباری، قطبش باقی‌مانده و اشباع از پارامترهای مشخصه حلقه اتلاف هستند. این پارامترها به مرور تغییر کرده و حلقه اتلاف مربعی به حلقه سوزنی‌شکل کاهش می‌یابد. برای سرامیک‌های پیزوالکتریک، افت خواص اتلاف فروالکتریک مشابه کاهش خواص پیزوالکتریک است. درصد افت پلیمرشدن باقی‌مانده برابر با کاهش کرنش تولیدی در حین چرخه‌های فروالکتریک است [۲۱]. چنین رابطه‌های مشابهی برای پلی‌وینیلیدن فلورئید پیزوالکتریک نیز انتظار می‌رود. از مزایای مهم این روش، مناسب و کافی بودن استفاده از الکترودهای تماسی ساده مانند نوارچسب رساناست [۱۲].

قطب‌دهی باقی‌مانده را می‌توان با واقظبی گرمایی (thermal depoling) مواد، از راه اندازه‌گیری بار آزاد و رها شده با استفاده از الکترومتر اندازه‌گیری کرد [۱۲]. قطبش باقی‌مانده در ماده تابع تعداد دوقطبی‌ها در واحد حجم ماده و نیز زاویه جهت‌گیری

بیشتری دارند، شرح داده شدند. همچنین، روش‌های اندازه‌گیری خواص پیزوالکتریک و نیز پارامترها یا ضریب‌هایی که به وسیله هر یک از آن‌ها به دست می‌آیند، شامل: اثر پیزوالکتریک مستقیم با استفاده از فشار (ضریب‌های کرنش پیزوالکتریک d_{31} ، d_{32} و d_{33})، تغییر شکل دوشکلی (d_{31} ، d_{32})، حلقه‌های پسماند D-E (قطبش باقی‌مانده، مقدار گذردهی و میدان اجباری) و بی‌قطب کردن گرمایی (قطبش باقی‌مانده) مرور شدند.

مراجع

1. Yousefi A.A. and Salarian M.M., Effect of Polyamide 6 on Crystalline Structure of Polymer in PVDF-Nanoclay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 41-51, 2012.
2. Sobhani H., Poly(vinylidene fluoride) for use in Piezoelectric-sensors, Piezoelectric behavior Increases, *The First National Conference on New Technologies in Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, 2013.
3. Poulsen M. and Ducharme S., Why Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride is Special, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **17**, 1028-1035, 2010.
4. Harrison J. S. and Ounaies Z., *Piezoelectric Polymers*, John Wiley & Sons, USA, 2002.
5. Broadhurst M. G. and Davis G. T., *Piezo- and Pyroelectric Properties of Electrets*, National Bureau of Standards, Washington, DC. Inst. for Materials Research, USA, 1975.
6. Fukada E., History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers, *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, **47**, 1277-1290, 2000.
7. Mathur S. C., Scheinbeim J. I. and Newman B. A., Piezoelectric Properties and Ferroelectric Hysteresis Effects in Uniaxially Stretched Nylon11 Films, *J. Appl. Phys.*, **56**, 2419-2425, 1984.
8. Jiang Y., Ye Y., Yu J., Wu Z., Li W., Xu J. and Xie G., Study of Thermally Poled and Corona Charged Poly(vinylidene fluoride) Films, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1344-1350, 2007.
9. Künstler W., Wegener M., Reiß M. and Gerhard-Multhaupt R., Preparation and Assessment of Piezo- and Pyroelectric Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) Copolymer Films, *Appl. Phys. A*, **73**, 641-645, 2001.
10. Bauer F., PVF2 Polymers: Ferroelectric Polarization and Piezoelectric Properties under Dynamic Pressure and Shock Wave Action, *Ferroelectrics*, **49**, 231-240, 1983.
11. Harnischfeger P. and Jungnickel B. J., Piezoelectric Properties of Electron-Irradiated Poly(vinylidene fluoride), *Appl. Phys. A*, **50**, 523-529, 1990.
12. Simpson J., Ounaies Z., and Fay C., Polarization and Piezoelectric Properties of a Nitrile Substituted Polyimide, *MRS Proceedings*, 459, 1996. {doi: 10.1557/PROC-459-59}
13. Hundal J. S. and Nath R., Piezoelectricity and polarization studies in unstretched san copolymer films, *J. Mater. Sci.*, **34**, 5397-5401, 1999.
14. Giacometti José A., Ribeiro P. A., Raposo M., Marat Mendes J. N., Carvalho Campos J. S., and DeReggi Aimé S., Study of Poling Behavior of Biaxially Stretched Poly(vinylidene fluoride) Films Using the Constant current Corona Triode, *J. Appl. Phys.*, **78**, 5597-5603, 1995.
15. Dickens B., Balizer E., DeReggi A. S., and Roth S. C., Hysteresis Measurements of Remanent Polarization and Coercive Field in Polymers, *J. Appl. Phys.*, **72**, 4258-4264, 1992.
16. Li G., Kagami N., and Ohigashi H., The Possibility of Formation of Large Ferroelectric Domains in a Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene, *J. Appl. Phys.*, **72**, 1056-1061, 1992.
17. Ribeiro P. A., Balogh D. T. and Giacometti J. A., Corona Poling and Electroactivity in a Side-chain Methacrylate Copolymer, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **7**, 572-577, 2000.
18. Nalwa H. S., *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*. New York: M. Dekker Inc., USA, 1995.

19. Ohigashi H., Electromechanical Properties of Polarized Polyvinylidene Fluoride Films as Studied by the Piezoelectric Resonance Method, *J. Appl. Phys.*, **47**, 949-955, 1976.
20. Uchino K., *Ferroelectric Devices*, New York: Marcel Dekker Inc., USA, 2000.
21. ChaplyaPavel M., Mitrovic M., Carman Gregory P., and Straub Friedrich K., Durability Properties of Piezoelectric Stack Actuators under Combined Electromechanical Loading, *J. Appl. Phys.*, **100**, 124111-1-124111-13, 2006.