

تکنیک‌های بهبود خاصیت پیزوالکتریک در فیلم‌ها و نانویاف تولیدشده از PVDF

Enhancement of Polyvinylidene fluoride (PVDF) films and nanofibers piezoelectric properties

واحد نوآوری

کلمات کلیدی: PVDF، پیزوالکتریک، فاز بتا، کوپلیمر، نانوتیوپ های کربن.

مقدمه

پلی وینیلیدین فلوراید^۱ یک پلیمر ترموپلاست با خصوصیات مهندسی عالی است و دارای کاربردهای صنعتی بسیاری است. این پلیمر خواصی مانند رفتار فرو الکتریک پیزو و پیرو الکتریک، زیست سازگاری و مقاومت شیمیایی عالی را دارا می‌باشد. بیشترین تحقیقات صورت گرفته روی این پلیمر به منظور شناسایی و بهره‌برداری از خواص فرو الکتریک آن بود. چراکه PVDF اولین پلیمری محسوب می‌شد که چنین خواصی را از خود نشان می‌داد. در طی سال ۱۹۶۹ محققان موفق به کشف رفتار پیزوالکتریک این پلیمر شدند. رفتار پیزوالکتریک PVDF مربوط به ساختار کریستالی فاز بتا می‌باشد. این رفتار در دیگر پلیمرها نیز دیده شده است با این حال PVDF اثر فرو الکتریک را به طور مشهودتری نسبت به آن‌ها نشان می‌دهد.

PVDF اولین بار در سال ۱۹۹۴ توسط محققان کمپانی Dupont با موفقیت تولید شد. پیش از آن این کمپانی به طور اتفاقی اولین پلیمر بر پایه فلئوئور یعنی PTFE را کشف نموده بود. پیش از آن موادی که خواص پیزو و فرو الکتریک از خود نشان می‌دادند، تنها شامل موادی مانند کوارتز و سرامیک‌های ساخته شده مانند تیتانات باریم و تیتانات زیرکونات سرب می‌شد. خواص این مواد پیش تر به واسطه ساختمان کریستالی آن‌ها بود.

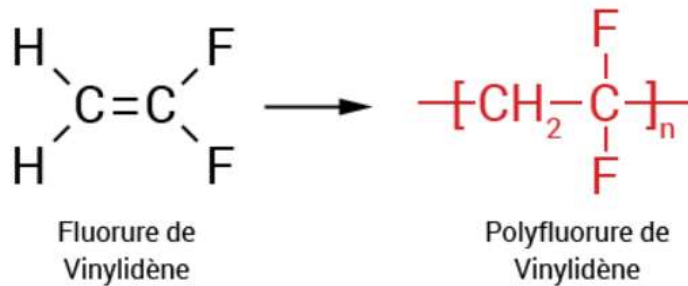
خواص PVDF

PVDF یک پلیمر نیمه کریستالی با حدود ۵۰٪ ساختار آمورف می‌باشد. تولید آن بر اساس پلیمریزاسیون رادیکالی ۱-۱ دی فلئوئور اتیلن^۲ صورت می‌گیرد. موادی مانند آب و ترکیبات بر پایه پروکسی به عنوان کاتالیزر در فرآیند تولید این پلیمر بکار می‌روند. در بهترین حالت تمامی اتم‌های کربن متصل به هیدروژن جذب اتم‌های کربن متصل به فلئوئور می‌شوند. با این حال در حین پلیمریزاسیون احتمال انحراف و چرخش مونومرها و تولید مواد زائد نیز وجود دارد. این انحرافات به صورت اتصال سر به سر ناشی از جذب شدن دو واحد ($-CF_2$ to $-CF_2$) و یا دم‌به‌دم (

^۱ Polyvinylidene fluoride (PVDF)

^۲ 1,1-difluoroethylene

این پلیمر ابتدا به منظور شناسایی خواص پلی مورفیزم^۱ (چندشکلی) و سپس خواص پیزوالکتریک آن می باشد. وزن مولکولی آن ۶۰-۷۰ kg/mol است. بیشترین مطالعات صورت گرفته روی



شکل ۱. فرآیند پلیمریزاسیون رادیکالی ۱-۱ دی فلئور اتیلن و تشکیل پلی وینیلیدین فلوراید

مشخصات

- مهم ترین خواص این پلیمر به شرح زیر است.
۱. استحکام بالا، مقاومت در برابر تغییر شکل.
 ۲. فرآیند پذیری در طیف گسترده ای از دماها (۱۸۵-۲۵۰ °C)
 ۳. دمای انتقال شیشه ای پایین (۴۰ °C-)
 ۴. مقاوم در برابر گرما و اشتعال
 ۵. مقاوم در برابر استهلاک و دوام بالا
 ۶. مقاوم در برابر سایش
 ۷. مقاومت شیمیایی (حلال بسیار قطبی که باعث تورم بسیار کم می شود)
 ۸. غیر سمی
 ۹. خنثی از نظر شیمیایی
 ۱۰. پایداری در برابر پرتوهای فرابنفش، ایکس و گاما
 ۱۱. عایق بسیار عالی الکتریسته
 ۱۲. دمای کوری^۲ بالا (حدود ۱۰۳ °C که مناسب برای کاربردهای پیزوالکتریک می باشد)

ساختار کریستالی

به طور تجربی پنج نوع ساختار کریستالی برای PVDF یافت شده اند که عبارتند از فاز آلفا (α) ، بتا (β) ، گاما (γ) ، دلتا (δ) و اپسیلون (ϵ).

¹ polymorphism

² Curie point

Alpha-phase

این فاز رایج‌ترین شکل کریستالی PVDF محسوب می‌شود که حین پلیمریزاسیون و کریستالیزاسیون مذاب پلیمر در هر دمایی تشکیل می‌شود. این شکل ساختاری هیچ‌گونه خواص قطبی شونده‌گی و فرو الکتریک ندارد. کانفورماسیون آن به صورت ' (TGTG') (trans-gauche-trans-gauche) است.

Beta β -phase

بیشترین و گسترده‌ترین مطالعات صورت گرفته روی PVDF مربوط به فاز بتای آن می‌باشد که خواص فرو الکتریک آن نیز از این ساختار نشات می‌گیرد و دارای کانفورماسیون all-trans (TT) می‌باشد. با کشش سرد فیلم پلیمر در فاز آلفا و قرار دهی آن در میدان الکتریکی می‌توان به ساختار بتا دست یافت.

Gamma γ -phase

در فاز گاما مولکول‌ها ساختار ' T3GT3G' داشته و طی کریستالیزاسیون مذاب در دمای بالاتر از 160°C حاصل می‌شود.

Delta δ -phase

این فاز شکل قطبی فاز آلفا می‌باشد که با پلاریزاسیون پلیمر تحت میدان الکتریکی قوی به دست می‌آید.

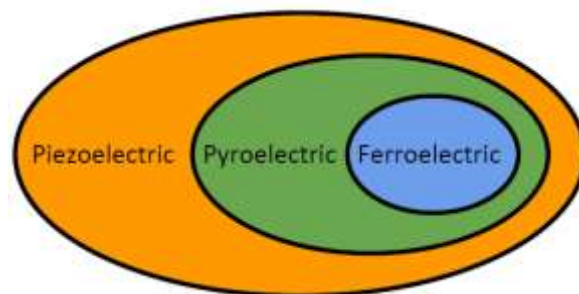
Epsilon ϵ -phase

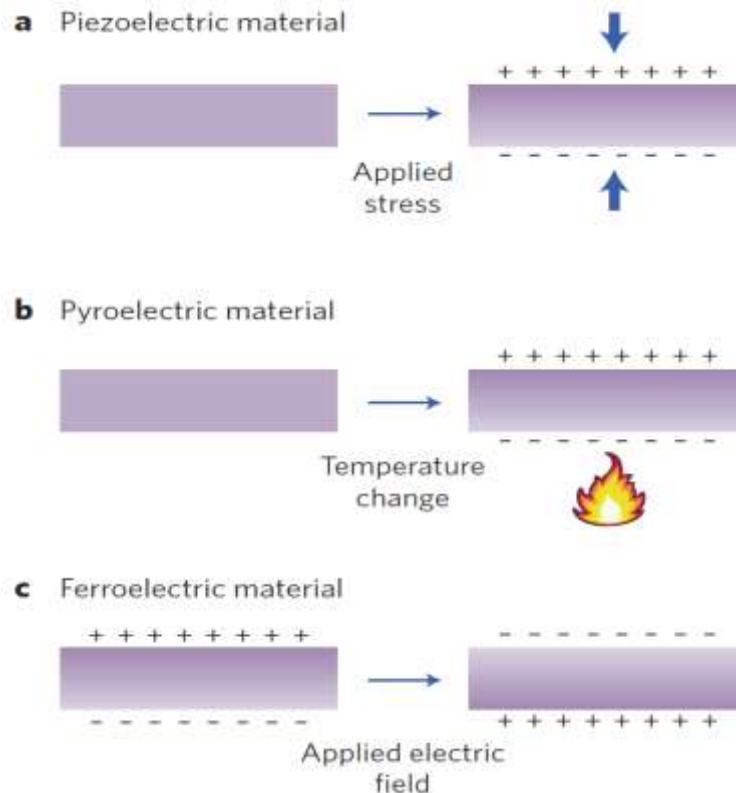
ساختار اپسیلون شامل فاز بسیار شبیه ساختار گاما است، با این تفاوت که شکل ناقطبی فاز گاما به صورت ساختار اپسیلون بیان می‌شود.

خواص پیزوالکتریک

مواد پیزوالکتریک دسته‌ای از مواد محسوب می‌شوند که می‌توانند انرژی مکانیکی را به الکتریکی تبدیل کنند و بالعکس. انرژی مکانیکی ورودی تولید پلاریزاسیون الکتریکی می‌کند. این پدیده به‌طور عکس نیز رخ می‌دهد. بدین صورت که پلاریزاسیون اعمالی باعث تغییر ابعادی نمونه می‌شود.

پیزوالکتریک‌ها بخشی از کلاس موادی‌اند که تحت عنوان فرو الکتریک دسته‌بندی می‌شوند. فرو الکتریک‌ها در میدان الکتریکی پلاریزاسیون الکتریکی برگشت پذیر دارا می‌باشند. همه مواد پیزوالکتریک در دسته مواد فرو الکتریک قرار می‌گیرند با این اصل که به‌طور ذاتی قابلیت پلاریزه شونده‌گی را در زمانی که تحت شرایط خاص قرار گیرند نشان می‌دهند. اما همه مواد فرو الکتریک الزاماً رفتار پیزوالکتریک ندارند. بلکه بخشی از آنها می‌توانند خواص پیرو الکتریک داشته باشند، یعنی به‌واسطه تغییرات دمایی تغییر در پتانسیل الکتریکی آنها ایجاد شود.





شکل ۲. مواد پیزوالکتریک، پیرو الکتریک و فرو الکتریک

خواص پیزوالکتریک PVDF

همان گونه که پیش تر ذکر شد PVDF دارای یک ساختار کریستالی چندریختی می باشد. PVDF پنج نوع ساختار کریستالی متمایز دارد که رایج ترین آنها ساختار آلفا TGTG و بتا (TTTT) می باشد. شکل کریستالی واحدهای سلولی ساختار آلفا به صورت مونوکلینیک^۱ و ساختار بتا ارتورومبیک^۲ می باشد. در ساختار آلفا دو قطبی ها به طور متمایل نسبت به بردار نرمال زنجیر قرار گرفته اند. در نتیجه میانگین دو قطبی های موقت تشکیل شده برای هر مونومر بسیار پایین خواهد بود. از طرفی واحدهای سلولی با شبکه^۳ آلفا فاز، دارای دو زنجیر با کانفورماسیون TGTG می باشد و چون این دو قطبی های سازنده این دو ساختار متمایل به بردار نرمال محور زنجیر و غیر موازی با یکدیگرند، بنابراین یکدیگر را خنثی می کنند. شرایط فوق باعث می شود PVDF با ساختار آلفا هیچ گونه خواص قطبی شوندگی، پیزوالکتریک و یا پیرو الکتریک نداشته باشد.

از سوی دیگر در ساختار بتا فاز چون تمامی مونومرها در وضعیت ترانس قرار دارند، دو قطبی های تشکیل شده کاملاً هم راستای بردار نرمال و عمود بر محور زنجیر قرار می گیرند. واحدهای سلولی با شبکه بتا نیز دارای دو زنجیر به صورت all-trans (TTTT) می باشد. در نتیجه تمامی دو قطبی ها در راستای بردار نرمال و موازی با یکدیگر خواهند بود. این شکل کریستالی قوی ترین رفتار پلاریزاسیون خود به خودی را نشان می دهد و خواص پیزوالکتریک و

¹ monoclinic

² orthorhombic

³ lattice

فرو الکتریک بالایی دارد. از جمله کاربردهای این مواد می‌توان به محرک‌ها، سنسورهای زیستی، مواد برداشت کننده انرژی، ابزار صوتی، مبدل‌ها اشاره کرد.

با این حال، دستیابی به ساختار کریستالی بتا به سادگی ممکن نیست. در ساختار بتا فاز اثر همپوشانی اتم‌های فلوئور هم‌جوار رخ می‌دهد. این امر به دلیل قطر بزرگ تر اتم فلوئور (۲۷ nm) نسبت به فضای فراهم شده به وسیله زنجیر کربنی (۰/۲۵۶ nm) در حالت all trans می‌باشد. برای کاهش این اثر همپوشانی، گروه‌های CF_2 نسبت به کانفورمسیون اصلی خود به چپ و راست منحرف می‌شوند. این انحراف باعث تبدیل شدن ساختار بتا فاز به آلفا و یا گاما فاز می‌شود. بنابراین ساختار کریستالی آلفا راحت تر از بتا شکل می‌گیرد.

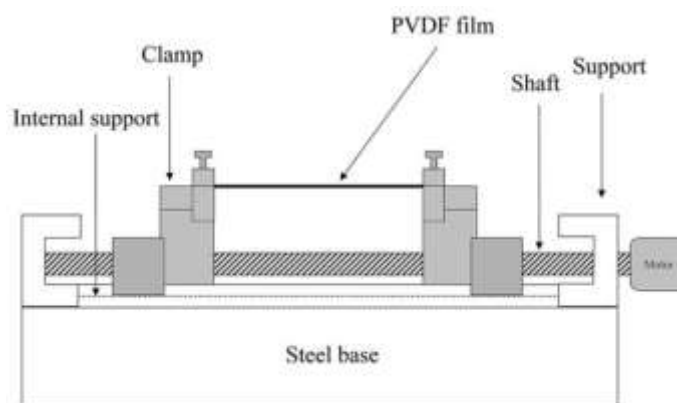
انرژی شبکه ساختار کریستالی آلفا فاز به طور محسوسی از بتا فاز بیشتر است. همچنین تشکیل مستقیم ساختار بتا فاز از مذاب نیز به دلیل انرژی بالایی که این کار نیاز دارد ممکن نیست. بهترین روش تهیه β -PVDF قطبی، کشش مکانیکی و قطبی سازی الکتریکی است. این امر منجر به انتقال مولکول‌ها به ساختار بتا می‌شود که در آن تمامی دو قطبی‌ها در یک جهت هم‌راستا می‌شوند. بکار بردن میدان الکتریکی در دو سمت PVDF قطبی سازی شده منجر به آرایش یافتگی محورهای قطبی کریستال در جهت میدان الکتریکی و یک‌روند پلاریزاسیون خود به خودی برای ساختار بتا فاز می‌شود.

روش‌های تبدیل ساختار فاز آلفا به بتا در PVDF

روش‌های مختلفی به منظور تبدیل ساختار آلفا به بتا وجود دارد که می‌توان به موارد زیر اشاره نمود.

۱) کشش مکانیکی (کشش تک‌محوره)

از مزیت‌های این روش دستیابی مستقیم به ساختار بتا می‌باشد. تنش اعمالی باعث هم‌راستا شدن زنجیرها شده و دو قطبی‌های واقع در زنجیر را در جهت بردار نرمال زنجیر آرایش می‌دهد. دما و نرخ کشش در میزان تبدیل فاز آلفا به بتا موثراند. بالاترین درجه ساختار بتا در دمای $80^{\circ}C$ و نرخ کشش ۵ به دست می‌آید. اما در این روش نیز ساختار نهایی تنها حاوی ۲۰٪ از فاز آلفا می‌باشد که این امر به دلیل اختلال در ساختار کریستالی حین کشش رخ می‌دهد.



شکل ۳. شماتیک اعمال کشش مکانیکی در راستای محور فیلم PVDF

۲) استفاده از مذاب

روش کشش مکانیکی روش چندان مطلوبی برای تبدیل ساختار آلفا به بتا نیست چراکه این روش در دمای پایین صورت می‌گیرد. در صورت به کارگیری پلیمر در دماهای بالا و زیر نقطه، خواص الکتریکی محصول بشدت کاهش می‌یابد. همچنین امکان اعمال کشش روی محصولات در ابعاد بسیار کوچک و با ضخامت کمتر از ۱۰ nm امکان‌پذیر نیست و شامل نقص ساختاری بسیاری می‌گردد. در نتیجه راندمان روش فوق پایین است. همچنین کشش مکانیکی روشی مشکل و گاهی غیرممکن روی موادی محسوب می‌شود که مستقیماً در ابزار و تجهیزات با اندازه‌های میکرو و بکار می‌روند.

۳) استفاده از فشار بالا

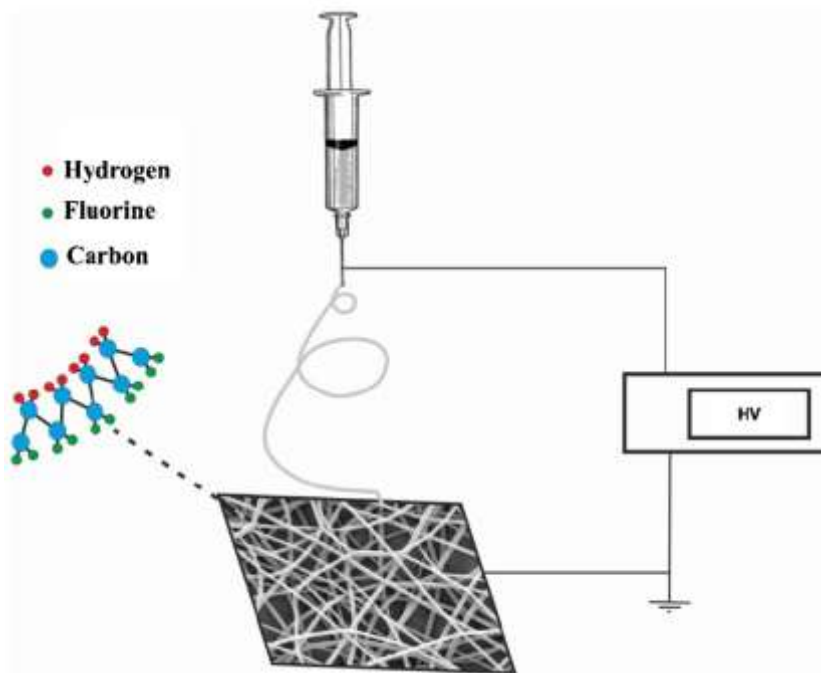
در این روش پلیمر تحت فشار ۵۰۰ MPa و دمای تثبیت 280°C قرار می‌گیرد. این امر باعث تشکیل ساختار ترکیبی از آلفا و بتا می‌شود که نقطه ذوب آن برابر 185°C و حدوداً 27°C بالاتر از نقطه ذوب PVDF می‌باشد. در فشارهای بالاتر از ۵۰۰ MPa یک ساختار کامل بتا تشکیل می‌گردد. روش مورد استفاده به این صورت است که نمونه‌های فیلم PVDF با ساختار آلفا در دمای 80°C تا چهار برابر طول اولیه خود کشیده شده‌اند. این فیلم‌ها محکم بین صفحات شیشه‌ای نگاه داشته می‌شوند، به طوری که فضای بین صفحات به طور کامل با روغن سیلیکون تحت فشار انتقال متوسط پر شده است. دو روش می‌توان برای اعمال فشار بکار برد.

- تحت فشار ثابت ۵۰۰ MPa فیلم‌های PVDF تا دمای $200-300^{\circ}\text{C}$ حرارت داده می‌شوند و سپس با نرخ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 100°C قبل از حذف فشار خنک می‌گردد.
- تحت دمای ثابت فیلم‌های PVDF ابتدا در فشار پایین ذوب می‌گردند و سپس فشار تا مقادیر ۵۰۰ MPa - ۶۰۰ افزایش می‌یابد.

۴) استفاده از میدان الکتریکی خارجی

به منظور هم‌ترازی و هم‌جهت نمودن دوقطبی‌هایی که در ساختار پلیمر وجود دارد می‌توان از یک میدان الکتریکی خارجی استفاده نمود. این کار طی دو مرحله صورت می‌گیرد. ابتدا تحت یک میدان الکتریکی متوسط در حدود $1\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ دوقطبی‌های بزرگ‌تر در جهت بردار نرمال زنجیر پلیمری جهت‌گیری می‌کنند. بنابراین دوقطبی‌ها به موازات مولکول‌های هم‌جوار خود قرار می‌گیرند که این امر شرایط پایدار فاز قطبی با تغییرات اندک در کانفورماسیون مولکول‌ها فراهم می‌کند. در میدان‌های الکتریکی بالاتر $5\text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ کریستال به طور کامل تغییر فاز می‌دهد.

استفاده از میدان الکتریکی خارجی روشی متداول به تولید لیاف PVDF با ساختار بتا به روش الکترورسی می‌باشد. روش به سه قسمت اصلی نیاز دارد که شامل اختلاف ولتاژ بالا، سوزن استیل با قطر کوچک و یک صفحه جمع‌کننده فلزی می‌شود. این روش زمانی مناسب خواهد بود که به لیاف در مقیاس نانو نیاز باشد. ساختار کریستال‌ها را پارامترهایی نظیر مقدار ولتاژ اعمالی، نرخ جریان، قطر سوزن و فاصله سوزن از صفحه جمع‌کننده تعیین می‌کند.

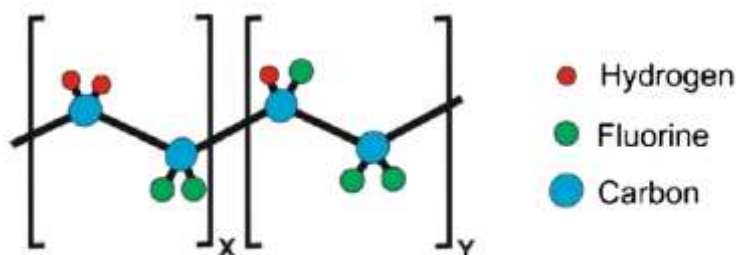


شکل ۴. شماتیک تولید نانو الیاف PVDF با استفاده از روش الکترورسی

۵) استفاده از کوپلیمرها

P(VDF-TrEF)

به منظور کمک به بهبود خواص PVDF و افزایش کاربردهای آن در زمینه تکنولوژی از کوپلیمرهای مختلف PVDF استفاده می‌شود. یکی از کوپلیمرهایی که بیشترین مطالعات روی آن صورت گرفته، کوپلیمر Poly(vinylidene fluoride-Trifluoroethylene) است.



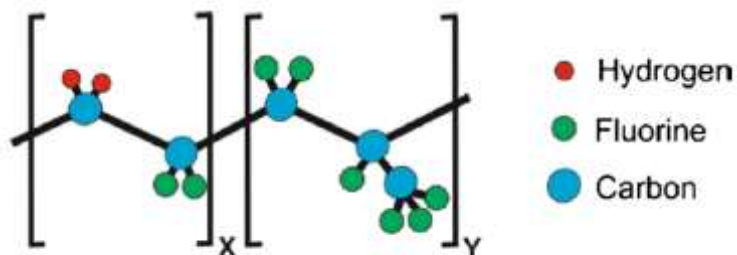
Schematic representation of the P(VDF-TrFE) repeat units.

افزوده شدن فلوئور سوم در ساختار TrFE با ممانعت فضایی زیاد تمایل به تشکیل کانفورماسیون all-trans را افزایش می‌دهد. این امر منجر به افزایش خواص فرو الکتریک پلیمر می‌گردد. البته شرایط فوق زمانی شکل می‌گیرد که مقدار VDF بین ۵۰ تا ۸۰٪ باشد.

P(VDF-HFP)

دیگر کوپلیمر مورد استفاده در بهبود خواص الکتریکی PVDF، کوپلیمر Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) است. این کوپلیمر بخصوص در سطح الکترولیت های پلیمر باتری های لیتیومی قابل شارژ

بکار می‌روند. این ویژگی را می‌توان با این حقیقت توضیح داد که P(VDF-HFP) از نظر شیمیایی خنثی است و ساختار بلوری کمی در مقایسه با PVDF دارد.

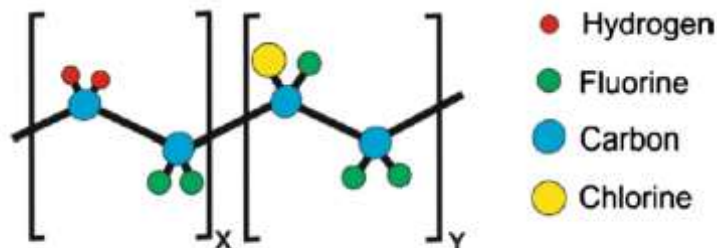


Schematic representation of the P(VDF-HFP) repeat units.

خواص الکتریکی این کوپلیمر و خصوصاً خواص فرو الکتریک آن به طور مستقیم به روش تولید فیلم بستگی دارد. در صورتی که فیلم با نرخ پایین سرد شود هیچ نوع خواص فرو الکتریک از خود نشان نمی‌دهد. بالاترین مقدار پلاریزاسیون باقی مانده در ترکیب قالب گیری شده زمانی دیده شده است که مقدار HFP به ۵٪ برسد.

P(VDF-CTFE)

می‌توان ساختار PVDF را با chloride trifluoride ethylene (CTFE) نیز اصلاح نمود و کوپلیمر P(VDF-CTFE) را تولید کرد.

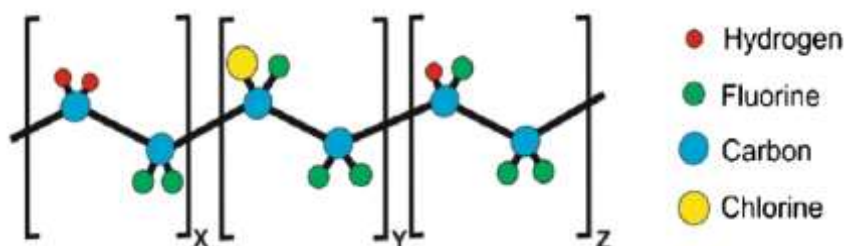


Schematic representation of the P(VDF-CTFE) repeat units.

این کوپلیمر نیز خواص پیزوالکتریک بالایی از خود نشان می‌دهد.

P(VDF-TrFE-CTFE)

چهارمین نوع کوپلیمر را می‌توان از ترکیب هر سه مونومر VDF، TrFE و CTFE تشکیل داد. ساختار P(VDF-TrFE-CTFE) را می‌توان در شکل زیر مشاهده نمود.



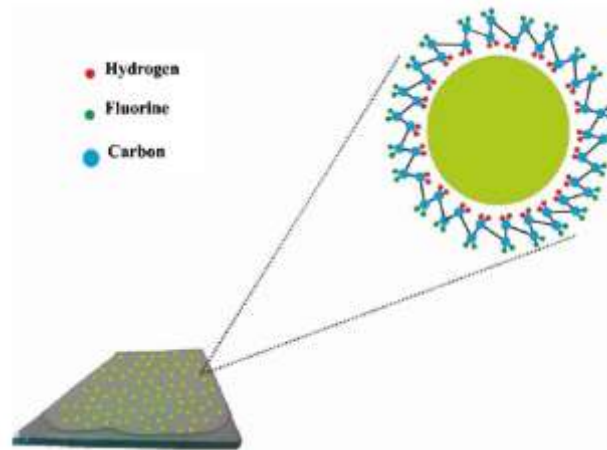
Schematic representation of the P(VDF-TrFE-CTFE) repeat units.

۶ استفاده از کامپوزیت ها

یکی از روش های ایجاد ساختار PVDF با فاز بتا و خواص الکتریکی مطلوب استفاده از مواد پرکننده مانند $BaTiO_3$ ، خاک رس، نمک یونی هیدراته، پلی(متیل متاکریلات)^۱، دی اکسید تیتانیوم، نانو ذرات مانند فریت، پالادیوم، طلا و نانوتیوب های کربن می باشد.

زمانی که مکانیزم های معمول هسته گذاری قابل اجرا نباشند، به منظور ایجاد تمایل در تشکیل فازهای کریستالی با خواص الکتریکی می توان از مواد پرکننده خاص استفاده نمود. نتایج آزمایشات نشان می دهند زمانی که از نانو ذرات پرکننده با بار الکتریکی منفی زیاد استفاده می شود، میزان خواص پیزوالکتریک PVDF تا حدود ۹۰٪ افزایش می یابد.

نانو کامپوزیت های تولید شده از مواد پرکننده $BaTiO_3$ سرامیکی باعث افزایش ساختار بتا تا ۸۰٪ می شود. این نکته را باید متذکر شد که میزان این اثر گذاری بستگی به اندازه مواد پرکننده و مستقل از مقدار آن ها می باشد.



شکل ۵. تشکیل ساختار بتا در PVDF با استفاده از پرکننده ها

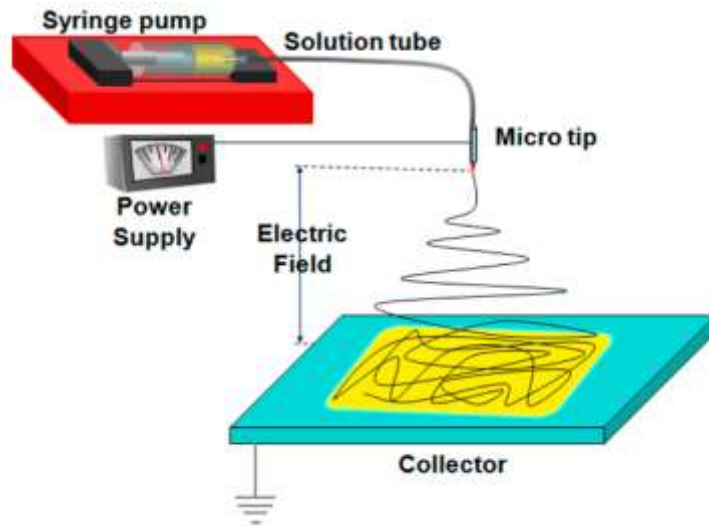
استفاده از مواد پر کننده بر پایه نانوتیوب های کربن به منظور بهبود خواص پیزوالکتریک PVDF

جدیدترین نانو مواد پر کننده مورد استفاده به منظور بهبود خواص پیزوالکتریک PVDF، نانوتیوب های کربن^۲ می باشند. کامپوزیت PVDF-CNTs به طور مشهودی بهبود در خواص فرو، پیرو و پیزوالکتریک می دهند.

نانو کامپوزیت های PVDF-CNTs پتانسیل تبدیل شدن به مواد هوشمند را دارا می باشند این امر ناشی از ترکیب خواص پیزوالکتریک PVDF و دیگر خواص CNTs است که علاوه بر شکل گیری ساختار بتا فاز در سطوح بالا حین الکترورسی نانو الیاف، ویژگی های متمایزی به ساختار نانو کامپوزیتی نهایی می دهد. فرآیند الکترورسی شامل کشش تک محوری محلول ویسکوز پلیمر به وسیله ایجاد یک اختلاف پتانسیل الکتریکی بالا می باشد. این فرایند منجر به تبدیل ساختار کریستالی آلفا فاز به ساختار بتا فاز با درجه آرایش یافتگی بالا می شود.

¹ Poly(methyl methacrylate)

² carbon nanotubes (CNTs)



شکل ۶. شماتیک فرآیند الکترورسی به منظور ساخت PVDF-CNTs

مقایسه روش‌های فوق نشان می‌دهد تهیه غشاء PVDF بر پایه روش مواد پرکننده MWCNTs بیشترین راندمان را در تهیه ساختار فاز بتا با بالاترین خواص پیزوالکتریک خواهد داشت. همچنین در هیچ یک از روش‌های ذکر شده نمی‌توان بدون استفاده از کشش مکانیکی و یا استفاده از میدان الکتریکی قوی به ساختار بتا با خواص الکتریکی مطلوب دست یافت.

منابع

- [۱] P. Martins, A. Lopes, S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Progress in polymer science* 39(4) (2014) 683-706.
- [۲] D.M. Esterly, *Manufacturing of Poly (vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties*, Virginia Tech, 2002.
- [۳] Y. Ahn, J.Y. Lim, S.M. Hong, J. Lee, J. Ha, H.J. Choi, Y. Seo, Enhanced piezoelectric properties of electrospun poly (vinylidene fluoride)/multiwalled carbon nanotube composites due to high β -phase formation in poly (vinylidene fluoride), *The Journal of Physical Chemistry C* 117(22) (2013) 11791-11799.
- [۴] L. Wu, W. Yuan, T. Nakamura, S. Atobe, N. Hu, H. Fukunaga, C. Chang, Y. Zemba, Y. Li, T. Watanabe, Enhancement of PVDF's piezoelectricity by VGCF and MWNT, *Advanced Composite Materials* 22(1) (2013) 49-63.
- [۵] M. Nagai, K. Nakamura, H. Uehara, T. Kanamoto, Y. Takahashi, T. Furukawa, Enhanced electrical properties of highly oriented poly (vinylidene fluoride) films prepared by solid-state coextrusion, *J. Polym. Sci. B* 37(18) (1999) 2549-2556.

[۶] T. Hattori, M. Kanaoka, H. Ohigashi, Improved piezoelectricity in thick lamellar β -form crystals of poly (vinylidene fluoride) crystallized under high pressure, Journal of applied physics 79-۲۰۱۶ (۱۹۹۶) (۴)2022-2016(1996).

[۷] A. Salimi, A. Yousefi, Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films, Polymer Testing 22(6) (2003) 699-704.