

بررسی اثر جریان کششی بر تشکیل فاز بلوری β در فیلمهای اکستروود شده پلی وینیلیدن فلوئورید

Investigation on the Effect of Extensional Flow on the β -Crystalline Phase Formation in Extruded PVDF Films

هادی سبجانی، علی اکبر یوسفی*، محمد رضوی نوری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه پلاستیک، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۲/۲۸، پذیرش: ۸۴/۷/۱۲

چکیده

در این پژوهش، اثر جریان کششی بر تشکیل فاز بلوری β در پلی وینیلیدن فلوئورید (PVDF) و همچنین اثر تاریخچه جریان بر مقدار نهایی این فاز بلوری پس از کشش سرد بررسی شد. به این منظور ابتدا به وسیله دو حدیده مختلف یعنی حدیده دوکانالی که جریان کششی زیادی بر مذاب اعمال می کند و نیز حدیده تخت، فیلمهای PVDF در نسبتهای کشش مختلف تهیه شد. سپس، برای مقایسه ساختار بلوری این فیلمها آزمونهای FTIR، WAXD و DSC و برای اندازه گیری خواص پیزوالکتریک فیلمها آزمون d_{33} روی آنها انجام شد. نتایج این آزمونها بیانگر وجود ساختار بلوری β در فیلمهای تهیه شده با حدیده دوکانالی طراحی شده بود. به طوری که d_{33} معادل ۲۱ pC/N برای فیلمهای تهیه شده با این حدیده در نسبتهای کشش اولیه ۹ بدست آمد. درحالی که مقدار d_{33} در فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت در تمامی نسبتهای کشش برابر با صفر بود. سپس، فیلمهای تهیه شده با دو حدیده، در دمای 85°C و درصدهای کشش متفاوت با کشش سرد کشیده شده و مقدار درصد فاز بلوری β و d_{33} آنها مقایسه شد. نتایج حاصل افزایش ۸ درصدی فاز بلوری β را در فیلمهای تهیه شده با حدیده دوکانالی نسبت به فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت در نسبتهای کشش بیشتر از ۳۰۰ درصد نشان می دهد. همچنین، مقدار d_{33} برای فیلمهای تهیه شده با حدیده دوکانالی در نسبت کشش اولیه ۷ که به مقدار ۵۰۰ درصد کشیده شدند، معادل ۲۵ pC/N بدست آمد که این مقدار ۵ pC/N بیشتر از فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت است.

واژه های کلیدی

پلی وینیلیدن فلوئورید، جریان کششی، کشش سرد، فاز بلوری، طیف نمایی FTIR

مقدمه

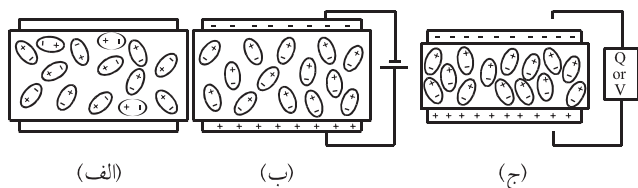
مزایای آنها از قبیل ارزانی، فناوری ساده تولید، قابلیت استفاده روی سطوح مختلف و محدوده حسگری وسیع با توجه به ساختارهای مولکولی متفاوت، بخش مهمی از ساخت حسگرهای پیزوالکتریک در صنایع ریزالکترونیک به این نوع مواد اختصاص یافته است [۱-۳].

قابلیت ماده ای، در تبدیل انرژی مکانیکی وارده (تنش یا کرنش) به انرژی الکتریکی و بالعکس، اثر پیزوالکتریک (piezoelectricity) نامیده می شود [۱،۲]. با کشف این خاصیت در پلیمرها، امروزه پلیمرها کاربرد فراوانی در ساخت اجزای سامانه های ریزالکترونیک دارند و با توجه به

Key Words

polyvinylidene fluoride, extensional flow, crystalline phase, cold drawing, FTIR spectroscopy.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: a.yousefi@ippi.ac.ir



شکل ۱ فیلم پلیمری پیزوالکتریک با دو الکتروود نازک رسانا در دو طرف فیلم: (الف) قبل از قطبش، (ب) پس از قطبش و (ج) فیلم پس از اعمال نیرو [۶].

دمای تبلور، فاز α و کمی فاز γ بدست آمده و مقدار فاز β نیز در این حالت بسیار ناچیز است [۱، ۸، ۱۲]. بلور نوع β به طور عمده از تبدیل فاز بلوری α به β از طریق اعمال تنش مکانیکی در دمای کمتر از 100°C و فرایندی که به نام کشش سرد معروف است، حاصل می‌شود. هر یک از فازهای بلوری PVDF، در شرایط خاصی قابلیت تبدیل شدن به یکدیگر را دارند، ایجاد هر کدام از این حالت‌های فضایی به شدت به فرایند تولید، عملیات گرمایی، مکانیکی و الکتریکی وابسته است [۹].

اعمال جریان کششی بر مذاب حین فرایند می‌تواند به طور مستقیم منجر به تولید بلورهای نوع β از مذاب شود [۱۳، ۱۴]. به طوری که این جریان باعث کشیده شدن زنجیرهای پلیمر و ایجاد شکل فضایی تمام ترانس و تشکیل مستقیم بلورهای نوع β هنگام سرمایش مذاب می‌شود. در این پژوهش، ابتدا اثر جریان کششی بر تشکیل فاز بلوری β هنگام تهیه فیلم PVDF بررسی شد. در ادامه اثر تاریخچه جریان، به ویژه جریان کششی بر مقدار فاز بلوری β تولید شده در اثر فرایند کشش سرد ارزیابی شد. بدین منظور فیلمهای PVDF در نسبت‌های کشش مختلف در شرایط یکسان به وسیله حدیله دوکانالی با اعمال جریان کششی زیاد بر مذاب [۱۵] و حدیله‌ای تخت، تهیه شدند. نمایی از حدیله دوکانالی استفاده شده در این پژوهش در شکل ۲ آورده شده است. با انجام آزمون‌های رایج، خواص، ساختار بلوری و همچنین d_{33} این فیلمها مطالعه شد. آنگاه نمونه‌های تهیه شده با دو حدیله، در دمای 85°C که دمای بهینه کشش سرد برای دستیابی به حداکثر فاز بلوری β معرفی شده است [۱۶]، در درصد‌های کشش متفاوت کشیده شد، میزان فاز بلوری β و d_{33} آنها دوباره معین و با یکدیگر مقایسه شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌وینیلیدن فلورئید (PVDF) نوع Hylar ۴۶۰ ساخت شرکت Ausimont کشور آمریکا برای تهیه فیلم استفاده شد که خواص آن در جدول ۱ آمده است.

پلیمرهای پیزوالکتریک، دارای ساختار بلوری بدون مرکز تقارن با گشتاور دو قطبی دائمی داخل ساختار بلوری هستند [۱]. این پلیمرها قبل از قطبش، به علت جهتگیری تناوبی محیط‌های پیزو الکتریک، خواص پیزوالکتریک نشان نمی‌دهند. در فرایند قطبش، اعمال میدان الکتریکی مؤثر بر پلیمر پیزوالکتریک باعث می‌شود تا دو قطب‌های درون فاز بلوری این پلیمرها در جهت میدان اعمالی قرار گرفته، با کاهش میدان به همان حالت باقی بمانند. چگالی بار سطحی باقیمانده معادل با قطبش یا گشتاور دو قطبی شبکه بر واحد حجم است [۴، ۵].

اعمال تنش باعث تغییر حجم ماده و تغییر مقدار قطبش و در نتیجه موجب تغییر چگالی بار سطحی، ایجاد اختلاف پتانسیل الکتریکی در جهت ضخامت فیلم یا ایجاد جریان الکتریکی در مداری بسته می‌شود [۵، ۶]. شکل ۱ کارایی فیلم پلیمری پیزوالکتریک را نشان می‌دهد.

پلی‌وینیلیدن فلورئید (PVDF) با واحد تکرار شونده CH_2CF_2 ، به عنوان مهمترین پلیمر پیزوالکتریک مطرح بوده، دارای گشتاور دو قطبی زیادی در حدود 796D است. این مقدار ناشی از وجود اتصال CF_2 و به علت اختلاف الکترونی خواهی اتم فلورئور با اتمهای کربن و هیدروژن است [۷]. PVDF پلیمری نیمه بلوری است و تاکنون پنج ساختار بلوری مختلف برای این پلیمر شناسایی شده است. خواص این پلیمر از جمله خاصیت پیزوالکتریک آن تا حد زیادی متأثر از نوع و ساختار بلوری آن است. این ساختارهای بلوری عبارتند از انواع α (ساختار II)، β (ساختار I)، γ (ساختار III)، δ (ساختار IV) و ϵ (ساختار V) که ساختار نوع δ ، α قطبی هم نامیده می‌شود. شکل فضایی فاز α به حالت ترانس کج- (gauche) و ترانس کج+ ($\text{TG}^+\text{-TG}$)، فاز β زیگزاک مسطح تمام ترانس (TTT) و شکل فضایی فاز γ نیز به حالت $\text{G}^+\text{T}_2\text{G}^-\text{T}_3$ هستند. همه این فازهای بلوری به جز نوع α ، قطبی هستند. از سلول واحد این بلورها دو زنجیر پلیمری عبور کرده است و اگر گشتاور دو قطبی زنجیرها هم جهت باشد آنگاه یک فاز بلوری قطبی حاصل می‌شود. هنگامی که دو قطبها به طور موازی و به یک سمت جهتگیری کنند قطبیتی دائمی از بلور بدست می‌آید (فاز β)، ولی، برای دو قطب‌های غیر موازی همچون فاز α هیچ قطبیتی ظاهر نمی‌شود. در سلول واحد فاز α دو زنجیر به شکل $\text{TG}^+\text{-TG}^+$ قرار دارند. جهتگیری گشتاور دو قطبی هر کدام از زنجیرها، مخالف زنجیر مجاور داخل سلول واحد است که این مسأله منجر به خنثی شدن گشتاور دو قطبی کلی سلول واحد می‌شود. شکل بلوری β بیشترین مقدار گشتاور دو قطبی را دارد و مهمترین شکل بلوری PVDF بشمار می‌رود. این اهمیت به دلیل خاصیت پیزوالکتریک زیاد این بلور و کاربرد آن در حسگرها و مبدل‌هاست [۸-۱۱].

سرد کردن مستقیم مذاب PVDF به ساختار بلوری نوع α منجر می‌شود. در تهیه بلور از مذاب بدون وجود میدان الکتریکی، بسته به

جدول ۱ خواص پلی وینیلیدن فلوراید نوع Hylar ۴۶۰.

شرایط	مقدار	خواص
۱۰ °C/min	۱۶۰	دمای ذوب (°C)
۱۰ °C/min	۶۵/۶	تغییرات آنتالپی (J/g)
-	۷۷۵-۷۷۷	چگالی (g/cm ^۳)
۵ mm/min	۴۴-۵۰	تنش تسلیم (MPa)
۵ mm/min	۵۰-۲۵۰	ازدیاد طول تا پارگی (%)

IFS۴۸۴ ساخت شرکت Bruker، گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل STA ساخت شرکت Lab انگلستان و همچنین پراش پرتو ایکس با زاویه باز (WAXD) ساخت شرکت Phillips برای بررسی نوع فازهای بلوری فیلمهای تهیه شده، بکار گرفته شد. ضریب پیزوالکتریک (d_{۳۳}) نمونه‌ها نیز به وسیله دستگاه d_{۳۳}-meter مدل ۸۰۰۰، ساخت شرکت APC اندازه‌گیری شد.

روشها

تهیه فیلمها

فیلمهای PVDF به روش اکستروژن و با استفاده از اکسترودر تک پیچه با نسبت طول به قطر برابر ۲۴ (L/D=۲۴) و نسبت تراکم ۳ (compression ratio)، در دور پیچ ۳۰ rpm تهیه شدند. جدول ۲ چیدمان دمایی نواحی مختلف اکسترودر و حدیده را در فرایند تولید فیلمها نشان می‌دهد.

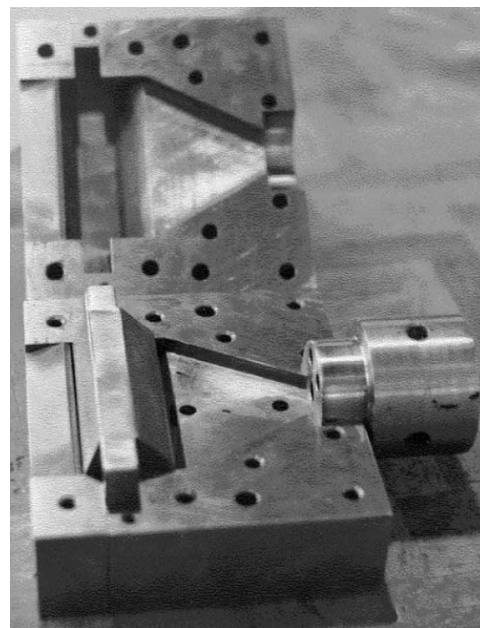
سرعت جمع‌آوری فیلمها روی غلتک کشنده قابل تنظیم بوده، در نتیجه فیلمهایی با نسبتهای کشش اولیه و ضخامتهای متفاوت تهیه شد.

کشش سرد فیلمها

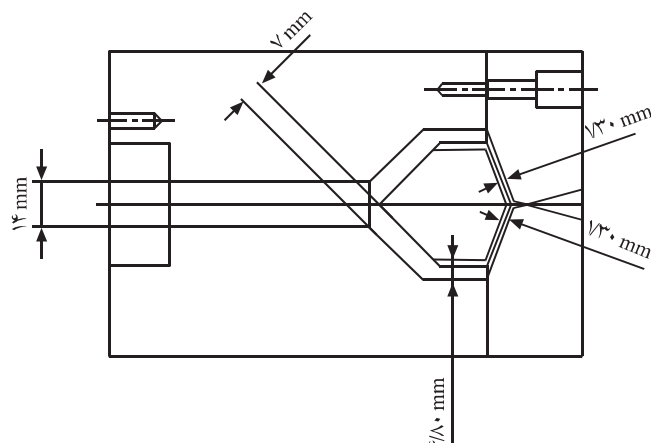
فیلمهای تهیه شده، با استفاده از دستگاه کشش مجهز به آون در شرایط مختلف تحت کشش قرار گرفتند. آون دارای فن بود تا هوا کاملاً درون آن چرخیده، نواحی مختلف هم‌داما شوند. نمونه‌هایی با طول ۱۵ cm و عرض ۳ cm از قسمت وسط فیلمهای اکسترودر شده انتخاب و بین دو فک دستگاه بسته شدند. به طوری که طول ناحیه کشش (gauge length)،

جدول ۲ چیدمان دمایی نواحی مختلف اکسترودر و حدیده در فرایند تولید فیلم PVDF.

دمای ناحیه تغذیه (°C)	دمای ناحیه انتقال (°C)	دمای ناحیه سنجش (°C)	دمای ناحیه حدیده (°C)
۲۲۰	۲۳۰	۲۴۰	۲۴۰



(الف)



(ب)

شکل ۲ نمایی از حدیده دوکانالی استفاده شده برای تهیه فیلمها: (الف) نمای سه بعدی حدیده (دو بخش مجزا) و (ب) نمای دوبعدی حدیده به همراه ابعاد بخشهای مختلف آن.

دستگاهها

برای تهیه فیلمها از اکسترودر تک پیچه مدل ۹۰ HBI system، محصول شرکت Haake کشور آلمان و همچنین دو حدیده دوکانالی و تخت استفاده شد. کشش اولیه فیلمها هنگام فرایند، به وسیله دستگاه کشنده فیلم با قابلیت تنظیم سرعت غلتک کشنده، انجام شد. دستگاه کشش دارای آون ساخت شرکت راسخ افزار برای کشش نهایی (کشش سرد) فیلمها استفاده شد.

در این پژوهش، دستگاههای طیف سنج زیرقرمز FTIR مدل

برابر $6/1 \times 10^4$ و $7/7 \times 10^4$ cm^2/mol است. در این روش با فرض این که طیف جذب از قانون بیر - لامبرت پیروی می کند، معادلات زیر نوشته می شوند:

$$A_{\alpha} = k_{\alpha} \times C \times X_{\alpha} \times L \quad (1)$$

$$A_{\beta} = k_{\beta} \times C \times X_{\beta} \times L \quad (2)$$

در این معادله ها، A_{α} و A_{β} به ترتیب بیانگر مقدار جذب فازهای α و β در اعداد موجی 765 و 840 cm^{-1} ، k ضریب جذب در عدد موجی مربوط، C غلظت مونومر، L ضخامت نمونه و X_{α} و X_{β} به ترتیب درصد تبلور فازهای α و β هستند. با فرض این که فقط ساختارهای α و β ، کل ساختار بلور را تشکیل می دهند، به کمک معادله (۳) درصد فاز β محاسبه شد:

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{776A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (3)$$

که $F(\beta)$ به معنای درصد فاز β است. برای تعیین A_{α} و A_{β} می توان از سطح زیر منحنی پیکهای مربوط یا از ارتفاع این پیکها استفاده کرد که مورد دومی به دلیل دقت بیشتر رایجتر است و در این پژوهش مبنای محاسبه قرار گرفته است.

تعیین نوع فازهای بلوری با استفاده از پراش پرتو ایکس با زاویه باز (WAXD)
یکی از روشهای تعیین فازهای بلوری برای PVDF، استفاده از WAXD است. در این روش فیلم در مسیر پرتو اشعه x قرار داده شده، زاویه بین پرتو تابیده و بازتاب پراش که 2θ است، اندازه گیری می شود. پیکهای ظاهر شده در زوایای مختلف به صفحات بلوری فازهای متفاوت نسبت داده می شود. جدول ۴ پیکهای ظاهر شده در زوایای مختلف مربوط به فازهای بلوری α و β را نشان می دهد.

پیکهای فازهای بلوری PVDF در محدوده 2θ کمتر از 45 درجه ظاهر می شوند. به همین دلیل آزمون WAXD برای نمونه ها در محدوده 2θ برابر 5 تا 45 درجه انجام شد.

جدول ۳ نوارهای جذب ارتعاشی در طیف زیرقرمز برای فازهای مختلف پلی وینیلیدن فلوئورید [۱۷، ۱۸].

نوع فاز بلوری PVDF	نوار جذب ارتعاشی (cm^{-1})
α	۴۰۸،۵۳۲،۶۱۴،۷۶۵،۷۹۶،۸۵۴،۸۷۰،۹۷۵
β	۴۲۰،۴۴۲،۴۷۰،۵۱۰،۷۶۴،۸۴۰،۸۷۷
γ	۴۴۰،۸۸۲

در 10 cm نظر گرفته شد. برای رسیدن به تعادل دمایی، قبل از کشش، نمونه ها به مدت 5 min در دمای آن باقی ماندند تا کاملاً همدم شوند. پس از انجام کشش، دمای آن تا دمای محیط سرد شد و نمونه های کشیده شده قبل از باز شدن فکها، به مدت 20 min در معرض دمای محیط قرار گرفتند تا زنجیرهای پلیمری کشیده شده، کاملاً آسوده شوند.

قطبش فیلمها

برای قطبش بهینه فیلمها، نمونه ها به مدت 10 min در دمای 80°C قرار داده شدند، سپس هاله ای (corona) با اختلاف ولتاژ $12-13$ kV در مدت زمان 10 min روی آنها اعمال شد [۱۲]. آنگاه نمونه ها تا دمای 50°C با اعمال هاله خنک شدند.

تعیین درصد فاز β

استفاده از طیفهای زیرقرمز از مهمترین روشهای تشخیص و تعیین مقدار فازهای بلوری است. تقریباً تمامی نوارهای ارتعاشی ظاهر شده در طیفهای ارتعاشی PVDF شناسایی و به ساختارهای بلوری مربوط نسبت داده شده اند [۱۷، ۱۴، ۱۲]. جدول ۳ نوارهای جذبی ارتعاشی در طیف زیرقرمز را برای فازهای مختلف پلی وینیلیدن فلوئورید نشان می دهد. با توجه به اینکه پیکهای مربوط به فازهای بلوری PVDF در محدوده عدد موجی $400-1000$ cm^{-1} ظاهر می شوند، طیف زیرقرمز نمونه های تهیه شده، در این محدوده از عدد موجی بدست آمد.

روشی برای محاسبه درصد فاز β با استفاده از پیکهای جذبی مشخصی از فازهای α و β ارائه شده است [۲۰، ۱۹، ۱۶]. این روش بر پایه قانون بیر - لامبرت بوده و ضرایب جذب k_{α} و k_{β} آن به ترتیب

جدول ۴ پیکهای ظاهر شده در زوایای مختلف مربوط به صفحات فازهای بلوری PVDF [۲۳-۲۰].

زاویه 2θ (درجه)	۱۷/۶	۲۰	۲۰/۵	۲۵/۵ و ۲۶/۶	۳۴/۸	۳۶	۳۸/۵ و ۳۸/۶	۳۸/۹	۴۴
فاز بلوری	α	α	β	α	β	α	α	β	α
صفحه بلوری	۰۱۰	۱۱۰	۲۰۰ و ۱۱۰	۰۲۱	۰۰۱	۲۰۰	۰۰۲	۰۰۲	۲۲۰

تجزیه گرمایی

دمای ذوب بلورها با استفاده از دستگاه گرماسنج پویسی تفاضلی (DSC) بدست آمد. در این آزمون نمونه به مقدار تقریبی ۲/۵ mg در ظرف DSC قرار داده شده و دمای آن با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا دمای 200°C افزایش یافت تا نمونه ذوب شود.

تعیین ضریب پیزوالکتریک (ثابت d_{33})

این ضریب بیانگر مقدار تنش ایجاد شده در اثر اعمال میدان الکتریکی است. با توجه به این که تنش کمیتهی تنسوری است، ضریب پیزوالکتریک نیز به شکل تنسوری بیان می شود. زیروند i برای بیان جهت میدان اعمالی و زیروند j برای جهت کرنش ایجاد شده بکار می رود [۸].

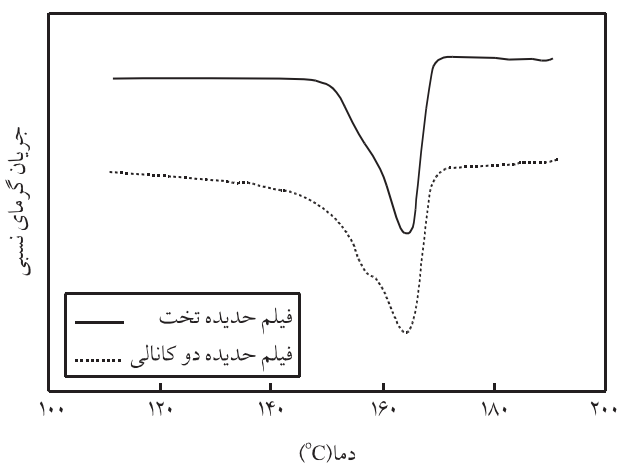
اندازه گیری ضریب پیزوالکتریک (d_{33}) نمونه ها ۲۵ h بعد از انجام قطبش آنها انجام شد تا نمونه های باردار شده پس از گذشت این زمان، به تعادل الکتریکی رسیده، ضریب پیزوالکتریک آنها صحیح اندازه گیری شود. مقدار بسامد اعمالی در این دستگاه برای ثبت مقدار d_{33} ، برابر 1000 Hz بود. اندازه گیری d_{33} در اتاقی ساکت برای آن که هیچ بسامدی در آن وجود نداشته باشد انجام شد. d_{33} برای ۵ نقطه از فیلم اندازه گیری و میانگین آن گزارش شد.

نتایج و بحث

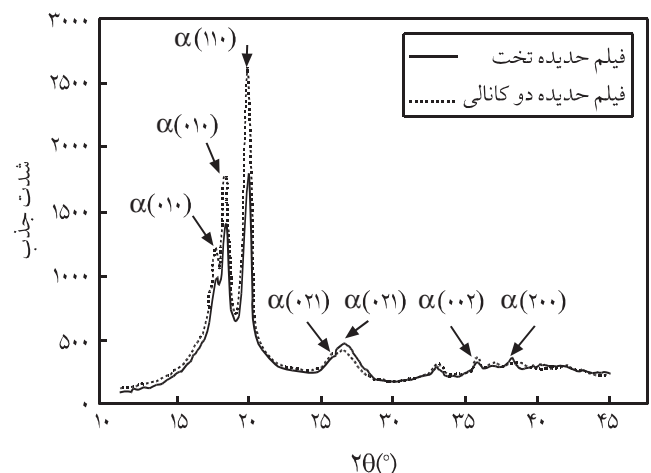
اثر جریان مذاب روی ساختار بلور

فیلمهای PVDF به وسیله حديد دوکانالی و تخت، در شرایط یکسان و در نسبتهای کشش مختلف تهیه شدند. پس از تهیه این فیلمها برای ارزیابی مقدار و نوع فازهای بلوری ایجاد شده و خواص حسگری آنها،

آزمونهای رایج روی نمونه ها انجام شد. با توجه به این که ضخامت فیلمهای تهیه شده با کشش اولیه مذاب بیش از $100\ \mu\text{m}$ بود، نتایج آزمون FTIR دقیق و قابل استناد نبوده، به همین دلیل از آزمون WAXD برای بررسی اثر شکل حديد و جریان داخل آن بر ساختار بلوری فیلمهای PVDF، استفاده شد. شکل ۳ نتایج حاصل را برای نمونه های تهیه شده به وسیله این دو حديد در نسبت کشش ۱ نشان می دهد. با توجه به این شکل، پیک مشخصی که مربوط به فاز بلوری β باشد در هیچ یک از این دو نمونه مشاهده نمی شود. شایان ذکر است که با توجه به اختلاف کم زاویه 2θ در 20° و $20/5^\circ$ که به ترتیب مربوط به فازهای بلوری α و β هستند احتمال همپوشانی این پیکها وجود داشته، در نتیجه نمی توان وجود فاز β را به طور مطلق منتفی دانست. برای بررسی بیشتر اثر نوع جریان بر تبلور PVDF، مقایسه ای بین نتایج حاصل از آزمونهای WAXD و DSC برای نمونه های تهیه شده با این دو حديد انجام شد. با توجه به اینکه بلورهای نوع β دمای ذوب بیشتری از نوع α دارند [۲۴، ۱۷، ۱۳]، آنچه در مراجع بیان شده حاکی از انتقال منحنی ذوب به دماهای بیشتر برای نمونه هایی است که درصد بیشتری از فاز بلوری β دارند. چرا که فاز β ساختار متراکم تر و چگالی بیشتری نسبت به فاز α دارد. نتایج آزمون DSC این دو نمونه در شکل ۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود منحنی ذوب دو نمونه تقریباً در یک دما ظاهر شده، تفاوت محسوسی بین آنها ملاحظه نمی شود. این مسأله می تواند به دلیل عدم وجود مقدار قابل توجهی از فاز بلوری β در نمونه ها باشد. بنابراین، از مقایسه نتایج حاصل از DSC و WAXD تفاوت محسوسی در فازهای بلوری ایجاد شده در نمونه های ساخته شده با دو حديد یاد شده مشاهده نمی شود که این موضوع را می توان به دو دلیل نسبت داد. اول آن که جریان کششی



شکل ۴ منحنی ذوب فیلمهای تهیه شده به وسیله حديد تخت و دوکانالی در نسبت کشش اولیه ۱.

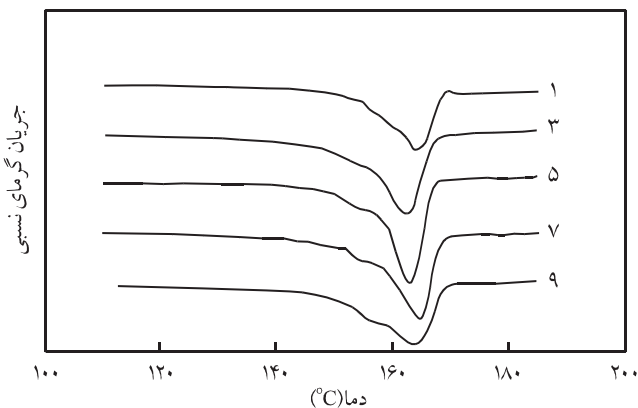


شکل ۳ پراش پرتو x با زاویه باز برای فیلمهای تهیه شده به وسیله حديد های تخت و دوکانالی در نسبت کشش اولیه ۱.

ملاحظه می‌شود که می‌توان آن را به افزایش فاز α نسبت داد، ولی در نسبتهای کشش بیشتر دمای ذوب افزایش یافته، برای نمونه‌های یاد شده $d_{\beta/\alpha}$ نسبتاً بزرگی مشاهده می‌شود. این نتایج می‌تواند حاکی از افزایش فاز بلوری β با افزایش نسبت کشش باشد. با این وجود به علت تغییرات اندک این منحنیها و با توجه به این که علاوه بر تفاوت دمای ذوب بلورهای α و β عوامل دیگری نظیر ضخامت بلورها نیز بر این تغییرات اثر می‌گذارند، بحث در مورد احتمال تشکیل فاز بلوری β با توجه به رفتار ذوب دشوار است.

به منظور مقایسه نوع فازهای بلوری موجود در فیلمهای تهیه شده با این دو حدیده، منحنیهای ذوب حاصل با هم مقایسه شد. شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون DSC را برای نمونه‌هایی نشان می‌دهد که از حدیده‌های تخت و دوکانالی در نسبت کشش اولیه ۷ تهیه شده‌اند. مشاهده می‌شود که منحنی ذوب فیلم تهیه شده با حدیده دوکانالی به دماهای بالاتر انتقال یافته که می‌تواند بیانگر افزایش درصد فاز بلوری β در نمونه‌های تهیه شده با حدیده دوکانالی نسبت به حدیده تخت در کشش اولیه برابر به علت وجود جریان کششی مذاب در حدیده دوکانالی باشد.

برای مقایسه خواص پیزوالکتریک فیلمهای تهیه شده با دو حدیده، مقادیر $d_{\beta/\alpha}$ فیلمهای بدست آمده در نسبتهای کشش مختلف پس از قطبش اندازه‌گیری شد. این نتایج در جدول ۵ ذکر شده‌اند. نتایج این جدول نشان می‌دهد که $d_{\beta/\alpha}$ نمونه‌های تهیه شده با حدیده تخت در تمام نسبتهای کشش صفر بوده که بیانگر عدم وجود مقدار قابل توجهی از فاز بلوری β در این نمونه‌هاست. نکته جالب توجه آن است که در نسبتهای کشش بیشتر از ۶ برای فیلمهایی که به وسیله حدیده دوکانالی تهیه شده‌اند، $d_{\beta/\alpha}$ نسبتاً قابل توجهی مشاهده می‌شود. به طوری که تا



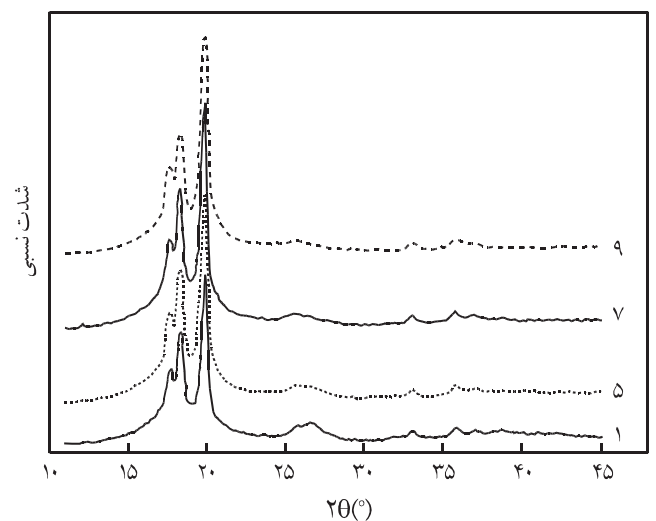
شکل ۶ منحنیهای بدست آمده از DSC برای فیلمهای تهیه شده به وسیله حدیده دوکانالی در نسبتهای کشش مختلف.

مذاب اثری بر نوع فاز بلوری ایجاد شده ندارد یا آن که جریان کششی ایجاد شده در حدیده به دلیل عدم وجود کشش پس از خروج مذاب از حدیده، از بین رفته، زنجیرها به حالت اولیه بر می‌گردند. به همین دلیل در مرحله بعد، اثر کشش مذاب پس از خروج از حدیده (کشش اولیه) بر تبلور فیلمها بررسی شد.

اثر نسبت کشش اولیه فیلمها بر نوع بلورهای ایجاد شده

برای بررسی اثر کشش اولیه فیلمها بر مقدار تبلور و نوع بلورهای ایجاد شده، فیلمهای تهیه شده با نسبتهای کشش ۱ تا ۹ به وسیله حدیده دوکانالی و تخت ارزیابی شدند. نتایج آزمون WAXD فیلمهای تهیه شده با حدیده دوکانالی در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به این شکل پیک مربوط به فاز بلوری α (۰۲۱) در 2θ معادل $25/5^\circ$ و $26/6^\circ$ با افزایش نسبت کشش کاهش یافته، در نسبت کشش ۹ تقریباً حذف شده است. در ضمن، با افزایش نسبت کشش، پیک ظاهر شده در 2θ مساوی با 20° درجه اندکی به سمت $20/5^\circ$ که مربوط به فاز بلوری β (۱۱۰ و ۲۰۰) است جابه‌جا شده که احتمال تشکیل فاز بلوری β در اثر اعمال کشش زیاد بر مذاب و ایجاد شکل فضایی تمام ترانس هنگام تبلور نمونه‌ها را بیان می‌کند. نتایج مشابهی نیز برای فیلمهای تهیه شده به وسیله حدیده تخت بدست آمد.

برای ارزیابی بیشتر اثر نسبت کشش اولیه فیلمها بر ساختار بلوری فیلمهای PVDF، منحنیهای ذوب بدست آمده از آزمون DSC برای نمونه‌های تهیه شده با حدیده دوکانالی در نسبتهای کشش مختلف با یکدیگر مقایسه شدند. این منحنیهای ذوب در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. با توجه به این شکل تا نسبت کشش ۵ کاهش در دمای ذوب



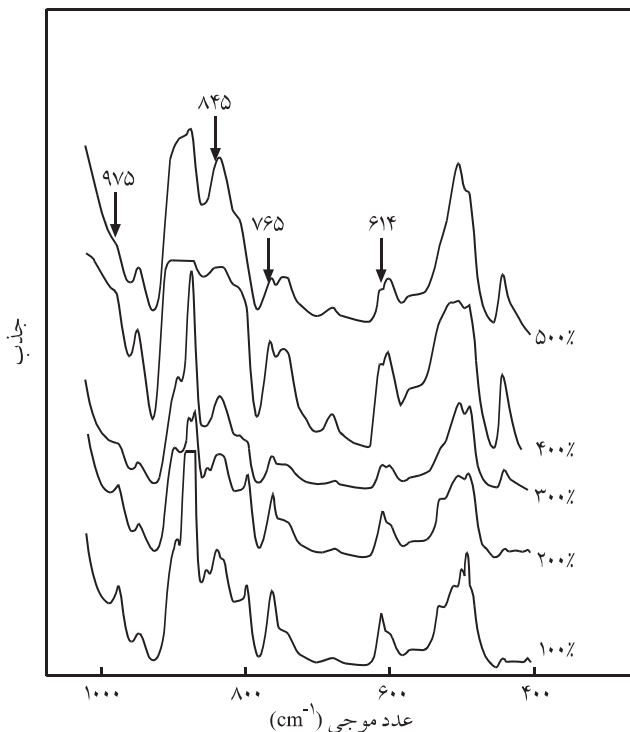
شکل ۵ پراش پرتو X فیلمهای تهیه شده به وسیله حدیده دوکانالی در نسبتهای کشش مختلف.

جریان کششی زیاد هنگام اکسترود فیلم PVDF، اثر مستقیمی بر تشکیل فاز بلوری β و ظهور d_{33} برای این فیلمها دارد.

مقایسه درصد فاز بلوری β در فیلمهای تهیه شده با دو حدیده پس از کشش سرد

فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت و دوکانالی در نسبت کشش اولیه ۷، در دمای 85°C ، سرعت کرنش 5 min^{-1} و درصدهای کشش مختلف در فرایند کشش سرد کشیده شدند. آزمون طیف نمایی FTIR برای این نمونه ها انجام شد و به کمک نتایج حاصل از این آزمون، درصد فاز β ایجاد شده، محاسبه شد. شکل ۸ نتایج حاصل از آزمون طیف نمایی FTIR را برای فیلمهای تهیه شده با حدیده دوکانالی که در درصدهای کشش مختلف کشیده شده اند نشان می دهد. با مطالعه این طیفهای مشاهده می شود که با افزایش درصد کشش، ارتفاع پیکهای جذبی مربوط به فاز α در اعداد موجی 765 و 975 cm^{-1} نسبت به پیک جذب فاز β در عدد موجی 840 cm^{-1} کاهش می یابد. نتایج مشابهی نیز برای فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت بدست آمد.

شکل ۹ درصد فاز بلوری β را در برابر درصد کشش برای فیلمهای تهیه شده با دو حدیده نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود



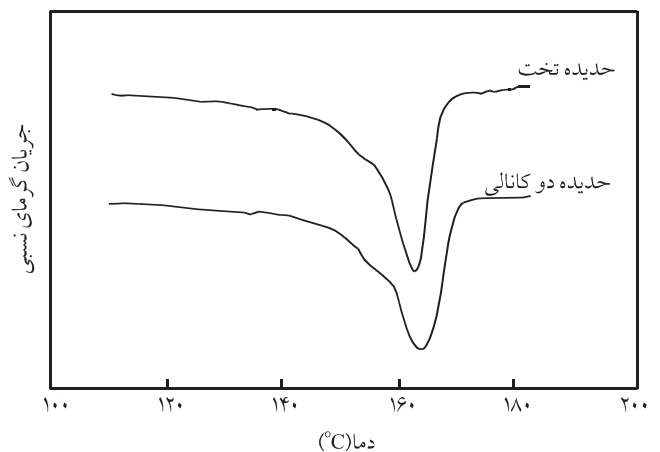
شکل ۸ طیفهای FTIR فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت در کشش اولیه ۷ و کشیده شده در درصدهای کشش مختلف.

جدول ۵ مقادیر d_{33} (pC/N) فیلمهای تهیه شده در نسبتهای کشش مختلف با دو حدیده مختلف.

نسبت کشش	نوع حدیده	
	دوکانالی	تخت
۱	۰	۰
۳	۰	۰
۵	۰	۰
۶	۳	۰
۷	۱۳	۰
۹	۲۱	۰

نسبت کشش ۵ مقدار d_{33} برای فیلمهای تهیه شده با این حدیده نیز صفر است، ولی در نسبت کشش ۶ این مقدار به 3 pC/N افزایش می یابد. با افزایش نسبت کشش مقدار d_{33} نیز افزایش یافته به طوری که در نسبت کشش ۹ مقدار آن به 21 pC/N می رسد.

این نتایج بیانگر تشکیل و احتمالاً افزایش مقدار فاز بلوری β در اثر اعمال کشش بر مذاب در نسبتهای کشش بیشتر از ۵ به دلیل کشیدگی بیشتر زنجیرهای پلیمری و تشکیل ساختار تمام ترانس در زمان تبلور PVDF هنگام سرمایش است. در حالی که این موضوع در فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت به علت عدم وجود جریان کششی و کشیدگی زنجیرها، مشاهده نمی شود. بنابراین، با اعمال جریان کششی بر مذاب و بدون اعمال کشش سرد، امکان تهیه فیلمهای PVDF با خواص پیزوالکتریک مناسب وجود دارد و تاریخچه جریان مذاب و اعمال



شکل ۷ منحنیهای ذوب DSC، فیلمهای تهیه شده به وسیله حدیده تخت و دوکانالی در نسبت کشش اولیه ۷.

جدول ۶ مقادیر فاز β و d_{33} برای فیلمهای تهیه شده با دو حدیده مختلف با نسبت کشش اولیه ۷.

d_{33} (pC/N)	درصد فاز β	نمونه
۳۰	۷۵	فیلم تهیه شده با حدیده تخت
۳۵	۸۳	فیلم تهیه شده با حدیده دو کانالی

شده است. نتایج نشان می دهد که مقدار d_{33} برای فیلمهای تهیه شده با حدیده دو کانالی نسبت به نمونه های تهیه شده با حدیده تخت ۵ pC/N افزایش یافته است.

نتیجه گیری

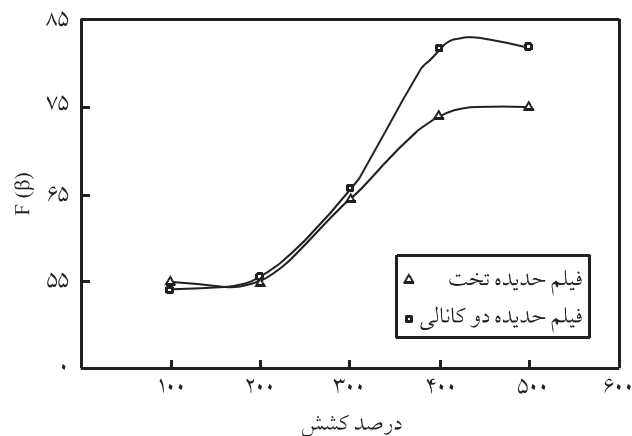
جریان کششی مذاب در حدیده دو کانالی همراه با اعمال کشش به وسیله غلتک کشنده هنگام اکستروود فیلم، باعث ایجاد فاز بلوری β در فیلمها شده، در نسبتهای کشش بیشتر از ۵ این فیلمها خواص پیزوالکتریک نشان می دهند. به طوری که مقدار d_{33} برای فیلمهای تهیه شده به این روش در نسبت کشش ۹ به ۲۱ pC/N افزایش می یابد. در حالی که در فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت مقدار d_{33} در تمام نسبتهای کشش صفر است. مقدار فاز بلوری β بدست آمده پس از کشش سرد برای فیلمهای تهیه شده با حدیده دو کانالی ۸۳ درصد است که این مقدار ۸ درصد بیشتر از مقدار آن در فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت، در شرایط یکسان است. همچنین، مقدار d_{33} فیلمهای تهیه شده با حدیده دو کانالی، ۵ pC/N بیشتر از نمونه های تهیه شده با حدیده تخت است، از این رو تاریخچه جریان مذاب و اعمال جریان کششی بر آن اثری مستقیم بر درصد فاز β ایجاد شده پس از فرایند کشش سرد داشته و مقدار d_{33} را به طور محسوسی افزایش می دهد.

قدردانی

مؤلفان مقاله از مرکز تحقیقات ندسا برای در اختیار قرار دادن مواد اولیه، اندازه گیری قطبش و ضریب d_{33} فیلمها تشکر و قدردانی می کنند.

مراجع

- Bloomfield P.E. and Marcus M.A., *The Applications of Ferroelectric Polymers*, Wang T.T., Herbert J.M. and Glass A.M. (Eds.), Blackie & Sons. USA, Chap. 3, 1988.
- Masayuki N., Nakamura K., Uehara H., Kanamoto T., Takahashi Y. and Furukawa T., Enhanced Electrical Properties of Highly Oriented Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared by Solid



شکل ۹ تغییر درصد فاز β در برابر درصد کشش سرد برای فیلمهای تهیه شده با حدیده تخت و دو کانالی با نسبت کشش اولیه ۷.

درصد فاز β ایجاد شده در درصدهای کشش ۱۰۰ و ۲۰۰، تقریباً برابر است. این مسئله را می توان به ناچیز بودن اثر کششهای کمتر از ۲۰۰ درصد بر تبدیل فاز α به β نسبت داد. با افزایش درصد کشش در نمونه های تهیه شده با حدیده دو کانالی، روند افزایش فاز β سریعتر از نمونه های حدیده تخت است. به طوری که در ۵۰۰ درصد کشش، درصد فاز β برای نمونه تهیه شده با حدیده دو کانالی به ۸۳ درصد رسیده که این مقدار ۸ درصد بیشتر از فیلم تهیه شده با حدیده تخت است.

هنگام کشش فیلم PVDF پدیده باریک شدن (necking) و کاهش ضخامت فیلم رخ داده، تبدیل فاز α به β پس از شروع این پدیده آغاز می شود. در پدیده باریک شدن برگچه های اولیه تشکیل دهنده ساختار گویچه ای بلورها، به بلوکهای کوچک برگچه گسیخته می شود. با افزایش بیشتر درصد کشش، ساختار گویچه ای بلورها به شکل فیبری تغییر کرده، با توجه به دمای کشش بکار رفته که سرعت تبلور فاز β در آن بیشتر است، بلورها در فاز β سازمان می یابند [۱۶، ۲۲]. در کششهای بیشتر از ۲۰۰ درصد باریک شدگی افزایش یافته، به حداکثر مقدار آن در کشش ۴۰۰-۵۰۰ درصد رسیده، در کشش بیشتر از ۵۰۰ درصد فیلم پاره می شود. برای مقایسه خواص پیزوالکتریک فیلمهای تهیه شده با دو حدیده یاد شده، مقادیر d_{33} این فیلمها پس از کشش سرد به مقدار ۵۰۰ درصد، اندازه گیری شد. نتایج حاصل از این اندازه گیری در جدول ۶ نشان داده

- State Coextrusion, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 2549-2556, 1999.
3. Bar-Cohen Y., Xue T. and Lih S., Polymer Piezoelectric Transducers for Ultrasonic NDE, **1**, 1996 (<http://www.ndt.net/article>).
 4. Harsanyi G., *Polymer Films in Sensor Application*, Technomic, Lancaster, USA, Chap. 3, 1995.
 5. Setter N. and Colla E.L., *Ferroelectric Ceramics*, Birkhauser, Basel, Chap. 2, 1993.
 6. Davis G.T., The Applications of Ferroelectric Polymers, Wang T.T., Herbert J.M. and Glass A.M. (Eds.), Blackie & Sons, USA, Chap. 4, 1988.
 7. Giannetti E., Semi-Crystalline Fluorinated Polymers, *Polym. Int.*, **50**, 10-26, 2001.
 8. Chilton J.A., *Ferroelectric Polymers, Plastics for Electronics*, Goosey M. (Ed.), 2nd ed., Kluwer Academic, London, Chap. 8, 1999.
 9. Lovinger A.J., *Developments in Crystalline Polymers*, Bassett D.C. (Ed.), Applied Science, London, Chap. 5, 1982.
 10. Salimi A. and Yousefi A.A., Conformation Changes and Phase Transformation Mechanisms in PVDF Solution-Cast Films, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3487-3495, 2004.
 11. Jungnickel B. J., *Polymeric Materials Handbook*, Salamone J.C. (Ed.), CRC, New York, 7115-7121, 1996.
 12. Perlman M. M., Method to Double the Piezo- and Pyroelectric of Poly(vinylidene fluoride) Films, *US Pat.* 5, 254, 296, 1993.
 13. Khomami B. and Mchugh A. J., Processing-Property Interactions in Poly(vinylidene fluoride). I. An Analysis of Melt Stress History in an Extensional Flow Geometry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 859-876, 1988.
 14. Nakamura K., Nagal M., Kanamoto T., Takahashi Y. and Furukawa T., Development of Oriented Structure and Properties on Drawing of Poly(vinylidene fluoride) by Solid-State Coextrusion, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1371-1380, 2001.
 15. Sobhani H., Yousefi A.A. and Rezavi Nouri M., *An Investigation on The Crystalline Structure of PVDF Film Extruded through a Two-Channel Die*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, March 2003.
 16. Salimi A. and Yousefi A.A., FTIR Studies of Phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films, *Polym. Test.*, **22**, 696-704, 2003.
 17. Benz M. and Euler W.B., Determination of the Crystalline Phases of Poly(vinylidene fluoride) under Different Preparation Conditions Using Differential Scanning Calorimetry and Infrared Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1093-1100, 2002.
 18. Georgette P. and Maquet N., Extrusion of Films of Vinylidene Fluoride Polymers, *US Pat.* 4,481,158, 1984.
 19. Gregorio R. and Cestari M., Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32**, 859-870, 1994.
 20. Nakamura K., Sawal D., Watanabe Y., Taguchi D., Takahashi Y., Furukawa T. and Kanamoto T., Effect of Annealing on the Structure and Properties of Poly(vinylidene fluoride) β -Form Films, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 1701-1712, 2003.
 21. Sajkiewicz P., Wasiak A. and Gocłowski Z., Phase Transition during Stretching of Poly(vinylidene fluoride), *Eur. Polym. J.*, **35**, 423-429, 1999.
 22. Matsushige K., Nagata K., Imada S. and Takemora T., The Crystal Transformation of Poly(vinylidene fluoride) under Tensile and Compressional Stresses, *Polymer*, **21**, 1391-1397, 1980.
 23. Esterly D.M. and Love B.J., Phase Transformation to β -Poly(vinylidene fluoride) by Milling, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 91-97, 2004.
 24. Bendetti E., Catanorchi S., Dalessio A., Moggi G., Vergamini P., Parcella M. and Ciardelli G., FTIR-Microspectroscopy and DSC Studies of Poly(vinylidene fluoride), *Polym. Int.*, **41**, 35-41, 1996.