Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 33, No. 1, 3-24
April-May 2020
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1717

# An Overview on Piezoelectric Cellular Polymers: Properties and Preparation

Sorena Azidhak[1], Ali Akber Yousefi*[2], Ahmad Reza Taghizadeh[1], and Ali Akbar Zarei[1]

1. Amirkabir University of Technology, Mahshahr Campus, Postal Code 6351713178, Mahshahr, Iran
2. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 4 January 2020, accepted: 19 February 2020

## ABSTRACT

Piezoelectricity can be described as a capability of some particular materials which convert mechanical energy to electrical and vice versa. In addition to ceramics (such as PZT) and polar polymers (PVDF and its copolymers), non-polar cellular polymers have received much attention in the last two decades due to their reasonable price, light weight, flexibility, and piezoelectric coefficient ($d_{33}$). These polymers are used for a variety of applications, such as energy absorbers, sensors, and the medical sciences. PP, PET, PEN, PE and COP are thermoplastic materials which show high piezoelectric coefficient. By placing these cellular films in a strong electric field (corona discharge or between two electrodes) and in the vicinity of ionizing gas, the gas is ionized by electric field and remains inside the cells, indicating a bipolar moment. Due to the quasi-piezoelectric behavior of these materials, they are called 'piezoelectrets' and their properties are called 'ferroelectricity'. Important factors such as cell structure (morphology, size and density), ionizing gas type, and Young's modulus have direct effect on the piezoelectric coefficient. Furthermore, some post-processing treatments such as chemical and stretching processes improve the piezoelectric properties. Polypropylene is one of the most widely used cellular polymers in the field of piezoelectrics due to features such as reasonable price, good fatigue resistance, and good charge trapping in cells, which has provided a study platform for other polymers. In this review article, we discuss on recent developments in improving piezoelectric coefficient and the work process. The effects of different parameters like electrical breakdown strength of various gases, additives, servicing temperature of polymers and Young's modulus on piezoelectricity in cellular polymers are investigated.

Keywords:
piezoelectricity,
cellular polymers,
ferroelectret,
polypropylene,
piezoelectric coefficient

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

**Please cite this article using:**
Azidhak S., Yousefi A.A., Taghizadeh A.R., and Zarei A.A., An Overview on Piezoelectric Cellular Polymers: Properties and Preparation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 3-24, 2020.

مقاله مروری

# مروری بر خواص و تهیه پلیمرهای سلولی پیزوالکتریک

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

سورنا آزیدهاک[1]، علی اکبر یوسفی[2*]، احمدرضا تقی‌زاده[1]، علی اکبر زارعی[1]

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد ماهشهر، کد پستی ۶۳۵۱۷۱۳۱۷۸

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وسوم، شماره ۱،
صفحه ۲۴-۳، ۱۳۹۹
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1717

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۳۰

## چکیده

پیزوالکتریسیته قابلیتی است که طی آن مواد ویژه‌ای می‌توانند انرژی مکانیکی را به الکتریکی و برعکس تبدیل کنند. افرون بر سرامیک‌ها (مانند PZT) و پلیمرهای قطبی (PVDF و کوپلیمرهای آن)، در دو دهه اخیر پلیمرهای سلولی غیرقطبی نیز به‌دلیل داشتن قیمت مناسب، سبکی، انعطاف‌پذیری و ضریب پیزوالکتریک ($d_{33}$)، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پلیمرها برای کاربردهای مختلف همچون در جاذب‌های انرژی، حسگرها و در زمینه علوم پزشکی به‌کار گرفته می‌شوند. پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، پلی‌اتیلن نفتالات (PEN)، پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌الفین‌های حلقوی (COP) و مواد گرمانرم، ضریب پیزوالکتریک زیادی نشان می‌دهند. با قرارگیری این فیلم‌های سلولی در میدان الکتریکی قوی (تخلیه هاله یا میان دو الکترود) و در مجاورت گاز یون‌کننده، گاز به‌وسیله میدان الکتریکی یون می‌شود، درون سلول‌ها باقی می‌ماند و گشتاور دوقطبی نشان می‌دهد. به‌دلیل رفتار شبه‌پیزوالکتریک این مواد، آن‌ها را پیزوالکترت و به خواصی که نشان می‌دهند، فروالکتریسیته می‌گویند. عامل‌های مهمی همچون ساختار سلول‌ها (شکل‌شناسی، اندازه و چگالی)، نوع گاز یون‌کننده و مدول یانگ بر ضریب پیزوالکتریک اثر مستقیم می‌گذارند. افزون بر این، عمل‌اوری‌های پس‌فراورشی همچون فرایندهای شیمیایی و کشش نیز خواص پیزوالکتریک را بهبود می‌دهند. پلی‌پروپیلن یکی از پلیمرهای سلولی پرکاربرد در زمینه پیزوالکتریک‌هاست که به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند قیمت مناسب، مقاومت خستگی و حبس شارژ خوب در سلول‌ها زمینه مطالعه را برای سایر پلیمرها فراهم کرده است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در زمینه بهبود ضریب پیزوالکتریک و فرایند کار بحث شده است. اثر عامل‌های مختلف همچون استحکام شکست الکتریکی گازهای مختلف، مدول یانگ، دمای کارکرد پلیمر و افزودنی‌ها بر پیزوالکتریسیته در پلیمرهای سلولی بررسی و مرور شده است.

واژه‌های کلیدی

پیزوالکتریسیته،
پلیمرهای سلولی،
فروالکترت،
پلی‌پروپیلن،
ضریب پیزوالکتریک

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

**فهرست**

۱- مقدمه ..... ۵
۲- مفهوم پیزوالکتریسیته ..... ۶
۲-۱- پلیمرهای پیزوالکتریک ..... ۶
۲-۲- پلیمرهای پیزوالکترت ..... ۸
۳- فرایند تهیه پلیمرهای میکروسلولی پیزوالکتریک ..... ۹
۴- سازوکار شارژ در پلیمرهای پیزوالکتریک و پیزوالکترت و مقایسه آن‌ها ۱۱
۴-۱- بررسی رفتار و شرایط شارژ پلیمرهای سلولی ..... ۱۳
۵- ضریب $d_{33}$ و رابطه آن با $c_{33}$ ..... ۱۴
۵-۱- اثر عامل‌های مختلف بر $d_{33}$ ..... ۱۶
۵-۱-۱- اندازه و شکل سلولی ..... ۱۶
۵-۱-۲- افزودنی‌ها ..... ۱۷
۵-۱-۳- نوع گاز یون‌شونده ، فشار منبسط‌کننده و عمل‌آوری با فشار-دما ۱۷
۵-۱-۴- عمل‌آوری شیمیایی اسفنج ..... ۱۸
۵-۱-۵- عمل‌آوری گرمایی ..... ۱۹
۶- کاربرد مواد فروالکترت سلولی ..... ۱۹
۷- نتیجه‌گیری ..... ۲۰
۸- مراجع ..... ۲۱

## ۱- مقدمه

از زمان کشف خاصیت پیزوالکتریک تقاضا در صنعت برای پیشرفت این مواد در زمینه مبدل‌ها افزایش یافته است. همچنین، پیزوالکتریک‌ها در محرک‌ها و حسگرها برای زمینه‌هایی همچون پزشکی، حمل‌ونقل، ارتباطات و روباتیک کاربردهای فراوانی دارند [۱]. اولین مواد پیزوالکتریک یافت‌شده موادی بلوری مانند کوارتز، یاقوت و مواد سرامیکی مثل $BaTiO_3$ (باریم تیتانات) و PZT (سرب زیرکونانت تیتانات) بودند [۲،۳]. خواص پیزوالکتریسیته در مواد طبیعی مانند استخوان، کلاژن و ابریشم نیز یافت می‌شود [۲،۴]. به‌دلیل نیاز به مواد پیزوالکتریک با سطح بزرگ و انعطاف‌پذیری زیاد و نبود این قابلیت‌ها در سرامیک‌ها، پلیمرها بررسی شدند. پلیمرها به‌دلیل داشتن مزیت‌های فراوانی همچون سبکی وزن، قیمت کم، انعطاف‌پذیری زیاد و نازک‌بودن، نسبت به سرامیک‌ها کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند. این کشف به‌دلیل اینکه موادی با قابلیت تولید سطوح بسیار نازک را میسر می‌ساخت، اهمیت بسیار زیادی یافت [۵]. پس گذشت چند سال از این کشف، توسعه شایان توجهی در ساخت وسایل مرتبط با مواد پیزوالکتریک به‌وجود آمد. به‌طورکلی انطباق‌پذیری، انعطاف‌پذیری، سبکی و چقرمگی دلایل استفاده از پلی(وینیلیدن فلورئورید)، PVDF ، به‌جای سرامیک‌ها بود. در سال ۱۹۶۹، Kawai [۶] برای اولین بار خاصیت پیزوالکتریک را در پلیمرهای قطبی پیدا کرد. وی ابتدا، فیلم کشیده را در معرض قطبش در دمای ۹۰°C قرار داد که پس از سردشدن نمونه و قراردادن آن در میدان الکتریکی، رفتار پیزوالکتریک را مشاهده کرد. توسعه‌یافته‌ترین پلیمر قطبی برای این کاربرد، PVDF و کوپلیمرهای آن هستند که خواص پیزوالکتریک قوی نشان می‌دهند. پیزوالکتریسیته پدیده‌ای برگشت‌پذیر در نتیجه رابطه مستقیم میان تنش و تراکم قطبش مواد توده‌ای است. این خاصیت با ضریب $d_{33}$ و کمیت pC/N تعریف می‌شود. به این پلیمرهای قطبی مواد پیزوالکتریک و به رفتار آن‌ها فروالکتریک می‌گویند [۲،۷]. اخیراً این خاصیت در اسفنج‌های گرمانرم به‌دلیل داشتن مزیت‌هایی همچون انعطاف‌پذیری و خواص فیزیکی-مکانیکی مطلوب نسبت به نمونه اسفنج‌نشده مورد توجه قرار گرفته است. این دسته از پلیمرهای گرمانرم کاربردهای مختلفی در بسته‌بندی، قطعه‌های خودرو و وسایل جاذب صدا دارند. از طرفی، تهیه مونومر PVDF بسیار پیچیده است و پلیمر و کوپلیمرهای آن مقرون به‌صرفه نیستند. اسفنج‌هایی همچون پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)، پلی‌اولفین‌های حلقوی (COP) و کوپلیمرهای آن‌ها (COC)، پلی‌اتیلن نفتالات (PEN) و پلی‌اتیلن (PE) به‌دلیل داشتن مزیت‌هایی همچون عبورپذیری و رسانندگی گرمایی کم، نرمی و انعطاف‌پذیری گزینه‌های خوبی برای کاربردهای پیزوالکتریک هستند. در بحث پیزوالکتریک برای فیلم‌های پلیمری سلولی به‌ویژه برای PP و PE، قیمت کم مواد، فراورش‌پذیری آسان، بازیافت‌پذیری زیاد و امکان تولید فیلم‌های نازک با چگالی کم مورد توجه قرار گرفته است. پیزوالکتریسیته در پلیمرهای سلولی به‌دلیل یون‌شدن گاز حبس‌شده در درون سلول‌ها، شکل می‌گیرد. هر تغییری درون حفره‌ها به القا خاصیت پیزوالکتریک در ماده منجر می‌شود [۱۲-۸]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، شکل‌شناسی مناسب برای فیلم‌های سلولی، چشمی‌شکل (کشیده) است. این شکل با کشیدن فیلم به حالت تک و دوجهتی پدیدار می‌شود. پلیمرهای سلولی گرمانرم می‌توانند به‌دلیل قرارگیری مواد در معرض میدان الکتریکی خارجی قوی، شارژهای الکتریکی را روی دیواره‌های داخلی خود جمع کنند و خاصیت پیزوالکتریک شدیدی نشان دهند. به پلیمرهای سلولی غیرقطبی همچون PP به‌دلیل تشابه ماکروسکوپی در رفتار قطبش‌پذیری آن‌ها مواد پیزوالکترت و به رفتاری که نشان می‌دهند، فروالکترت می‌گویند. افزون بر این، امپدانس این مواد به هوا یا آب نزدیک‌تر است [۷]. امروزه فیلم‌های سلولی شارژشده در حسگرهای لمسی، مبدل‌های فرابنفش، قطعه‌های فروالکتریک، قطعه‌های مبدل انرژی، بلندگو، میکروفون، صفحه کلید، حسگر شوک و قطعه‌های

اندازه‌گیری خواص گرمایی کاربرد دارند [۴]. در این مقاله، هدف بررسی مقدار قطبش و اثر متغیرهای مختلف از جمله شکل‌دهی، فشار، دما، گاز یون‌شونده درون سلول‌ها و سازوکار شارژ در نمونه‌های سلولی PP است.

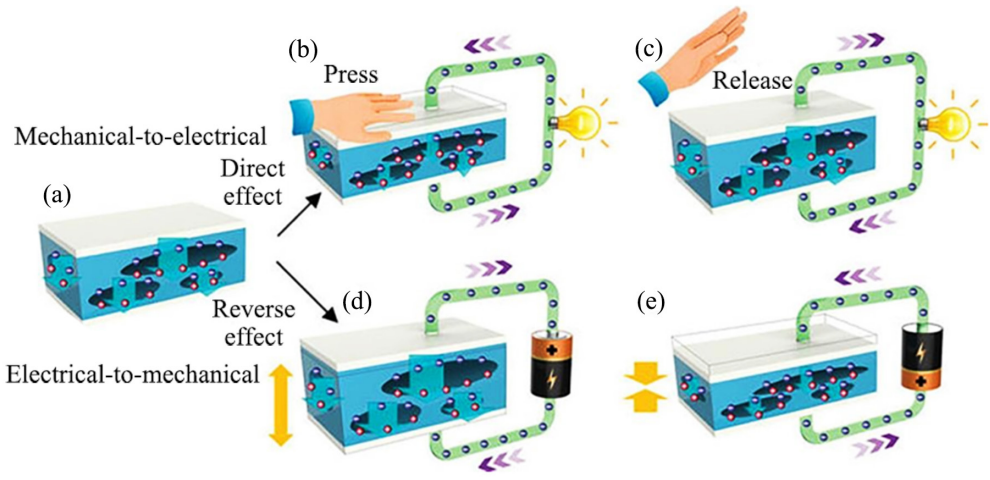
## ۲- مفهوم پیزوالکتریسیته

پیزوالکتریسیته ترکیب دو واژه پیزو به معنی فشار و الکتریسیته است که همان شارژ الکتریکی گفته می‌شود. در واقع، مواد پیزوالکتریک می‌توانند انرژی مکانیکی را به انرژی الکتریکی و برعکس تبدیل کنند [۱۳]. با توجه به شکل ۱، اثر پیزوالکتریک می‌تواند در تمام جهت‌ها و به دو حالت رخ دهد. در پیزوالکتریسیته مستقیم، زیر تنش مکانیکی شارژ الکتریکی تولید می‌شود. اما، پیزوالکتریسیته معکوس زمانی رخ می‌دهد که نمونه در میدان الکتریکی باشد که همراه با تغییرشکل ماده است.

در سال ۱۸۸۰، بلورهایی همچون $SiO_2$ (کوارتز) اولین مواد پیزوالکتریک بودند. این خاصیت به‌دلیل تغییرمکان اتم‌ها در هر سلول واحد پدیدار می‌شود. شارژ مثبت و منفی به‌طور یکسان بدون اختلاف پتانسیل در بلورها به‌وجود می‌آید. با وجود این، با اعمال تغییرشکل، شارژ مثبت و منفی از هم جدا می‌شوند، قطبیت لحظه‌ای رخ می‌دهد و اختلاف پتانسیل به‌وجود می‌آید. خانواده گسترده دیگر مواد پیزوالکتریک، سرامیک‌هایی همچون PZT و پلیمرهایی قطبی مثل PVDF هستند که در نتیجه قطبش خارجی پدیدار می‌شوند. این مواد قطبش الکتریکی خودبه‌خود زیر دمای کوری ($T_c$) دارند و در بیش از این دما، بلورها قطبی نبوده و فروالکتریک نیستند، در نتیجه مانند عایق عمل می‌کنند. مواد پیزوالکتریک در میدان الکتریکی خارجی شارژ می‌شوند. این مواد از دامنه‌های کوچک جهت‌یافته فروالکتریک تشکیل شده‌اند. هر دامنه شامل بلورهای قطبی‌شده در یک جهت است و از دامنه دیگر به‌وسیله دیواره جدا می‌شود. با قرارگیری این مواد در میدان الکتریکی بلورها بازآرایی می‌شوند و پس از خروج از میدان، قطبیت در آن‌ها باقی می‌ماند. با اعمال تنش، قطب‌های الکتریکی تغییر می‌کنند که به پیزوالکتریسیته منجر می‌شود. PVDF ضمن انعطاف‌پذیری ضریب $d_{33}$ کمتری نسبت به PZT نشان می‌دهد [۱۶-۱۴]. برای بهبود پیزوالکتریسیته در پلیمرها، ساختارهای سلولی بررسی شدند. در اواخر سال ۱۹۸۰پلیمرهای سلولی به‌دلیل افزایش نیاز به مواد پیزوالکتریک، خواص جالب و ضریب پیزوالکتریک زیاد، مورد توجه قرار گرفتند. Kirjavainen و همکاران [۱۷] ضریب پیزوالکتریک شایان توجهی را برای PP سلولی پیدا کردند که با قرارگیری در میدان الکتریکی قوی به‌وجود می‌آمد. داخل این فیلم‌های پلیمری، دو فاز ماتریس (پلیمر) و سلول‌ها (ایجادشده به‌وسیله گاز) دیده می‌شود. زمانی که پلیمر در میدان الکتریکی قرار می‌گیرد، با یون‌شدن گاز محیط، شارژهای تشکیل‌شده با سرعت درون سطح حفره‌ها قرار می‌گیرند و پلیمر خاصیت فروالکتریک نشان می‌دهد [۵،۱۷،۱۸].

### ۲-۱- پلیمرهای پیزوالکتریک

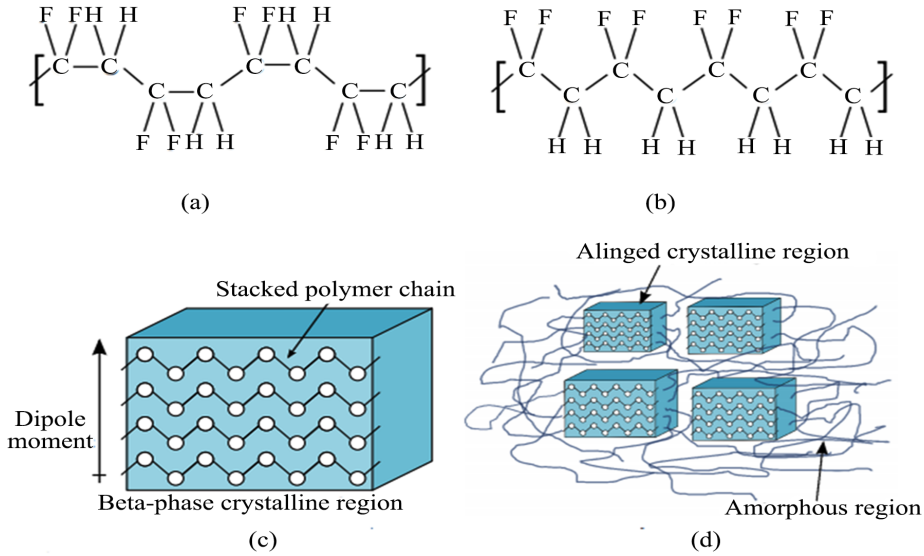
القای خاصیت پیزوالکترت در پلیمرهای غیرقطبی نسبت به نمونه‌های قطبی همچون PVDF متفاوت است. سازوکار شارژ در PVDF به‌دلیل داشتن ساختار نیمه‌بلوری و فرمول شیمیایی $(-CH_2CF_2-)_n$، مشابه با مواد پیزوالکتریک معدنی است. خواص PVDF به نوع ساختار




شکل ۱- طرح‌واره‌ای از رفتار پیزوالکتریک (مستقیم و معکوس) در مواد فروالکترت [۳].

Fig. 1. Schematic of the piezoelectricity behaviour (direct and reverse) in ferroelectrets materials [3].

بلوری آن بسیار وابسته است. براساس پیکربندی کج (G) و ترانس (T) برای زنجیرها، چهار فاز بلوری α، β، γ و ε وجود دارد که فاز α (TGTḠ) برای خواص پیزوالکتریک و پیروالکتریک (pyroelectric) غیرفعال اما از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین پلیمر است. این فاز به‌طور مستقیم از حالت مذاب بدون کنترل شرایط به‌دست می‌آید. فاز β (TTTT) برای کاربردهایی مثل مبدل الکتروصوتی خواص خوبی نشان می‌دهد. این فاز را در مذاب بلورینگی در فشار زیاد و قطب‌دهی در ولتاژ زیاد می‌توان مشاهده کرد که برخلاف فاز α از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است [۱۹،۲۰]. PVDF به‌دلیل داشتن مولکول‌های دوقطبی قوی، خواص خوب پیزوالکتریکی و مکانیکی و نیز پایداری شیمیایی نشان می‌دهد. فاز β را می‌توان در نمونه‌های زیر کشش مکانیکی و قطبش الکتریکی مشاهده کرد که برای کاربردهای پیزوالکتریک همچون در باتری‌ها، حسگرها، غشاها و جمع‌کننده‌های انرژی مناسب هستند [۵،۱۹،۲۱]. در شکل ۲ فازهای بلوری α و β در PVDF و فازهای بی‌شکل و بلوری آن نشان داده شده است. فاز بلوری به‌طور تصادفی آرایش‌یافته و در فاز بی‌شکل پخش می‌شوند. به همین دلیل، برای گرفتن پاسخ خوب پیزوالکتریک از PVDF، باید بلورها را در یک جهت هم‌راستا کرد. هم‌راستاکردن بلورهای پلیمر با قطبش انجام می‌شود [۲۳،۲۴]. برای افزایش فاز بلوری β در PVDF روش‌های مختلف شامل استفاده از عوامل هسته‌زا، آمیخته‌سازی با سایر پلیمرها، تغییر شرایط فرایند و ایجاد کشش و قطبش (کشش به‌وسیله میدان الکتریکی قوی) به‌کار گرفته می‌شود [۲۵،۲۶]. در حالی که فاز β از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین ساختار است. اما، سایر فازهای بلوری نیز طی فرایند تشکیل می‌شوند که می‌توان با اعمال روش‌های مختلف، فازهای بلوری را به‌هم تبدیل کرد. به‌عنوان مثال، با کشش و تاب‌کاری در دمای ۹۰°C فاز γ در فیلم PVDF به فاز β منتقل می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده است، بیشترین مقدار فاز β در دمای ۱۰۰–۷۰°C و نسبت کشش ۵–۳ به‌دست می‌آید. انجام کشش در دمای بیشتر به کاهش تبدیل فاز β منجر می‌شود [۲،۲۱،۲۷]. به‌جز اعمال کشش مکانیکی و قطبش به‌وسیله میدان الکتریکی، روش‌های پرکاربرد دیگری همچون استفاده از پرکننده‌ها وجود دارد که روی تشکیل فاز β اثرگذار است. پرکننده‌ها افزون بر خواص پیزوالکتریک بر خواص مکانیکی و فیزیکی ماده نیز اثر می‌گذارند. به‌عنوان مثال، تاکنون مطالعاتی درباره اثر گرافن (G) و گرافن اکسید (GO) بر PVDF انجام شده است [۱۹]. با افزایش GO نه فقط خواص گرمایی و الکتریکی کامپوزیت ارتقا یافته بلکه فاز β در PVDF نیز بهبود می‌یابد [۲۸]. شکل ۳ طرحی از نظم زنجیرهای PVDF و صفحه‌های GO را در میدان الکتریکی نشان می‌دهد. بدون نانوصفحه‌های GO، زنجیرهای PVDF به نیروی بیشتری برای نظم زنجیرهای درهم به‌منظور شکل‌گیری آرایش تمام ترانس نیاز دارند. با افزودن



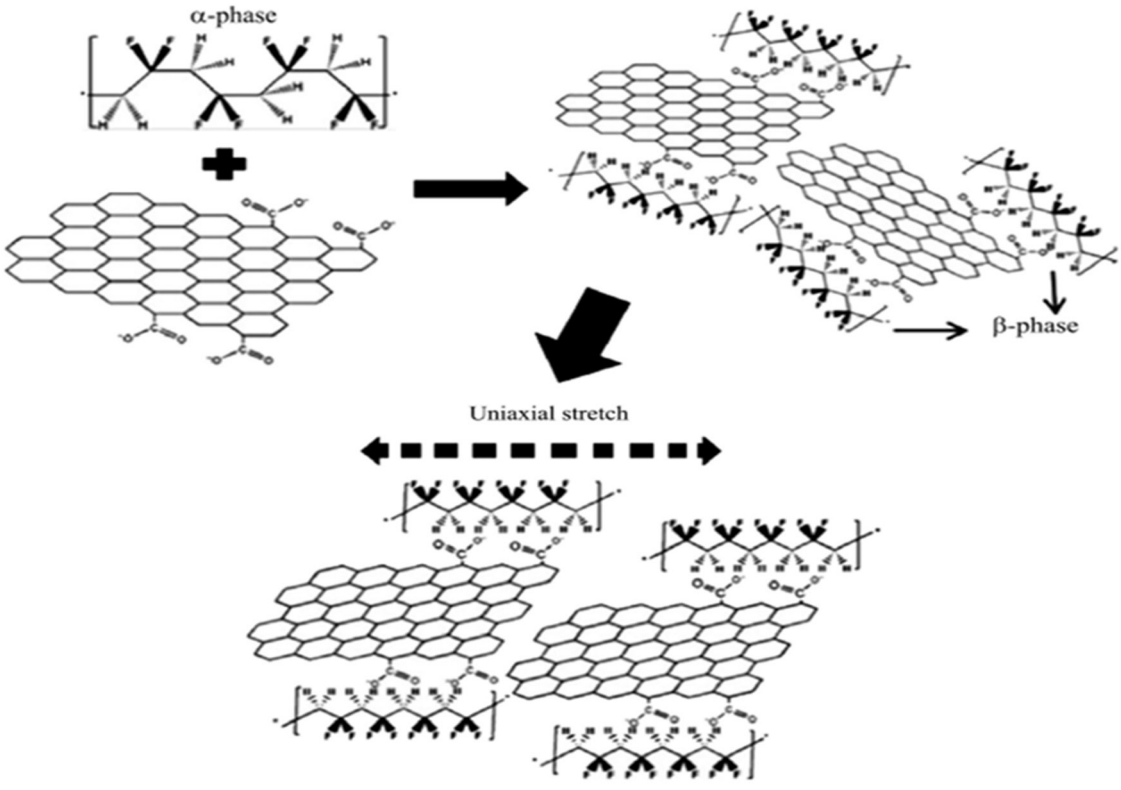

شکل ۲– طرح‌واره‌ای از فازهای بلوری پلیمر PVDF و موقعیت آن‌ها در فاز بی‌شکل: (a) فاز α، (b) فاز β، (c) فاز β در ناحیه بلوری و (d) ساختار بلوری پلیمر PVDF [۲۲].

Fig. 2. Schematic of crystalline phases of PVDF polymer and their position in amorphous phase: (a) α-phase, (b) β-phase, (c) β-phase position in crystalline region, and (d) crystalline structure of PVDF polymer [22].

GO، زنجیرهای PVDF مانند قبل درهم نیستند و انتقال شارژ به زنجیرهای مولکولی PVDF به‌وسیله اتصال گروهی از زنجیرهای PVDF روی صفحه‌های GO آسان می‌شود. بنابراین، بلورهای β در میدان الکتریکی با وجود GO، ایجاد می‌شوند. تشکیل بلورهای β برگشت‌ناپذیر است، زیرا نانوصفحه‌های GO مقدار زیادی انرژی نفوذناپذیر فراهم می‌کنند که مانع از برگشت به فاز بی‌شکل یا فاز بلوری دیگر می‌شود [۲۹].

### ۲-۲- پلیمرهای پیزوالکترت

برای تولید مواد پیزوالکترت پلیمرهای زیادی بررسی شده‌اند. پلیمرهای گرمانرمی همچون پلی‌الفین‌ها و پلی‌استرها در حالت اسفنج‌شده بهترین گزینه برای این کاربرد هستند. غیرقطبی‌بودن، وزن سبک، نسبت وزن به استحکام زیاد، خواص عایق‌کنندگی مناسب، عایق‌های الکتریکی و گرمایی بهتر، پایداری گرمایی، استحکام ضربه و چقرمگی و نیز عمر خستگی زیاد از ویژگی‌هایی هستند که مطابق با سازوکار متفاوت نوع قرارگیری شارژها در این مواد (استفاده از گاز یون‌شونده) نسبت به پلیمرهای پیزوالکتریک است. این خواص به‌ویژه عایق‌بودن این مواد برای خاصیت پیزوالکتریک بسیار حائز اهمیت است، زیرا در پلیمرهای پیزوالکترت سازوکار شارژ، سدگری تخلیه دی‌الکتریک (dielectric barrier discharge) است. همچنین خواص مکانیکی مطلوب و قیمت مناسب این پلیمرهای غیرقطبی، آن‌ها را برای کاربردهای فروالکتریک در صنعت محبوب کرده است [۷]. پرکاربردترین این دسته از مواد، PP سلولی است. PP به‌عنوان ماده‌ای شبه‌پیزوالکتریک شناخته شده که رفتار آن ناشی از تغییرشکل سلول‌های شارژشده است. در حالی که در مواد قطبی پیزوالکتریک، دلیل این رفتار تغییر یون‌ها در شبکه بلوری است. پلیمرهای فروالکتریک ضریب $d_{33}$ را در محدوده ۲۰ pC/N تا ۳۰ pC/N و مواد فروالکترت ضریب پیزوالکتریک بیش از ۱۰۰ pC/N نشان می‌دهند [۱۰]. بسته به شرایط تولید اسفنج و اعمال میدان الکتریکی ضریب پیزوالکتریک در محدوده ۱۳۰ pC/N–۱۲۰۰ گزارش شده است [۳۰]. PP به‌دلیل خواصی همچون دمای سرویس‌دهی، دمای ذوب و مدول کششی زیاد، چگالی کم، مقاومت شیمیایی مناسب و قیمت کم، پلیمری مهم در صنعت اسفنج‌سازی است. افزون براین، PP سلولی ویژگی‌هایی همچون انعطاف‌پذیری، سبکی وزن و قیمت کم دارد که برای خاصیت فروالکترت حائز اهمیت است. PP پلیمری عایق است، در نتیجه شارژها به‌دلیل مدل سدگری تخلیه دی‌الکتریک، پس



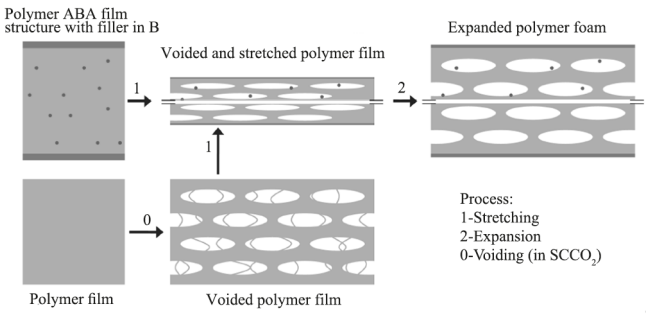

شکل ۳- طرحی از اثرهای افزودنی شیمیایی و تغییر شکل مکانیکی بر تشکیل بلورهای β در PVDF-GO [۲۹].

Fig. 3. Schematic of the effects of chemical additive and mechanical deformation on the formation of β crystallites in PVDF-GO [29].

از فرایند شارژکردن درون دیواره سلولی باقی می‌مانند. افزون بر این، مقاومت خستگی زیادی نشان می‌دهد که خاصیتی مهم در مواد پیزوالکتریک است. همچنین به‌دلیل سفتی زیاد خواص حبس‌کنندگی شارژ خوبی دارد. بنابراین، توسعه پلیمرهای سلولی پیزوالکترت از PP بوده است [۳۱]. با وجود این، در فرایند تولید اسفنج PP تجاری، به‌دلیل استحکام مذاب کم، مشکلاتی همچون شکل‌شناسی ضعیف، تخریب یا انعقاد سلولی و محدودیت در کاهش چگالی وجود دارد. برای بهبود فرایند، راهکارهایی همچون استفاده از عامل هسته‌گذاری و پلیمرهایی با زنجیرهای شاخه‌ای بلند، آمیخته‌سازی با پلیمرهایی با استحکام مذاب زیاد و ایجاد اتصالات عرضی پیشنهاد شده است [۷]. با شروع توسعه اسفنج‌های پیزوالکتریک به‌وسیله PP، اخیراً فیلم‌های سلولی همچون PE، PET، PEN، PTFE و IXPP (پلی‌پروپیلن شبکه‌ای‌شده) بررسی شده‌اند. فیلم PP سلولی با ضخامت ۱۰۰–۵۰ µm، طول سلول ۱۰۰ µm و ارتفاع حدود ۱۰ µm گزینه مناسبی برای کاربردهای پیزوالکتریک است [۳۱]. معمولاً فیلم‌های سلولی به دو حالت تک و چندلایه بررسی شده‌اند که ضریب پیزوالکتریک برای فیلم‌های چندلایه حدود دو برابر از نمونه تک‌لایه بیشتر است [۱۰،۱۱]. همچنین، ضریب پیزوالکتریک در فیلم کشیدشده به‌شکل دوجهتی حدود دو برابر بیشتر از حالت تک‌جهتی است [۳۲]. پلیمرهای فلوئوروکربن مانند پلی‌تترافلوئورواتیلن یا تفلون (PTFE)، فلوئورواتیلن پروپیلن (FEP)، تترافلوئورواتیلن–فلوئورومتوکسی‌اتیلن (PFA) و تفلون بی‌شکل (AF) خاصیت الکترت (ذخیره شارژ) خوب نشان می‌دهند که می‌توان از آن‌ها به‌عنوان مواد پیزوالکترت استفاده کرد [۳۳]. PE به‌دلیل قیمت مناسب، فرایندپذیری و بازیافت آسان در زمینه اسفنج‌سازی پلیمری جالب توجه است. اما، این پلیمر در ناحیه خطی در بیش از دمای ذوب، استحکام مذاب و کشسانی کمی دارد. بنابراین، ایجاد تغییر طی فرایند اسفنج برای انبساط سلولی و ایجاد کشش حین تولید فیلم دمشی را با مشکل روبه‌رو می‌سازد. همچنین، PE ظرفیت تحمل شارژ ایستا و پایداری گرمایی و زمانی کمی برای کاربرد پیزوالکتریک به‌منظور ذخیره شارژ دارد. بنابراین، حین عملیات، کنترل شرایط فرایند و توجه به خاصیت ماده بسیار حائز اهمیت است [۵،۸]. PET پلیمری صنعتی است که به‌وفور یافت می‌شود و برای کاربردهای فروالکترت بهتر است. زیرا، نسبت به PP خواص گرمایی و زمانی بهتری نشان می‌دهد [۳۴]. PEN نیز پلی‌استری گرمانرم با عملکرد مطلوبی است و به‌دلیل وجود دو حلقه نفتالات در ساختار شیمیایی آن نسبت به PET خواص مکانیکی، گرمایی و سدگری بهتری نشان می‌دهد [۳۵].

## ۳- فرایند و روش‌های تهیه پلیمرهای میکروسلولی پیزوالکتریک

با توجه به شکل ۴ دو روش کشش و اسفنج‌سازی مرسوم‌ترین روش‌ها برای تولید پلیمرهای سلولی به‌منظور دستیابی به خواص پیزوالکتریک مطلوب هستند. در روش اسفنج‌سازی، ساختار سلولی به‌کمک عامل دمش فیزیکی یا شیمیایی تشکیل می‌شود. در روش کشش، ساختار سلولی از راه کشش کامپوزیت پرشده با ذرات ایجاد می‌شود. با اعمال کشش دو یا تک‌جهتی، حفره‌هایی اطراف ذرات جامد تشکیل شده و سطح مشترک ذرات–پلیمر لایه‌لایه می‌شوند. در واقع، زیر تنش مکانیکی (کشش)، هدف تشکیل میکروترک‌هایی است که تنش بین‌سطحی ذرات را افزایش می‌دهند و ذرات مکانی برای شروع ترک و گسترش آن شده که به تولید ساختار سلولی منجر می‌شوند. برای تشکیل فیلم‌های سلولی می‌توان از روش‌های قالب‌گیری یا گرماشکل‌دهی استفاده کرد. برای دستیابی به شکل‌شناسی مناسب خاصیت پیزوالکتریک، از گازهایی همچون $N_2$، $CO_2$ و $SF_6$ (سولفورهگزافلوئورید) درون سلول‌های بسته اسفنج استفاده شده است [۳۶]. اندازه مناسب اسفنج برای کاربرد پیزوالکتریک، به‌منظور حبس بهتر شارژ میکروسلولی است. دسته‌بندی کلی در اسفنج‌ها، براساس چگالی سلولی و اندازه سلول است. اسفنج‌ها به چهار گروه اصلی دسته‌بندی می‌شوند که شامل اسفنج‌های معمولی، میکروسلول، نانوسلول و اسفنج‌هایی با اندازه سلول مناسب هستند. امروزه اسفنج‌های میکروسلولی در صنایع اسفنج‌سازی مرسوم‌تر هستند. این دسته از مواد به‌عنوان اسفنج‌هایی با اندازه سلولی کمتر از ۱۰ µm–۰/۱ و چگالی سلولی در محدوده $10^9$–$10^{15}$ cells/cm$^3$ تعریف می‌شوند. اسفنج‌های میکروسلولی درون پلیمر در حالت اشباع با استفاده از حالت ابربحرانی گاز تولید می‌شوند. همچنین، به‌طور ناگهانی ناپایداری ترمودینامیکی (کاهش فشار) به سامانه




شکل ۴- تولید ساختار سلولی با استفاده از کشش یا پلیمر بارگذاری‌شده با پرکننده [۳۷].

Fig. 4. Production of a cellular structure by stretching or filler loaded polymer [37].

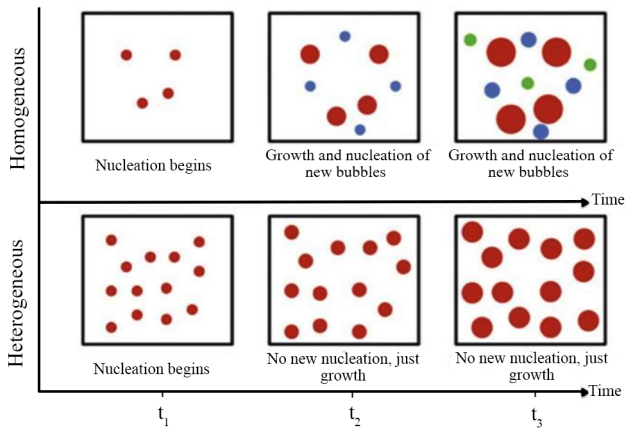
تحمیل می‌شود. در این شرایط، تعداد زیادی هسته به‌طور ناگهانی در اسفنج ایجاد می‌شوند [۷].

روش معمول برای تولید فیلم سلولی پیزوالکترت از راه اسفنج‌سازی، استفاده از اکستروژن و دستگاه تزریق است. از آنجا که برای بهینه‌سازی خاصیت پیزوالکتریک ساختار سلولی مهم است، با این دستگاه‌ها می‌توان کنترل خوبی بر شکل‌شناسی اسفنج داشت. محبی و همکاران [۳۸] از اکستروژن پیوسته به همراه ورقه‌ساز برای تولید فیلم نازک PP به‌کمک گاز $N_2$ و $CaCO_3$ به‌ترتیب به‌عنوان عامل‌های دمش و هسته‌زا استفاده کردند. با بررسی شکل‌شناسی فیلم، سلول‌هایی چشمی‌شکل با نسبت منظر ۵/۴ در جهت طولی دیده شد که نسبتی مناسب برای کاربردهای پیزوالکتریک است و ضریب پیزوالکتریک نیز حدود pC/N ۸۰۰ گزارش شد. Hamdi و همکاران [۳۹] به‌کمک اکستروژن دمشی فیلم PE را در مجاورت ذرات تالک و عامل دمش شیمیایی آزودی‌کربن آمید (ADCA) به‌شکل میکروسلولی تهیه کردند. با اعمال کشش دوجهتی روی فیلم و کنترل مقدار استفاده از عامل دمش، دور پیچ و سرعت مذاب، ابعاد سلول بهینه‌سازی شده (چگالی اسفنج ۰/۶۲ و چگالی سلولی $cells/cm^3$ ۱۰$^6$× ۵/۹) و ساختار سلولی بیضی‌شکل و نسبت منظر ۴ گزارش شد. از سایر روش‌های تولید مواد فروالکترت می‌توان به میکروساخت، چاپ صفحه‌ای و ساخت بر پایه الگو اشاره کرد. در روش میکروساخت، ساختار یکنواختی با حفره‌های در اندازه میکرون به‌کمک سامانه میکروالکترومکانیکی تولید می‌شود. در روش چاپ صفحه‌ای، به‌کمک چاپ، ساختار سلولی یکنواخت اما با سلول‌هایی بزرگ تشکیل می‌شود. در ساخت بر پایه الگو از مواد گرماشکل گرفته برای ساختار سلولی در فیلم پلیمری ساندویچ‌شده استفاده می‌شود که سلول‌های حاصل نسبتاً بزرگ هستند [۴۰]. به‌طور کلی، فرایند تولید اسفنج میکروسلولی پیزوالکتریک در اکستروژن شامل مراحل زیر است [۷]:

۱- اشباع‌سازی: این مرحله شامل حل‌شدن یا تجزیه عامل دمش در فشار زیاد است. عامل‌های دمش استفاده‌شده به دو گروه شیمیایی و فیزیکی دسته‌بندی می‌شوند. عامل دمش فیزیکی همچون $CO_2$ و $N_2$ به حالت سیال ابربحرانی ($SC\text{-}CO_2$ و $SC\text{-}N_2$) به‌طور مستقیم به پلیمر تزریق می‌شود. اما، عامل شیمیایی مانند ADCA مولکول‌هایی هستند که پس از اعمال گرما به آن‌ها، به‌طور شیمیایی تجزیه می‌شوند و گاز متصاعد می‌کنند. عامل‌های شیمیایی دو دسته گرمازا و گرماگیر هستند. از تجزیه گرمازاها مانند ADCA گاز $N_2$ و از تجزیه گرماگیرها مانند سیدیم بی‌کربنات ($NaHCO_3$) و سیتریک اسید ($C_6H_8O_7$) گاز $CO_2$ تولید می‌شود. با حل‌شدن گاز درون پلیمر، هسته‌هایی تشکیل می‌شود که بر اساس ناپایداری ترمودینامیکی (کاهش فشار یا افزایش دما) به‌وجود می‌آیند [۴۳-۴۱]. پس از حل‌شدن گاز درون پلیمر، هدف دستیابی به پلیمری یکنواخت با سلول‌هایی همگن است. برای مثال فشار سامانه طی فرایند اکستروژن یا قالب‌گیری باید از فشار حل‌پذیری (فشار اشباع) کمتر باشد. در غیر این صورت، حباب‌های گاز حل‌نشده حفره‌های بزرگ تشکیل می‌دهند که برای تولید اسفنج همگن مضر هستند. بنابراین، تعیین داده‌های حل‌پذیری برای عامل‌های دمش متفاوت در پلیمرهای مختلف اهمیت دارد. زیرا، می‌توان مقدار عامل دمش استفاده‌شده برای کاهش چگالی سلولی را تعیین کرده و اسفنجی یکنواخت‌تر و پایدارتر تولید کرد [۴۲،۴۳].

۲- هسته‌گذاری: هسته‌گذاری تبدیل تعداد زیادی مولکول گاز به سلول‌های کوچک در مقیاس میکرون است. در واقع، سامانه‌ای که از پیش اشباع بوده زمانی که حل‌پذیری گاز به‌دلیل ناپایداری ترمودینامیکی کاهش می‌یابد، ابراشباع می‌شود. این ناپایداری با افزایش دما و نیز کاهش فشار دیده می‌شود [۴۶-۴۴]. در نتیجه، محلول پلیمر-گاز به تشکیل حباب‌های کوچک (هسته) تمایل دارد. فرایند هسته‌گذاری به دو روش همگن و ناهمگن دسته‌بندی می‌شود (شکل ۵).

هسته‌گذاری همگن، فرایند جدایی فاز است که در آن هسته‌گذاری حباب به‌طور تصادفی رخ می‌دهد. در واقع، گاز حل‌شده (عامل دمش) فاز دوم (حباب‌ها) را در فاز اول تشکیل می‌دهد. از سوی دیگر، هسته‌گذاری ناهمگن مکان‌هایی را برای هسته‌گذاری ترجیح می‌دهد که ناخالصی در ماتریس پلیمری باشد یا مکان‌هایی درون پلیمر که از افزودنی‌ها (عامل هسته‌گذاری) مانند الیاف کربن کوتاه (CF)، تالک (talc) و کلسیم کربنات ($CaCO_3$) استفاده‌شده

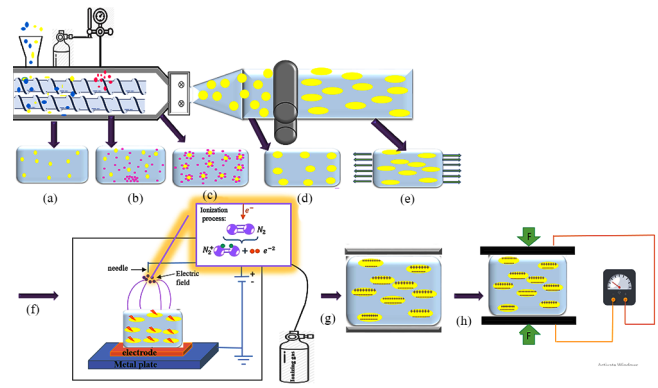



شکل ۵- طرح‌واره‌ای از هسته‌گذاری همگن و ناهمگن [۴۹]

Fig. 6. Schematic representation of homogeneous and heterogeneous nucleation [49].

باشد [۴۹-۷،۴۷].

۳- رشد سلولی (انبساط) و پایداری: در نتیجه نفوذ گاز، حباب‌ها پس از هسته‌گذاری شروع به رشد می‌کنند. این پدیده به‌دلیل کاهش حل‌پذیری گاز در پلیمر بوده که همراه با کاهش فشار است. به‌دلیل افزایش فشار داخل سلول نسبت به خارج، سلول‌ها شروع به انبساط‌یافتن می‌کنند. غلظت گاز، گرانروی، ضریب نفوذ و تعداد حباب‌های هسته‌گذاری‌شده عامل‌هایی هستند که سازوکار انبساط سلول را کنترل می‌کنند. انبساط سلولی به‌طور عمده به‌دلیل وجود گاز یا مقدار سردشدن ماتریس محدود می‌شود. طی فرایند انبساط، تخریب ساختار سلولی (انعقاد سلول و به‌هم پیوستگی سلول) محتمل است که افزون بر مخرب‌بودن برای خواص مکانیکی بر توزیع سلولی (تعداد سلول به حجم) اثرگذار است [۵۰]. برای بهینه‌سازی همگن در فیلم سلولی، شرایط فرایند به‌ویژه نیم‌رخ دمایی باید به‌دقت کنترل شود. مهم‌ترین ناحیه گرمایی، دمای قالب است. دمای خیلی زیاد موجب استحکام مذاب ضعیف ماتریس اسفنجی با دیواره سلولی ازهم گسسته و تشکیل سلول‌هایی فروپاشی‌شده و سطحی با حباب‌های ناپایدار می‌شود. از طرفی اگر دما کم باشد، هسته‌گذاری و رشد حباب‌ها محدود می‌شود. بنابراین، نیم‌رخ دمایی باید به‌اندازه‌ای زیاد باشد که ناحیه مذاب اکسترودر به‌طور کامل پلیمر را ذوب کند. همچنین، نیم‌رخ دمایی در نزدیکی قالب باید نسبتاً کم باشد




شکل ۶- مراحل تولید اسفنج میکروسلولی پیزوالکترت: (a) مخلوط پلیمر-ذرات (شرایط ناهمگن)، (b) اشباع‌سازی، (c) هسته‌گذاری گاز، (d) تشکیل حباب، (e) کشش، (f) شارژکردن، (g) فلزدارشدن و (h) اندازه‌گیری خاصیت پیزوالکتریک.

Fig. 6. Steps for piezoelectret microcellular foam production: (a) mixture of polymer-particle (heterogenous condition), (b) saturation, (c) gas nucleation, (d) creation of bubble, (e) streching, (f) charging, (g) metalization, (h) measurement of piezoelectric property.

تا استحکام مذاب را کاهش دهد و از ناپایداری جلوگیری کند [۵].

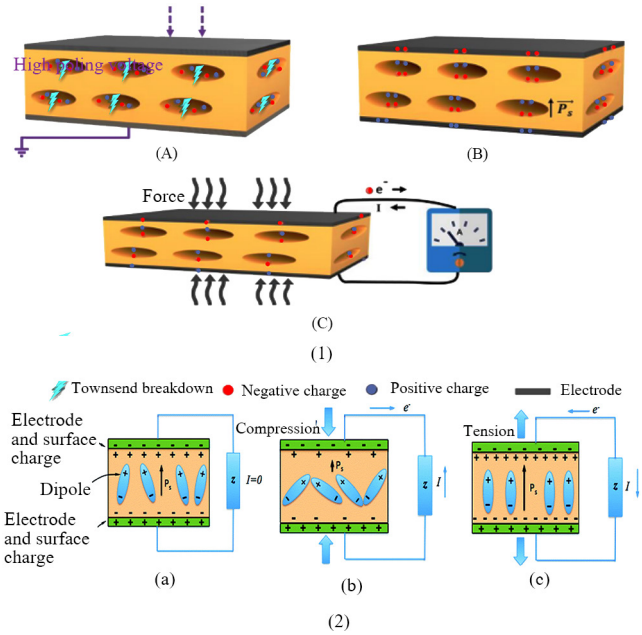
۴- کشش: پس از تشکیل اسفنج، ساختار سلول‌های تشکیل‌شده کروی است. اما، برای تجمع بار در سلول‌ها، به شکل‌شناسی چشمی نیاز است. بدین منظور، کشش حین خروج فیلم از قالب یا کشش دو یا تک‌جهتی (عمل‌آوری پس‌فراورشی) پس از تشکیل فیلم اعمال می‌شود.

۵- شارژ کردن: شارژکردن نمونه با روش تخلیه هاله در ولتاژ زیاد و جریان متناوب انجام می‌شود. مدت زمان قرارگیری نمونه در تخلیه هاله و فاصله سوزن تا نمونه از عامل‌های مهم است. این فرایند در مجاورت گاز یونشونده مثل $N_2$، $SF_6$ یا هوا انجام می‌شود. زیرا، با قطبی‌شدن مولکول‌های گاز، در سطح دیواره سلول چشمی‌شکل، شارژها روی سطح ساکن می‌شوند.

۶- ایجاد پوشش فلزی و اندازه‌گیری ضریب $d_{33}$: با قراردادن سطح فلزی (آلومینیم، نقره یا طلا) در دو سمت نمونه، سطح رسانا برای اندازه‌گیری ضریب پیزوالکتریک $d_{33}$ ایجاد می‌شود. در شکل ۶ طرح‌واره‌ای از مراحل تهیه اسفنج میکروسلولی پیزوالکترت نشان داده شده است.

## ۴- سازوکار شارژ در پلیمرهای پیزوالکتریک و پیزوالکترت و مقایسه آن‌ها

سازوکار قطبش در پلیمرهای بلوری و نیمه‌بلوری (به‌طور کلی

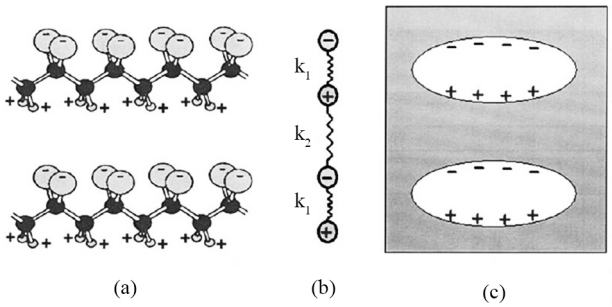



شکل ۷- طرح‌واره‌ای از شارژ با روش‌های الکترود و هاله در پلیمرهای مختلف: (۱) سلولی و (۲) قطبی [۵۱،۵۲]

Fig. 7. Schematic of charging with corona and electrod methods in different polymers: (1) cellular and (2) polar [51,52].

مولکول‌های قطبی) فرایند بازآرایی بلورهاست (شکل ۷ (۱)). طی این فرایند توده پلیمر در میدان الکتریکی قوی در شرایط دمایی فزاینده قرار می‌گیرد [۲۳]. برای حفظ بازآرایی در مولکول‌های قطبی، دما در میدان الکتریکی کاهش می‌یابد. دو روش معمول برای القای شارژ در پلیمرهای سلولی و قطبی وجود دارد که شامل قطبش با الکترود یا شارژ هاله است [۷] (شکل ۷). قطبش با الکترود شبیه به اعمال شارژ با هاله است. قرارگیری نمونه‌ها میان الکترود، به تحریک مکانیکی و تغییر الکتریسیته در جهت ضخامت نمونه منجر شده که موجب تولید سیگنال الکتریکی میان الکترودهای متصل به فیلم می‌شود. بنابراین، خواص فروالکتریک در نمونه به‌وجود می‌آید [۱۰،۲۳]. الکترودهای رسانا باید در دو سمت نمونه چسبانده شوند یا با اعمال خلأ محکم روی نمونه قرار گرفته باشند تا ولتاژ زیادی از نمونه عبور کند. ولتاژ اعمال‌شده می‌تواند به‌طور متناوب یا موازی در بسامد کم باشد که معمولاً میدان الکتریکی اعمال‌شده برای توده پلیمرها MVm–۱۱۰۰–۵ گزارش شده است [۴۵،۵۳،۵۴]. جهت‌گیری نهایی در بلورها و در پی آن ضریب پیزوالکتریک $d_{33}$ به عامل‌هایی مانند استحکام و زمان قرارگیری در میدان الکتریکی، مقدار دمای یکنواخت اعمال‌شده حین شارژ و مقدار آلاینده‌ها و حفره‌ها در صفحه‌های الکترود و موجود در نمونه پلیمری بستگی دارد. نتایج نشان داد، کشش حین فرایند شارژ به جهت‌گیری بلورها کمک می‌کند [۵،۵۵]. برخلاف شارژ با الکترود، در هاله فقط یک سمت نمونه با الکترود در تماس است. با توجه به شکل، سوزنی رسانا در جریان زیاد سطح نمونه در فضایی همچون هوا، $N_2$ و $SF_6$ قرارمی‌گیرد [۴۵،۵۳]. مولکول‌های گاز اطراف سوزن تخلیه شارژ یون می‌شوند و با سرعت به‌سمت نمونه پلیمری حرکت می‌کنند. با قرارگیری نمونه در میدان الکتریکی قوی‌تر، با توجه به قانون Paschen (معادله (۱)) نمونه بیشتر قطبش می‌پذیرد. ولتاژ اعمال‌شده، مکان سوزن و مقدار اعمال شارژ در سطح پلیمر، روش‌هایی برای کنترل میدان الکتریکی در نمونه هستند. صفحه‌ای داغ با ایجاد گرما قطبش را بهتر کنترل می‌کند. اگرچه شارژ هاله نسبت به روش الکترود پیچیده‌تر است. اما، می‌تواند برای نمونه‌های پلیمری با سطح ناصاف بهتر باشد. زیرا، مثل روش الکترود به قرارگیری کامل صفحه روی نمونه نیاز نیست. از سایر عیب‌های شارژ با الکترود این است که فقط بخشی از نمونه شارژ می‌شود که میان دو الکترود قرار دارد و برای استفاده در مقیاس صنعتی مقرون به‌صرفه نیست. از سایر روش‌های قطبش می‌توان به قطبش با پرتودهی الکترونی و یونش با پرتو X اشاره کرد [۱۰،۲۳،۴۸،۵۶].

سازوکار شارژ در پلیمرهای غیرقطبی به‌کمک سدگری تخلیه عایق درون حفره‌هاست. بدین‌ترتیب که با قرارگرفتن پلیمرهای سلولی در معرض شارژ هاله، خاصیت پیزوالکتریک به‌کمک گاز یون‌شونده در این نمونه‌ها القا می‌شود. زیرا، مولکول‌های پلیمرهای سلولی قطبیت ذاتی ندارند. فرایند شارژ در فیلم سلولی به‌کمک انتقال شارژ از سطح نمونه شروع می‌شود. در این شرایط از تأمین‌کننده جریان متناوب، در نقطه‌ای بالاتر از آستانه شکست گاز درون سلول استفاده می‌شود و گاز، یون می‌شود. در پلیمرهایی قطبی مانند PVDF، فاز β با گروه‌های H و F که خلاف جهت هم قرار گرفته‌اند، گشتاور دوقطبی تشکیل می‌دهند. در پلیمرهای سلولی، این گشتاور به‌کمک یونش گاز درون سلول‌ها حین شارژ تشکیل می‌شود. در واقع، با وجود ساختار نیمه‌بلوری در پلی‌پروپیلن، بلورها هیچ نقشی در القای خاصیت پیزوالکتریک به نمونه ندارند [۳۶،۵۷–۵۹]. Lindner و همکاران [۳۶] در مطالعات خود آستانه ولتاژ لازم برای شروع انتشار شارژ را ۱/۵ kV و ولتاژ متناوب برای شارژ مؤثر را ۲ kV به‌دست آوردند. شکل ۸، قطبیت PVDF (ناشی از ساختار پلیمر) و PP (ناشی از یون‌شدن گاز درون سلول) را مقایسه می‌کند و ساده‌ترین مدل پیزوالکتریسیته را در مواد جامد نشان می‌دهد که شامل ذرات مثبت و منفی است. این ذرات به‌کمک فنر با ثابت نیرویی متفاوت ($k_1$ و $k_2$) به‌هم متصل شده‌اند که گشتاور دوقطبی تشکیل‌شده در نمونه را نشان می‌دهد [۵۸]. با توجه به نتایج، یکی از تفاوت‌های دیگر در مواد فروالکتریک و فروالکترت، پایداری ترمودینامیکی آن‌هاست. مواد فروالکترت با افزایش دمای سرویس‌دهی پایداری




شکل ۸– (a) PVDF فروالکتریک، (b) مدلی ساده برای پیزوالکتریسیته در مواد جامد که ذرات مثبت و منفی با ثابت‌های نیروی $k_1$ و $k_2$ به‌هم متصل شده‌اند، (c) پلی‌پروپیلن فروالکترت (نواحی روشن بیضوی حباب گاز و نواحی تیره، ماتریس پلیمری است) [۵۸].

Fig. 8. (a) Ferroelectric PVDF, (b) the simple model for piezoelectricity in solid materials which positive and negative particles connected to each other with $k_1$ and $k_2$ force constants, (c) ferroelectret PP (the clear ellipsoidal areas are gas bubble and the dark area is polymer matrix) [58].

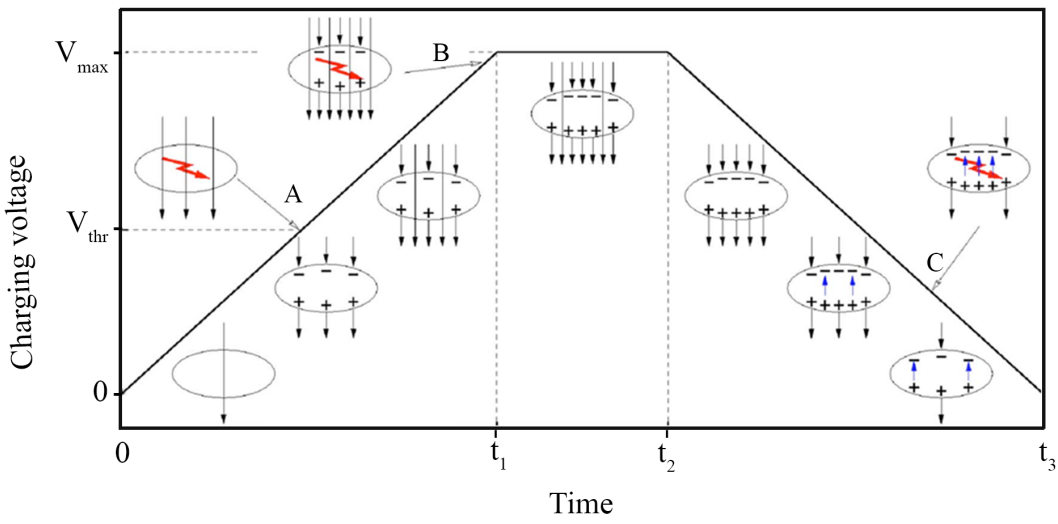
کمی نشان می‌دهند. اما، برای چند سال در دمای معمولی پایدارند، در حالی که مواد فروالکتریک موادی پایدار به‌شمار می‌آیند [۷،۵۸]. Zhang و همکاران [۶۰] با بررسی PP اسفنج‌شده و انجام دو مرحله عمل‌آوری پس‌فراورشی، نمونه‌ها را در سه زمان مختلف، ۲ h و ۲ و ۲۰ روز بررسی کرده و برای دمایی در محدوده ۶۰–۹۰°C به‌مدت ۲۰ روز بیشترین ضریب پیزوالکتریک را حدود ۱۰۵۰ pC/N گزارش کردند. از تفاوت‌های دیگر می‌توان به فضای شارژ در دسترس اشاره کرد. تخمین زده شده است، فضای شارژشده در مواد پیزوالکترت سلولی مثل PP در مقیاس ماکروسکوپی (۱۰۱۴ $nm^3$) با ابعاد سلولی ۱۰×۱۰۰×۳۱۰۰ µm بوده در حالی که برای PVDF در مقیاس نانو (۰/۱ $nm^3$) با ابعاد سلولی ۰/۲۵۶×۰/۴۹×۰/۳۸۵۸ nm است [۶۱]. افزون براین، رفتار مواد فروالکترت از تغییرشکل سلول شارژشده ناشی می‌شود. اما، منشأ این رفتار در مواد پیزوالکتریک قطبی جایگزینی یون در شبکه است [۷]. ضریب پیزوالکتریکی که مواد فروالکتریک نشان می‌دهند، در محدوده ۲۰ pC/N تا ۳۰ pC/N قرار دارد، در حالی که برای مواد فروالکترت ضریب $d_{33}$ بیش از ۱۰۰ pC/N است. براساس معادله Paschen، کمترین ولتاژ لازم برای شارژ سلول‌ها، به عبورپذیری میدان الکتریکی ایجادشده روی نمونه طی زمان قطبش بستگی دارد. قرارگیری شارژها درون سلول براساس شکست Paschen تعریف می‌شود. این قانون نشان می‌دهد، ولتاژ لازم برای شکستن الکتریکی گاز در میدان یکنواخت به فشار گاز و فاصله میان الکترودها بستگی دارد. زمانی که ولتاژ شارژ از آستانه ولتاژ شکست گاز درون سلول بیشتر باشد، شارژها درون سلول قرار می‌گیرند [۶۲].

$$V_{min} = E_{min}(\frac{\varepsilon_{gas}}{\varepsilon_p} d_1 + d_2) \quad (۱)$$

$V_{min}$ کمترین مقدار ولتاژ برای فعال‌کردن میکروتخلیه‌هاست که به آن کمینه Paschen نیز می‌گویند و $E_{min}$ میدان الکتریکی به‌دست‌آمده از قانون Paschen است. افزایش ولتاژ شارژ بیش از $V_{min}$ میدانی بیشتر از میدان تشکیل قطب‌ها فراهم می‌کند که میکروتخلیه‌های جدید با بیشترین مقدار تشکیل شارژ را فراهم می‌آورد. با توجه به شکل ۹ مدلی برای فرایند شارژ ارائه شده است. نقطه A نشانگر شروع شکست گاز داخل سلول پس از رسیدن به مقدار کمینه Paschen است. طی فرایند سدگری تخلیه دی‌الکتریک، شارژها جداشده و در بالا و پایین سطح سلول حبس می‌شوند. میدان الکتریکی مخالف با میدان الکتریکی خارجی درون حفره‌های سلول القا و حبس می‌شود. نقطه B به ولتاژ اعمال‌شده بیشتر رسیده است. بنابراین، در مجموعه دوم شکست رخ می‌دهد که چگالی شارژ حبس‌شده درون سلول را افزایش می‌دهد. پس از آن، ولتاژ اعمال‌شده به نقطه C می‌رسد، جایی که پدیده تخلیه معکوس در اثر شارژ حبس‌شده رخ می‌دهد [۱۱].

### ۴-۱- بررسی رفتار و شرایط شارژ پلیمرهای سلولی

Zhang و همکاران [۶۳] رفتار پیزوالکتریک پلی‌پروپیلن شبکه‌ای‌شده (IXPP) را با ضخامت دیواره سلولی ۲ µm گزارش کردند. نمونه‌ها در دو جهت کشیده و پس از اصلاح گرمایی، با روش هاله با ولتاژ ۲۵ kV– به‌مدت ۶۰ s شارژ شدند. پس از نشاندن دو لایه آلومینیم در دو طرف نمونه ضریب پیزوالکتریک ۱۰۰ pC/N برای نمونه‌ای




شکل ۹– مدل فرایند شارژ برای مواد فروالکترت [۱۱].

Fig. 9. Model of the charging process for ferroelectret materials [11].

با ضخامت ۲۶۰ µm به‌دست آمد. Hillenbrand و همکاران [۶۴] ضریب $d_{33}$ را برای فیلم سلولی PP به همراه ذرات $CaCO_3$ و با اعمال کشش اندازه‌گیری کردند. نمونه‌ها در $N_2$ مایع به‌مدت ۳ h و در دمای معمولی با فشار ۲۰ kPa قرار داده شدند. سپس، نمونه‌ها به‌مدت ۲ h در ۸۰°C گرما داده شدند. پس از آن نمونه‌ها به‌کمک هاله به‌مدت ۶۰ s با ولتاژ ۳۲ kV شارژ شده و مقدار $d_{33}$ برای این نمونه ۶۵۰ pC/N گزارش‌شد.

Qiu و همکاران [۱۱] فیلم سلولی چندلایه را با فیلم سلولی تک‌لایه بررسی کردند. نمونه‌ها به‌مدت ۱۵ s با ولتاژ ۲۰ kV- شارژ شدند. دیده شد، در فیلم‌های چندلایه‌ای مثلاً فیلم‌های سه‌لایه، هر سه‌لایه فیلم سلولی شارژ شده و سطح‌ها با شارژ مثبت و منفی به سطحی با شارژ ناهمنام خود متصل شدند. ضریب پیزوالکتریک برای سامانه تک‌لایه ۵۸۰ pC/N و برای سامانه سه تا پنج‌لایه به‌ترتیب ۱۴۴۰-۲۰۱۰ pC/N گزارش شد. محبی و همکاران [۷] PP-$CaCO_3$ سلولی را در مجاورت عامل دمش گاز sc-$N_2$ بررسی کردند. با اعمال کشش کنترل‌شده، دستیابی به شکل‌شناسی چشمی‌شکل، توزیع اندازه سلولی یکسان در مجاورت گاز یون‌شونده هوا و $N_2$ و ضریب پیزوالکتریک به‌ترتیب، ۲۵۰ و ۵۵۰ pC/N گزارش شد. با بررسی مواد PS فروالکترت همچون PET و PEN، $d_{33}$ حدود ۵۰۰ pC/N تا ۱۴۰ pC/Nبه‌دست آمد که نسبت به پلی‌الفین‌ها پایداری شرایط بیشتری (تا دمای بیش از ۸۰°C) گزارش شد. برای مثال، برای فیلم PEN به‌مدت پنج روز ذخیره شارژ تا دمای ۱۰۰°C ثابت ثبت شد [۶۷-۶۵]. Wirges و همکاران [۶۶] خواص پیزوالکتریک اسفنج PET را بررسی کردند. آن‌ها از گاز SC-$CO_2$ برای تشکیل ساختار سلولی استفاده کردند. سپس، فیلم در دو جهت در دمای ۲۳۰°C تا ٪۱۵۰ در مجاورت گاز $N_2$ به‌مدت ۲ h کشیده شد. نمونه‌ها در مجاورت گاز $SF_6$ در فشار ۳ bar با محدوده ولتاژ ۲۰ kV- تا ۶۰ kV- شارژ شدند. ضریب $d_{33}$ با اعمال نیرو ایستای ۳ N و نیروی دینامیک با دامنه ۱ N در بسامد ۲ Hz مقدار ۵۰۰ pC/N گزارش شد. Fang و همکاران [۳۵] فیلم پلیمری PEN با ضخامت ۱۰۰ µm را در مجاورت SC-$CO_2$ در فرایند دومرحله‌ای بررسی کردند. نمونه با نسبت ۱/۵ کشیده شد، سپس در هوا با ولتاژ ۲۱ kV- و نیز گاز $SF_6$ با فشار ۳ bar و ولتاژ ۵۰ kV- به‌مدت ۱۵ s شارژ شد. ضریب $d_{33}$ به‌دست‌آمده برای هوا ۱۰۰ pC/N و برای $SF_6$ برابر ۱۴۰ pC/N بود. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که ولتاژ شارژ بیشتر به افزایش ضریب $d_{33}$ منجر می‌شود. در مقایسه با فیلم PP شارژشده، خاصیت پیزوالکتریسیته در PEN در دمای بیش از ۸۰°C پایدارتر است، در حالی که در PP این خاصیت در بیش از دمای ۶۰°C پایدار نیست. Hamdi و همکاران [۸] فیلم سلولی PE را به‌کمک عامل هسته‌زا با اکستروژن پیوسته دمشی تولید کرده و در دو جهت کشش ایجاد کردند. کاهش سفتی کشسانی در جهت ضخامت به منظور فراهم‌کردن سطح بیشتر با تغییرشکل سلول برای حبس شارژ مهم است. همچنین، عمل‌آوری با دما-فشار نیز انجام شد که پس از آن در مجاورت گاز $N_2$ و فشار ۵ psi نمونه‌ها شارژ شدند. در نهایت با عمل‌آوری گرمایی و شیمیایی ($H_3PO_4$) پایداری زمانی و دمایی نمونه‌ها بهبود یافت. $d_{33}$ اولیه برای نمونه‌ها مقدار ۱۳۱۵ pC/N (که نسبت به نمونه‌های PP کارشده مقدار بیشتری است) گزارش شد که پس از ۵۰ روز، ۷۹۲ pC/N شد. همچنین پایداری دمایی نمونه‌ها بهبود یافت، زیرا در دمای ۸۰°C ضریب پیزوالکتریک ۲۸۰ pC/N گزارش شد. Tajitsu و همکاران [۶۸] فیلم سلولی PE با ضخامت ۳۰ µm و تخلخل ٪۵۸ تا ٪۸۵ را برای حفره‌ها ساختند. نمونه به‌کمک شارژ هاله، فاصله سوزن ۸ mm و ولتاژ ۷ kV شارژ شد که ضریب پیزوالکتریک در محدوده ۲۰۰ pC/N تا ۴۰۰ pC/N نشان داد. Branaa و همکاران [۳۲] فیلم سلولی تجاری PE با ضخامت ۴۸۰ µm و شکل‌شناسی سلول‌بسته را در شرایط گرما و کشش قرار دادند. نمونه‌ها تا ۱۰۰°C گرم شده و به‌طور مکانیکی کشیده شدند. ضخامت نمونه کاهش و تغییرشکل سلولی افزایش یافت. شارژ هاله با ولتاژ ۱۲ kV به‌مدت ۵ min بررسی شد و نمونه‌ها ضریب پیزوالکتریک ۱۷۰ pC/N نشان داند.Mellinger و همکاران [۶۹] به‌کمک ریخته‌گری محلول رزین تفلون در FC-77 (فلوئوردار)، فیلم AF متخلخل به‌دست آوردند. فیلم‌های سلولی ۳ تا ۸ لایه با چگالی ۳۵۰۰ kg/m تهیه شدند. نمونه‌ها با شارژ هاله به‌مدت ۱۵ s تا ۳۰ s با ولتاژ ۱۵ kV- در دمای معمولی شارژ شدند. ضریب پیزوالکتریک نمونه‌ها ۶۰۰ pC/N گزارش شد که تا بیش از ۱۲۰°C پایدار بود. Altafim و همکاران [۷۰] فیلم PEP لوله‌ای را با قراردادن دو فیلم FEP به دور قالب PTFE در دمای ۳۰۰°C تهیه کردند. در این بررسی ضریب $d_{33}$ برابر ۱۶۰ pC/Nبا پایداری دمایی بیش از ۱۳۰°C گزارش شد. Li و همکاران [۷۱] COP و COC را بررسی کرده و $d_{33}$ را ۱۰۰۰ pC/N گزارش کردند. در دمای کاربری پلیمر (۱۰۰°C) ضریب پیزوالکتریک همچنان ثابت بود.

## ۵- ضریب $d_{33}$ و رابطه آن با $c_{33}$ (مدول کشسانی)

ضریب پیزوالکتریک یا مدول پیزوالکتریک، تغییر حجم مواد را زمانی نشان می‌دهد که در میدان الکتریکی قرار می‌گیرند که با $d_{33}$ نشان داده می‌شود. در واقع، دستگاه $d_{33}$سنج با اعمال نیروی ثابت، مقدار بار حبس و ساکن شده در نمونه را محاسبه می‌کند [۷۲]. معادله (۲) رابطه بین $c_{33}$ (سفتی کشسانی) و $d_{33}$ را نشان می‌دهد. مدول یانگ

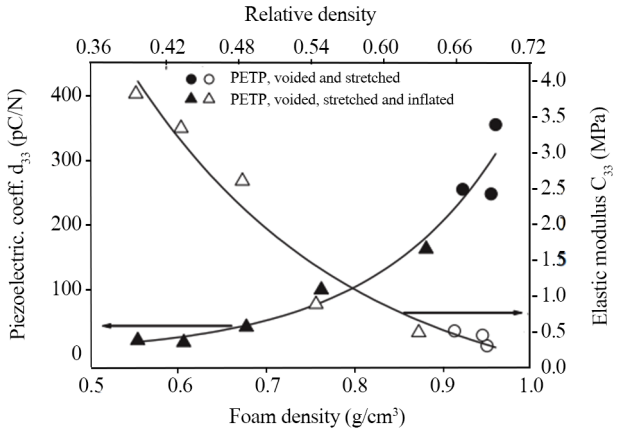
(کشسانی) یا سفتی کشسانی ($c_{33}$) در جهت عمود با ضریب الکترومکانیکی $d_{33}$ رابطه‌ای به شکل زیر دارد:

$$d_{33} = \frac{\varepsilon\sigma}{c_{33}} \frac{S S_1}{(S_1 + \varepsilon S_2)^2} \qquad (۲)$$

در این معادله، ε عبورپذیری مواد جامد، σ چگالی شارژ در سطح حفره‌ها و s ضخامت کلی است. طبق این معادله، با افزایش سفتی یا مدول کشسانی، ضریب پیزوالکتریک کمتری دیده می‌شود. فعالیت پیزوالکتریک زمانی افزایش می‌یابد که ساختار سلولی بهینه (چشمی‌شکل) ایجاد شود (با اعمال کشش هنگام خروج از دای یا عمل‌آوری پس‌فراورشی) و ضریب $d_{33}$ به بیشینه مقدار برسد. نمونه اسفنج در مرحله انبساط و پس از خروج از قالب کروی است. همین موضوع به سفتی کشسانی (مدول یانگ زیادتر) بیشتر منجر می‌شود که در پی آن فعالیت پیزوالکتریک کاهش می‌یابد. از طرفی شکل کروی حفره‌ها از تجمع شارژها بر دیواره حفره‌ها جلوگیری می‌کند. به‌عبارت دیگر، نسبت منظر بیشتر (سلول‌های کشیده‌تر) نه فقط به کاهش مدول یانگ منجر می‌شود، بلکه مقدار استحکام کششی و کشش در نقطه شکست را کاهش می‌دهد [۷]. بدین دلیل ضریب پیزوالکتریک با شکل و توزیع و اندازه سلول‌ها رابطه مستقیم دارد. طبق مطالعات، سلول‌هایی با دیواره نازک‌تر مدول یانگ کمتری نشان می‌دهند که برای کاربرد پیزو الکتریک مناسب هستند [۷۳]. از عوامل مهم دیگری که بر مدول نمونه اثرگذار است، می‌توان به روش‌های اندازه‌گیری $d_{33}$ از راه رزونانس، صوتی، شبه‌ایستا، پویا و تداخل‌سنجی (interferometric) اشاره کرد. روش شبه‌ایستا مستقیم‌ترین و ساده‌ترین روش اندازه‌گیری ضریب $d_{33}$ است، اما به‌طورکلی محاسبات این روش مقدار دقیق و حقیقی را نشان نمی‌دهد. به‌جز روش پویا و شبه‌ایستا، روش‌های رزونانس، تداخل‌سنجی و صوتی غیرمستقیم هستند که وارون ضریب $d_{33}$ را به‌دست می‌دهند. در روش تداخل‌سنجی در محدوده گسترده‌ای از بسامدها $d_{33}$ را می‌توان اندازه‌گیری کرد (بیش از ۱۰۰۰ kHz). اما، در روش پویا فقط تا حدود ۱ kHz می‌توان کارکرد [۷،۷۴،۷۵]. Zhang و همکاران [۷۵] با بررسی مدول یانگ IXPP دریافتند، وابستگی مدول به بسامد در حفره‌های PP بسیار زیاد است. همچنین روش اندازه‌گیری و مقداری که برای ضریب $d_{33}$ گزارش می‌شود، برای فیلم فروالکترت متفاوت است. در این مطالعه، $d_{33}$ از روش پویا و شبه‌ایستا گزارش شد که برای روش پویا $d_{33}$، مدول یانگ به‌ترتیب ۲۱۶ pC/N و ۱/۳ MPa و برای روش شبه‌ایستا با اعمال فشار ۲ kPa، ۳۲۰ pC/N گزارش شد. علت این تفاوت می‌تواند بهبود مدول یانگ با افزایش بسامد در روش پویا به‌دلیل خواص گرانروکشسانی PP باشد.

Hillenbrand و همکاران [۷۴] به نتایج مشابهی دست یافتند. با اندازه‌گیری $d_{33}$ با روش شبه‌ایستا، برای بسامدهای بیش از ۱۰ Hz جایی که جریان گرانروکشسان رخ می‌دهد، در شرایط روش شبه‌ایستا مدول یانگ از حالت عادی ۴ MPa، حدود دو برابر کمتر گزارش شد. در این روش و در بسامدهای کمتر از ۱۰ Hz، $d_{33}$ بزرگ‌تری گزارش شد. فیلم PET سفتی و مدول زیادی دارد که همین موضوع باعث کاهش ضریب $d_{33}$ در نمونه‌ها می‌شود (شکل ۱۰). بدین دلیل اعمال گاز $SC\text{-}CO_2$ به‌عنوان عامل دمشی در نمونه‌ها، اعمال کشش دوجهتی، عمل‌اوری گرمایی و انبساط در مجاورت گاز به بهبود خواص پیزوالکتریک و کاهش مدول کشسان در نمونه‌ها منجر می‌شود [۶۶]. همین روش‌ها موجب بهبود حفره‌ها و نرم‌ترشدن نمونه‌ها نسبت به فیلم سلولی PP شد که در نتیجه ضریب پیزوالکتریک بیشتری (حدود ۵۰۰ pC/N) نشان داد. یکی از دلایل کاهش مدول در نمونه‌ها می‌تواند شارژشدن میکرونی حفره‌ها (microporation) با ولتاژ زیاد به‌طور جزئی در دیواره سلول‌ها طی فرایند باشد که در نتیجه اسفنج به‌دست‌آمده به صورت جزئی سلول باز به‌شمار می‌آید.

PE به‌دلیل بلورینگی زیاد و مدول کمی که نشان می‌دهد، گزینه مناسبی برای کاربرد پیزوالکتریک است. طی فرایند تشکیل اسفنج به‌کمک قالب‌گیری دمشی، با سرعت سردشدن آهسته سلول‌ها، نسبت منظر بیشتری به‌دلیل زمان‌دادن به سلول‌ها برای تغییرشکل و اثر کشش و تورم گاز در سلول ایجاد می‌شود [۳۹]. چگالی سلول‌ها و مدول کشسانی از سرعت سرمایش اثر می‌پذیرند. در واقع، سرمایش




شکل ۱۰– فعالیت پیزوالکتریک (علائم توپر) و مدول کشسانی (علائم توخالی) نمونه‌های کشیده و متخلخل (دایره) و کشیده (مثلث)، متخلخل و متورم‌شده (مثلث) در فیلم‌های PETP [۶۶].

Fig. 10. Piezoelectric activity (full symbols) and elastic moduli (open symbols) of voided and sfretched sample (circles) voided, stretched and inflated sample (triangles) in PETP films [66].

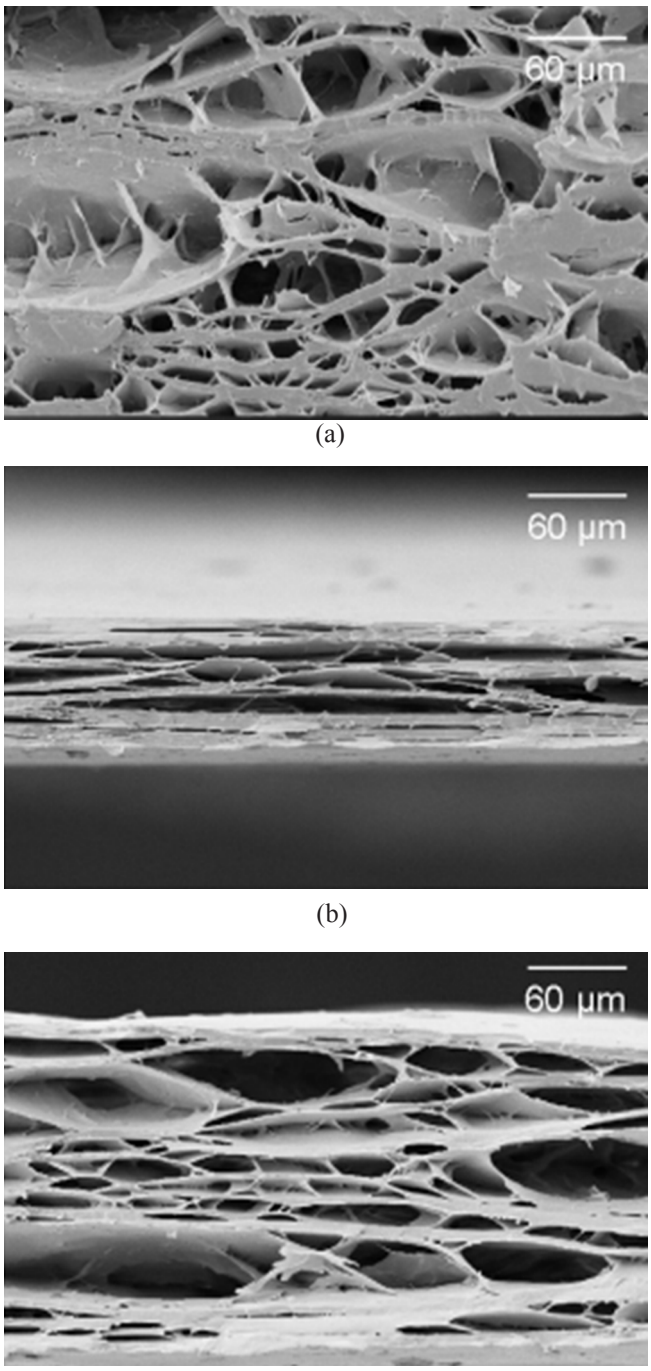
سریع از انبساط سلولی جلوگیری می‌کند. در نتیجه چگالی خیلی کاهش نمی‌یابد که به افزایش مدول کشسانی منجر می‌شود. به‌دلیل یخ‌زدگی زنجیرهای پلیمر، بلورینگی نیز کاهش می‌یابد. نمونه‌ها در جهت طولی و عرضی به‌ترتیب مدول ۱۳۶ و ۲۰۷ MPa را نشان می‌دهند که دلیل کاهش مدول در جهت ماشین، سرمایش سریع‌تر آن است که $d_{33}$ برای هر دو جهت مقدار ۹۳۵ pC/N گزارش شد.

### ۵-۱- اثر عامل‌های مختلف بر ضریب $d_{33}$

#### ۵-۱-۱- اندازه و شکل سلول

هندسه سلولی مناسب برای کاربرد پیزوالکتریک سطحی بزرگ با سطح مقطع چشمی‌شکل است [۳۶،۷۶]. افزون بر این، برای به‌دست‌آوردن $d_{33}$ بهینه، توزیع سلولی یکسانی باید درون نمونه وجود داشته باشد. سلول‌های با دیواره نازک‌تر، کاهش مدول یانگ را به‌همراه دارند که برای رفتار پیزوالکتریک مناسب‌تر است. مطالعات حاکی از آن است که برای مواد فروالکترت، مدول یانگ در جهت عمود ۲ تا ۳ برابر کوچک‌تر از جهت موازی با سطح است که به افزایش ضریب پیزوالکتریک منجر می‌شود [۵،۷۵]. همچنین دیده شد، ضریب $d_{33}$ با افزایش ضخامت فیلم، کاهش و با افزایش چگالی سلولی، افزایش می‌یابد [۱۱]. Zhang و همکاران [۷۵] در بررسی IXPP طی عمل‌آوری با فشار–دما (کشش دوجهتی در دمای ۱۰۰°C و سپس فشاردادن نمونه‌ها در ۷ MPa و دمای ۷۰°C) دریافتند، سلول‌ها منعقد شدند و ساختار چشمی‌شکل در جهت کشش به‌وجود آمده است. این ساختار در جهت عمود ظرفیت شارژ سلول‌ها را افزایش می‌دهد، اما مدول را کاهش می‌دهد. Wirges و همکاران [۶۶] نیز مطابق شکل ۱۱ با مقایسه سه ساختار سلولی فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات پلی‌استر (PETP)، نمونه کشیده‌شده و کشیده‌شده–متورم با گاز متوجه شدند، اعمال کشش بسیاری از رشته‌های کوچک پلیمر را از بین می‌برد که قبلاً در نمونه بدون کشش قابل مشاهده بودند. در نتیجه سفتی کشسانی در نمونه کشیده‌شده و نمونه کشیده–متورم با گاز به نحو چشم‌گیری کمتر از نمونه بدون کشش بود. افزون بر این، سایر حفره‌ها کاملاً بسته نبودند و نمونه دارای سلول‌های نیمه‌باز بود.

با توجه به شکل ۱۲، رفتار مواد فروالکترت Uشکل است. خاصیت کشسانی در اسفنج به شکل، اندازه و تعداد سلول‌ها در نمونه بستگی دارد که سطح مقطع متفاوت ساختار سلول‌ها در شکل دیده می‌شود. نمونه‌هایی با اندازه سلول کوچک مواد سفت‌تری هستند، پیزوالکتریسیته کمتری نشان می‌دهند و پاسخ الکترومغناطیسی را کاهش می‌دهند. با وجود این، اندازه سلول، نسبت منظر و رفتار کشسانی فیلم عامل‌های مؤثر در پاسخ پیزوالکتریک هستند. طی فرایند انبساط سلول‌ها،




(a)

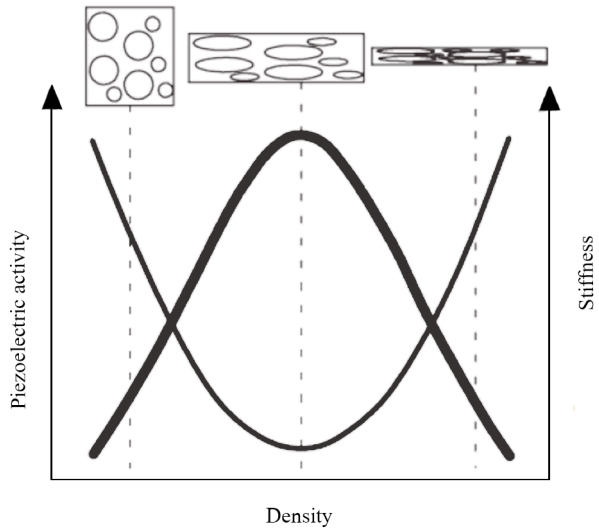
(b)

(c)

شکل ۱۱– تصاویر SEM از (a) حفره، (b) حفره‌ها و اعمال کشش و (c) حفره، اعمال کشش و تورم در فیلم PETP [۶۶].

Fig. 11. SEM images of (a) avoided, (b) avoided and stretched, and (c) avoided, stretched, and inflated in PETP film [66].

ضخامت دیواره سلول کاهش می‌یابد، در نتیجه تغییرشکل سلولی بیشتری در نتیجه کاهش سفتی کشسان دیده می‌شود [۶۷].




شکل ۱۲- تغییر فعالیت پیزوالکتریسیته و سفتی کشسانی بر اساس تغییر چگالی نمونه [۶۷].

Fig. 12. Variation of piezoelectric activity and elastic stiffness based on variation of density in sample [67].

**۵-۱-۲- افرودنی‌ها**

یکی از معایب مواد پیزوالکتریک پایداری گرمایی کم آن‌هاست. به‌عنوان مثال، بیشینه سرویس‌دهی در PP فروالکترت در محدوده ۶۰°C تا ۸۰°C بوده که به نحوه تهیه فیلم و فعالیت الکترومکانیکی آن وابسته است. واضح است، پایداری گرمایی کم در PP به پایداری گرمایی کم شارژهای ذخیره‌شده نسبت داده می‌شود. برای بهبود پایداری در ذخیره شارژ می‌توان از افزودنی‌ها در PP استفاده کرد [۷۷]. با افزودن درصد کمی از نانوذرات به پلیمر، استحکام کششی، استحکام تسلیم و مدول یانگ آن افزایش می‌یابد [۷۸]. همچنین، برای آسانی تشکیل ترک طی کشش فیلم، از پرکننده‌هایی باید استفاده شود که سازگاری کمتری با ماتریس داشته باشند. از سایر عامل‌ها برای خاصیت پیزوالکتریک می‌توان به بلورینگی در پلیمرها اشاره کرد. سطح تماس میان فاز بی‌شکل و بلوری، بیشترین قابلیت را برای شارژ الکتریکی دارد. زیرا، در این ناحیه سلول‌های ناشی از هسته‌گذاری گاز تشکیل می‌شود. با وجود این، روش دقیقی برای اندازه‌گیری تعداد سطح تماس‌های میان دو فاز وجود ندارد. سه عاملی که بر بلورینگی پلیمر مؤثرند، عبارت از اندازه و غلظت ذرات و سرعت سرمایش فرایند است [۷۹]. متداول‌ترین پلیمر فروالکترت سلولی نانوکامپوزیت $PP\text{-}CaCO_3$ است. Gilbert و همکاران [۳۱] اثر فشار، اندازه و غلظت ذرات $CaCO_3$ را در PP برای کاربرد پیزوالکتریک بررسی کردند. PP و $CaCO_3$ برهم‌کنش کمی با یکدیگر دارند و در مرحله اختلاط $CaCO_3$ درون ماتریس PP به حالت کلوخه پراکنده شده و سازگاری کمی نشان می‌دهد. در این پژوهش، فیلم سلولی به‌کمک اکسترودر دوپیچی تشکیل و کشش برای تشکیل سلول‌ها به دور ذرات $CaCO_3$ اعمال شد. نتایج نشان داد، ذرات $CaCO_3$ به‌عنوان عامل هسته‌زا در شرایطی که از مقدار زیادی ذره استفاده شود، بلورینگی فیلم $PP\text{-}CaCO_3$ را افزایش می‌دهند. با وجود این در شرایط نامبرده، کلوخه‌شدن ذرات $CaCO_3$ حرکت زنجیرهای پلیمری را متوقف کرده و بلورینگی را کم می‌کند. نتایج نشانگر آن است که کوچک‌ترین اندازه ذره $CaCO_3$، برای تولید سلول طی مرحله کشش به اندازه کافی بزرگ نبوده است. همچنین ذراتی با اندازه ۳ µm شروع به رشد ترک در اطراف سلول‌ها می‌کنند و ذرات بزرگ‌تر تولید سلول می‌کنند. Klimiec و همکاران [۸۰] به‌کمک مخلوطی از ذرات معدنی کائولین (kaolin)، سیلیکای ($SiO_2$) بلوری و کلوئیدی در iPP که بلورینگی زیادی دارد، فیلم سلولی تهیه کردند. سلول‌ها در مجاورت ذرات $SiO_2$ به‌کمک کشش تک‌جهتی تشکیل شدند که ضریب پیزوالکتریک حدود ۱۳۵۰ pC/N را نشان دادند.

**۵-۱-۳- اثر نوع گاز یون‌شونده، فشار انبساط‌کننده و عمل‌آوری با فشار-دما**

طبق مطالعات، فشار متورم‌کننده مؤثرترین عامل در کنترل ضریب $d_{33}$ فیلم فروالکترت سلولی است. زیرا، بر گرانروی ماتریس پلیمری اثر می‌گذارد. برای اعمال شارژ بهتر به‌وسیله هاله، فشار گاز محیطی عامل مهمی طی شارژکردن است و از گازهایی با استحکام شکست الکتریکی بیشتر باید استفاده کرد. جدول ۱ استحکام شکست بعضی از گازهای معمول در میدان الکتریکی جریان متناوب را در فشار جو نشان می‌دهد [۸،۳۰].

Qiu و همکاران [۱۱] از گاز $SF_6$ در فیلم PP چهار و شش‌لایه از پیش سلولی‌شده استفاده کردند. نمونه‌ها در فشار ۴۰۰ kPa و مجاورت گاز یون‌شونده $SF_6$ شارژ شدند. فرایند شارژکردن با هاله طی ولتاژ ۶۰- kV به‌مدت ۱۵ s انجام شد. برای مقایسه، همان نمونه‌ها در فشار جو با روش هاله و در مجاورت هوا به‌عنوان گاز یون‌شونده طی ۱۵ s با ولتاژ ۳۲- kV در میدان الکتریکی قرار گرفتند. نتایج، ضریب $d_{33}$ برابر ۲۱۵ p C/N را برای هوا و ۳۵۰ pC/N را برای $SF_6$ نشان داد. با وجود این، مقدار $d_{33}$ در مجاورت گاز $N_2$ از $SF_6$ بسیار بیشتر بود (۷۹۰ pC/N). Paajanen و همکاران [۸۳] با جایگزینی هوا با $N_2$ طی فرایند عمل‌آوری با فشار درون سلول‌ها، ضریب $d_{33}$ را حدود ۷۹۰ pC/N به‌دست آورند. افزون بر این، می‌توان حین شارژ با هاله برای به‌دست‌آوردن $d_{33}$ بیشتر از گاز $N_2$ یا $N_2O$ استفاده کرد. Fang و

جدول ۱- استحکام شکست الکتریکی بعضی از گازهای معمول در میدان الکتریکی جریان متناوب در فشار جو [۸۱،۸۲]

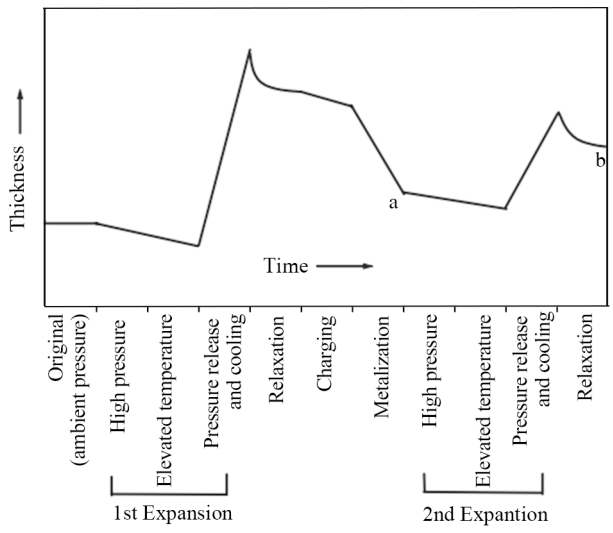
Table 1. Electrical breakdown strength of some typical gases in an alternating current electric field at atmospheric pressure [81,82].

| Gas type | Electrical breakdown strength |
|---|---|
| $SF_6$ | 1.00 |
| $N_2O$ | 0.36 |
| $N_2$ | 0.44 |
| Air | 0.30 |
| $CO_2$ | 0.37 |
| Ar | 0.07 |

همکاران [۳۵] نمونه PEN سلولی‌نشده در محفظه فولاد زنگ‌نزن دارای $SC\text{-}CO_2$ را به‌مدت ۵ h در فشار ۱۵۰ bar قرار دادند تا اشباع شود. سپس، نمونه تا بیش از دمای انتقال شیشه‌ای آن گرما داده شد که به تولید حفره و تغییر فاز $CO_2$ به گاز منجر شد. آنگاه نمونه در معرض شارژ هاله در دوجهت کشیده شد. نمونه با دو گاز یون‌شونده هوا و $SF_6$ بررسی شد. نتایج نشان داد، حفره‌های کوچک‌تر که مربوط به چگالی زیاد نمونه‌هاست و ساختار سفت‌تری دارد، ضریب پیزوالکتریک کمتری دارند. تورم بیشتر سلول به تولید سلول‌های کروی‌تر منجر می‌شود و با کاهش بیشتر چگالی سفتی، ضریب $d_{33}$ کاهش می‌یابد. یکی از روش‌های مناسب برای بهبود شکل‌شناسی و تغییرشکل سلول، عمل‌آوری پس‌فراورشی مانند عمل‌آوری با دما-فشار است. زیرا، این روش ضریب $d_{33}$ در نمونه‌ها را در محدوده ۱۵۰ pC/N تا ۶۰۰ pC/N بهبود می‌دهد [۸۴]. Wegener و همکاران [۷۳] با کنترل فشار متورم‌کننده درون سلول‌ها برای بهبود ضریب $d_{33}$ درون PP سلولی، دو الگوی مختلف انبساط به‌وسیله گاز نفوذکننده را برای کنترل شکل‌شناسی سلول بررسی کردند. در اولین الگو، نمونه در دمای معمولی و طی فرایند هم‌دما قرار داده شد و فشار خارجی اعمالی بر نمونه تا فشار جو کاهش یافت. در نتیجه، فشار زیاد درون سلول‌های بسته به تورم سلولی منجر شد. در الگوی دوم، فشار خارجی ابتدا زیاد و در دوره زمانی در همان فشار به‌طور ثابت باقی ماند تا فشار گاز داخل سلول‌ها با بیرون یکی شود و گاز به درون سلول‌ها نفوذ کند. سپس، فشار خارجی دوباره به فشار جو بازگشت تا موجب تورم سلول‌ها در سامانه‌ای کنترل‌شده شود. می‌توان نتیجه گرفت، تورم سلولی ناشی از الگوی دوم برخلاف رژیم اول، دائمی است. Zhang و همکاران [۶۰] طی دو فرایند انبساط برای بهبود خاصیت پیزوالکتریک، یکی پیش از فرایند شارژکردن و دیگری پس از شارژ با هاله و نشاندن فلز روی نمونه‌ها، PP سلولی را بررسی کردند. اولین انبساط در دمای معمولی در مجاورت $N_2$ با فشار ۲ MPa به‌مدت ۳ h قرار داده شد که در این زمان فشار گاز درون سلول‌ها افزایش یافت. سپس، نمونه‌ها به‌مدت ۲ h در دمایی در محدوده ۲۰°C تا ۱۰۰°C در فرایند عمل‌آوری گرمایی قرار گرفته و به دنبال آن نمونه به‌آهستگی سرد و فشار به فشار جو رسید. پس از انجام شارژ هاله و ایجاد پوشش فلزی، نمونه‌ها به‌مدت ۱ h در دو شرایط دمای ۷۰°C و فشار ۲ MPa و دمای ۸۰°C و فشار ۰/۴ MPa قرار داده شدند. در هر دو حالت ضریب $d_{33}$، ۱۰۵۰ pC/N گزارش شد. در شکل ۱۳ فرایند دو نوع انبساط نامبرده و اثر آن‌ها بر ضخامت نمونه نشان داده شده است. عامل کنترل‌کننده ضخامت فیلم که متأثر از دمای انبساط‌کننده بوده بر مدول نیز اثرگذار است.

### ۵-۱-۴- عمل‌آوری شیمیایی اسفنج

خواص الکتریکی مواد به ترکیب شیمیایی و نیز ساختار آن‌ها بستگی دارد. این خواص بسیار مؤثر از عمل‌آوری‌های انجام‌شده بعدی درخصوص پایداری شارژ در مواد است. An و همکاران [۷۷] فیلم سلولی PP را در مجاورت $CrH_2O_4$ اکسید کرده و سپس به کمک عمل‌آوری با HF، خاصیت پیزوالکتریک و پایداری آن را در ذخیره بهبود دادند. نتایج نشان داد، عمل‌آوری شیمیایی ضریب $d_{33}$ را




شکل ۱۳- تغییر ضخامت فیلم سلولی PP طی دو فرایند انبساط پیش و پس از شارژ [۶۰].

Fig. 13. Thickness variations of a cellular PP film during the various processes related to double expansion before and after charging [60].

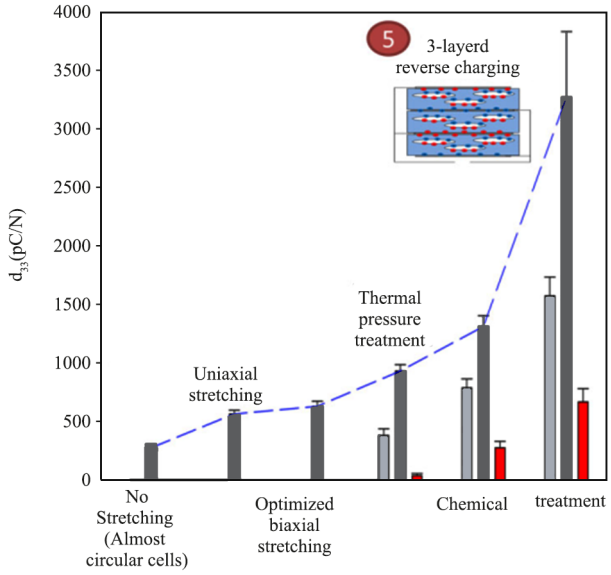
بیشتر می‌کند. ابتدا، نمونه در دمای معمولی به‌مدت ۲۴ h در محلول $CH_2Cl_2$ قرار داده شد. سپس، به‌کمک محلولی شامل $H_2SO_4$، $CrO_3$ و $H_2O$ به‌مدت ۲ h اکسید شد. پس از آن، به‌مدت ۶ h در دمای معمولی به‌کمک HF عمل‌آوری شد. ضریب $d_{33}$ بدون و با عمل‌آوری به‌ترتیب ۱۲۵ و ۲۲۰ pC/N به‌دست آمد. Hamdi و همکاران [۸] با بررسی PE سلولی در مجاورت عامل هسته‌زا و عامل دمش شیمیایی Celogen 754-A کشیده‌شده به صورت تک و دوجهتی، چند اصلاح مختلف همچون کشش تک و دوجهتی، عمل‌آوری با فشار–دما، عمل‌آوری شیمیایی و تشکیل فیلم سه‌لایه با شارژ معکوس را برای نمونه‌ها مطالعه کردند. اثر این عامل‌ها بر $d_{33}$ در شکل ۱۴ نشان داده شده است. ابتدا، دمای نمونه پس از مرحله سلولی‌شدن از ۲۵°C تا ۸۱°C با سرعت ۱۹°C/۱۰ min افزایش یافت و در فشار ثابت MPa ۵ نگه داشته شد. سپس، در ۸۱°C برای ۱۴ min تثبیت شد. برای ثابت‌شدن ساختار نهایی سلول طی سرمایش، فشار ثابت نگه داشته شد و به‌مدت ۲ h این شرایط حفظ شد. شارژ هاله در مجاورت گاز $N_2$ و فشار ۱۰۰ kPa انجام شد و ضریب $d_{33}$ برابر ۹۳۵ pC/N به‌دست آمد. گرم و سردکردن کنترل‌شده فرایندی است که نمونه‌ها در دما و زمانی مشخص نگه داشته می‌شوند که بر میکروساختار پلیمر و بهبود بلورینگی فیلم سلولی مؤثر است. فیلم PE در دماهای ۵۰ و ۸۰°C و زمان ۱ min تا ۶۰ min درون گرم‌خانه نگه داشته شد. پس از آن، نمونه‌ها در دمای معمولی سرد شدند. برای عمل‌آوری شیمیایی به‌منظور بهبود خاصیت پیزوالکتریک نیز در مجاورت $H_3PO_4$ در دمای ۶۰°C به‌مدت ۲۴ h نگه داشته شد که پس از آن نمونه با $H_2O$ شسته شد. سپس، برای ۵ min در مجاورت $H_3PO_4$ در دمای ۸۰°C اصلاح شد.

### ۵-۱-۵- عمل‌آوری گرمایی

Fang و همکاران با قراردادن نمونه‌های PEN در دماهای مختلف به‌مدت ۱ h و اندازه‌گیری $d_{33}$ در دمای معمولی نشان دادند، در دماهای بیش از ۱۰۰°C ضریب $d_{33}$ به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. زیرا، بهترین دمای سرویس‌دهی PEN، ۱۵۵°C است. اثر زمان نیز بر $d_{33}$ بررسی شد که برای نمونه‌ای با شارژ ۲۳ pC/N در شرایط ۲۱ kV–، پس از یک روز در دمای ۱۰۰°C، مقدار ضریب $d_{33}$ کاهش یافت. در همین شرایط، ضریب $d_{33}$ نمونه در ۵۰ kV–، از ۲۷ pC/N به ۱۶ pC/N کاهش یافت [۸۵].

## ۶- کاربرد مواد فروالکترت سلولی

فیلم‌های سلولی قابلیت زیادی برای نوآوری محصولات نسل آینده دارند که به‌دلیل استحکام کافی در عین انعطاف در مصارف بی‌شماری به‌ویژه پزشکی می‌توانند کمک‌کننده باشند [۵،۷]. حسگر ضربه فروالکترت معمول و پرکاربرد در صنعت است. در واقع، تنش ایجادشده به‌وسیله تغییرشکل اسفنج طی ضربه به‌سرعت و نیروی جسم ضربه‌زننده بستگی دارد که انرژی ضربه را کنترل می‌کنند. هنگامی که شوک (تنش) از آستانه پیش‌تعیین‌شده بیشتر شود، هشدار به دستگاه الکترونیکی متصل (رایانه یا تلفن) ارسال می‌شود. برای مثال، ضربه به سر انسان در فوتبال آمریکایی موضوعی طبیعی است که متأسفانه علائم همیشه در همان لحظه مشخص نمی‌شود. شرکت Xonano با طراحی کلاهی برای این ورزش، از اسفنج پلیمری پیزوالکتریک استفاده کرده است که در لحظه ضربه، بار الکتریکی تولید می‌کند. به‌کمک یک میکروپردازشگر، شارژهای ایجاد شده در کلاه ثبت می‌شوند. مقدار ضربه واردشده تخمین زده شده و برای پزشک تیم ارسال می‌شود [۸۶]. حسگرهای فروالکترت فراوانی برای شناسایی فعالیت بدن گسترش یافته‌اند. به‌عنوان مثال، ثبت حرکت‌های بدن روشی است که به‌کمک رایانه انجام می‌شود. اطلاعات مربوط به فعالیت ماهیچه‌ها برای مطالعه روی حرکت بدن اهمیت دارد. این اطلاعات برای اهداف مختلفی همچون تشخیص و توان بخشی اهمیت دارد [۸۷،۸۸]. برای مثال، فعالیت ماهیچه‌ها در زمان انجام حرکت‌های توان‌بخشی ثبت می‌شود و عملکرد اجرای درمان را پردازش می‌کند [۸۹،۹۰]. همچنین در وسایل پزشکی




شکل ۱۴–مراحل فراورش نمونه‌های بهینه‌سازی‌شده و ضریب پیزوالکتریک مربوط به آن [۸].

Fig. 14. Processing steps leading to the optimized samples and their corresponding piezoelectric coefficients[8].

مثل بازوهای مصنوعی، حرکت‌های بدن شناسایی و سپس فرمان موتور به خارج و برای کنترل وسیله استفاده می‌شود [۹۱]. دستگاه عضله‌نگار (force myrography, FMG) وسیله‌ای مناسب برای ثبت حرکت‌های بدن است. در این شرایط از سیگنال‌های نیروی مکانیکی استفاده می‌شود که با فعالیت ماهیچه‌ها همراه است در واقع، انقباض ماهیچه‌ها با تغییرحجم ماهیچه همراه است که فشار تولید می‌کند. وظیفه FMG ثبت نقشه از توزیع فشار در بافت است. فروالکترت‌ها به‌دلیل ضریب پیزوالکتریک زیاد، مدول کشسانی کم، انعطاف‌پذیری زیاد و تطبیق‌پذیری با شکل‌های مختلف برای کاربرد در FMG گسترش زیادی پیدا کرده‌اند. فیلم متخلخل PP که با گاز حفره‌دار شده است، با قطر سلولی ۱۰۰ µm در طول و ضخامت ۵ µm برای ثبت سیگنال‌های نیرویی قابل استفاده‌اند که به‌وسیله ماهیچه تولید می‌شود. با استخراج ویژگی‌های سیگنال می‌توان مدل‌های FMG را با الگوریتم‌ها، حرکت‌های اندام فوقانی از بسته‌شدن-بازکردن دست و مچ دست، تعادل، خمش و کشش با دقت مناسب اندازه‌گیری کرد [۹۲]. تنفس انسان نیز می‌تواند با پلیمرسلولی به‌دلیل حساسیت زیاد ثبت شود. حتی اگر مبدل‌ها به‌طور مستقیم با پوست در تماس نباشند [۸۹]. حسگرهای فروالکترت برای بهترکردن سامانه‌های حمل‌ونقل مختلف پیشرفت‌های بسیاری کرده‌اند. برای مثال، صداهای داخل اتاقک ماشین، قطار و هواپیما یکی از مشکلات استفاده از این وسایل است. صداهای ناشی از لرزش ممکن است، با استفاده از لایه‌های پلیمری فروالکترت برای شناسایی ارتعاش و محدوده بسامد کاربرد داشته باشند. پس از ثبت، یک موج صوتی با بسامد و دامنه بهینه (ضدصدا) استفاده می‌شود تا به‌طور موضعی (گوش انسان) صدا را لغوکند [۷۳،۹۳]. مبدل‌هایی صوتی شامل بسامدهایی همچون زیرقرمز، فرابنفش و صدا، مبدل‌هایی الکترومکانیکی با پایه لرزشی هستند که در گستره ۲۰۰۰۰ Hz-۲۰ فعالیت دارند. این مبدل‌ها شامل میکروفون، هیدروفون و بلندگو هستند [۹۴،۹۵]. از سایر حسگرهای الکترومکانیک می‌توان به حسگر نشر صوت اشاره کرد (AES) که منفعلانه سیگنال‌های صوتی را به‌دلیل سامانه مکانیکی یا تغییرشکل شناسایی می‌کنند. تفاوت عمده این مواد با مبدل‌های فرابنفش این است که سیگنال‌های صوتی را منفعلانه شناسایی می‌کنند، در حالی که مبدل‌های فرابنفش هر تغییری در سیگنال‌ها را از بازتاب انتقال می‌دهند و دریافت می‌کنند. از AES زمان‌هایی استفاده می‌شود که به کنترل پیوسته نیاز باشد [۴۰]. حسگر لمسی وسیله‌ای است که با آن پدیده‌های فیزیکی همچون شکل، نیرو، دما یا سفتی بررسی می‌شود. این مدل از حسگرها قابلیت زیادی برای کاربرد در پزشکی یا روباتیک دارند. فروالکترت‌ها برای این کاربردها به‌ویژه اندازه‌گیری فشار و نیرو مناسب هستند. برای مثال PP فروالکترت برای حسگرهای پد لمسی با سطح مقطع گسترده استفاده می‌شوند. برای شناسایی مکان لمس، این حسگرها چهار سیگنال ولتاژ مختلف را در گوشه‌های PP سلولی بررسی می‌کنند. صفحه کلید انعطاف‌پذیر حرکت‌های مکانیکی اعمال‌شده را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل می‌کند. بدین دلیل با فشاردادن دکمه‌ای در صفحه کلید، مبدل فروالکترت فرمان نشان‌دادن در صفحه نمایش را ارسال می‌کند [۹۶]. کاربردهای فراوان دیگری نیز برای مواد فروالکترت گسترش یافته‌اند. مهم‌ترین آن‌ها در شتاب‌دهنده‌ها، روبات‌ها و در بازی‌هاست [۹۷].

## ۷- نتیجه‌گیری

پیشرفت‌های اخیر در زمینه پیزوالکتریسیته نشانگر آن است که افزون بر مواد و پلیمرهای قطبی، پلیمرهای غیرقطبی سلولی نیز خواص خوبی نشان می‌دهند. در پلیمرهای سلولی گرمانرم می‌توان با انجام تغییر (اعمال کشش، انبساط یافتن در مجاورت گاز، استفاده از عامل هسته‌زا و عمل‌آوری)، رفتار پیزوالکتریک خوبی مشاهده کرد. امروزه پلیمرهای سلولی شارژشده برای کاربردهای مختلف همچون شتاب‌دهنده، مبدل‌های فرابنفش، حسگرهای لمسی و وسایل تبدیل انرژی و فروالکترت‌ها و حسگرهای شوک کاربرد دارند. بخش عمده فیلم‌های سلولی بررسی شده فروالکترت، PP است. پیزوالکتریسیته در این فیلم‌های شارژشده از تغییرشکل سلول‌ها به‌دست می‌آید که شارژ الکتریکی مثبت و منفی در دو سطح مقابل داخل سلول قرار می‌گیرد که در مواد قطبی پیزوالکتریک، تغییر مکان یون‌ها در یک شبکه منشأ این رفتار است. این خاصیت به صورت شارژ داخلی در میدان الکتریکی القا می‌شود. افزون براین، ولتاژ میدان الکتریکی باید بیشتر از آستانه شارژ باشد. افزون براین، برای اندازه‌گیری ضریب $d_{33}$، روش شبه‌ایستا آسان‌ترین و مستقیم‌ترین روش اندازه‌گیری است. از سایر مواد فروالکترت پرکاربرد می‌توان به PE، PET و PEN اشاره کرد که به‌دلیل داشتن ساختارهای شیمیایی و پایداری گرمایی زیاد مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای تولید فیلم سلولی از دو روش کشش و اسفنج‌سازی استفاده می‌شود یکی از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر بر پیزوالکتریک، مدول یانگ است. سلول‌های سطح مقطع صفحه‌ای‌شکل و دیواره‌های نازک به کاهش مدول یانگ و ساختاری بهینه برای پاسخ پیزوالکتریک زیاد منجر می‌شوند. افزون بر این، عمل‌آوری با دما- فشار، تغییر گاز یون‌شونده هنگام شارژ، بررسی اثر افزودنی‌های آلی و معدنی، فاصله سوزن تا نمونه، عمل‌اوری

گرمایی و عمل‌آوری شیمیایی عامل‌های کنترل‌کننده دیگری برای ضریب $d_{33}$ هستند. نتایجی برای حبس شارژ بهینه در پلیمر به‌دست آمده است. چندلایه‌کردن فیلم‌های سلولی مقدار $d_{33}$ را تا ۲/۵ برابر افزایش و پس از گذشت دوره زمانی فقط درصد کمی از مقدار $d_{33}$ کاسته شده است. $N_2$ به‌عنوان پرکاربردترین گاز برای شارژ و نیز طی فرایند تورم سلول است. نمونه‌های پلیمری به‌کمک شارژ هاله و با ولتاژ ۳۰- kV تا ۶۰- kV برای زمانی بین ۳۰ s تا ۶۰ s شارژ شدند. شکل‌شناسی مناسب برای این کاربرد چشمی‌شکل با توزیع اندازه سلولی یکنواخت است.

## ۸- مراجع


1. Dagdeviren C., Joe P., and Tuzman OL., Recent Progress in Flexible and Stretchable Piezoelectric Devices for Mechanical Energy Harvesting, Sensing and Actuation, *Extreme Mech. Lett.*, **9**, 269-281, 2016.
2. Foroutani K., Hosseini S.M., and Yousefi A.A., A Review on Piezoelectricity, Polling and Their Measuring Methods in Semi Crystalline Polymers, *Polymerization*, **5**, 54-65, 2016.
3. Abbasipour M., Khajavi R., and Yousefi A.A., The Piezoelectric Response of Electrospun PVDF Nanofibers with Graphene Oxide, Graphene, and Halloysite Nanofillers: A Comparative Study, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*., **28**, 15942-15952, 2017.
4. Qaiss A., Saidi H., and Fassi-Fehri O., Cellular Polypropylene-Based Piezoelectric Films, *Polym. Eng. Sci*., **52**, 2637-2644, 2012.
5. Hamdi O., Mighri F., and Rodrigue D., Piezoelectric Cellular Polymer Films: Fabrication, Properties And Applications, *AIMS Mater. Sci*., **5**, 845-869, 2018.
6. Kawai H., The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride), *Japanese J. Appl. Phys*., **8**, 975-, 1969.
7. Mohebbi A., *Optimization Of Polypropylene Cellular Films For Piezoelectric Applications,* PhD Thesis, Laval University, Quebec, Canada, 2016.
8. Hamdi O., Mighri F., and Rodrigue D., Time and Thermal Stability Improvement of Polyethylene Ferroelectrets, *J. Appl. Polym. Sci*., **136**, 47646, 2019.
9. Sappati K.K. , Bhadra S., Piezoelectric Polymer and Paper Substrates: A Review, *Sensors*, **18**, 3605, 2018.
10. Bauer S., Gerhard-Multhaupt R., and Sessler G.M., Ferroelectrets: Soft Electroactive Foams for Transducers, *Phys. Today*, **57**, 37-43. 2004.
11. Qiu X., Xia Z., and Wang F., Piezoelectricity of Single - and Multi-Layer Cellular Polypropylene Film Electrets, *Front. Mater. Sci. China*, **1**, 72-75, 2007.
12. Wan Y., Xie L., Zhong Z., Micromechanical Prediction of the Effective Electromechanical Properties of Cellular Ferroelectrets, *J. Appl. Phys*., **108**, 054101, 2010.
13. Padasalkar G. and Shaikh J.M., A Review on Piezoelectricity, *Int. J. Adv. Res. Electrical. Electronics And Instrumentation Engineering,* **4**, 8231-8235, 2015.
14. Abrahams S., A Review of Ferroelectric Materials and Their Applications, *Ferroelectrics*, **138**, 307-309, 1993
15. Defaÿ E., *Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films: Concepts and Applications for Microsystem*s, John Wiley and Sons, USA, 2nd ed., 24-57, 2013.
16. Chamankar N., Khajavi R., and Yousefi A.A., Comparing The Piezo, Pyro and Dielectric Properties of PZT Particles Synthesized by Sol-Gel and Electrospinning Methods, *J. Mater.* Sci: *Mater. Electron.,* **30**, 8721-8735, 2019.
17. Kirjavainen K., Electromechanical Film and Procedure for Manufacturing Same, *US Pat. 4654546A*, 1987.
18. Graz I. and Mellinger A., Polymer Electrets and Ferroelectrets as EAPs: Fundamentals, *Electromechanically Active Polymers*, Springer, 551-560, 2016.
19. Abbasipour M., Khajavi R., and Yousefi A.A, Improving Piezoelectric and Pyroelectric Properties of Electrospun PVDF Nanofibers Using Nanofillers for Energy Harvesting Application, *Adv. Polym. Technol.*, **30**, 2018
20. Yousefi A.A., Hybrid Polyvinylidene Fluoride/Nanoclay/ MWCNT Nanocomposites: PVDF Crystalline Transformation, *Iran. Polym. J*., **20**, 725737-, 2011
21. Hosseini S.M. and Yousefi A.A., Electrospun PVDF/ MWCNT/OMMT Hybrid Nanocomposites: Preparation and Characterization, *Iran. Polym. J*., **26**, 331-339, 2017.
22. Kim T.H., Characterization and Applications of Piezoelectric Polymers Electrical Engineering and Computer Sciences University of California at Berkeley, Technical Report No.

UCB/EECS-2015-253, 2015.

23. Ramadan K.S., Sameoto D., and Evoy S., A Review of Piezoelectric Polymers as Functional Materials for Electromechanical Transducers, *Smart Mater. Struct*., **23**, 033001, 2014.
24. Lovinger A.J., Conformational Defects and Associated Molecular Motions in Crystalline Poly(vinylidene fluoride), *J. Appl. Phys*., **52**, 5934-5938, 1981.
25. Lovinger A.J., Annealing of Poly(vinylidene fluoride) and Formation of a Fifth Phase, *Macromolecules*, **15**, 40-44,1982.
26. Salimi A. and Yousefi A., Analysis Method: FTIR Studies of β-phase Crystal Formation in Stretched PVDF Films, *Polym. Test*., **22** , 699-704, 2003.
27. Hosseini S.M. and Yousefi A.A., Piezoelectric Sensor Based on Electrospun PVDF-MWCNT-Cloisite 30B Hybrid Nanocomposites, *Org. Electron*., **50**, 121-129, 2017.
28. Abasipour M., Khajavi R., and Yousefi A.A., Different Methods of Changing Piezoelectric Properties in Poly(vinylidene fluoride): A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 283-301, 2019.
29. Jiang Z., Zheng G.P., and Zhan K., Formation of Piezoelectric B-Phase Crystallites in Poly(vinylidene fluoride)-Graphene Oxide Nanocomposites under Uniaxial Tensions, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 245303, 2015.
30. Mohebbi A., Mighri F., and Ajji A., Cellular Polymer Ferroelectret: A Review on Their Development and Their Piezoelectric Properties, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, 468-483, 2018.
31. Gilbert-Tremblay H., Mighri F., and Rodrigue D., Morphology Development of Polypropylene Cellular Films for Piezoelectric Applications, *J. Cell. Plast*., **48**, 341354,2012-
32. Brana G.O., Segovia P.L., and Magraner F., Influence of Corona Charging in Cellular Polyethylene Film, *J. Phys.: Conference Series*, 301, 2011.
33. Qui X., Polymer Electrets and Ferroelectrets as EAPs: Materials, Electromechanically Active Polymers, *Polym. Polym. Compos*., **25**, 561-589, 2016.
34. Wegener M., Wirges W., and Gerhard-Multhaupt R., Piezoelectric Polyethylene Terephthalate (PETP) Foams–Specifically Designed and Prepared Ferroelectret Films, *Adv. Eng. Mater.*, **7**, 1128-1131, 2005.
35. Fang P., Wegener M., and Wirges W., Cellular Polyethylene-Naphthalate Ferroelectrets: Foaming in Supercritical Carbon Dioxide, Structural and Electrical Preparation, and Resulting Piezoelectricity, *Appl. Phys. Lett*., **90**, 192908, 2007.
36. Lindner M. and Bauer S., Dielectric Barrier Microdischarges: Mechanism for the Charging of Cellular Piezoelectric Polymers, *J. Appl. Phy*., **91**, 5283-5287,2002.
37. Wegener M., Piezoelectric Polymer Foams: Transducer Mechanism and Preparation as Well as Touch-Sensor and Ultrasonic-Transducer Properties, *Proceedings SPIE 7644, Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites*, International Society for Optics and Photonics, San Diego, California, USA, 2010.
38. Mohebbi A., Mighri F., and Ajji A., Effect of Processing Conditions on the Cellular Morphology of Polypropylene Foamed Films for Piezoelectric Applications, *Cell. Polym.,* **36**, 13-34, 2017.
39. Hamdi O., Mighri F., and Rodrigue D., Optimization of the Cellular Morphology of Biaxially Stretched Thin Polyethylene Foams Produced by Extrusion Film Blowing, C*ell. Polym.*, **2018**, 37, 153-168, 2018.
40. Shi J., *Ferro-Electrets Material in Human Body Energy Harvesting*, PhD Thesis, University of Southampton, Southampton, UK, 2017.
41. Mohebbi A., Mighri F., Ajji A., Current Issues and Challenges in Polypropylene Foaming: A Review, *Cellul. Polym.*, **34**, 299-338, 2015..
42. Nawaby A.V. and Zhang Z., *Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development*, CRC, USA,1st ed.,1-42, 2004
43. Zhang H., *Scale-Up of Extrusion Foaming Process for Manufacture of Polystyrene Foams Using Carbon Dioxide*, MSc Thesis, Mechanical and Endustrial Engneering, University of Toranto, Toranto, Canada, 2010.
44. Kumar V. and Suh N.P., A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts, *Polym. Eng. Sci*., **30**, 1323-1329, 1990.
45. Park C.,Ounaies Z., and Wise Ke., *In Situ Poling And Imidization of Amorphous Piezoelectric Polyimides, Polymer*, **45**, 5417-5425, 2004.
46. Schirmer H.G. and Kumar V., Novel Reduced Density Materials By Solid-State Extrusion: Proof-Of-Concept Experiments, *Cell. Polym*., **22**, 157-174, 2003.
47. Lee S.T. and Park C.B., *Foam Extrusion: Principles and Practice*, CRC , USA, 2nd ed., 119, 2014.
48. Colton J. and Suh N., The Nucleation of Microcellular

Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations, *Polym. Eng. Sci*., **27**,485-492,1987.

49. Chen L., Rende D., and Schadler SD., *Polymer Nanocomposite Foams, J. Mater. Chem. A*, **1**, 3837-3850, 2013.
50. Liu F., *Processing of Polyethylene and Polypropylene Foams in Rotational Molding,* MscThesis, Department of Mechanical and Indusnial Engineering, University of Toronto,Torento, Canada, 1998.
51. Wan C. and Bowen C.R., Multiscale-Structuring of Polyvinylidene Fluoride for Energy Harvesting: The Impact of Molecular-, Micro- and Macro-Structure, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 3091-3128, 2017.
52. Zhang Y., Bowen CR., and Ghosh SK., Ferroelectret Materials and Devices For Energy Harvesting Applications, *Nano Energy*, **57**, 118-140, 2019.
53. Jones G.D., Assink RA., and Dargaville TR., *Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts*., Sandia National Laboratories, Technical Report, USA, 2005.
54. Li C., Wu PM., and Lee S., Flexible Dome and Bump Shape Piezoelectric Tactile Sensors Using PVDF-Trfe Copolymer, *J. Microelectromech. Syst.,* 334-341, 2008.
55. Harrison J. and Ounaies Z., Piezoelectric Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3, 2002
56. Park C.B. and Cheung L.K., A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams, *Polym. Eng. Sci*., 37, 1-10, 1997.
57. Zhang X., Huang J., and Chen J., Piezoelectric Properties of Irradiation-Crosslinked Polypropylene Ferroelectrets, *Appl. Phys. Lett*., **91**,182901, 2007.
58. Lindner M. and Hoislbauer H., Charged Cellular Polymers with Ferroelectretic Behavior, *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulat.,* **11**, 255-263, 2004.
59. Heywang W., Lubitz K., and Wersing W., *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, 114, 2008.
60. Zhang X., Sessler G.M., and Hillenbrand J., Improvement of Piezoelectric Coefficient of Cellular Polypropylene Films by Repeated Expansions, *J. Electrostat.*, **65**, 94-100, 2007.
61. Chang C., Tran VH., Wang J., and Fuh YK., Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency, *Nano Letters*, **10**, 726-731, 2010.
62. Qiu X., Gerhard R., and Mellinger A., *Turning Polymer Foams or Polymer-Film Systems IntoFerroelectrets: Dielectric Barrier Discharges in Voids, IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulat*., **18**, 34-42, 2011.
63. Zhang X., Pan D., and Wang X., Piezoelectric Coefficients of Cross-linked Polypropylene Films Stretched at Elevated Temperatures, *J. Electrostat.,* **69**, 554-558, 2011.
64. Hillenbrand J., Sessler G.M., and Zhang X., Verification of a Model for the Piezoelectric $d_{33}$ Coefficient of Cellular Electret Films, *J. Appl. Phys*., **98**, 064105, 2005.
65. Fang P., Qui X., and Wirges W., *Polyethylene-Naphthalate (PEN) Ferroelectrets: Cellular Structure, Piezoelectricity and Thermal Stability, IEEE Trans. Dielect. Elect. Insulat*., **17**, 1079-1087, 2010.
66. Wirges W., Wegener M., and Voronina O., Optimized Preparation of Elastically Soft, Highly Piezoelectric, Cellular Ferroelectrets from Nonvoided Poly(ethylene terephthalate) Films, *Adv. Funct. Mater*., **17**, 324-329, 2007.
67. Wegener M., Wirges W., and Dietrich J.P., *Polyethylene Terephthalate (PETP) Foams as Ferroelectrets*, 12th International Symposium on Electrets, IEEE, Salvador, Brazil, 2005.
68. Tajitsu Y., Piezoelectric Properties of Ferroelectret, *Ferroelectrics*, **415**, 57-66, 2011.
69. Mellinger A., Wegener M., and Wirges W., Thermally Stable Dynamic Piezoelectricity in Sandwich Films of Porous and Nonporous Amorphous Fluoropolymer, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1852-1854, 2001.
70. Altafim R.A.P., Qiu X., and Wirges W., Template-Based Fluoroethylenepropylene Piezoelectrets with Tubular Channels for Transducer Applications, *J. Appl. Phys*., **106**, 014106, 2009.
71. Li Y. and Zeng C., Low-Temperature $CO_2$-Assisted Assembly of Cyclic Olefin Copolymer Ferroelectrets of High Piezoelectricity and Thermal Stability, *Macromol. Chem. Phys*., **214**, 2733-2738, 2013.
72. Ye Z.G., *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications*, CRC, England, 20-24, 2008.
73. Wegener M., Tuncer E., and Wirges W., *Ferroelectrets: Highly Anisotropic Electrically Charged Polymer Foams for Electromechanical Transducer Applications*, IEEE Ultrasonics Symposium, Quebec, Canada, 2004
74. Hillenbrand J., Sessler G.M., and Zhang X., Verification of a Model for the Piezoelectric d33 Coefficient of Cellular Electret Films, *J. Appl. Phys*., **98**, 064105, 2005.
75. Zhang X., Sessler G.M., and Wang Y., Fluoroethylenepropylene

Ferroelectret Films with Cross-Tunnel Structure for Piezoelectric Transducers and Micro Energy Harvesters, *J. Appl. Phys*., **116**, 074109, 2014.

76. Tuncer E., Numerical Calculations of Effective Elastic Properties of Two Cellular Structures, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 497,2005.
77. An Z., Zhao M., Yao J., and Zhang Y., Improved Piezoelectric Properties of Cellular Polypropylene Ferroelectrets by Chemical Modification, *Appl. Phys. A*, **95**, 801-806, 2009.
78. Hoseini S.M. and Yousefi A.A., Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites and Their Properties, *Polymerization*, ***6***, 18-32, 2016.
79. Mohmeyer N. and Et Al., Additives to Improve the Electret Properties of Isotactic Polypropylene, *Polymer*, 481612-1619, 2007.
80. Klimiec E., Królikowski B., and Machnik M., Increase of Piezoelectric Constant and Thermal Durability of Polypropylene Electret by Introducing $SiO_2$ and Kaolin Filler and Creating a Cellular Structure, *J. Electron. Mater*., **44**, 2283-2291, 2015.
81. Malik N. and Qureshi A., A Review of Electrical Breakdown in Mixtures of SF6 and Other Gases, *IEEE Trans. Elect. Insulat*., **1**, 1-13, 1979.
82. Qiu X., Wegener M., Wirges W., and Zhang X, Penetration of Sulfur Hexafluoride Into Cellular Polypropylene Films and Its Effect on the Electric Charging and Electromechanical Response of Ferroelectrets, *J. Phys., D: Appl. Phys*., **38**, 649, 2005.
83. Paajanen M., Wegener M., and Gerhard-Multhaupt R., Understanding the Role of the Gas in the Voids during Corona Charging of Cellular Electret Films-a Way to Enhance Their Piezoelectricity, *J. Phys. D: Appl. Phys*., **34**, 2482, 2001.
84. Paajanen M., Wegener M., and Gerhard-Multhaupt R., *Charging of Cellular Space-ChargeElectret Films in Various Gas Atmospheres*, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No. 01CH37225), 2001.
85. Fang P., Wirges W., and Wegener M., Cellular Polyethylene-Naphthalate Films for Ferroelectret Applications: Foaming, Inflation and Stretching, Assessment of Electromechanically Relevant Structural Features, *E-Polymers*, **8**, 147, 2008.
86. Https://Xonanosmartfoam.Com30./, Usage of Smart Foams for Impact, Available from January 2018.
87. Dobkin B.H. and Dorsch A., The Promise of Mhealth: Daily Activity Monitoring and Outcome Assessments by Wearable Sensors, *Neurorehab. Neural Re.*, **25**, 788-798, 2011.
88. Patel S., Park H. and Bonato P., A Review of Wearable Sensors and Systems with Application in Rehabilitation, *J. Neuroeng. Rehabil.*, **9**, 21, 2012.
89. Li X., Fisher M., and Rymer WZ., Application of the F-Response for Estimating Motor Unit Number and Amplitude Distribution in Hand Muscles of Stroke Survivors, *IEEE Trans Neural Syst Rehabil Eng.,* **24**, 674-681, 2015.
90. Ning C., Zhou Z., and Tan G., Electroactive Polymers for Tissue Regeneration: Developments and Perspectives, *Prog. Polym. Sci*., **81**,144-162, 2018.
91. Jarrassé N., Nicol C., and Touillet A., Classification of Phantom Finger, Hand, Wrist, and Elbow Voluntary Gestures in Transhumeral Amputees with Semg, *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, **25**, 71-80, 2016.
92. Fang P., Ma X., Li X., and Qiu X. , Fabrication, Structure Characterization, and Performance Testing of Piezoelectret-Film Sensors for Recording Body Motion, *IEEE Sensors J*., **18**, 401-412, 2017.
93. Wegener M. and Wirges W., Optimized Electromechanical Properties and Applications of Cellular Polypropylene-A New Voided Space-Charge Electret Material, *The Nano-Micro Interface: Bridging The Micro and Nano Worlds*, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 303-317, 2004.
94. Kim J.Y.H., *Parylene-C as a New Piezoelectric Material*, California Institute of Technology, 2013.
95. Saarimaki E., Paajanen M., and Savijarvi A., *Ovel Heat Durable Electromechanical Film: Processing for Electromechanical and Electret Applications, IEEE Trans. Dielect. Electr. Insulat*., **13**, 963-972, 2006.
96. Kogler A., Paajanen M., and Savijarvi A., Ferroelectret Based Flexible Keyboards and Tactile Sensors, *14th International Symposium on Electrets, IEEE*, 2011.
97. Zhuo Q.,Tian L., and Fang P., A Piezoelectret-Based Approach for Touching and Slipping Detection in Robotic Hands, *IEEE International Conference on Cyber Technology in Automation, Control, and Intelligent Systems (CYBER)*, IEEE, 2015.