

Elektroaktív és egyéb „intelligens” polimerek

Tárgyszavak: műanyag; piezoelektromos; elektrosztriktív; szenzor; aktuátor; színváltó műanyag; intelligens polimer.

Porózus polimerek különleges villamos tulajdonságokkal

Az szenzorikával (érzékeléstannal) foglalkozó szakemberek arra törek-
senek, hogy mechanikai, vegyi, termikus vagy egyéb jeleket villamos jelekké
alakítsanak. Ehhez megfelelő szenzoranyagokat kell kifejleszteni, amelyek
nemegyszer aktuátor (végrehajtó) anyagokként is használhatók (vagyis a vil-
lamos jel valamilyen más jelet generál).

A mechanikus szenzorok és aktuátorok esetében az egyik leggyakrabban
alkalmazott elv a *piezoelektromos hatás*, ill. ennek fordítottja. Közvetlen
piezoelektromos hatás fellépésekor mechanikus feszültség hatására villamos
töltés jelenik meg a piezoelektromos test felszínén, amit egy hozzákapcsolt
villamos áramkörben mérni lehet. Az áram integrálásával mérhető töltés
arányos a mechanikai terhelés nagyságával, az arányossági tényező a
piezoelektromos együttható. A mechanikai terhelés lehet időben változó, pl.
egy hanghullám is kiválthatja. A piezoelektromos együttható nagysága függ a
terhelés módjától (húzás, torzió, nyomás), és anizotróp anyagok esetében
függ a terhelés irányától is. *A piezoérzékelőkkel tehát mechanikai terhelések
és deformációk villamos jelekké alakíthatók. A mérendő mechanikai feszültség
vagy közvetlenül a szenzorra hat, vagy azt egy mérendő testről veszi át.*

*Az inverz piezoelektromos jelenség esetében villamos hatásra az anyag
deformálódik, ami megint csak lehet nyúlás, összehúzódás vagy torzió. Az in-
verz piezoelektromos hatáskor a deformáció és a feszültség arányosak. Gyak-
ran előfordul, hogy ezt a lineáris hatást egy másik, négyzetes effektus fedi el,
ezt nevezik elektrosztrikciónak. (Az elektrosztrikció a szigetelő villamos erőtér-
ben a dipólusok rendezése révén bekövetkező, kis mértékű alakváltozása.
Hogy a szigetelő összehúzódik-e vagy kitágul, az attól függ, hogy a
dielektromos állandó nő vagy csökken a nyomással. A térfogatváltozás általá-
ban a térerősség négyzetével arányos.)* Annak ellenére, hogy a két effektus
fizikai háttere teljesen különböző, gyakorlati használhatóság szempontjából
egyenrangúak. *Az inverz piezoelektromos vagy elektrosztriktív tulajdonságo-
kat mutató anyagokat aktuátorokban, végrehajtó szervekben használják, hi-
szen a villamos jel hatására elmozdulnak, vagy más testeket mozdítanak el.*

Az aktuátorelemek megfelelő megválasztásával és csatolásával akár komplex mozgások is előidézhetők.

Piezoelektromos vagy erősen elektrosztriktív műanyagok

A klasszikus piezoelektromos vagy elektrosztriktív anyagok kerámiák (pl. Pb-Zr-titanát vagy kvarc), amelyekből meghatározott sajátfrekvenciájú lemezeket készítenek, és azokat érzékelési vagy végrehajtási feladatokban használják. Ha ilyen tulajdonságokkal rendelkező műanyagokat tudnak készíteni, az számos előnnyel jár. Műanyagokból olcsón, könnyen lehet nagy felületű, tetszőleges formájú tárgyakat készíteni. A műanyagok sokkal nagyobb mértékben deformálhatók, mint a kerámiák. A hagyományos piezoelektrikumok készítésekor gyakran fordulnak elő az egészségre vagy a környezetre káros anyagok, műveletek. Az is biztos azonban, hogy a műanyagokat csak sokkal kisebb mechanikai feszültséggel lehet terhelni, mint a kerámiákat.

Több mint 30 éve ismert az a tény, hogy *a poli(vinilidén-fluorid) megfelelő villamos kezelés (permanens polarizáció) után piezoelektromossá válik.* Azóta számos újabb műanyagot is kifejlesztettek, amelyek ugyancsak rendelkeznek piezoelektromos vagy elektrosztriktív tulajdonságokkal (*1. táblázat*). Ha a modern piezoelektromos műanyagokat a villamos átütési szilárdságot megközelítő nagyságú villamos tér hatásának teszik ki, a deformáció mértéke közel 10%, egyes ritka esetekben azonban 100% is lehet. A nagy teljesítményű piezoműanyagok felületi töltése 1 mC/m^2 nagyságrendű, amelynek elvezetése 1 ms alatt 10 cm^2 felületről 1 mA áramot jelent.

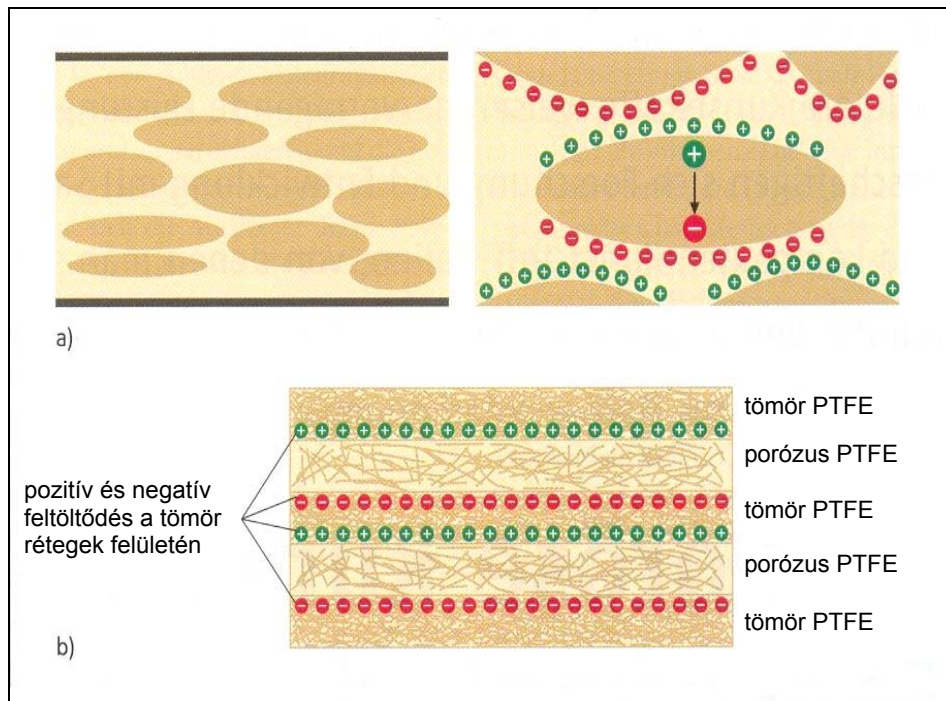
Az erős piezoelektromosság a többfázisú szerkezetekre jellemző. Ezt a felismerést mintegy 10 éve alkalmazták először porózus polimerfóliákban. *A porózus vagy habosított műanyagokban a pórusok felületén töltéshordozókat (ionokat, elektronokat) elhelyezve makrodipólok alakulnak ki (1. ábra).* Ilyenkor a porózus fóliában a PVDF-hez hasonlóan térfogati polarizáció alakul ki. A polimernek természetesen jó szigetelőnek kell lennie, hogy a kialakult töltések ne vándoroljanak el, és ne semlegesítődjenek. *Porózus polipropiléren 200 pC/N nagyságrendű piezoegyütthatót is mértek.* Ilyen anyagból készült piezoelektromos fóliákat kereskedelmi forgalomban is lehet kapni ([www. emfit.com](http://www.emfit.com)), amely azonban jelenleg még elég drága (300 EUR/m^2). A kulcs a megfelelő pórusszerkezet kialakítása: lapos, lencseszerű pórusok kialakítása célszerű, amelyek magassága $5\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$. A fólia felületének azonban pórusmentesnek kell lennie. Még egy nem optimált szerkezetű porózus PP-fóliában is jelentős mértékű piezoaktivitás mérhető. Természetesen az ilyen fóliák nem lehetnek antisztatikusak. A piezoaktivitás nagy frekvenciáig észlelhető, de függ a mechanikai terhelés nagyságától is, hiszen a habok rugalmassága a növekvő terheléssel gyorsan csökken. A villamos polarizáció az időben (és különösen magasabb hőmérsékleten) nem túl stabil, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ fölött hamarosan eltűnik. Ez azonban sok alkalmazásnál bőségesen elég. Jobbak ennél a fluoropolimerek,

1. táblázat

Néhány piezoelektromos ill. elektrosztriktív tulajdonságot mutató polimer és szervesetlen anyag jellemzői

Anyag	Piezo- elektromos együtható	Egységnyi mechanikai feszültségre jutó villamos tér a piezohatásnál	Megnyúlás/ elektrosztrikció	Villamosan indukált, tárolt mechanikai energia az elektrosztrikciónál	Csatolási tényező a piezoelektromosság- nál (k_p) és elektro- sztrikciónál (k_e)
Egység	d/pCN^{-1}	$g/ \frac{mV / m}{N / mm^2}$		W/MJm^3	$k/\%$
Poli(vinilidén-fluorid), PVDF	25 (d_{31})	200	0,1% 250 MV/m-nél	10^{-3}	16 (k_p) 7 (k_e)
Vinilidén-fluorid/trifluor- etilén kopolimer, P(VDF- TrFE)	25	150	4% 150 MV/m-nél	0,3	20 (k_p) 5 (k_e)
Porózus PP (EMFi HS 01 minta)	200 (d_{33})			10	
Poli(tetrafluor-etilén), PTFE laminátum	600 (d_{33})				
Szilikon			32% 235 mV/m-nél	0,2	54 (k_e)
Folyadékkristályos elasztomer			4% 1,5 MV/m-nél		
Kvarc	2	50			9 (k_p)
BaTiO ₃	78	5			21 (k_p)

amelyekben jóval stabilabbak a létrehozott töltések. Porózus és kompakt poli(tetrafluor-etilén) (PTFE) szendvicsszerkezetekben valóban sikerült 600 pC/N nagyságrendű piezoegyütthatót elérni. Jelenleg az ilyen szerkezetek fejlesztése intenzíven folyik.



1. ábra a) Porózus polimer piezoelektrikumok: a pórusok felületén levő töltések hatására a pórusok makrodipólusként viselkednek, és az egész anyag tömegében polarizálódik. A teljes fóliavastagság mintegy 50 μm , a nettó felületi töltéssűrűség kb. 1 mC/m^2 ;
- b) Szendvicsszerkezet fluorpolimerek felhasználásával: itt is kb. 1 mC/m^2 felületi töltéssűrűség érhető el

Polimer piezoelektrikumok alkalmazási területei

A különböző alkalmazási lehetőségeket a 2. táblázat foglalja össze. Külön figyelmet érdemel az *aktív zajvédelem*. Itt az adott teret (pl. egy gépkocsi bel-sejét) védő fólia egyszerre működik érzékelő és végrehajtó szervként: a fólia felveszi a rezgéseket, analizálja, majd egy elektronika segítségével gyakorlatilag azonos hangjelet generál, csak 180°-os fáziseltolással, ami kioltja az eredeti rezgést.

A műanyagok nagy előnye, hogy nagy felületű, tetszőleges alakú tárgyakat lehet belőlük előállítani. A könnyű feldolgozhatóság lehetővé teszi a tönkrement elemek cseréjét. Nagy területek (pl. múzeumi kiállítótermek) akusztikus

figyelése éppúgy lehetséges (pl. padlóba süllyesztéssel), mint betegek otthoni megfigyelése (szenzorok beépítése a matracba), vagy a légzés- és pulzusellenőrzés. Meteorológiában számításba jön a csapadék vagy a szél érzékelése.

2. táblázat

Műanyag piezoelektrikumok (köztük porózusak) alkalmazási lehetőségei

Eszköz	Alkalmazás	Műanyag piezoelektrikumok és elektrétek alkalmazásának előnyei a kerámiákkal szemben
Mozgásérzékelő	(bio)szenzorika, robottechnika, mikromechanika, biztonsági rendszerek	<ul style="list-style-type: none"> • nagy érzékenység, • roncsolásmentes mérés, • rugalmasság, • változatos alak, • változatos méret
Mikroaktuátor	végrehajtó szerv, bio(szenzorika), robottechnika, mikromechanika, rendszervezérlés	<ul style="list-style-type: none"> • kis tömeg, • változatos alak, • változatos méret
Nyomásmérő	diagnosztika és (bio)szenzorika	<ul style="list-style-type: none"> • szélesebb frekvenciatartomány, • változatos alak, • változatos méret,
Orvosi érzékelő	felügyeleti/ biztonsági rendszerek, gyermekfelügyelet (pl. hirtelen csecsemőhalál megakadályozása)	<ul style="list-style-type: none"> • nagy felület, • nagy érzékenység
Piezoelektromos mikrofon	kommunikációs technológia, aktív zajvédelem	<ul style="list-style-type: none"> • nagy érzékenység, • akusztikusan jól illeszkedik a levegőhöz
Piezoelektromos hangszóró	lapos hangszóró, aktív zajvédelem	<ul style="list-style-type: none"> • akusztikusan jól illeszkedik a levegőhöz, • nagy felület, • alakíthatóság
Ultrahangdetektor	orvosi diagnosztika, kommunikáció	<ul style="list-style-type: none"> • akusztikusan jól illeszkedik a folyadékokhoz, • szélesebb frekvenciatartomány, • változatos alak
Hidrofon	víz alatti hangérzékelés	<ul style="list-style-type: none"> • akusztikusan jól illeszkedik a folyadékokhoz, • szélesebb frekvenciatartomány, • változatos alak
Hődetektor	kis veszteség hő mérése	<ul style="list-style-type: none"> • csekély saját tömeg, • változatos alak
Multifunkciós detektor		

A nagy elektrosztrikcióval rendelkező műanyagokból ún. *mesterséges izmokat* próbálnak kifejleszteni a kutatók. Ez a robottechnikában hozhatna lényeges változásokat, ugyanis a jelenlegi siklócsapágyas megoldásokat emberhez jobban hasonlító mozgású berendezések válthatnák fel.

Más „intelligens” polimerek

A polimerekre nem lehet többé úgy tekinteni, mint egyszerű szerkezeti anyagokra. *Az utóbbi időben egyre jobban elterjednek az olyan polimerek, amelyek alkalmazkodnak környezetük változásaihoz, vagy vezérelhető módon változtatják jellemzőiket. Ezek közül a legismertebbek talán a fény hatására elsötétülő (fotokróm) lencsék és a hőre zsugorodó, alakmemóriával rendelkező műanyagok.*

Az, hogy mit értünk „intelligens” polimer alatt, definíció kérdése, és ebben nem egységes a szakirodalom. Egyszerűbb esetben pl. egy folyadékkristályos polimert tartalmazó szalagot használnak a testhőmérséklet mérésre, de a színváltozást csak az emberi szem érzékeli más műszer közbeiktatása nélkül. Vannak ennél bonyolultabb polimerek is, amelyek nemcsak „érezkelik” a külső világ egyes paramétereinek megváltozását, hanem arra aktívan reagálnak, és megpróbálják ellensúlyozni a változást (pl. aktív lengéscsillapítók vagy zajcsökkentők). A 3. táblázat néhány példát sorol fel arra, hogy külső hatásokra milyen választ adhatnak a speciális polimerek. Más kémiai és fizikai jellemzőkhöz hasonlóan a hőmérséklet gyakran befolyásolja a külső ingerre adott válasz nagyságát ill. szintjét.

Van néhány általános módszer, amelyeket gyakran használnak fel intelligens polimerek fejlesztésekor:

- adalékok hozzákeverése a polimerhez (pl. mágnesesen aktív por; termokróm, fotokróm vagy elektrokróm festékek, pigmentek),
- blokk-kopolimerek és különleges morfológiájú polimerek (pl. alakmemóriával rendelkező polimerek),
- térhálók stabilizálása megnyújtott állapotban (pl. hőre zsugorodó, hőre lágyuló polimerek és elasztomerek),
- polimerötvözetek (pl. szabályozott hatóanyag-leadású polimerek).

Fontos szempont, hogy a külső hatásra létrejövő átalakulás reverzibilis (azaz ismételhető) vagy irreverzibilis jellegű. Az utóbbi esetben a változás bekövetkezése utólag bizonyítható. Ha pl. irreverzibilis termokróm pigmentet használnak, utólag jól megállapítható, hogy egy termék hőmérséklete meghaladt-e egy bizonyos határértéket. A reverzibilis eszközök viszont ismételten felhasználhatók, itt a változást egy másik eszköz segítségével kell dokumentálni. Azt is figyelembe kell venni, hogy a reverzibilitás soha nem teljes mértékű, néha egy lassan akkumulálódó változás következik be az anyagban.

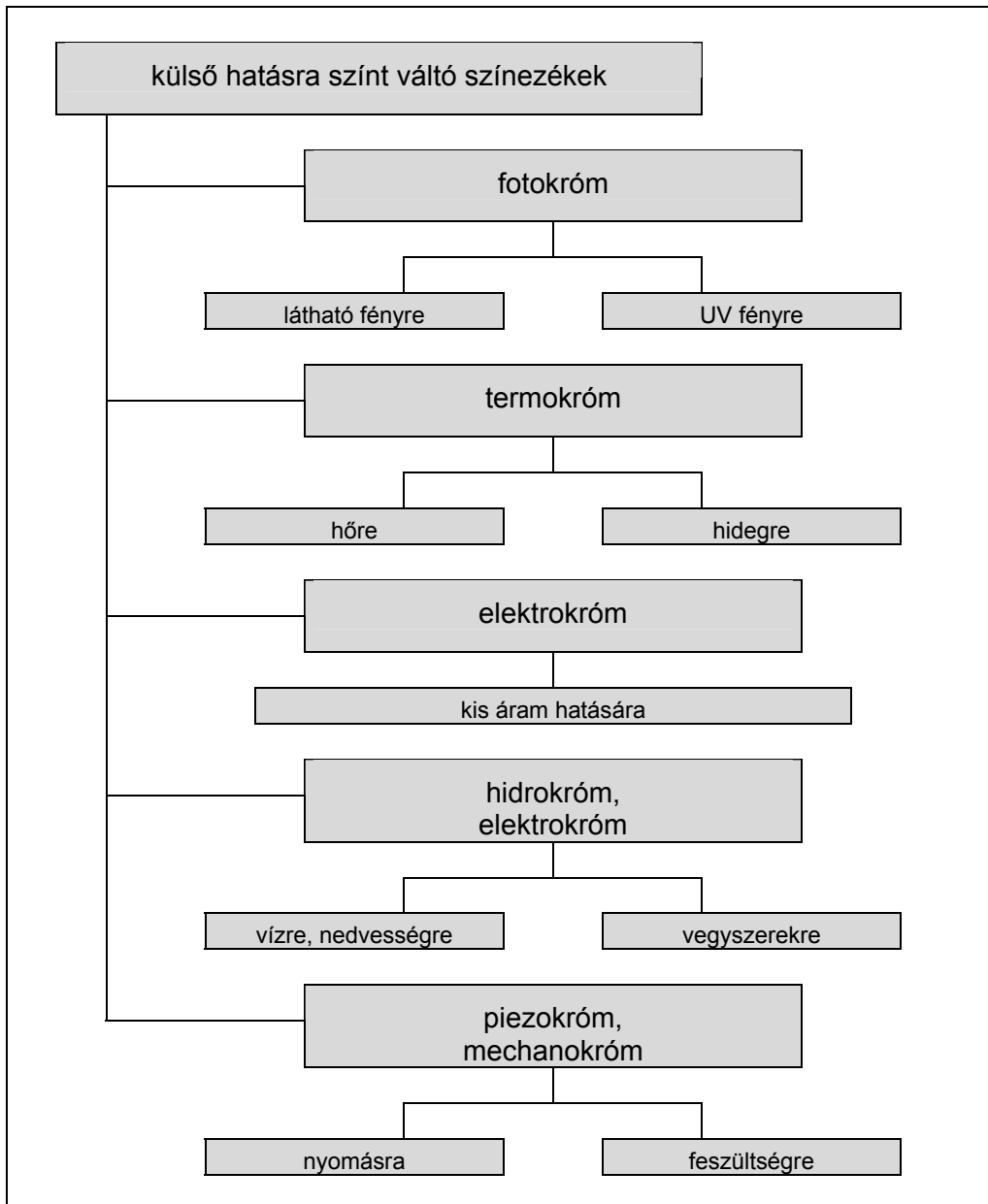
Az „intelligens” polimereket stimuláló tényezők
és a rájuk adott válaszok

Jel	Változó jellemző
Hőmérséklet	– szín
	– alak
	– viszkozitás
	– duzzadás/zsugorodás egy folyadékban
	– tapadási szilárdság
	– deformáció
Vegyikörnyezet	– szín
	– hatóanyag-kibocsátás
Mechanikai feszültség	– szín
	– alak
	– vegyi jellemző
	– villamos jellemző
	– vízben való oldhatóság
	– viszkozitás
Villamos tér	– alak
	– szín
	– viszkozitás
Látható, UV fény	– szín
	– deformáció
	– dikroizmus
Mágneses tér	– alak
	– permeabilitás
	– mechanikai jellemzők
	– viszkozitás

Milyen módszerekkel állíthatók elő intelligens polimerek?

Az anyaghoz keverhető aktív adalékanyagokat több formában lehet piacra vinni, pl.

- bekeverendő por,
- mesterkeverék (ez különösen poliolefinok és PVC esetében terjedt el),
- plasztiszol,
- vizes oldatok vagy diszperziók,
- transzferyomat,



2. ábra A külső hatásra szint váltó színezékek és pigmentek felosztása. A fotokróm anyagok színe látható vagy UV fény hatására változik meg, majd a fényforrást eltávolítva a kiváltott szín elhalványul, és helyreáll az eredeti. Az alapszínek közül beállítható kék, sárga és piros, és ezekből kikeverhetők egyéb színek is. Ahhoz, hogy a színezék hatékonyan működjön, a műanyag mátrixnak átlátszónak (UV fény esetében UV-áteresztőnek) kell lennie. (Ilyenek pl. az akrilátok, poliuretánok, elasztomerek, PVC, polikarbonát, poliészterek, EVA, polietilén, polipropilén, sztirolpolimerek). A fotokrómeffektus függ az alkalmazott mátrixpolimertől és a feldolgozás módjától is.

- lézerrel vágható PVC-lemez formájában, amelyet rá lehet ragasztani a felületre.

Az aktív komponens mennyisége az anyagban változó, általában 0,5 és 3% közti. Arra külön oda kell figyelni, hogy némelyik aktív komponens esetében problémát jelent a magas hőmérsékleten, ömledékállapotban végzett feldolgozás.

Külső hatásra színt váltó színezékek és pigmentek

A külső hatásra színt váltó színezékek és pigmentek felosztását mutatja a 2. ábra.

A termokróm színváltozás adott hőmérsékleten következik be: ez lehet tényleges színváltás vagy az adott szín elhalványulása. Itt is vannak ibolya, kék, zöld, sárga, narancs, vörös, fekete stb. anyagok. Az anyagok többsége -15 és 65 °C között vált színt, de kísérleteznek a tartomány kiterjesztésével -35 és 150 °C közé. A hőmérsékletmérés pontossága általában $2-10$ °C, de ez alól egyedi kivételek lehetnek. A felhasználási lehetőségek: hőmérsékletváltozás kijelzése pl. élelmiszer-csomagolásokon, hűtőszekrényben, hőszugárzókon, gépalkatrészekon, autókerekeken, kábeleken, útjelzőkön stb. akár a túl magas, akár a túl alacsony hőmérséklet kimutatása a cél.

Az elektrokróm színezékek áram hatására váltanak színt, és ha változik az áram polaritása, a szín is megváltozik (többnyire reverzibilisen). Lehetséges alkalmazás a vezérelhető fényáteresztő képességű ablak.

Dr. Bánhegyi György

Jungnickel, B.-J.; Seggern, H.: Poröse Kunststoffe als Sensormaterialien. = Kunststoffe, 94. k. 11. sz. 2004. p. 99–102.

Biron, M.: Extrinsic smart polymers. = [www. specialchem4polymers.com](http://www.specialchem4polymers.com) 2005. febr. 2.

EGYÉB IRODALOM

Silomon, M.: Hochwertig galvanisierte Kunststoffe. Grenzen und Machbarkeit. (Nagy értékű galvanizált műanyagok. A határok és a megvalósíthatóság.) = Metalloberfläche, 58. k. 10. sz. 2004. p. 23–27.

Schweißen durch Bewegung. (Dörzshegesztés.) = Kunststoffe, 94. k. 7. sz. 2004. p. 40–41.

Pötschke, P.; Bhattacharyya, A. R. stb.: Composite aus thermoplastischen Polymeren mit Kohlenstoff-Nanoröhren. (Hőre lágyuló kompozitok szénalapú nanocsövekkel.) = GAK Gummi Fasern Kunststoffe, 58. k. 1. sz. 2005. p. 45–51.