

Thema: Piezoelektrische Sensormaterialien aus porösen Polymeren

Zusammenfassung

Thermische und mechanische Sensoren und Aktuatoren basieren in der Regel auf dem Piezoeffekt, dem pyroelektrischen Effekt und der Ferroelektrizität bzw. dem Elektretverhalten. Geeignete Materialien sind u.a. neben den klassischen Piezokeramiken in neuerer Zeit flüssig-kristalline Substanzen und auch Polymere. Polymere sind vergleichsweise preiswert und leicht verarbeitbar. Sie sind aber auch bei ansonsten guten Leistungsparametern mechanisch und thermisch wenig belastbar. Ein wesentliches bei Kunststoffen ausgenutztes Strukturmerkmal ist Mehrphasigkeit. Besonders viel versprechende Materialien sind in dieser Hinsicht geschäumte oder poröse Polymere. In diesen Materialien wirken die Poren als „virtuelle Dipole“, wenn nach Injektion von Ladungen diese sich an einer Porenoberseite konzentrieren. Das Material weist dann eine makroskopische Polarisierung auf. In der Fachliteratur ist bereits über entsprechende Untersuchungen an geschäumtem Polypropylen (PP) und an porösem Polytetrafluorethylen (PTFE) berichtet worden. Einige kommerzielle Produkte sind auf dem Markt. Eine von einem finnischen Hersteller kommerziell angebotene, auf porösem Polypropylen basierende Aktuator- bzw. Sensorfolie hat einen sehr guten Leistungskoeffizienten d_{33} (Belastungs- und Polarisationsrichtung sind gleich und senkrecht zur Folienoberfläche) von ca. 200 pC/N. An PTFE sind sogar Piezokoeffizienten von bis zu 600 pC/N gemessen worden. Das kommerzielle Produkt ist – vor allem seiner Monopolstellung wegen – sehr teuer.

Ausgehend hiervon hatte das Forschungsprojekt drei wesentliche Ziele. Zunächst sollte geprüft werden, ob handelsübliche poröse Polypropylenfolien nach entsprechender elektrischer Vorbehandlung ebenfalls als Piezofolien dienen können, somit eine preiswerte Alternative zu dem erwähnten kommerziellen Material sind und daher mit diesem wirtschaftlich konkurrieren können. Des Weiteren sollte geprüft werden, ob andere Polymere, die als thermisch stabile Elektrete bekannt sind, insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE), als Grundmaterial dienen können. Dazu war zu untersuchen, wie die erforderliche Porenstruktur in diesen Materialien realisiert werden kann. Und schließlich – last but not least – sollten die präparativen Bedingungen, insbesondere bei der Coronapolung, ermittelt werden, unter denen eine besonders starke Piezoaktivität resultiert. Ziel war jedoch nicht nur, die Stärke und die thermische und zeitliche Stabilität der Piezokoeffizienten durch geeignete Wahl und Strukturierung des Kunststoffes entscheidend zu verbessern. Es fehlten auch bisher trotz der beginnenden technischen Umsetzung systematische Untersuchungen zu den technisch relevanten Leistungsparametern „Energietransformationsgrad“ und „Deformation pro elektrische Spannungseinheit“ sowie zu deren Optimierung in Bezug auf vorgegebene Anwendungszwecke.

Die genannten Leistungsparameter sind nicht allein durch die Stärke des Piezoeffektes als solchem bestimmt. Sie werden auch durch die mechanische Festigkeit und das dielektrische Verhalten beeinflusst. Die experimentellen Arbeiten umfassten daher nicht nur die Ermittlung des Druck-Piezokoeffizienten d_{33} an einer Vielzahl von Folienmustern aus verschiedenen Materialien, darunter kommerziellen expandierten PP-Filmen und speziellen PTFE-Laminaten, sondern auch die Ermittlung von Elastizitätsmodul und Dielektrizitätszahl, ferner Strukturbestimmung und –beschreibung sowie schließlich die detaillierte Untersuchung des elektrischen Aufladens bei Bestrahlung und der Stabilität dieser Aufladung. All diese Eigenschaften bzw. Präparationsschritte müssen zur Optimierung des Materials aufeinander abgestimmt werden. Wesentlich war ferner die Mes-

sung und Diskussion der Frequenz- und Belastungsabhängigkeit von d_{33} . Die zur Erzeugung der virtuellen Dipole erforderlichen Ladungsträger werden zweckmäßigerweise durch Coronabestrahlung injiziert. Daher wurden auch die Corona-Injektionsbedingungen, die eine optimale Ladungsverteilung bewirken, abgeleitet.

Aufgrund des umfangreichen Versuchsprogramms konnten viele der genannten Ziele nur dem Grundsatz nach erreicht werden; es wurden im wesentlichen die Prinzipien abgeleitet, denen optimal strukturierte, auf porösen Kunststoffen basierende Piezofolien genügen müssen. Erfolgreiche Materialien müssen eine geschlossene äußere Oberfläche haben, die nicht durch bis dorthin reichende Poren aufgebrochen sein darf. PTFE-Mehrschichtelektrete, die alternierend aus kompaktem und porösem Material aufgebaut sind, sind demnach viel versprechende Kandidaten für technische Anwendungen. Die kompakte Komponente muss dann nicht unbedingt aus PTFE bestehen; es kann beispielsweise durchaus eine dünne Polyesterfolie sein. Bei nicht zu hohen Ansprüchen sind bereits gewöhnliche, ursprünglich als Verpackungsmaterial gedachte, expandierte PP-Folien als Grundmaterial geeignet. Voraussetzung ist, dass diese nicht mit Antistatika versetzt sind, die die Leitfähigkeit erhöhen sollen und dadurch die Aufladbarkeit mindern. Die Poren selbst sollen abgeschlossen sein; es darf kein Porennetzwerk vorliegen.

Ein wesentliches Ergebnis ist, dass einige der in der Fachliteratur mitgeteilten und dem ersten Anschein nach viel versprechende Daten an porösen PTFE-Folien (d_{33} -Werte um 600 pC/N sind berichtet worden), die auch Ausgangspunkt bei der Formulierung des vorliegenden Forschungsvorhabens waren, auf einer Fehlinterpretation von Messergebnissen durch die betreffenden Autoren beruhen: es ist eine Kapazitäts- statt einer Ladungsänderung registriert worden. Tatsächlich sind die handelsüblichen porösen PTFE-Folien piezoelektrisch absolut ineffektiv, was mit deren Porenstruktur zusammenhängt, die netzartig ist: die Poren sind nicht abgeschlossen. Die tatsächlichen Kenndaten des kommerziellen Materials sind ferner insofern zu relativieren, als die resultierende Piezoelektrizität für kleine Belastungen stark nichtlinear ist: erst für Belastungen von mehr als 20 kPa wird für d_{33} ein Gleichgewichtswert erreicht, der dem in Datenblättern oder in der Fachliteratur angegebenen entspricht. Ein im Rahmen der Projektbearbeitung erzeugtes PP-Piezofolien-Muster ist im quasistatischen Bereich zwar noch um einen Faktor zwei schlechter als das kommerzielle Vergleichsprodukt, übertrifft dieses jedoch bereits bei Frequenzen oberhalb 100 Hz: während bei dem kommerziellen Material der Piezokoeffizient mit zunehmender Frequenz abnimmt, nimmt er bei unseren Produkten zu. Zugleich ist die Nichtlinearität bei unseren Materialien der im kommerziellen Produkt entgegengesetzt; der Piezokoeffizient nimmt mit zunehmender Belastung ab. In diesem unterschiedlichen Verhalten spiegeln sich die unterschiedliche Porenstruktur und damit das unterschiedliche mechanische Verhalten als Funktion von Frequenz und äußerer mechanischer Spannung wieder. Diese geht entscheidend in die Stärke des Piezokoeffizienten ein.

Es kann zusammengefasst werden, dass die Forschungsziele des vorliegenden Forschungsvorhabens – die nach Reduzierung des Förderungszeitraumes von den beantragten drei Jahren auf zwei Jahre entsprechend zurückgenommen werden mussten – erreicht wurden. Es wurden die Strukturprinzipien abgeleitet, die in erfolgreichen porösen piezoelektrischen Kunststoffen realisiert sein müssen. Ferner wurden die optimalen Verfahrensparameter für die Ausbildung der besten Ladungsverteilung bei Coronapolung bestimmt. Es konnte schließlich gezeigt werden, dass die preiswerten, in der Regel für Verpackungszwecke gedachten PP-Folien als zweckmäßige Alternative für die Präparation piezoelektrischer Polymerfolien dienen können. Aufbauend auf den vorliegenden, zunächst weitgehend physikalischen Erkenntnissen ist vorgesehen, im Rahmen eines Folgeprojektes und in enger Kooperation mit industriellen Partnern – in Hersteller

und ein Anwender haben bereits ihre Mitarbeit zugesagt – ein marktfähiges, auf PTFE-Laminaten basierendes Material zu entwickeln.