

Fabrication of Hybrid Poly(vinylidene fluoride)-Polyamide-11 Piezoelectric Sensor Using Conjugate Electrospinning with Enhanced Energy Conversion Efficiency

Hadiseh Kamali Dehghan^{1a}, Hannaneh Kabir^{1b}, Shohreh Mashayekhan^{1*}, Roohollah Bagherzadeh²,
and Mohammad Sajad Sorayani Bafghi²

1. Biomedical Engineering Group, Department of Chemical and Petroleum Engineering,
Sharif University of Technology, P.O. Box 11155-1639, Tehran, Iran

2. Institute for Advanced Textile Materials and Technology (ATMT), Textile Engineering Department,
Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

^{a&b} These authors contributed equally to this work.

Received: 30 August 2020, Accepted: 13 March 2021

Abstract

Implantable medical devices such as pacemakers are designed to treat, diagnose, and prevent different diseases. Lithium batteries are commonly applied to power these devices, but because of their limited capacity and lifetime, patients have to suffer a painful and risky surgical procedure to replace them. Recently, nanogenerators have been emerged and are widely noticed as they can convert very small biomechanical energies such as heartbeats into electrical energy. The purpose of this project is to manufacture a piezoelectric sensor as an energy harvester with proper performance and biocompatibility with improved electrical output. In this research, a hybrid structure of PVDF coupling with polyamide 11 (PA11) was fabricated using conjugate electrospinning to enhance the piezoelectric properties of the intended piezoelectric sensor. The piezoelectric test results showed an acceptable increase of the piezoelectric coefficient of nanofibers from 62.87 mV/N to 75.75 mV/N by adding 25% volumetric PA 11, indicating the synergistic properties of these two compounds. The specimen (75% PVDF/25% PA 11) also has the highest mechanical properties and can therefore be suggested as an optimum sample.

Keywords: piezoelectric sensor, energy harvesting, electrospun fiber, poly(vinylidene fluoride), polyamide 11

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mashayekhan@sharif.edu

ساخت حسگر پیزوالکتریک هیبریدی پلی وینیلیدن فلئوراید-پلی آمید ۱۱ با استفاده از روش الکترورسی همزمان

حدیثه کمالی دهقان^{الف}، حنا کبیر^ب، شهره مشایخان^ج، روح الله باقرزاده^د، محمد سجاد سرایانی بافقی^ه

۱- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، گروه مهندسی پزشکی، صندوق پستی ۱۶۳۹-۱۱۱۵۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، مرکز پژوهش‌های مواد و فناوری‌های پیشرفته در نساجی،

صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

^{الف و ب} این نویسندگان به طور مساوی در این کار سهیم بوده‌اند.

دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۰۹، پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۲۳

چکیده

PA 11 تا ۶۲ mW/N و ۷۵ mW/N را در اثر افزودن ۲۵٪ حجمی PA 11 نشان داد که نمایانگر وجود خاصیت هم‌افزایی PVDF و پلی‌آمید ۱۱ در ترکیب ساختار تهیه شده است. نمونه PVDF/PA 11 (۷۵٪:۲۵٪) بیشترین خواص کششی را دارا بود و بنابراین می‌تواند به عنوان نمونه بهینه پیشنهاد شود.

واژه‌های کلیدی: حسگر پیزوالکتریک، الیاف الکترورسی شده، پلی وینیلیدن فلئوراید، پلی‌آمید ۱۱

۱ مقدمه

آریتمی بدخیم قلب که منشأ آن از بطن‌ها و حفره‌های پمپاژکننده قلب است، در صورت تداوم موجب ایست قلبی شده و در نهایت به مرگ افراد منجر می‌شود. ضربان‌ساز یا همان باتری قلب می‌تواند با فرستادن جریان الکتریکی، ضربان طبیعی و منظم را دوباره برقرار کند. ضربان‌ساز در زیر پوست، در قسمت فوقانی سینه و گاهی در زیر پوست شکم تعبیه می‌شود و قابلیت ایجاد جریان الکتریکی را دارد. این جریان الکتریکی از طریق سیم‌های رسانا که درون قلب قرار می‌گیرند، به عضله قلب هدایت شده و باعث ایجاد ضربان می‌شود. همچنین، سیم‌ها به ضربان‌ساز کمک می‌کنند تا

دستگاه‌های پزشکی از جمله ضربان‌سازها که در بدن قرار داده می‌شوند، می‌توانند برای درمان، تشخیص و جلوگیری از بسیاری از بیماری‌ها استفاده شوند. باتری‌های لیتیومی به طور گسترده برای تأمین انرژی این دستگاه‌ها استفاده می‌شوند، اما به دلیل ظرفیت و عمر محدود آن‌ها، بیماران ناچار از انجام فرایند دردناک و پرهزینه جراحی برای جایگزینی این باتری‌ها هستند. اخیراً نانومولد به عنوان مبدل انرژی نوظهور که می‌تواند انرژی‌های بسیار کوچک زیست‌مکانیکی مانند ضربان قلب را به انرژی الکتریکی تبدیل کند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف از انجام این پروژه، ساخت زیست‌حسگر پیزوالکتریک با قابلیت ذخیره و لثاژ الکتریکی و عملکرد و زیست‌سازگاری مناسب برای قرارگیری به عنوان باتری ضربان‌سازهاست. در پژوهش‌های پیشین از پلیمر پلی وینیلیدن فلئوراید (PVDF)-پلی‌آمید ۱۱ (PA 11)، با ضریب پیزوالکتریک زیاد بدین منظور استفاده شده است. در کار حاضر، برای افزایش خواص پیزوالکتریک این حسگر، از الکترورسی هم‌زمان PVDF با PA 11 و تولید ساختار هیبریدی برای دستیابی به شکل‌شناسی و خواص کششی مناسب هم‌زمان با بهبود خواص پیزوالکتریک استفاده شده است. نتایج آزمون پیزوالکتریک افزایش قابل قبول میزان حساسیت نانوالیاف از

از ساختار دیافراگمی پیزوالکتریک طراحی شده و حداکثر ولتاژ $1/7 \text{ mW}$ تحت نیروی 80 N و مقاومت $47 \text{ k}\Omega$ به دست آمده است. مقدار انرژی ذخیره شده در حالت رزونانس به مقدار درخور توجهی (۳ برابر) افزایش یافته است که می تواند انرژی کافی را برای طیف وسیعی از حسگرهای کم مصرف فراهم کند.

با توجه به اینکه ضریب پیزوالکتریک پلیمر PVDF از سایر پلیمرهای پیزوالکتریک بیشتر بوده و پلیمری زیست سازگار است [۹]، در کار حاضر از الیاف این پلیمر برای ساخت حسگر پیزوالکتریک با قابلیت ذخیره ولتاژ الکتریکی استفاده شده است. به طور معمول برای بهبود خواص پیزوالکتریک توده پلیمری از نانوذرات پیزوالکتریک استفاده می شود. اما افزودن نانوذرات به محلول پلیمری و الکتروریسی آن، ممکن است از انعطاف پذیری و زیست سازگاری الیاف ریسیده شده بکاهد.

طبق پژوهش های پژوهشگران [۱۰]، هنگامی که فیلمی از پلیمر PVDF در کنار فیلمی از پلیمر پیزوالکتریک PA 11 با منشأ طبیعی و زیست تخریب ناپذیر قرار می گیرد، ضریب پیزوالکتریک این فیلم در دمای محیط و نیز دمای بدن انسان بیش از ضریب هر یک از این دو فیلم به تنهایی می شود. البته اثر وجود نایلون بر افزایش خواص پیزوالکتریک داربست الکتروریسی شده تا به حال گزارش نشده است. از این رو، می توان خاصیت پیزوالکتریک الیاف پلیمر PVDF را با کامپوزیت کردن (در صورت وجود حلال مشترک) یا هم ریزی (در صورت عدم وجود حلال مشترک) با یک پلیمر زیست سازگار و زیست تخریب ناپذیر مانند PA 11 بهبود بخشید. در کار فعلی، از آنجا که حلال آلی دی متیل فرمامید (DMF)، حلال PVDF و حلال PA 11، حلال آبی فرمیک اسید است، بنابراین بررسی خواص پیزوالکتریک از طریق هم ریزی این دو پلیمر انجام شده است.

۲ تجزیه

۲-۱ مواد

در این پروژه، برای ساخت حسگر پیزوالکتریک، از پودر PVDF با وزن مولکولی 534000 g/mol تهیه شده از شرکت Arkema فرانسه، استفاده شد. دی متیل فرمامید (DMF)، استون، دی کلرومتان و فرمیک اسید همگی از شرکت Merck تهیه شدند. همچنین، از گرانول های PA 11 با وزن مولکولی $183/30 \text{ g/mol}$ درجه صنعتی استفاده شد. برای انجام آزمون سلولی، رده سلولی L929 از انستیتو پاستور ایران تأمین و محلول های MTT از شرکت کیازیت و

بتواند متناسب با ضربان قلب به هنگام نیاز، جریان الکتریکی لازم را انتقال دهد. باتری ضربان ساز، انرژی لازم برای عملکرد مداربندی یک ضربان ساز را فراهم می کند. نگرانی اصلی در استفاده از باتری ها، طول عمر آنهاست که با اطلاع از ظرفیت باتری و میزان خالی شدن جریان تعیین می شود [۱]. خوشبختانه انرژی های زیست مکانیکی زیادی از جمله فشار اعمال شده به استخوان، شتاب در هنگام حرکت، حرکت دیافراگم در حین تنفس و انقباض قلب درون بدن وجود دارند. نانومولدها به عنوان مبدل انرژی نوظهور می توانند انرژی های بسیار کوچک مکانیکی در طبیعت را، مانند ضربان قلب، به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. در سال های اخیر، توجه زیادی به این مبدل ها شده است. نانومولدها می توانند به طور مؤثر با دستگاه های عملکردی میکرو-نانومقیاس یک پارچه شوند تا سامانه قدرتمند خودپر شونده (self-charging) را به وجود آورند. نانومولد پیزوالکتریک، پتانسیل زیادی برای یک پارچه شدن با اندام های مصنوعی به منظور تولید سامانه خودپر شونده دارد [۲].

در میان مواد هوشمند، مواد پیزوالکتریک به دلیل پهنای باند گسترده، پاسخ الکترومکانیکی سریع، انرژی کم مورد نیاز و تولید نیروی زیاد، بسیار استفاده می شوند. تعریف کلاسیکی از پیزوالکتریسیته عبارت از تولید قطبیت الکتریکی در ماده در پاسخ به تنش مکانیکی است. پیزوالکتریسیته خاصیت بسیاری از سرامیک های نامتقارن مرکزی، پلیمرها و مجموعه ای از سامانه های زیستی و بافت ها از جمله بافت های پیوندی و آهکی شده (calcificated)، گیاهان، عاج و استخوان است. نکته مهم درباره اثر پیزوالکتریک، تغییر قطبیت به هنگام اعمال فشار مکانیکی بوده که ممکن است، به علت ایجاد آرایش فضایی جدید دوقطبی ها یا جهت گیری لحظه ای مولکول های قطبی در اثر نیروی خارجی باشد [۳،۴]. خاصیت پیزوالکتریک در اثر تنوع در قدرت دوقطبی ها یا جهت آن ها یا هر دو به وجود می آید. این اثر به جهت گیری دوقطبی ها درون بلور، تقارن بلور و فشار مکانیکی اعمالی بستگی دارد [۵،۶]. در مطالعه ای [۷] یک دستگاه ذخیره انرژی با خاصیت پیزوالکتریک و بسیار انعطاف پذیر طراحی شده است که روی پوست قرار می گیرد و انرژی الکتریکی ضربان قلب را ذخیره می کند. این دستگاه از یک لایه پلی آمید و یک لایه پلی وینیلیدن فلئوریدتری-فلئورواتیلن (PVDF-TrFe) با خاصیت پیزوالکتریک ساخته شده است که قابلیت ذخیره انرژی به مقدار $1/9-2/0 \mu\text{W}$ را با سطح تماس کوچکی به اندازه $3/17 \text{ cm}^2$ با پوست، در محدوده فشار و فرکانس ضربان قلب انسان دارد.

در پژوهشی دیگر [۸]، یک مولد ذخیره کننده انرژی با استفاده

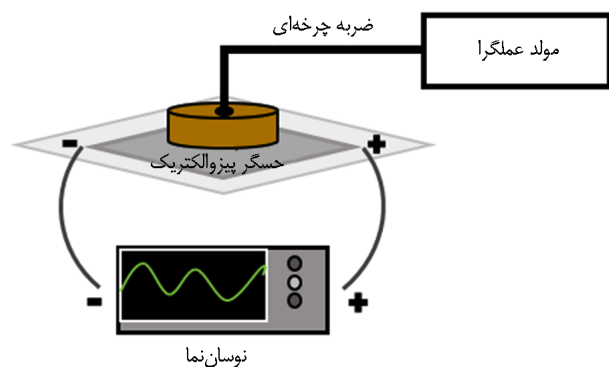
مخلوطی از الیاف PVDF و PA 11 حاصل شود. متغیرهای این آزمایش، درصد‌های v/v از PA 11 و PVDF بودند. به منظور پیدا کردن نمونه بهینه با بیشترین خاصیت پیزوالکتریک و استحکام مکانیکی، سه نمونه هیبریدی با درصد‌های حجمی مختلف از PVDF/PA 11 (به صورت ۱) (۱۴:۸۶، ۲) (۲۵:۷۵ و ۳) (۳۴:۶۶ آماده شدند.

۲-۲-۲-۲ آزمون بررسی خواص پیزوالکتریک

برای بررسی خاصیت پیزوالکتریک PA 11 و PVDF لازم است تا الیاف آن‌ها تحت بار مکانیکی قرار داده شده و مقدار جریان یا ولتاژ خروجی محاسبه شود. تاکنون، پژوهش‌های زیادی درباره خاصیت پیزوالکتریک PVDF انجام شده است [۱۱، ۱۲]. اما درباره PA 11، خاصیت پیزوالکتریک بیشتر به صورت نظریه مطرح شده و پژوهش‌های تجربی کمتری درباره آن انجام شده است [۱۳-۱۵]. هدف از انجام این طرح، ساخت حسگر پیزوالکتریک بود که بتواند نیروهای زیست‌مکانیکی کوچک مثل ضربان قلب را به نیروی الکتریکی تبدیل کند و با قرارگیری روی ماهیچه قلب به عنوان باتری خودپریشونده استفاده شود.



(الف)



(ب)

شکل ۱- (الف) حسگر پیزوالکتریک ساخته شده و (ب) نمایی از دستگاه اندازه‌گیری خاصیت پیزوالکتریک.

دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) از شرکت Merck خریداری شد.

۲-۲-۲ روش‌ها

۲-۲-۱-۱ تهیه الیاف پلیمری با روش الکترورسی

برای تهیه الیاف پلیمری از روش الکترورسی استفاده شده است. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکتروده‌های منبع تغذیه ولتاژ زیاد به محلول پلیمری و الکتروود دیگر به زمین یا به جمع‌کننده رسانا متصل شد. در این روش، با عبور محلول از درون لوله موئین، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ زیاد میان نوک لوله موئین و جمع‌کننده متصل به زمین، سیال باردار شده و از نوک لوله موئین به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر شده و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون روی جمع‌کننده تولید می‌شود. برای انجام این فرایند، از دستگاه الکترورسی ساخت شرکت فن‌آوران تجهیزات نانوآزما استفاده شده است.

۲-۲-۱-۲ تهیه الیاف PVDF

برای تهیه محلول ۲۴٪ w/v PVDF در حلال‌های دی‌متیل فراماید و استون، در ابتدا ۲/۱ g از PVDF به حلال حاوی ۳ mL DMF و ۲ mL استون اضافه شد. سپس، نمونه روی همزن مغناطیسی با دمای ۵۰ °C به مدت ۳۰ min قرار داده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. این محلول با نرخ ۱/۲ mL/h ریسیده شد. سرعت جمع‌کننده ۵۰۰ rpm، ولتاژ ۱۵ kW و فاصله سوزن تا جمع‌کننده ۱۶ cm در نظر گرفته شد.

۲-۲-۱-۲-۲ تهیه الیاف PA 11

برای تهیه محلول ۴٪ w/v PA 11 در حلال‌های فرمیک اسید و دی‌کلرومتان، ابتدا به ۰/۲ g از گرانول‌های PA 11، ۴ mL حلال فرمیک اسید و ۱ mL حلال دی‌کلرومتان اضافه شد. سپس، روی همزن مغناطیسی با دمای ۵۰ °C به مدت ۴۰ min قرار داده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. این محلول با نرخ ۰/۲ mL/h ریسیده شد. سرعت جمع‌کننده ۵۰۰ rpm، ولتاژ ۲۰ kW و فاصله سوزن تا جمع‌کننده ۱۵ cm در نظر گرفته شد.

۲-۲-۱-۳ تهیه الیاف هیبرید PVDF/PA 11

برای هم‌رسی PA 11 و PVDF و تشکیل ساختار هیبریدی از نانوالیاف، محلول‌های این دو پلیمر به همان روشی تهیه شدند که پیش‌تر گفته شد. سپس با رعایت شرایط الکترورسی پیش‌گفته، ریسیدن از دو طرف با جهت مخالف انجام شد تا بدین ترتیب

برای بررسی زنده‌مانی سلول‌های قرارگرفته در مجاورت الیاف الکتروریسی‌شده، $25 \mu\text{L}$ محلول ۳-(۵،۴-دی‌متیل‌تيازول-۲-یل)-۵،۲-دی‌فنیل‌تترازولیوم برمید (MTT) اضافه و پس از گذشت ۳ h، حلال DMSO به هر چاهک اضافه شد. در انتها میزان زنده‌مانی سلول‌ها از طریق جذب نوری و به‌کمک دستگاه خوانشگر میکروپلیت ساخت شرکت BioTech، مدل ELx800 اندازه‌گیری شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱- خواص پیزوالکتریک

نمایشگر نوسان‌نما، نتایج آزمون پیزوالکتریک برای نمونه حاوی PVDF به‌طور نمونه در شکل ۲ نشان داده است. در این تصویر نمودار زردرنگ، مربوط به نیروی ضربه تناوبی بوده و نمودار قرمز رنگ، ولتاژ خروجی تناوبی است. هنگامی که نیرو وارد می‌شود، زنجیرهای پلیمری و به‌دنبال آن دوقطبی‌ها هم‌راستا شده و اختلاف ولتاژ بین سطح بالایی و سطح پایینی الیاف ایجاد می‌شود. نتایج آزمون همه نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت، ولتاژ خروجی دستگاه برای آزمون خاصیت پیزوالکتریک الیاف PVDF از الیاف PA 11 بیشتر است. هنگامی که نمونه الکتروریسی‌شده دارای درصد کمی از PVDF (۱۴٪) باشد، ولتاژ خروجی کاهش یافته است، زیرا الیاف ریسیده‌شده به‌طور ۱۰۰٪ PVDF نبوده و با ماده‌ای هم‌ریسی‌شده که ضریب پیزوالکتریک کمتری دارد. با افزایش نسبت حجمی PA 11، تا یک نسبت مشخص، روند صعودی در ولتاژ خروجی دیده می‌شود. PA 11 مانند PVDF ساختار نیمه‌بلوری دارد و هنگامی که با PVDF هم‌ریسی می‌شود، می‌تواند ساختار بلوری آن را تقویت کند [۱۶-۱۸]. هر قدر ساختار بلوری تقویت شود، فاز بتا PVDF تقویت می‌شود و در نتیجه، انتظار می‌رود که مقدار ولتاژ خروجی روند صعودی داشته باشد. البته این افزایش خاصیت

برای بررسی خاصیت پیزوالکتریک قطعه ساخته‌شده، از دستگاهی استفاده شد که مانند ضربان قلب، نیروی متناوب را به‌صورت ضربه‌ای به الیاف ریسیده‌شده وارد می‌کرد. برای آماده‌سازی حسگر، در ابتدا یک مربع $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ از فویلی که الیاف روی آن ریسیده شده بودند، جدا و از وسط نصف شد. سپس، دو قطعه روی هم قرار گرفتند (شکل ۱-الف). به‌منظور بررسی خاصیت پیزوالکتریک الیاف ریسیده‌شده متشکل از PVDF و PA 11، قطعه‌ها درون دستگاه آزمون پیزوالکتریک قرار داده شدند. نمایی از این دستگاه در شکل ۱-ب نشان داده شده است. درون دستگاه، نیروهای تناوبی ضربه‌ای به مقدار $1/860 \text{ N}$ با دوره تناوب 50 ms بر حسگر وارد شدند. بر اثر وارد آمدن نیروی ضربه‌ای بر الیاف پیزوالکتریک، اختلاف ولتاژ به‌دلیل تجمع بارهای مخالف در دو طرف آن به‌وجود می‌آید. در حین انجام آزمون، این اختلاف پتانسیل به‌کمک دستگاه نوسان‌نما (oscilloscope) اندازه‌گیری و روی صفحه نمایشگر آن نشان داد می‌شود.

۳-۲-۲ بررسی شکل‌شناسی الیاف الکتروریسی‌شده

برای بررسی شکل‌شناسی الیاف ریسیده‌شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (field emission scanning electron microscope, FE-SEM) ساخت شرکت TESCAN، مدل Mira III استفاده شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌های ریسیده‌شده با طلا پوشش‌دهی شدند.

۴-۲-۲ بررسی خواص کششی الیاف الکتروریسی‌شده

آزمایش سنجش کشش طولی و بررسی مدول یانگ الیاف، می‌تواند یکی از روش‌های بررسی خاصیت پیزوالکتریک باشد. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها که در قالب الیاف ریسیده‌شده هستند، در ابعاد $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ آماده شدند و در دستگاه آزمون کشش ساخت شرکت Hounsfield، مدل H10KS قرار گرفتند. این آزمایش در دمای محیط انجام شد.

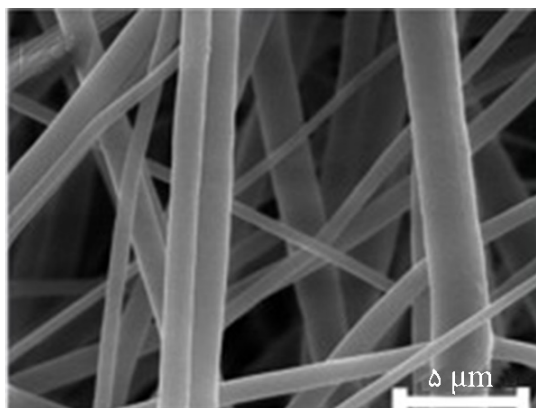
۵-۲-۲ بررسی میزان زیست‌سازگاری الیاف الکتروریسی‌شده

پس از انجام آزمون‌های یادشده، آزمایش زیست‌سازگاری نمونه دارای خواص پیزوالکتریک و کششی بهینه بررسی شد. برای انجام این آزمون، در ابتدا رده سلولی L929 در میکروپلیت‌های دارای چاهک به مدت ۲۴ h کشت داده شدند. در مرحله بعد، الیاف به‌شکل مربع‌های کوچک ($2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$) برش داده شده و به محیط کشت سلول‌ها اضافه شدند. پس از گذشت ۴۸ h،

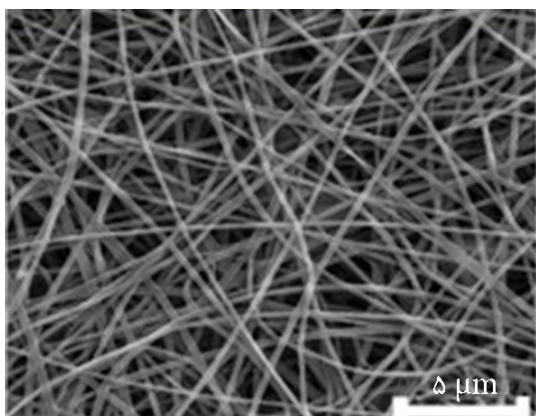


شکل ۲- سیگنال خروجی آزمون پیزوالکتریک نمونه PVDF.

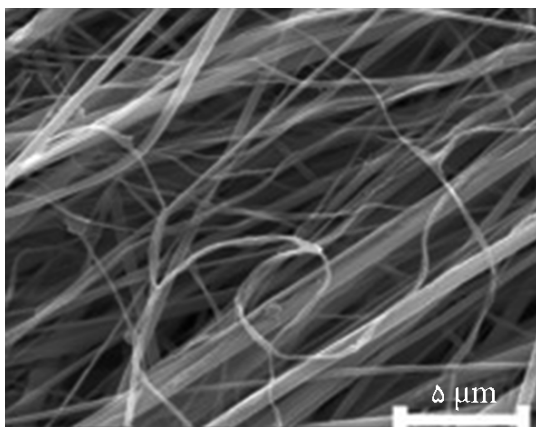
پلیمری PVDF که به سمت جمع‌کننده پرتاب می‌شود، بسیار گرانرو بود. بنابراین انتظار می‌رفت، حجم زیادی از جریان را زنجیرهای پلیمری دربرگرفته باشند. با توجه به تصویر FE-SEM و مشاهده بزرگ‌بودن قطر الیاف، این فرضیه تایید می‌شود (شکل ۳-الف). همچنین، با توجه به اینکه جریان پرتابی PA 11 بسیار رقیق بود، تصور می‌شد که حجم بیشتری از آن را حلال فراگرفته باشد. قطر



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۳- تصاویر FE-SEM الیاف رسیده‌شده: (الف) PVDF، (ب) PA 11 و (پ) PVDF (۷۵٪)/PA 11 (۲۵٪).

جدول ۱- نتایج آزمون بررسی خواص پیزوالکتریک نمونه‌های الکترورسی شده.

میزان حساسیت* (mW/N)	نمونه
۶۲/۰۷±۷/۸۷	PVDF
۴۱/۳۶±۴/۱۰	PA 11
۳۵/۷۸±۱/۵۵	PVDF (۸۶٪)/PA 11 (۱۴٪)
۷۵/۷۵±۱/۵۵	PVDF (۷۵٪)/PA 11 (۲۵٪)
۴۶/۷۰±۸/۲۱	PVDF (۶۶٪)/PA 11 (۳۴٪)

* میزان حساسیت بر اساس مقدار ولتاژ خروجی به ازای اعمال ۱ N نیروی تناوبی تعریف شده است.

تا حدی (با افزودن درصد حجمی مشخصی از PA 11) ادامه یافته است. ولی افزودن مقدار بیش از آن (۳۴٪ حجمی)، به کاهش میزان حساسیت حسگر پیزوالکتریک منجر شد که دلیل این موضوع با توجه به نتایج سایر آزمون‌ها باید ارزیابی شود. با توجه به آزمون فوق، نتیجه نسبی حاصل می‌شود. ولی برای رسیدن به نتیجه‌ای با دقت بیشتر برای انتخاب بهترین نمونه، باید آزمون‌های دیگری مانند آزمون‌های مکانیکی از این الیاف به عمل آید تا بتوان نمونه بهینه را هم از لحاظ خروجی ولتاژ الکتریکی و هم استحکام مکانیکی انتخاب کرد.

۲-۳ شکل‌شناسی

برای بررسی شکل‌شناسی الیاف رسیده‌شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) استفاده شد. تصاویر سه نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است. در جدول ۲ میانگین قطر الیاف اندازه‌گیری شده با نرم‌افزار ImageJ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، قطر الیاف PVDF بیش از PA 11 است. این موضوع به دلیل آن است که نرخ تزریق و غلظت محلول PVDF بیش از محلول PA 11 بوده است. به عبارت دیگر، پس از آماده‌سازی محلول‌های PA 11 و PVDF مشاهده شد، غلظت و گرانروی محلول PVDF در حلال آلی، نسبت به محلول PA 11 در حلال آبی به‌طور درخور ملاحظه‌ای بیشتر است. بنابراین در هنگام الکترورسی، برای دستیابی به شرایط مطلوب و جلوگیری از پرتاب قطره به سمت جمع‌کننده، نرخ الکترورسی PA 11 که محلولی با گرانروی بسیار کم است، ۰/۲ mL/h تنظیم شد. همچنین برای الکترورسی محلول PVDF، که بسیار گرانرو بوده و برای جلوگیری از گرفتگی سوزن سرنگ، محلول با نرخ ۱/۲ mL/h رسیده شد. در حین الکترورسی مشاهده شد، جریان محلول

PA 11 در یک نمونه هیبریدی، میزان حساسیت حسگر پیزوالکتریک تا ۱٪ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. دلیل این مسئله آن است که افزایش بیش از حد PA 11 درصد بلورینگی ساختار هیبریدی را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه حاوی v/v ۳۴٪ PA 11، مدول یانگ بسیار زیاد و ازدیاد طول کم در نقطه تنش تسلیم به‌دست آمده است. این دو خاصیت، بیانگر ساختار ترد و شکننده هستند. در نتیجه، چنین ساختاری برای انتقال تنش‌های وارد شده مناسب نبوده و به‌همین علت در هم‌راستا کردن زنجیرهای پلیمری ناکارآمد است. از این رو طبیعی است، در چنین نمونه‌ای میزان حساسیت پیزوالکتریک کاهش یابد. زیرا به درستی دوقطبی‌ها هم‌راستا نمی‌شوند و اختلاف ولتاژ زیادی بین دو سر زنجیرهای پلیمری حاصل نمی‌شود. در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد، نتایج آزمون‌های پیزوالکتریک و کشش هم‌خوانی زیادی دارند. با توجه به آزمون‌های انجام‌شده و بررسی خواص پیزوالکتریک و کششی الیاف الکترورسی شده نتیجه می‌شود، نمونه با نسبت حجمی (۲۵٪)/PA 11 (۷۵٪)/PVDF، دارای خواص بهینه از هر دو جهت است. افزایش خواص پیزوالکتریک و کششی این نمونه هم‌رسی شده را می‌توان به درهم‌تنیدگی الیاف و در نتیجه استحکام بیشتر و انتقال تنش بهتر آن نسبت داد. حداکثر نیرویی که نمونه‌ها می‌توانند تحمل کنند (جدول ۲) با نیروی ضربه‌ای قلب در فاز سیستمولیک که ۲۰-۱۰ N محاسبه‌شده، قابل مقایسه است [۲۱]. افزون بر این در نمونه بهینه، میزان حساسیت حسگر پیزوالکتریک در حدود ۷۵ mW/N به‌دست آمده است. با فرض در نظر گرفتن نیروی ضربه‌ای وارد شده به قلب، این حسگر می‌تواند ولتاژی در حدود ۱/۵-۰/۷۵ V تولید کند. از آنجا که حداقل ولتاژ لازم برای باتری‌های لیتیومی ضربان‌ساز ۲/۲ V است، در نتیجه این حسگر توانسته عملکرد خوبی در تولید ولتاژ داشته باشد. به‌نظر می‌رسد، با بهبود بیشتر خواص این نمونه از جمله هیبرید کردن الیاف آن‌ها با پلیمر پیزوالکتریک دیگر یا افزودن نانوذرات به‌راحتی می‌توان به

کوچک الیاف الکترورسی شده آن در تصویر FE-SEM، صحت این ادعا را تایید می‌کند (شکل ۳-ب). همان‌طور که در تصویر FE-SEM الیاف هم‌رسی شده در شکل ۳-ج مشاهده می‌شود، الیاف PVDF و PA 11 درهم‌تنیده شده و ساختار شبکه‌ای به‌وجود آورده‌اند. این درهم‌تنیدگی می‌تواند به انتقال بهتر تنش کمک کند. هر قدر تنش و نیرو بهتر منتقل شوند، دوقطبی‌ها نیز بهتر هم‌راستا می‌شوند و در نتیجه می‌توانند ولتاژ خروجی بیشتری تولید کنند [۱۹]. همچنین، جهت‌گیری الیاف هم می‌تواند عامل مؤثری باشد. اگر الیاف هم‌رسی شده جهت‌گیری تقریباً هم‌راستایی داشته باشند، با اعمال نیروی کمتر، زنجیرها و در نتیجه دوقطبی‌ها هم‌راستا می‌شوند که به اختلاف ولتاژ بیشتری در دو سر الیاف منجر می‌شود.

۳-۳-۳ خواص کششی

انجام آزمون‌های مکانیکی از جمله آزمون سنجش کششی و بررسی مدول یانگ، می‌تواند از روش‌های بررسی خاصیت پیزوالکتریک باشد. با افزایش مدول یانگ انتقال تنش بهتر انجام می‌پذیرد، به‌طوری که اگر به یک قسمت از الیاف مدنظر نیروی مکانیکی وارد شود، این نیرو به بقیه قسمت‌ها به‌راحتی منتقل می‌شود. هر قدر نیرو در طول الیاف بهتر منتقل شود، زنجیرهای پلیمری و در نتیجه دوقطبی‌ها نیز بهتر هم‌راستا می‌شوند. بنابراین، بار الکتریکی بیشتری روی سطوح الیاف جمع می‌شود. با افزایش بار الکتریکی روی سطح، ولتاژ خروجی نیز افزایش می‌یابد [۱۹،۲۰].

خواص کششی مربوط به آزمون کشش نمونه‌های الیاف الکترورسی شده در جدول ۲ درج شده است. با توجه به این جدول، مدول یانگ نمونه (۲۵٪)/PA 11 (۷۵٪)/PVDF بیش از نمونه (۱۴٪)/PA 11 (۸۶٪)/PVDF بوده و با افزایش درصد حجمی PA 11 روند افزایشی در مقدار این مدول دیده می‌شود. برای تعیین نمونه بهینه با خواص مطلوب، چند پارامتر باید تجزیه و تحلیل شوند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، با افزایش نسبت حجمی

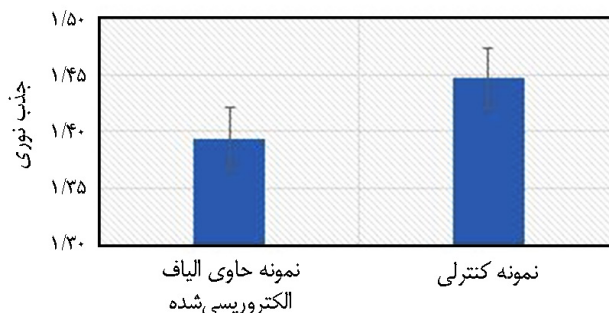
جدول ۲- خواص کششی و قطر الیاف الکترورسی شده.

میانگین قطر الیاف (nm)	مقدار افزایش طول در تنش تسلیم (%)	مدول یانگ (kPa)	حداکثر نیروی وارد شده (N)	نمونه
۹۹۱/۰±۴۱۹/۱۲	۴۸/۳	۵۴/۵۴	۸/۳۲	PVDF
۲۶۷/۸۴±۸۹/۴۱	۲۷/۷	۱۷۹/۴۸	۲/۱۵	PA 11
	۱۰۸/۶	۴۵/۶۶	۱۲/۹۹	PVDF (۸۶٪)/PA 11 (۱۴٪)
	۹۵/۰۵	۷۷/۸۵	۱۶/۸۹	PVDF (۷۵٪)/PA 11 (۲۵٪)
	۵۷/۷۵	۲۳۲/۷۲	۳۰/۶	PVDF (۶۶٪)/PA 11 (۳۴٪)

قابلیت بالقوه به‌کارگرفته‌شدن به‌عنوان باتری‌های خودپرشونده ضربان‌سازها را نیز دارد.

۴ نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، در این پژوهش، یک حسگر پیزوالکتریک جدید و حساس با خواص بهبودیافته ساخته شد. با انجام آزمون‌هایی نظیر پیزوالکتریک و کشش طولی، خاصیت هم‌افزایی از هم‌ریسی PVDF و PA 11 در اثر تنیدگی فیزیکی آن‌ها مشاهده شد. طبق نتایج، نمونه بهینه با خواص مطلوب (۲۵٪) PA 11 / (۷۵٪) PVDF با میزان حساسیتی معادل با ۷۵/۷۵ mW/N است. همچنین این حسگر، پتانسیل قرارگیری به‌عنوان باتری‌های دائمی و خودپرشونده ضربان‌سازها را دارد، زیرا می‌تواند با نیروهای زیست‌مکانیکی مانند ضربان قلب شارژ شود. حداقل ولتاژ لازم در باتری‌های لیتیومی $V_{2/2}$ است. از آنجا که قلب در حالت سیستولیک خود بسته به شرایط، نیروی ضربه‌ای معادل با ۱۰ N تا ۲۰ N وارد می‌کند، ساختار بلوری و خواص پیزوالکتریک حسگر ساخته‌شده نهایی باید به گونه‌ای باشد که در اثر اعمال نیروی مشابه، ولتاژ مدنظر را تولید کند. با توجه به میزان حساسیت محاسبه‌شده و نیرویی که در اثر ضربان قلب ایجاد می‌شود، ولتاژ تولیدشده در مقیاس مورد نیاز بوده و معادل با ضربان‌ساز است.



شکل ۴- میزان جذب نوری چاهک‌های نمونه‌های مورد آزمون.

ولتاژ مطلوب و حتی بیشتر رسید.

۴-۳ بررسی میزان زیست‌سازگاری الیاف الکتروریسی شده

در آزمون سنجش MTT، زنده‌مانی سلول‌هایی که در مجاورت با الیاف الکتروریسی شده (۲۵٪) PA 11 / (۷۵٪) PVDF کشت یافتند، در مقایسه با نمونه کنترل، پس از ۴۸ h بررسی شد. با توجه به شکل ۴ که بیانگر میزان جذب چاهک‌های نمونه مدنظر و نمونه کنترل است، مقدار زنده‌مانی سلول‌ها در مجاورت الیاف الکتروریسی شده نسبت به نمونه کنترل، ۹۶٪ محاسبه شد. این مقدار از زنده‌مانی بیانگر زیست‌سازگاری زیاد الیاف رسیده شده است. در نتیجه به‌نظر می‌رسد، حسگر ساخته‌شده در این طرح، افزون بر برخورداری از استحکام خوب در برابر انرژی‌های زیست‌مکانیکی بدن، از جمله تنش‌ها و ضربان قلب، بسیار زیست‌سازگار بوده و

مراجع

- [1] V.S. Mallela, V. Iankumaran, and N.S. Rao, "Trends in cardiac pacemaker batteries", *Indian Pacing Electrophysiol. J.*, vol. 4, no. 4, pp. 201-212, 2004.
- [2] M. Yuan, L. Cheng, Q. Xu, W. Wu, S. Bai, L. Gu, Z. Wang et al., "Biocompatible nanogenerators through high piezoelectric coefficient $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ nanowires for in-vivo applications", *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 44, 7432-7437, 2014.
- [3] M.G. Broadhurst and G.T. Davis, in *Electrets*, Vol. 33, G.M. Sessler Ed., New York: Springer-Verlag, 1980, p. 283.
- [4] D. Ensminger and L.J. Bond, *Ultrasonics: Fundamentals, Technologies, and Applications*, 3rd ed., CRC, 2011.
- [5] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, and D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed., New York: Kluwer Academic/Plenum, 2003.
- [6] J. Fang, X. Wang, and T. Lin, "Electrical power generator from randomly oriented electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibre membranes", *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 30, 11088-11091, 2011.
- [7] S. Yoon, J.K. Sim, and Y.-H. Cho, "A flexible piezoelectric pulse wave energy harvester for application to high-efficiency multi-functional skin patches", *J. Microelectromech. Syst.*, vol. 25, no. 2, pp. 388-393, 2016.
- [8] E. Minazara, D. Vasic, F. Costa, and G. Poulin, "Piezoelectric diaphragm for vibration energy harvesting", *Ultrasonics*, vol. 44, pp. e699-e703, 2006.
- [9] G.T. Davis, "Piezoelectric and Pyroelectric Polymers",

- In: *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, C.P. Wong Ed. Boston: Academic, 1993, pp. 435.
- [10] J. Su, Z.Y. Ma, J.I. Scheinbeim, and B.A. Newman, "Ferroelectric and piezoelectric properties of nylon 11/poly(vinylidene fluoride) bilaminate films", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 85-91, 1995.
- [11] Z. Ounaies, C. Park, J.S. Harrison, J.G. Smith, and J. Hinkley, "Structure-Property Study of Piezoelectricity", In: *Polyimides, SPIE Proceedings, Electroactive Polymer Actuators and Devices, Newport Beach, CA*, vol. 3369, Yoseph Bar-Cohen Ed. 1999, pp. 171.
- [12] C. Park, Z. Ounaies, J. Su, J.G. Smith Jr., and J.S. Harrison, "Polarization stability of amorphous piezoelectric polyimides", *Materials Research Society Proceedings: Electroactive Polymers*, vol. 600, Zhang et al. Eds., 1999.
- [13] IEEE Standard on Piezoelectricity, (IEEE Standard 176-1987), Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, 54 pages.
- [14] K.E. WISE, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential and Challenges*, Y. Bar-Cohen Ed. Bellingham: SPIE, 2001, pp. 267-284.
- [15] J.A. Young, B.L. Farmer, and J.A. Hinkley, "Molecular modeling of the poling of piezoelectric polyimides", *Polymer*, vol. 40, pp. 2787-2795, 1999.
- [16] K. Kim, W. Zhu, X. Qu, C. Aaronson, W.R. McCall, S. Chen, and D.J. Sirbully, "3D optical printing of piezoelectric nanoparticle-polymer composite materials", *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 9799-9806, 2014.
- [17] J. Su, Z.Y. Ma, J.I. Scheinbeim, and B.A. Newman, "Ferroelectric and piezoelectric properties of nylon 11/poly(vinylidene fluoride) bilaminate films", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, vol. 33, no. 1, pp. 85-91, 1995.
- [18] S.R. Merritt, A.A. Exner, Z. Lee, and H.A. von Recum, "Electrospinning and imaging", *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 5, pp. B266-B278, 2021.
- [19] G. Zandesh, A. Gheibi, M.S. Sorayani Bafqi, R. Bagherzadeh, M. Ghoorchian, and M. Latifi, "Piezoelectric electrospun nanofibrous energy harvesting devices: Influence of the electrodes position and finite variation of dimensions", *J. Ind. Text.*, vol. 47, no. 3, pp. 348-362, 2017.
- [20] M.S. Sorayani Bafqi, A.-H. Sadeghi, M. Latifi, and R. Bagherzadeh, "Design and fabrication of a piezoelectric out-put evaluation system for sensitivity measurements of fibrous sensors and actuators", *J. Ind. Text.*, vol. 50, no. 10, 2021.
- [21] M. Chinali, G. de Simone, M.J. Roman, J.N. Bella, J.E. Liu, E.T. Lee, L.G. Best et al., "Left atrial systolic force and cardiovascular outcome. The strong heart study", *Am. J. Hypertens.*, vol. 18, no. 12, pp. 1570-1576, 2005.

