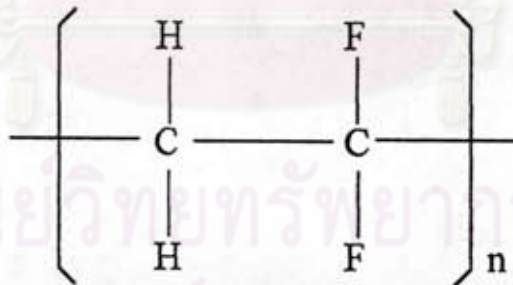


พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์

ในปี ค.ศ. 1969 คาวาอิพบว่าแผ่นฟิล์ม PVDF หลังจากผ่านกรรมวิธีทางกายภาพที่เหมาะสม จะได้ฟิล์ม PVDF ที่มีสภาพเพียงโซอิเล็กทริกสูง หลังจากนั้นมาก็ได้มีการศึกษาพอลิเมอร์ชนิดนี้กันอย่างมากมาย จนปัจจุบันทราบข้อมูลสำคัญ ที่ทำให้เข้าใจสมบัติทางกายภาพของสารแบบนี้เป็นอย่างดี

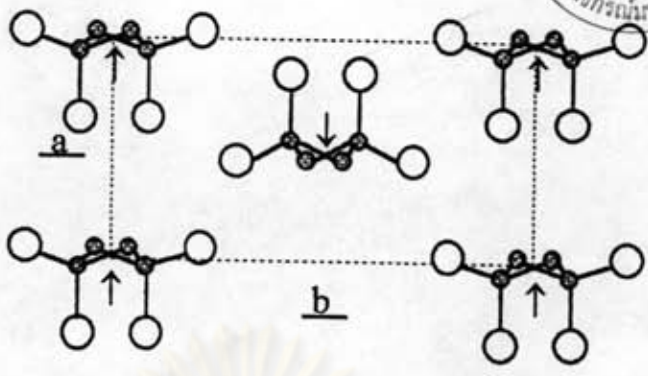
โครงสร้างของ PVDF

พอลิเมอร์ PVDF นี้มีชื่อเต็มว่า 'โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ ( Polyvinylidene Fluoride )' และมีสูตรโครงสร้างดังรูป ( 3.1 )



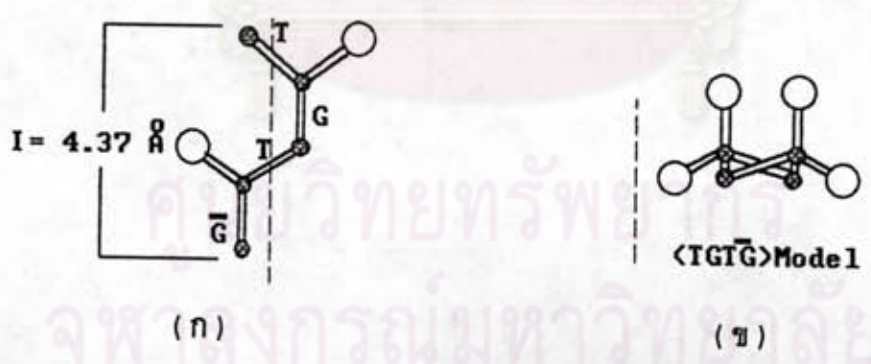
รูป 3.1 แสดงสูตรโครงสร้างของ PVDF

ที่อุณหภูมิสูง PVDF จะหลอมเหลวและเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 150 °C สารนี้จะแข็งตัว เกิดโครงสร้างแบบสเฟียรูไลท์ ( spherulitic structure ) ซึ่งจะมีส่วนที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน ( amorphous ) และแบบผลึกปนกัน ผลึกที่เกิดขึ้นแบบนี้โครงสร้างรูปแบบที่ II หรือนิยมเรียกกัน ว่าเป็นแบบเฟสอัลฟา ( α-phase ) [ Hasegawa et.al. , 1972 ] ซึ่งโครงสร้างแบบนี้คือโครงสร้างแบบอริโทรมบิค ( β = 90° ) ดังรูป ( 3.2 )



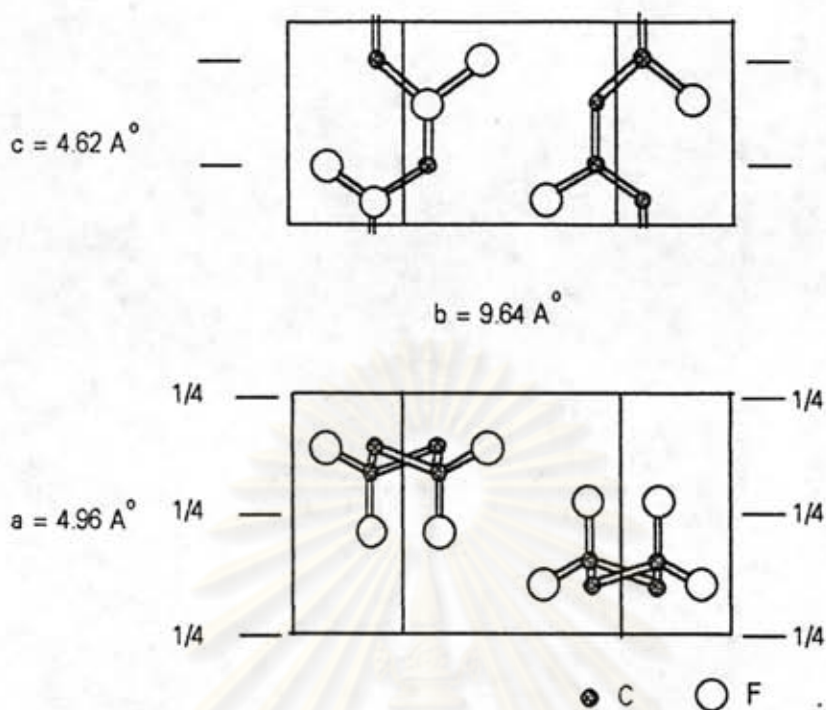
รูป 3.2 แสดงเฟส -  $\alpha$  (II) ออโทรวมบิก  
 $a = 4.96 \text{ \AA}$     $b = 9.64 \text{ \AA}$     $c = 4.62 \text{ \AA}$   
 ⊙ = อะตอมคาร์บอน  
 ○ = อะตอมฟลูออไรด์

ในรูปไม่ได้แสดงอะตอมไฮโดรเจนไว้ การวางตัวของสายโซ่อะตอมคาร์บอนเป็นแบบ TGTG ดังแสดงในรูป 3.3



รูป 3.3 โครงสร้างโมเลกุลของสายโซ่ PVDF รูปแบบ II (เฟส  $\alpha$ )

ซึ่งถ้ามองรูป (3.3 ก) จากด้านบนจะเห็นอะตอมต่าง ๆ ดังรูป (3.3 ข) เซลหน่วย (unit cell) ของผลึกนี้เป็นแลตทิซสี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangular lattice) ดังแสดงในรูป (3.4)

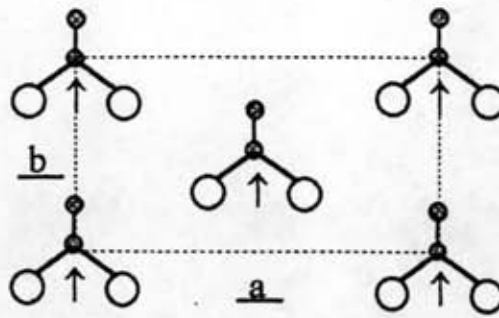


รูป 3.4 โครงสร้างผลึกและเซลล์หน่วยของ PVDF รูปแบบ II (เฟส  $\alpha$ )

ในแต่ละเซลล์หน่วย จะประกอบไปด้วยสายโซ่สองสาย และเนื่องจากทิศของไดโพลของทั้งสองสายนี้ มีทิศสวนกันจึงหักล้างกันหมด ผลก็คือทำให้ผลึก PVDF แบบนี้ ไม่มีค่าสปอนเดเนียสโพลารไรเซชัน และจะไม่ใช่สารพียอสโพลิอิเล็กตริก

ถ้าดึงฟิล์ม PVDF ซึ่งประกอบด้วยผลึกโครงสร้างแบบ II และส่วนอสัณฐานปนกัน ให้ยืดออกประมาณ 3 - 6 เท่าของความยาวเดิม ที่อุณหภูมิประมาณ  $80-100 \text{ C}^{\circ}$  สายโซ่คาร์บอนจะยืดออกไปตามความยาว และจะจัดรูปแบบโครงร่างผลึกแบบ I หรือ เฟสบีต้า ( $\beta$  - phase) โครงสร้าง ผลึกแบบ I นี้ มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ดังรูป (3.5) (อะตอมไฮโดรเจนไม่ได้แสดงไว้ในรูป)





รูป 3.5 แสดงเฟส -  $\beta$  (I) ออโธโรมบิก

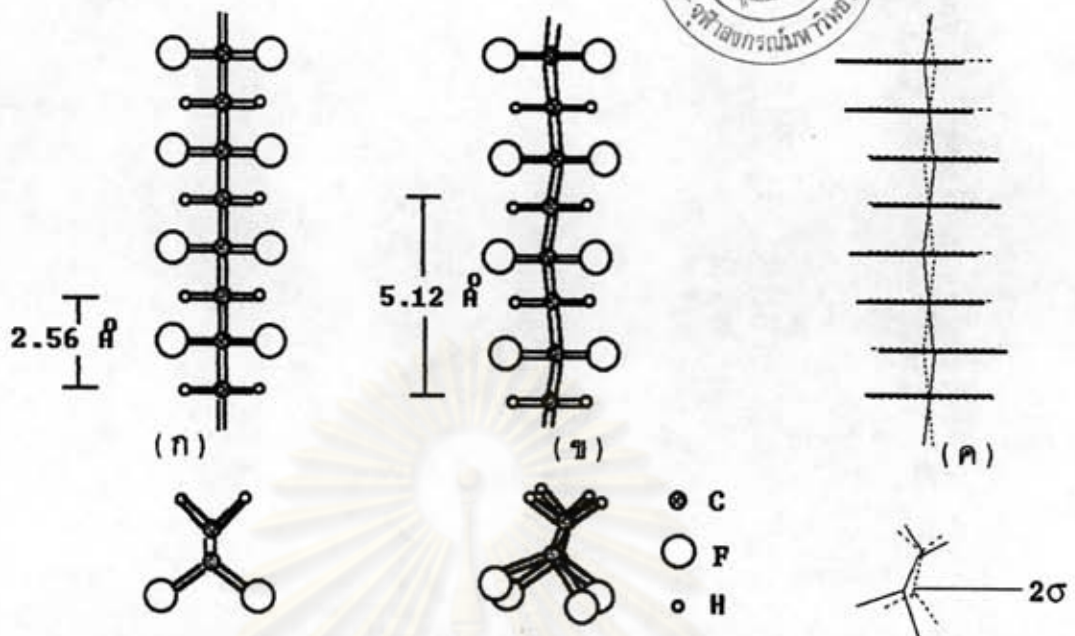
$$a = 8.47 \text{ \AA} \quad b = 4.90 \text{ \AA} \quad c = 2.56 \text{ \AA}$$

● = อะตอมคาร์บอน

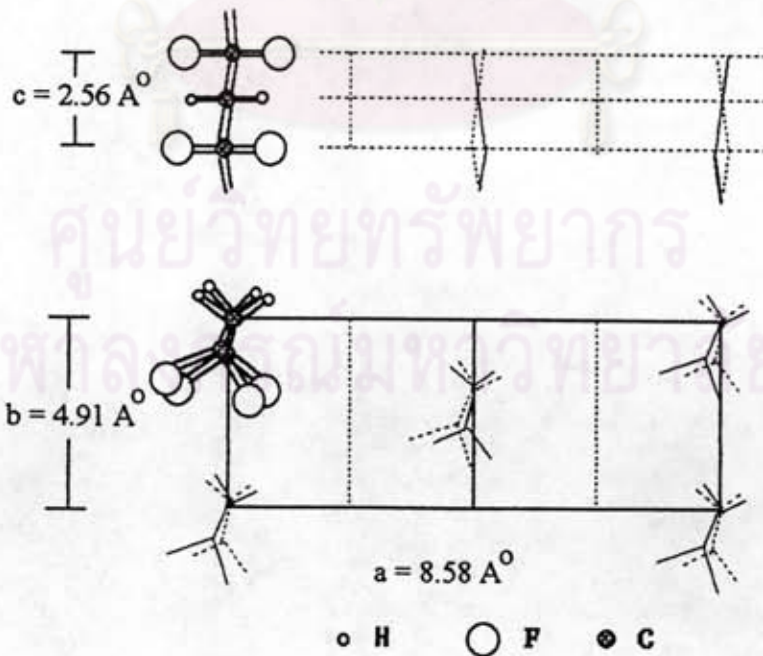
○ = อะตอมฟลูออไรด์

อะตอมคาร์บอนจะวางตัวซิกแซกอยู่ในระนาบหนึ่ง (รูป 3.6) ระนาบนี้จะตั้งฉากกับระนาบของกระดาษ ส่วนอะตอมฟลูออไรด์ (F) และอะตอมไฮโดรเจน (H) จะวางตัวขึ้น - ลง ดังรูป (3.6 ก) และจากการศึกษาอย่างละเอียด โดยรังสีเอ็กซ์พบว่า เนื่องจากรัศมีแวนเดอร์วาลส์ (Vander waal radius) ของอะตอมฟลูออไรด์ เท่ากับ  $1.35 \text{ \AA}$  ซึ่งใหญ่เกินไปที่จะบรรจุในสายโซ่แบบนี้ (ระยะระหว่างจุดกึ่งกลางของอะตอมฟลูออไรด์ ในรูป (3.6 ก) เท่ากับ  $2.56 \text{ \AA}$ ) อะตอมของคาร์บอน จึงต้องวางตัวทำให้สายโซ่โมเลกุลบิดไปมาเล็กน้อย ดังแสดงในรูป (3.6 ข) และ (3.6 ค) จากการวิเคราะห์พบว่ามุมบิดจะมีค่าประมาณ  $7^\circ$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูป 3.6 (ก) โครงสร้างโมเลกุลของ PVDF รูปแบบ I (เฟส β)  
 (ข) การบิดตัวของสายโซ่โมเลกุลเพื่อให้อะตอม F บรรจบกันได้  
 (ค) มุมการบิดตัวของสายโซ่โมเลกุล



รูป 3.7 แสดงเซลล์หน่วยของผลึก PVDF รูปแบบ I (เฟส β)

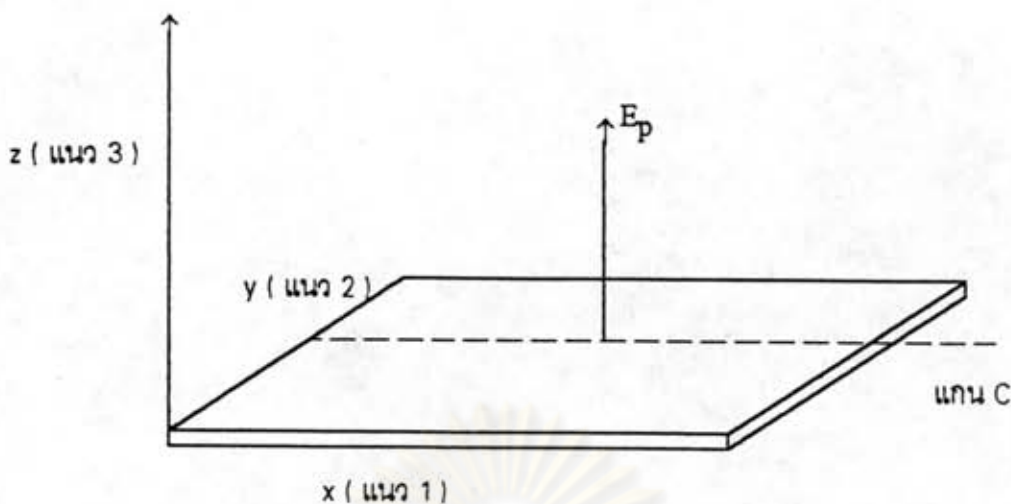
เซลล์หน่วยของผลึกแบบ I หรือเฟส  $\beta$  แสดงในรูป (3.7) ตามรูปแบบของสายโซ่คาร์บอนคือแกน C แต่ละเซลล์หน่วยจะประกอบด้วย สายโซ่โมเลกุลทั้งหมด 2 สาย ซึ่งแนวแกนขนานกัน เนื่องจากอะตอม F จะมีสภาพเป็นลบทางไฟฟ้ามากกว่าอะตอม C และอะตอม H จะมีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกมากกว่าอะตอม C แต่ละมอนอเมอร์ จะมีไดโพลถาวรทางไฟฟ้า ถ้าการเรียงตัวของอะตอมต่าง ๆ เป็นระเบียบดังที่แสดงในรูป (3.6 ก) สายโซ่โมเลกุลนี้จะมีไดโพล ในทิศตั้งฉากกับระนาบของกระดาษ พบว่าแต่ละมอนอเมอร์ จะมีไดโพลขนาด  $7.06 \times 10^{-30}$  C-m ในทิศตั้งฉากกับแกนของสายโซ่ เนื่องจากการวางตัวของสายโซ่โมเลกุลในเซลล์หน่วยเป็นไปในแบบเดียวกัน ผลึกแบบนี้จะมีไดโพลทางไฟฟ้า และพบว่าขนาดของไดโพลต่อปริมาตร หรือโพลาริเซชันของผลึก PVDF รูปแบบ I หรือเฟส  $\beta$  นี้เท่ากับ

$$P_c = 0.23 \text{ C/m}^2 \quad (3.1)$$

ในการยัดฟิล์ม PVDF ที่อุณหภูมิสูง ดังที่กล่าวมาแล้ว ผลึกเฟส  $\beta$  จะไม่ได้เกิดขึ้นเพียงแบบเดียวแต่จะมี PVDF ซึ่งมีโครงสร้างแบบอสัณฐานปนอยู่ด้วย พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็ก ๆ กล่าว คือมีความยาว  $100 - 200 \text{ \AA}$  และหนาเพียง  $60 - 100 \text{ \AA}$  และหลังจากการยัดจะมีผลึก PVDF ปนอยู่ประมาณ 50 % ของสารทั้งหมด ถึงแม้ว่าแต่ละผลึกเล็ก ๆ ซึ่งแกนของสายโซ่วางตัวตามแนวการยัดนี้จะมีไดโพลถาวร พบว่าทิศของไดโพลของแต่ละผลึกซึ่งตั้งฉากกับแกนนี้ จะวางตัวในระนาบของฟิล์ม ซึ่งเป็นไปได้ทุกทิศเท่า ๆ กัน ผลก็คือไดโพลรวมเนื่องจากผลึกเหล่านี้จะหักล้างกันหมด ดังนั้นหลังจากการยัด PVDF จะไม่มีไดโพลถาวร และจะยังไม่ใช่สารเพียสโซอิเล็กตริก วิธีที่จะทำให้สารนี้เป็นสารเพียสโซอิเล็กตริก ทำได้โดยการจัดขั้ว (poling) กล่าวคือผ่านสนามไฟฟ้า  $E_p = 50 - 150 \text{ MV/m}$  ขณะที่ฟิล์มมีอุณหภูมิ  $T_p = 80 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$  ในช่วงเวลา  $t_p = 3 - 30$  นาที ดังรูป (3.8)

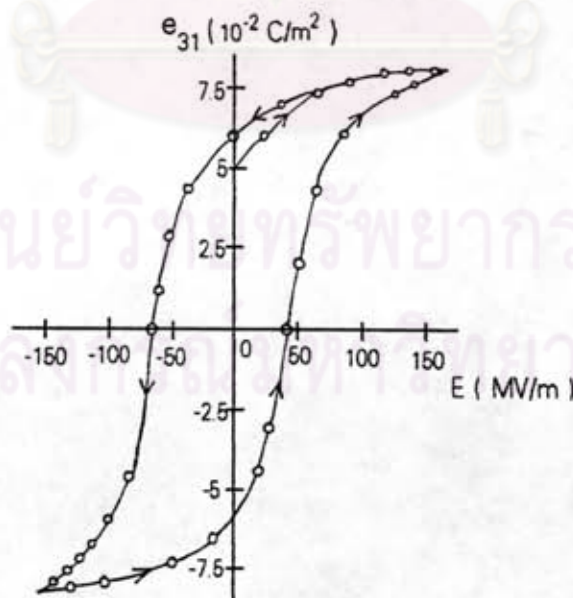
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูป 3.8 แสดงการจัดชั้นฟิล์ม PVDF ซึ่งมีผลึกแบบเฟส  $\beta$  มีแกน C เป็นแกนตั้ง และเป็นแกนของสายโซ่โมเลกุล

แผ่นฟิล์ม PVDF ที่ได้รับการจัดชั้นแล้ว จะเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กตริก (ferroelectric) และจะเรียกแผ่นฟิล์มนี้ว่า "อิเล็กเทร็ด (electret)" รูปที่ (3.9) จะแสดงเส้นโค้งฮิสเทอรีซิส ( hysteresis curve ) ของค่าคงตัวความดันเพียงสโอิเล็กตริก  $e_{31}$  ของแผ่นฟิล์ม PVDF อิเล็กเทร็ดที่วัดได้กับค่าสนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงไป



รูป 3.9 กราฟแสดงเส้นโค้งฮิสเทอรีซิสของค่า  $e_{31}$  ของแผ่นฟิล์ม PVDF อิเล็กเทร็ดกับค่าสนามไฟฟ้า

กลไกในการจัดตัวของไดโพลในผลึก PVDF เนื่องจากการจัดตัว จะทำให้เกิดการหมุนตัวของหน่วยผลึกทั้งหมดในรูปแบบ I ที่อยู่ในส่วนของอสัณฐาน ค่าดีกรีในการหมุนตัวของผลึก (M) ที่เกิดเนื่องจากการจัดตัวมีค่าเท่ากับ

$$M = \langle \cos \phi \rangle \quad (3.2)$$

โดยที่  $\phi$  คือมุมระหว่างไดโพลกับแกน z ซึ่งค่า M ของฟิล์ม PVDF ที่ผ่านกระบวนการเตรียมฟิล์มที่ภาวะต่างกัน ก็จะมีค่าต่างกัน [Mort and Pfister, 1982]

ในส่วนเฟสอสัณฐานของฟิล์ม PVDF จะมีค่า  $T_g$  อยู่ระหว่าง  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึง  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  Takasa และผู้ร่วมงาน ได้ทำการศึกษาการจัดเรียงตัวของไดโพล ที่ปนอยู่ในเฟสอสัณฐานโดยวิธี TSC (thermally stimulated current) กับแผ่นฟิล์ม PVDF ที่นำมาลดอุณหภูมิจนต่ำกว่า  $T_g$  ภายในบริเวณที่มีสนามไฟฟ้า ซึ่งในแผ่นฟิล์มที่มีการจัดเรียงตัวกันใหม่แล้วนั้นพบว่าเฟสอสัณฐานบางส่วน ก็จะมีการจัดเรียงตัวด้วย [Tasaka et al, 1979] พบว่าค่า M ของแผ่นฟิล์มที่ถูกดึงให้มีความยาวเพิ่มเป็น 4 เท่าของความยาวเดิมนั้น จะมีค่าประมาณ 0.3 และพบว่า การจัดเรียงตัวของไดโพลในส่วนของเฟสอสัณฐานที่มีการจัดตัว (pseudo crystal phase) จะมีส่วนทำให้เกิดค่าสเปกตรัมไดโพลไรเซชัน  $P_s$  ด้วย

ในตาราง (3.1) [Wang, 1988] จะแสดงชื่อทางการค้าของผลิตภัณฑ์ PVDF ที่บริษัทต่าง ๆ ผลิตและจำหน่าย ซึ่งแต่ละบริษัทจะใช้ชื่อทางการค้าแตกต่างกันไป

จากที่กล่าวมาทั้งหมดในบทนี้ ทำให้ทราบถึง โครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ PVDF ที่นำมาใช้วัดค่าสัมประสิทธิ์  $d_{31}$  ในงานวิจัยนี้ สำหรับแบบจำลองของ PVDF ที่ใช้เป็นตัวทรานสดิวเซอร์จะได้กล่าวถึงในบทที่ 4 ต่อไป



Resin manufacturer	Trade name
Perwalt	Kynar™
Kureha	KF-polymer™
Solvay	Solef™
Atochem	Forafion™
Dynamit nobel	Dyflor™
Suddeutsche Kalkstickstoff	Vidar™

ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงชื่อทางการค้าของผลิตภัณฑ์ PVDF

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย