บทที่ 6

การผลิตแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์พิซโซอิเลคตริก

สารโพลิเมอร์พิซโซอิเลคตริกที่ถูกศึกษามากที่สุดก็คือ PVDF ซึ่งเป็นสารที่มีลักษณะกึ่งผลึก สามารถมีโครงผลึกได้ถึง 4 แบบ คือ แบบแอลฟา เบตา แกมมา และแบบแอลฟา-เบตา นอกจากนั้นแต่ละโครงผลึกยังสามารถเปลี่ยนไปเป็นโครงผลึกอีกแบบหนึ่งก็ได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับ การผลิต การจัดเรียงของโมเลกุล ความดัน อุณหภูมิ และการจัดขั้ว จากทฤษฎีในบทที่ 5 เราจะเห็นว่าค่าคงตัวพิซโซอิเลคตริกนั้นมีบางส่วนที่ขึ้นอยู่กับองศาของการจัดเรียงตัวของผลึก และความหนาแน่นของผลึก ดังนั้นในการพัฒนาแผ่นฟิล์ม PVDF ให้มีสภาพพิซโซอิเลคตริกเพิ่มขึ้น ต้องทำให้แผ่นฟิล์มมีผลึกปนอยู่มาก และต้องเป็นผลึกแบบเบตา นอกจากนั้นต้องทำให้โมเมนต์ขั้วคู่ของแต่ละผลึกชี้ไปทางเดียวกันให้มากที่สุด ซึ่งขึ้นอยู่กับการอัดรีดขึ้นรูปฟิล์ม การยืด และการจัดขั้วด้วยสนามไฟฟ้า ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีและเทคนิคบางประการของการขึ้นรูปฟิล์ม การยืด และการจัดขั้ว เพื่อให้ฟิล์มมีสภาพพิซโซอิเลคตริกตามต้องการ

การอัดรีดฟิล์ม (Film extrusion) [5]

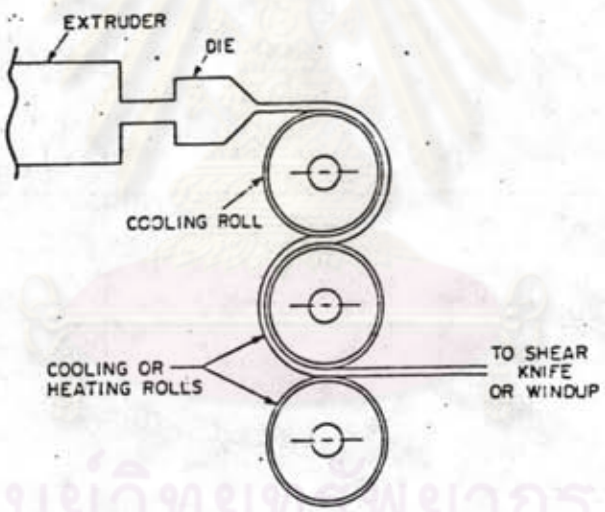
การอัดรีด (extrusion) หมายถึงการทำให้สารโพลิเมอร์ เป็นแผ่นยาวต่อกันไม่สิ้นสุด สารเริ่มต้นที่ใช้จะอยู่ในรูปของเม็ดพลาสติก หรือเรซิน การอัดรีด นับว่าเป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ เนื่องจากมีผลต่อสภาพความเป็นผลึกของโพลิเมอร์นั้นด้วยการอัดรีดมีหลายวิธี เช่น การขึ้นรูปด้วยสลอท-ดาย (Slot-die) การเป่า (Blow) เป็นต้น โพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะอัดรีดยากกว่าเพราะเปราะและมีความยืดหยุ่นน้อย

เครื่องอัดรีด (extruder) สำหรับ PVDF ต้องมีค่า L/D สูง (L/D คืออัตราส่วนระหว่างความยาวกับเส้นผ่าศูนย์กลางของสกรูในเครื่องอัดรีด) และมีท่อทางเข้าของดายแคบ เม็ดพลาสติกหรือผงพลาสติกจะถูกนำเข้าไปยังเครื่องอัดรีด สกรูจะหมุนและส่งเม็ดพลาสติกเข้าไปในท่อร้อนเพื่อหลอมเหลว

ที่บริเวณตอนปลายสกรู จะได้สารโพลิเมอร์ที่หลอมเหลวผสมกันหมด จากนั้นก็จะถูกส่งต่อไปยังดาย

การขึ้นรูปฟิล์ม [5]

ในที่นี้จะกล่าวถึงการขึ้นรูปฟิล์มโดยใช้ สลอท-ดาย เครื่องอัดรีดแบบสลอท-ดาย ดังแสดงในรูปที่ 6.1 สารโพลิเมอร์ที่หลอมเหลว จะถูกส่งจากดายลงมายังลูกกลิ้งเย็น เพื่อทำให้สารโพลิเมอร์ที่หลอมเหลวแข็งตัวอย่างรวดเร็วและถูกรีดเป็นแผ่น จากนั้นจะถูกส่งไปยังลูกกลิ้งถัดไปเพื่อทำการรีดแผ่นฟิล์มให้ได้ขนาดตามต้องการ อัตราเร็วในการรีดแผ่นฟิล์มจะต้องมีความสัมพันธ์กันทุกๆ ลูกกลิ้ง เพราะมีผลโดยตรงต่อการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของสารโพลิเมอร์ในแผ่นฟิล์มนั้น



รูปที่ 6.1 แสดงการขึ้นรูปฟิล์มโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสลอท-ดาย

เทคนิคการจัดเรียงโมเลกุล (Orientation Techniques)

แผ่นฟิล์ม PVDF ที่ได้จากการอัดรีดนั้น อยู่ในรูปของผลึกปนอยู่ในส่วนอสัณฐาน สายโซ่โมเลกุลวางตัวอย่างไร้ระเบียบ การจัดเรียงของโมเลกุลเป็นแบบสุ่ม และโครงสร้างของโครงผลึกเป็นแบบแอลฟา ซึ่งเป็นโครงผลึก

แบบไม่มีขั้ว [4] ทำให้แผ่นฟิล์มที่ได้นี้ยังไม่มีสภาพของสารพิซโซอิเลคตริก ต้องผ่านขั้นตอนการยืดและจัดขั้ว การนำแผ่นฟิล์มมายืดนั้นก็เพื่อที่จะให้สายโซ่ของโมเลกุลวางตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น และทำให้โครงผลึกเปลี่ยนจากแบบแอลฟาเป็นแบบเบตา นอกจากนี้ยังทำให้การจัดขั้วง่ายขึ้น จากการทดลองพบว่าแผ่นฟิล์ม PVDF ที่นำไปจัดขั้วโดยไม่ได้ผ่านการยืดจะมีค่าคงที่พิซโซอิเลคตริกต่ำมาก ดังนั้นนับว่าการยืดเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญอีกขั้นตอนหนึ่งของการทำแผ่นฟิล์มโพลิเมอร์พิซโซอิเลคตริก การยืดแผ่นฟิล์มมีทั้งยืดในแนวเดียวและยืดสองแนว การยืดแนวเดียวจะทำให้แผ่นฟิล์มแสดงสภาพพิซโซอิเลคตริกเด่นชัดในแนวเดียว คือแนวของการยืด ส่วนการยืดสองแนวแผ่นฟิล์มจะมีสภาพพิซโซอิเลคตริกสมดุลทั้งสองแนว ในบทนี้จะกล่าวจึงรายละเอียดเฉพาะการยืดในแนวเดียว

การจัดเรียงในแนวแกนเดียว (Uniaxial Orientation)

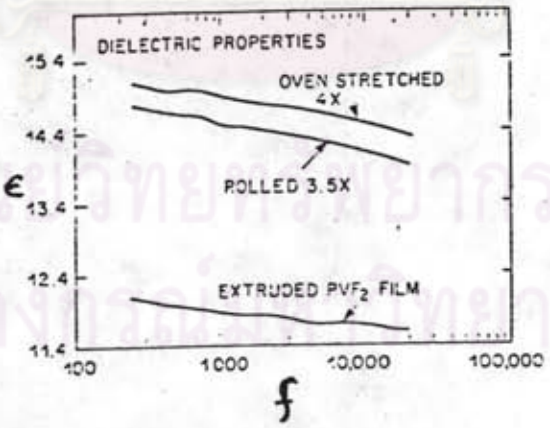
การจัดเรียงในแนวแกนดียวนี้ ทำให้สมบัติต่างๆของแผ่นฟิล์มเปลี่ยนไปในแนวเดียว พารามิเตอร์ที่มีผลต่อองศาการจัดเรียงในแผ่นฟิล์มคือ อัตราส่วนการยืด อัตราเร็ว และอุณหภูมิขณะทำการยืด สำหรับ PVDF และฟิล์มโพลิเมอร์กึ่งผลึกอื่นๆ อุณหภูมิขณะยืดจะอยู่ระหว่างอุณหภูมิทรานซิชัน T_g และจุดหลอมเหลว แผ่นฟิล์มจะถูกยืดในแนวขวาง (transverse) หรือ แนวที่ตั้งฉากกับแนวการดึงขณะอัดรีด สิ่งที่เปลี่ยนแปลงหลังการยืดก็คือ มีการจัดเรียงของโซ่โมเลกุลใหม่ในแนวเดียวกับการยืด พันธะโคเวเลนท์ระหว่างโมเลกุลของอนุภาคในโซ่โมเลกุลในแนวนี้เป็นแบบโควาเลนท์ ส่วนในแนวที่ตั้งฉากกับการยืดฟิล์มนั้นเป็นแบบวันเดอวาลล์ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนกว่าในแนวยืด ทำให้ความแรง(Strength) ของฟิล์มในแนวนี้น้อยกว่าในแนวการยืด นอกจากนี้การยืดยังทำให้ PVDF เปลี่ยนจากโครงผลึกแบบแอลฟา เป็นโครงผลึกแบบเบตา ซึ่งเป็นผลึกแบบมีขั้ว วิธีการยืดมีหลายวิธี คือ [5]

1. การยืดในเตาอบ (Oven Strechings) โดยตรึงแผ่นฟิล์มทั้งสองข้างแล้วยืดออกโดยการยืดนี้กระทำในเตาอบ โมเลกุลของโพลิเมอร์จะหันเหทิศทางไปมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับอุณหภูมิขณะยืดสำหรับ PVDF พบว่าถ้ายืดที่อุณหภูมิ ประมาณ 80 °c อัตราส่วนการยืด 3.5 เท่าของความยาวเดิม โครงผลึกจะเปลี่ยนจากแบบแอลฟาเป็นแบบเบตาเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ และทำให้ค่าคงที่ไดอิเลคตริกเพิ่มขึ้นด้วย

2. การยืดโดยลูกกลิ้ง (Roll drafting) ประกอบด้วยลูกกลิ้งสองชุด แผ่นฟิล์มถูกส่งเข้าไปยังลูกกลิ้งชุดแรกที่หมุนช้าและถูกส่งไปยังลูกกลิ้งชุดที่สองที่อยู่ติดกันและหมุนเร็วกว่าชุดแรก ขณะที่ส่งแผ่นฟิล์มเข้าไปยังลูกกลิ้งนั้นต้องให้ความร้อนแก่แผ่นฟิล์มโดยใช้อินฟราเรดทั้งนี้เพื่อให้ฟิล์มถูกยืดได้ง่ายขึ้น การยืดฟิล์มโดยวิธีนี้มีข้อดีคือ สามารถยืดฟิล์มออกในอัตราส่วนที่สูงกว่าวิธีแรก เช่น แผ่นฟิล์ม PVDF ถูกยืดได้ถึง 4.5 เท่าของความยาวเริ่มต้น โดยที่ความหนาของแผ่นฟิล์มเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

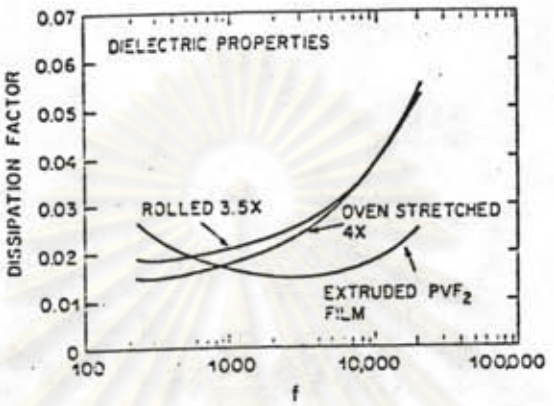
นอกจากนี้ยังมีการยืดอีกหลายวิธี แต่จะไม่กล่าวในที่นี้แต่ละวิธีจะทำให้แผ่นฟิล์มที่ถูกยืดมีรูปร่างแตกต่างกันเล็กน้อย ส่วนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก นั้นให้ผลใกล้เคียงกัน และพบว่าถ้ายืดด้วยอัตราส่วนที่สูงขึ้น ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจะทำให้ PVDF เปลี่ยนจากแบบแอลฟา เป็นแบบเบตามากขึ้น

ในรูปที่ 6.2 และ 6.3 แสดงค่าคงตัวไดอิเลคตริก และดิสซิเพชันแฟกเตอร์ของแผ่นฟิล์ม PVDF วัดที่ความถี่ต่าง ๆ เปรียบเทียบกันระหว่างการขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธีแตกต่างกัน



รูปที่ 6.2 ค่าคงตัวไดอิเลคตริกของฟิล์ม PVDF ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ [5]

จากรูปที่ 6.2 พบว่าค่าไดอิเลคตริกของ PVDF ที่ได้จากการยืดในเตาอบ หรือโดยการอัดด้วยลูกกลิ้ง จะสูงกว่าค่าไดอิเลคตริกของ PVDF ที่ถูกอัดรีด แต่สองวิธีแรกนั้น จะเกิดความเสียหายแก่แผ่นฟิล์มมากกว่าวิธีสุดท้าย ดังแสดงในรูปที่ 6.3



รูปที่ 6.3 ดิสซิเพชันแฟกเตอร์ของแผ่นฟิล์ม PVDF ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ [5]

วิธีการโพลาไรซ์ (Polarization Methods)

แผ่นฟิล์มที่ผ่านการอัดรีดและการยืดแล้ว แม้ว่าโมเลกุลจะมีการจัดเรียงที่เป็นระเบียบมากขึ้น และโครงผลึกเปลี่ยนโครงสร้างเป็นผลึกแบบมีขั้วแล้วก็ตาม แต่ทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ในผลึกมีอยู่ทุกทิศทางกระจายอยู่ในแผ่นฟิล์ม ดังนั้นแผ่นฟิล์มนั้นจึงไม่มีโพลาไรเซชันขั้วคู่ การที่จะโพลาไรซ์ขั้วคู่ให้ชี้ไปในทิศเดียวกันนั้นทำได้โดยการจัดขั้วด้วยสนามไฟฟ้า ซึ่งมีหลายวิธีดังนี้ [3,5]

1. การจัดขั้วโดยวิธีความร้อน

โดยการให้สนามไฟฟ้ากระแสตรงแก่แผ่นฟิล์มในทิศตั้งฉากกับผิวหน้าของแผ่นฟิล์มในขณะที่ให้สนามไฟฟ้านั้นให้เพิ่มอุณหภูมิขึ้นระหว่าง 80-130 °C ในเวลา 15-20 นาที แล้วค่อยๆลดอุณหภูมิลงจนถึง 10-40 °C หลังจากเอาสนามไฟฟ้าออกแล้วให้ลัดวงจร (short) ระหว่างสองด้านของแผ่นฟิล์ม 1-24 ชั่วโมง ความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ใช้ประมาณ 30-120 MV/ m

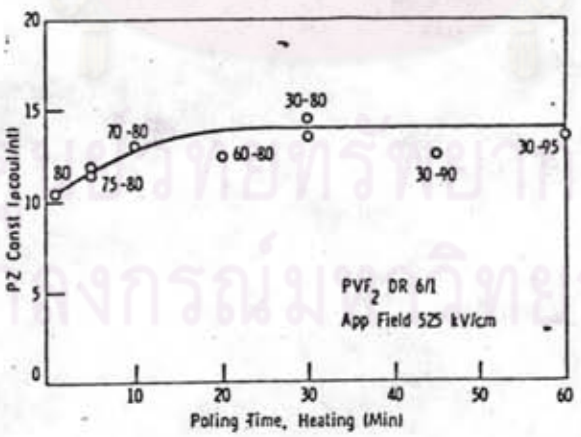
ขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการจัดขั้วแบบนี้มีหลายแบบเช่น ขั้วไฟฟ้าโลหะที่ฉาบลงไปบนแผ่นฟิล์มโดยวิธีสูญญากาศ ใช้สารละลายโลหะระบายลงบนแผ่นฟิล์ม ใช้ขั้วโลหะที่เป็นของไหลที่นำไฟฟ้า (เช่นปรอท) ใช้โลหะแผ่นบางวางทับทั้งสองด้านของแผ่นฟิล์ม เป็นต้น

2. การจัดขั้วแบบโคโรนา

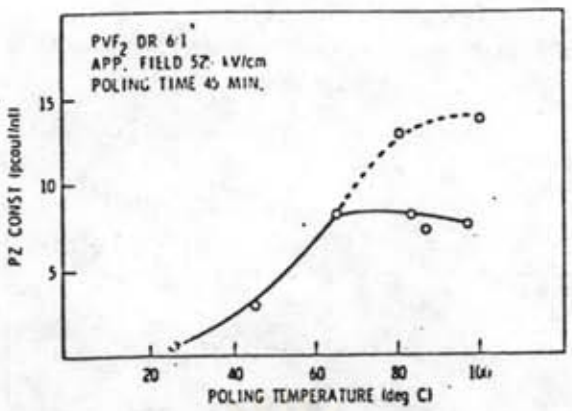
เป็นการจัดขั้วโดยใช้การคายประจุโคโรนาที่ศักย์ไฟฟ้าสูงๆ วิธีนี้จะใช้เวลาในการจัดขั้วเร็วมาก สามารถทำที่อุณหภูมิห้องได้ แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขณะจัดขั้วด้วยก็จะทำให้สภาพพิซโซอิเลคตริกเสถียรขึ้น มีวิธีการเหมือนกันกับการประจุโดยวิธีโคโรนา ดังได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 4

3. การจัดขั้วโดยใช้สนามไฟฟ้าความเข้มสูง ณ อุณหภูมิห้อง

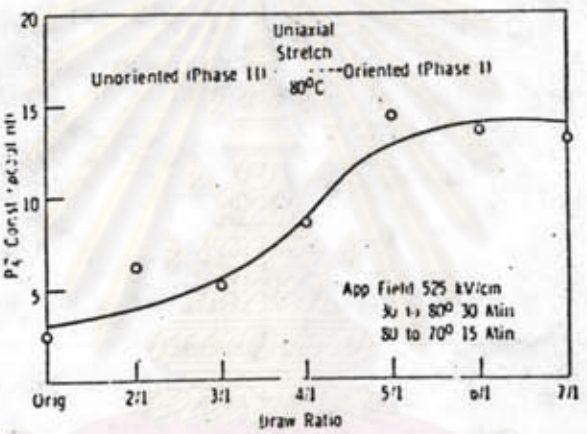
การจัดขั้ววิธีนี้ใช้สนามไฟฟ้าขนาด 100-800 MV/m ในอุณหภูมิห้อง โดยให้สนามไฟฟ้าแก่แผ่นฟิล์มในช่วงเวลาที่สั้นมาก (< 1 วินาที) เมื่อแผ่นฟิล์มได้รับสนามไฟฟ้าจะทำให้โมเมนต์ขั้วคู่ในผลึกจัดเรียงตัวใหม่ทันที



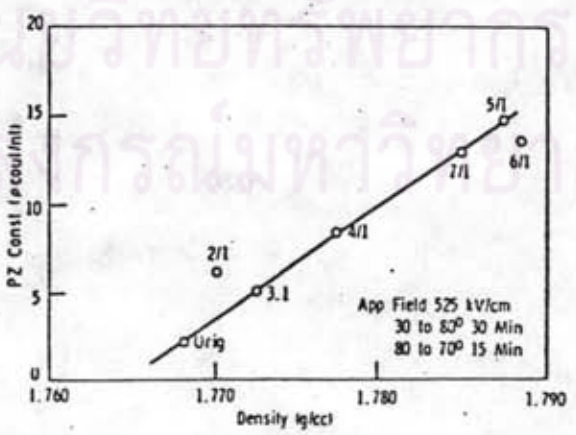
รูปที่ 6.4 ค่าคงตัวพิซโซอิเลคตริกของ PVDF เป็นฟังก์ชันของเวลาในการจัดขั้ว



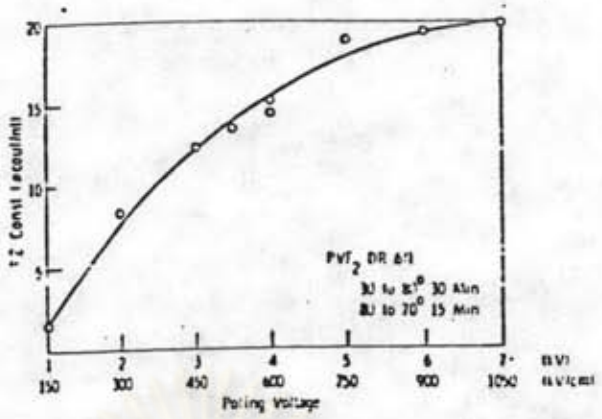
รูปที่ 6.5 ค่าคงตัวพิซโซอิเลคตริกของ PVDF เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิการจัดขั้ว



รูปที่ 6.6 ค่าคงตัวพิซโซอิเลคตริกของ PVDF เป็นฟังก์ชันอัตราส่วนการยืด



รูปที่ 6.7 ค่าคงตัวพิซโซอิเลคตริกของ PVDF เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นของแผ่นฟิล์ม



รูปที่ 6.8 ค่าคงตัวพิซโซอิเลคตริกของ PVDF เป็นฟังก์ชันของความเข้มสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการจัดขั้ว

จากการทดลองของริชาร์ด เจ ชูฟอร์ด และทีมงาน (Richard J. Shuford ,et al.) พบว่า อุณหภูมิในการจัดขั้ว อัตราส่วนการยืดความหนาแน่นของแผ่นฟิล์ม และความเข้มของสนามไฟฟ้าที่ใช้ในการจัดขั้ว มีผลต่อค่าพิซโซอิเลคตริกของ PVDF อย่างมาก และเวลาที่ใช้ในการจัดขั้วจะมีผลต่อค่าพิซโซอิเลคตริกเพียงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 6.4 - 6.8 [9]

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย