

# 國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

電場對 PVDF 及其聚摻物的高階結構形成之影響  
Effect of electric field on the morphology of poly(vinylidene  
fluoride) and its blends



研究生：任禮源

指導教授：陳仁浩 博士

中華民國九十三年六月

電場對 PVDF 及其聚摻物的高階結構形成之影響  
Effect of electric field on the morphology of poly(vinylidene fluoride)  
and its blends

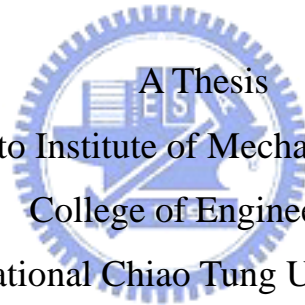
研 究 生：任禮源

Student : Li-Yuan Jen

指 導 教 授：陳仁浩

Advisor : Ren-Haw Chen

國立交通大學  
機械工程研究所  
碩 士 論 文



A Thesis  
Submitted to Institute of Mechanical Engineering  
College of Engineering  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
in  
Mechanical Engineering

June 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

# 電場對 PVDF 及其聚摻物的高階結構形成之影響

研究生：任禮源

指導教授：陳仁浩 博士

國立交通大學機械工程學系碩士班

## 摘要

塑膠混練及成形製品的性質與品質取決於材料內部的高階結構，而在一般加工中高階結構主要受到溫度與剪應力的影響。近年來外場效應對高分子高階結構影響之研究也逐漸受到重視，而這些外場所引起的特殊結構往往是一般加工中所無法達到的，也為塑膠製品帶來更多的附加價值。

本研究探討電場對 PVDF 及其聚摻物高階結構形成之影響，在 PVDF 等溫結晶過程中，電場會使成核所需自由能降低，增加成核率，使形成的球晶變小，且得到之結晶度會增加。而在非等溫結晶過程中，電場對球晶的大小影響不大，但會使結晶分佈較密。在 PVDF/PP 及 PVDF/ABS 的混練材料中，當電場達 500V/mm 以上會出現沿著電場方向的配向結構。在 PVDF/PMMA 中則是會出現樹狀分支結構，而電場會使這結構變得較細較淺甚至不明顯。

# Effect of electric field on the morphology of poly(vinylidene fluoride) and its blends

Student : Li-Yuan Jen

Advisor : Dr. Ren-Haw Chen

Institute of Mechanical Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

The qualities and material properties of plastic products and polymer blends are associated with their morphologies. In common processes, temperature history and shear stress dominate the morphologies of materials. However, the researches about the effects of other field on the morphology of polymer have been increasing in recent years. The structures induced by these fields can't be usually obtained only by temperature and stress control but make plastic products more added value.

The morphologies of PVDF and its blends in the electric field had been studied. When PVDF was crystallized isothermally, applied electric field made free energy of formation of nucleus reduced and the nucleation rate was enhanced. This resulted in smaller spherulites and higher crystallinity. For nonisothermal crystallization, electric field had little effect on size of spherulite, but higher density of spherulites was obtained. In PVDF/PP and PVDF/ABS blends the structures oriented to electric field were observed as electric field was above 500V/mm. Dendriform structure was observed in PVDF/PMMA blend without electric field, but this structure got thinner and less depth or disappeared with electric field presence.

## 致 謝

在這兩年的研究所生活中，首先要感謝陳仁浩老師對於研究上的指導，使我對於研究態度與方法上有新的體認，著實獲益良多。

再來要感謝研究室的眾伙伴們，感謝安誠學長及明初學長在實驗裝置設計上的指導與幫助、儀器操作的訓練與協助、和研究上的討論，也感謝當了六年同學的志軒與承德，在學業上互相的切磋與勉勵，還有濬賢、坤宏、訓國學弟們在實驗上的幫忙及生活上的陪伴。

此外也感謝父母的長期的栽培與支持，使我能夠順利畢業。還有其他關心我的親朋好友，在此也一併致謝。

最後，感謝神讓我遇到好的老師與同伴，與大家共渡的歡樂時光，將是我美好的回憶，願神祝福你們。



# 目 錄

中文摘要	.....	I
英文摘要	.....	II
致謝	.....	III
目錄	.....	IV
表目錄	.....	VI
圖目錄	.....	VII
第一章	序論.....	1
1.1	研究背景.....	1
1.2	文獻探討.....	2
1.3	研究動機與目的.....	5
1.4	研究方法.....	5
第二章	理論介紹.....	6
2.1	高分子結晶理論.....	6
2.2	吉布士自由能理論.....	7
2.3	電場對成核的影響.....	8
2.4	電流變現象.....	8
第三章	實驗規劃.....	13
3.1	使用材料.....	13
3.2	實驗設備.....	13
3.2.1	實驗裝置.....	13
3.2.2	實驗及量測儀器.....	14
3.3	實驗方法.....	14
第四章	電場對 PVDF 結晶形成之影響.....	18
4.1	實驗流程.....	18
4.2	結果與討論.....	18
4.2.1	POM 觀察.....	18
4.2.2	DSC 量測.....	20
4.2.3	結論.....	21

第五章	電場對 PVDF 聚摻物形態之影響.....	31
5.1	實驗流程.....	31
5.2	結果與討論.....	31
5.2.1	PVDF/PP 試片之處理及觀察.....	31
5.2.2	PVDF/ABS 試片之處理及觀察.....	32
5.2.3	PVDF/PMMA 試片之處理及觀察.....	33
第六章	結論與建議.....	47
參考文獻	.....	49



## 表目錄

表 2.1 高分子的結晶 Avrami 參數.....	10
表 2.2 一些高分子的 Avrami 常數.....	10
表 4.1 PVDF142°C 等溫結晶 30 分鐘之結晶熔化熱.....	22
表 4.2 PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘之結晶熔化熱.....	22
表 4.3 PVDF 非等溫結晶，冷卻速率 25°C/min 之結晶熔化熱.....	22
表 4.4 PVDF 在 200°C 施加電場 60 秒後快速冷卻之結晶熔化熱.....	22
表 5.1 PVDF/ABS(10/90)145°C 等溫結晶 10 分鐘之結晶熔化熱.....	34
表 5.2 PVDF/ABS(10/90)非等溫結晶之結晶熔化熱.....	34





## 圖目錄

圖 2.1	折疊鏈狀的高分子結晶結構	11
圖 2.2	球晶成長率與溫度關係圖	11
圖 2.3	電場對微粒子分散系 ER 流體引起之現象	12
圖 2.4	由電場引起的非相溶液體混合系之相構造變化	12
圖 3.1	實驗裝置主體架構	16
圖 3.2	直流電源供應器	16
圖 3.3	溫度控制器	17
圖 3.4	偏光顯微鏡	17
圖 4.1	等溫結晶過程電場施加方式	23
圖 4.2	PVDF142°C 等溫結晶 30 分鐘之偏光顯微照片	23
圖 4.3	PVDF142°C 等溫結晶 2 小時之偏光顯微照片	24
圖 4.4	PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘, $E = 300 \text{ V/mm}$	25
圖 4.5	PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘, $E = 500 \text{ V/mm}$	26
圖 4.6	PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘, $E = 700 \text{ V/mm}$	27
圖 4.7	PVDF 非等溫結晶, 冷卻速率約 $25^\circ\text{C/min}$ .	28
圖 4.8	PVDF 在 $200^\circ\text{C}$ 施加電場 60 秒後快速冷卻	29
圖 4.9	PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘之 DSC 掃瞄, $E = 0\text{V/mm}$	30
圖 4.10	PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘之 DSC 掃瞄, $E = 700\text{V/mm}$	30
圖 5.1	PVDF 聚摻物非等溫結晶過程電場施加方式	35
圖 5.2	PVDF/PP(10/90)之偏光顯微照片(無施加電場)	35
圖 5.3	PVDF/PP(10/90) $145^\circ\text{C}$ 等溫結晶 10 分鐘之光學顯微照片	36
圖 5.4	PVDF/PP(10/90) 非等溫結晶之光學顯微照片	37
圖 5.5	PVDF/PP(10/90) $145^\circ\text{C}$ 等溫結晶 10 分鐘之 SEM 照片	38
圖 5.6	PVDF/PP(10/90)非等溫結晶之 SEM 照片	39
圖 5.7	PVDF/PP(10/90) $145^\circ\text{C}$ 等溫結晶 10 分鐘之 DSC 掃瞄	40
圖 5.8	PVDF/PP(10/90)非等溫結晶之 DSC 掃瞄	41
圖 5.9	PVDF/ABS(10/90) $145^\circ\text{C}$ 等溫結晶 10 分鐘之 SEM 照片	42
圖 5.10	PVDF/ABS(10/90)非等溫結晶之 SEM 照片	43
圖 5.11	PVDF/ABS(10/90) $145^\circ\text{C}$ 等溫結晶 10 分鐘之光學顯微照片	44
圖 5.12	PVDF/ABS(10/90) 非等溫結晶之光學顯微照片	44

圖 5.13 PVDF/PMMA(10/90)145°C 等溫結晶 10 分鐘之光學顯微照片 45  
圖 5.14 PVDF/PMMA(10/90)非等溫結晶之光學顯微照片…………… 46



# 第一章 序論

## 1.1 研究背景

十九世紀初全球出現了第一種合成塑膠賽璐珞後，直到二十世紀初高分子科學才開始有較大幅的進展，從此人類材料的使用進入了一個新的里程碑。自二次世界大戰後塑膠工業開始蓬勃發展，世界各國相繼投入研發新塑膠的合成方法，高分子理論也逐步地被建立起來，至今已有許多的高分子材料出現在我們的生活中。塑膠材料因為具有價格低、重量輕、耐腐蝕及易加工等優點，隨著塑膠成形技術的發展與普及，塑膠製品逐漸取代一些原本陶瓷或金屬製造的產品。早期塑膠材料只用於一般的民生工業、包裝、電器、汽車零件等產品上，近年來對於塑膠材料的特性已有較深入的瞭解且成形技術日益進步，塑膠工業也朝向精密化發展，從事生產光電產業相關零組件，例如讀取頭、光通訊連結器、光波導及各種光學鏡片等，使得塑膠產品具有更高的附加價值。

塑膠可分為熱塑性塑膠和熱固性塑膠兩大類，前者遇熱會軟化變形，可透過成形快速且大量地製造產品。塑膠成形有很多方式，主要有射出、螺桿擠出、熱壓、吹製、延壓等。成形過程中，軟化或熔融可流動的塑膠受到應力作用而變形成所需的形狀，冷卻至室溫固化後即可得到成品。塑膠成形品的品質取決於其材料內部的高階結構組成，所謂的高階結構就是高分子材料的分子鏈所形成之結晶、不定形、配向等不同形態組合的結構，而高階結構則與加工時的條件參數有密切關係。例如成形時的溫度履歷會影響結晶大小、多寡及球晶的生成，這些結果又會決定製品的透明度、折射率、機械強度等。特別是在生產光電資訊相關的產品時，對其精度、光學性質、機械性質的要求更是嚴格，所以深入瞭解加工中各種參數對材料組織形成的關係，才能決定出最佳的製程。

近來一些產品有其特殊性能的要求，使用已開發出的高分子材料並無法滿足需求，然而開發新的材料要找出新材料的單體及合成方法，這是非常困難的工作且緩不濟急，因此高分子摻混技術應運而生，至今已有一些

成功的應用，例如 ABS 與 PC [1]或 PS 與橡膠[2]混合成的耐衝擊性材料。不過大部分的高分子材料都是不互溶的，任意混合有可能無助於提升材料的性能，且會使整體的機械性質變差。摻混材料的性質取決於相與相之間的分佈關係及界面間的形態，混練時的條件、材料的黏度與等級、助溶劑的使用等，都是高分子摻混的技術重點。

高分子材料在成形或混練過程中，材料內部高階結構的形成主要與溫度履歷有關，各種應力的控制則對於形狀精度有重要的影響，此外由於各種高分子材料不同的物理特性及化學組成，其分子鏈也有可能受到其它物理量的影響，而形成更獨特的高階結構。以往很多高分子高階結構的研究上以探討溫度履歷及剪切力的影響為主，近來塑膠成形已不再只是強調精度要求，利用外場效應的控制，可使成形品有特殊的組織結構出現，或對材料的部分區域進行改質，提升其附加價值。例如電場或磁場可使某些高分子材料產生配向結構，進而增加材料的強度。其他外場如雷射、超音波的影響也已有一些研究成果出現。



## 1.2 文獻探討

高分子材料在加工過程中會產生不同的結晶行為和分子排列，進而使其機械、光學、物理等性質受到影響。P.-Y. B. Jar 和 R.A. Shanks 以 PEEK 為材料，藉由控制加工過程得到可提升透明度的結晶組織[3]。開始冷卻的溫度為影響透明度最主要的因素，藉由 TEM 觀察結果可解釋透明度的提升是因為局部具方向性的層狀結構(locally oriented lamellar structure)降低了折射率的變異與光散射。會產生這種組織形態是由於高密度的晶核限制了結晶發展成為球晶形態，而維持一開始結晶時像纖維狀的結構。

Bing Na 等人使用高密度聚乙烯(HDPE)與 EVA 的摻混材料作動態保壓射出成形(dynamic packing injection molding)，得到高抗拉強度與高衝擊強度的機械性質[4]，指出剪應力及因 EVA 中不同 VA 含量所造成介面之間的交互作用對相形態及機械性質的影響最大。其中抗拉強度的增加是因為剪力所引起的 shish kebab 結晶結構形成具定向性的區域；而具有高衝擊強

度則是由於微纖維(microfiber)的形成及流動方向上被拉長的 EVA 顆粒所造成。

溫度履歷與剪切力對於高分子材料高階結構之形態可說是最主要的兩項影響因素。T. Miyata 和 T. Masuko 探討冷卻速率與結晶溫度對 poly(tetramethylene succinate)(PTMS)結晶行為的影響，在非等溫結晶下，球晶尺寸隨著冷卻速率降低而變大；在等溫結晶下，隨著結晶溫度增高，球晶形狀會變得較不規則且粗糙，當結晶溫度達到 105°C 時，結晶形態會從球晶變成軸向狀(axialite-like)的組織[5]。

F. Jay 等人利用聚丙烯為材料，探討剪切作用對結晶成長的影響，提出在剪切作用下，成核與結晶成長只對 $\alpha$ 相有影響，且分子量愈大，成核與結晶成長率就愈提高[6]。另外，G. Kumaraswamy 等人也探討剪切作用對順排聚丙烯結晶之影響，指出若在材料結晶溫度下對其施加剪力且施加時間遠低於靜態結晶時間，結晶速率會增加，但若剪應力及施加時間超過一臨界值，則會產生一具方向性的結構[7]。

球磨法(ball milling)前幾年被應用在改變高分子材料的結構及固態高分子的混練，前者的研究多半以半結晶材料為主。J. Font 等人以半結晶之 PC 進行研磨，可使其不定形化，且其形態與從熔融態急速冷卻所得到的不定形形態不同，研磨過的材料在玻璃轉移溫度的熱容量變化較小[8]。此外，對 PEEK 進行研磨的結果，使半結晶性材料不定形的比例增加，且當其加熱至玻璃轉移溫度附近時會再結晶[9]。J. P. Martin 等人將 PC 與 PEEK 的粉末混合並球磨 10 小時，發現可達到兩相以次微米程度混合之結構[10]。D. M. Esterly 和 B. J. Love 以 PVDF 進行超低溫球磨，可將原來結晶的 $\alpha$ 相轉換成 $\beta$ 相，若再繼續研磨，則結晶度開始減少，並推測研磨超過 8 小時以上有可能變成不定形[11]。

某些高分子材料因為具有極性，在一定強度以上的電場作用下會有影響。B. K. Hong 等人研究在電場的效應下 polyamide-6,6(PA-6,6)的結晶行為，發現電場強度增加時，在等溫結晶下，會降低結晶速率；在非等溫結晶下，開始結晶的溫度會下降，也就是說結晶會延遲，原因是其氨基的偶極原本來是反向平行(antiparallel)排列，為穩定的晶體結構，施加電場時會

擾亂這種排列，阻止分子鏈聚集，使結晶延遲[12]。C. Park 和 R. E. Robertson 將 PEO 溶在非極性且可光聚合的溶劑中，探討在電場下的結晶，發現在電場作用下，互溶性降低，球晶有被拉長且對齊電場方向的現象，結晶也有些許的延遲[13]。Y. Ye 等人將 PS 溶液和 PS-*b*-PEO 溶液(85% 甲苯、10% 四氫呋喃、5% 甲醇混合溶劑)混合製成薄膜，在無施加電場或施加電場強度較小的情況下，其結晶的纖維狀結構呈無規則排列，當施加電場達 8 kV/cm 以上時，其纖維狀結構會朝電場方向對齊[14]。

此外，在一些熱壓成形結果的探討中，靜電場被認為是一個重要的角色。S. Y. Chou 等人在進行對 PMMA 之次微米結構熱壓的研究中發現，當模仁與材料間相隔一段距離，將材料加熱至  $T_g$  點以上再冷卻至室溫後，模仁凸出部份下面的材料會形成與模仁凸出部尺寸相同之圖案，他們指出材料與模仁間的靜電作用是一重要因素[15]。H. Schiff 等人探討 PMMA 薄膜在熱壓時所發生的三種現象，其中之一為自我排組(self-assembly)，即在有靜電場的情況下，高分子薄膜會感應出具週期性之柱狀圖案，此圖案的寬度與凡德瓦力、靜電力與表面張力間的平衡有關[16]。

近幾年來日本在磁場對於非磁性體影響的研究方面積極發展。磁場配向是磁場被利用在加工中的一例，即利用反磁性磁化率的異方性使微粒子、高分子或液晶產生一定方向的配向，例如在 PEMA 中形成的磁場配向尿素微結晶，有機、碳化纖維的磁場配向複合材料等[17,18]。另外，以 Tsunehisa Kimura 為首的研究團隊自 1997 年以來已陸續對 iPS、PEN、PET、iPP 的磁定向性(magnetic orientation)進行研究[19-22]，當這些材料從熔融態結晶時，受磁場影響，會有磁定向性出現，推斷是因為有一些具規則性的結構出現，並且觀察最後結晶的方向都會與磁場方向有關。此外他們也已解釋前三者材料的這些現象是由於苯環的反磁非等向性(diamagnetic anisotropy)的緣故。

H. Kim 和 J. W. Lee 研究超音波對聚丙烯和聚苯乙烯混合的影響，指出材料的熔融態在高強度超音波的作用下會使主鏈被切斷，降低分子量，也使相領域(phase domain)尺寸大小降低，增加其互容性[23]。

Susan Dadbin 利用二氧化碳脈衝雷射照射低密度聚乙烯(LDPE)薄膜做

表面改質，提出氧化基團的形成數量與脈衝數有關，且脈衝數增加，會形成較大的圖案[24]。W. Kesting 等人用波長 157nm 的氟雷射照射聚丙烯纖維及薄膜，得到柱狀條紋或波紋的結構[25]，且當脈衝數增加時，此結構的深度會增加，意即得到較粗糙的表面。

### 1.3 研究動機與目的

高分子材料內部由結晶部分與不定形區域所構成，結晶的大小、多寡、種類、分散性及摻混材料各相之間的分佈，都會影響材料的特性，其中溫度履歷與應力是主要的影響因素。在一般成形加工中，適當地控制模溫、冷卻速率、壓力、剪切力等條件，多半可以滿足需求。然而有些因其他外場效應所形成的組織結構並非只靠溫度履歷及應力的控制即可達到，這些特殊結構未來很可能應用於提升材質的性能。本研究擬藉由對熔融態或冷卻固化過程中的高分子材料施加電場，探討材料高階結構形成與溫度履歷及電場的關係，希望在加工時能對高階結構作更有效的控制。

雖然目前已有不少研究探討電場對高分子材料的影響，但多半是以單一之團共聚物(block copolymer)、液晶材料或具有極性之高分子材料為對象，且多使用溶液狀態或在真空環境下進行實驗。本研究以常用的極性工程塑膠及其摻混物為材料，以非溶液及非真空等較接近加工狀況的環境下來探討，期望可以突破現有成形技術和提升摻混材料的性能。

### 1.4 研究方法

設計、製作一電場產生裝置，在高分子材料呈熔融態時以及冷卻固化過程中對其單純施加電場，並藉由改變電場強度及降溫過程的參數設定，探討電場在高分子材料高階結構的形成中所扮演的角色。冷卻固化後的試片經過超薄切割、研磨、蝕刻等處理後，可利用偏光顯微鏡觀察結晶組織，或透過掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察其高階結構，並與未受電場所得之結構作比較。此外配合相關理論解釋所得到的高階結構之成因，期望找到電場影響高階結構的機制以及工業上可以使用的方法。

## 第二章 理論介紹

### 2.1 高分子結晶理論

高分子材料因為是長鏈分子結構，所以會產生很多不同的形態，在不規則的區域，我們稱之為不定形(amorphous)，可能出現的形態有糾纏(entanglement)、無規則的捲繞(random coil)等，在結晶方面，因為長鏈的關係，要排成整齊的晶體不像小分子那麼容易，故不可能出現百分之百結晶的情形。目前為一般所接受的高分子結晶模型為分子鏈呈來回折疊，並發展成一層狀(lamellar)結構，如圖 2.1 所示。此層狀結構通常不易繼續發展成單晶，而是會有許多此種結構由一成核點向外輻射長出，並隨著向外延伸而扭曲，最後發展成球晶(spherulite)形態。

在探討結晶機制方面，Avrami 方程式是一重要理論。Avrami 將冶金學的概念利用在高分子結晶行為上，導出以下之方程式，說明等溫結晶的情況下，結晶率與時間的關係：

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

其中 $X_t$ 為在不同結晶時間的結晶率，若由理論推導， $K$ 與 $n$ 為與成核機制和結晶成長形式有關的常數，如表 2.1 所示。也可以透過實驗方法，利用 DSC 的量測數據算出某個時間點的結晶率，並將(1)式改寫成如下形式

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log K \quad (2)$$

以 $\log[-\ln(1 - X_t)]$ 對 $\log t$ 作圖，找出斜率與截距即分別得到 $K$ 與 $n$ 值。 $n$ 值通常介於 2~4 之間，表 2.2 列出一些高分子的 $n$ 值。

利用 Avrami 方程式可知道某個結晶溫度下結晶率對時間的關係，對於結晶率就可以作控制及預測，但是 Avrami 方程式僅為數學上的推演，缺乏形態(morphology)的分析，應用上有局限性。若要控制結晶大小或結晶相分佈的均勻性，還需要其它的實驗結果來找出其關係。

Keith 和 Padden 兩人則最早提出結晶性高分子的球晶發展動力學相關理論。球晶之徑向成長率 $G$ 可以表示成下式



$$G = G_0 e^{\Delta E / RT} e^{-\Delta F^* / RT} \quad (3)$$

其中

$\Delta F^*$ ：形成臨界尺寸的表面核的自由能

$\Delta E$ ：分子鏈跨越結晶能障的活化自由能

上式說明了球晶成長率對溫度的關係有兩種競爭機制，如圖 2.2 所示，在玻璃轉移溫度( $T_g$ )與平衡熔點( $T_m^0$ )理論上結晶成長率為 0，兩者之間為可結晶的溫度區間，溫度在最佳結晶溫度 $T_c$ 以上時因流動性較佳，成核不容易，結晶的關鍵視其能否順利成核，故此段區域稱為成核控制(nucleation control)；在 $T_c$ 以下成核較容易，但是黏度較高，結晶的關鍵取決於分子移動能力，故此段區域稱為擴散控制(diffusion control)。

## 2.2 吉布士自由能(Gibbs' Free Energy)理論

要決定兩種高分子材料的混合性，吉布士自由能是一判斷指標，吉布士自由能方程式如下，

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (4)$$

$\Delta G_M$ 為吉布士混合自由能的變化， $\Delta H_M$ 和 $\Delta S_M$ 分別為混合的焓與熵， $T$ 為絕對溫度。 $\Delta G_M$ 為負值代表兩成份可以互溶，若為正值則表示會發生相分離。因為在混合的過程中熵必會增加，(4)式中等號右邊第二項恆為正，且 $\Delta S_M$ 通常變化不大，故 $\Delta H_M$ 為決定互溶性的主要因素。

當兩高分子混合時，利用上述的基本熱力學關係，可寫成以下式子：

$$\frac{\Delta G_M}{kT} = \frac{V}{V_r} v_1 v_2 \chi_{12} \left(1 - \frac{2}{z}\right) + N_c [v_1 \ln v_1 + v_2 \ln v_2] \quad (5)$$

其中

$V$ ：樣本之體積(通常取  $1\text{cm}^3$ )

$V_r$ ：一個cell的體積

$z$ ：晶格配位數(lattice coordination)(通常為 6 ~ 12)

$N_c$ ：在  $1\text{cm}^3$ 內之分子數

$v_1, v_2$ ：體積比例

$k$ ：波茲曼常數

$\chi_{12}$ ：Flory-Huggins 參數

### 2.3 電場對成核的影響

H. L. Marand 和 R. S. Stein 研究高電場對 PVDF 等溫結晶的影響，並推導 PVDF 在電場影響下的成核機制，得出修正的成核理論[27]。他們使用均向一次成核理論(homogeneous primary nucleation theory)來計算成核率，假設有一圓柱狀胚胎晶核聚集  $N$  束長度為  $L$ 、截面積為  $A$  的折疊分子鏈，則在無電場情形下，成核之自由能可寫成

$$\Delta F_0 = -NLA\Delta f + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi}\sigma \quad (6)$$

其中

$\sigma_e$ ：核之端面(end-surface)自由能

$\sigma$ ：核之側面(side-surface)自由能

$\Delta f$ ：熔化單位體積結晶的自由能

當成核時有電場施加，則上式經過推導可表示成

$$\Delta F_0 = -NLA(\Delta f + p \cdot E) + 2NA\sigma_e + 2L\sqrt{NA\pi}\sigma \quad (7)$$

因為極化  $p$  和電場  $E$  均為正值，比較(6)式與(7)式顯示，當電場出現時，成核所需的自由能降低，因此成核率會增加。

### 2.4 電流變現象(electrorheology)

1940 年代末美國的 Winslow 發現在有微粒子分散的絕緣油中，因電場而引起很大的黏度變化，此現象被稱為電流變現象。具有此現象的流體被稱為電流變流體或 ER 流體，可分為三類：微粒子分散系、非相溶液體混合系、均一系(如液晶高分子)。微粒子分散系之 ER 流體受到電場作用時，粒子內的電荷會被極化，因著這些被極化的粒子間的相互作用，會形成串珠狀的簇(cluster)，如圖 2.3 所示[28]。在非相溶液體混合系之 ER 流體中，分散相成份的黏度及誘電率必須較連續相成份來的高，當電場施加

時，分散相沿電場方向聚集，形成如圖 2.4 之現象[28]，若在此狀態流動，連續相之黏度會增加至趨近於分散相之高黏度。此外，ER 流體在應用時響應時間也是一重要的考量指標，一般來說必須要有 10 毫秒程度的高速響應，響應時間即電場施加後應力增加到一定的值所需要之時間，可用下式來評估

$$t_0 \approx \frac{\eta_0}{\varepsilon_0 E^2} \quad (8)$$

其中

$\eta_0$ ：分散相之濃度

$\varepsilon_0$ ：真空的誘電率

$E$ ：電場強度

因為一般成形加工用的高分子材料黏度都很高，以致響應較慢，這也是目前電流變現象要應用在成形加工中所需克服的問題之一。



表 2.1 高分子的結晶 Avrami 參數[26]

	Crystallization Mechanism	Avrami Constant		Restriction
		$K$	$n$	
Spheres	Sporadic	$2/3\pi g^3 l$	4.0	3 dimensions
	Predetermined	$4/3\pi g^3 L$	3.0	3 dimensions
Discs <sup>a</sup>	Sporadic	$\pi/3g^2 ld$	3.0	2 dimensions
	Predetermined	$\pi g^3 Ld$	2.0	2 dimensions
Rods <sup>b</sup>	Sporadic	$\pi/4gld^2$	2.0	1 dimension
	Predetermined	$\frac{1}{2}\pi gLd^2$	1.0	1 dimension

<sup>a</sup>Constant thickness  $d$

<sup>b</sup>Constant radius  $d$

表 2.2 一些高分子的 Avrami 常數[26]

Polymer	Range of $n$
Polyethylene	2.6 - 4.0
Poly(ethylene oxide)	2.0 - 4.0
Polypropylene	2.8 - 4.1
Poly(decamethylene terephthalate)	2.7 - 4.0
<i>it</i> -Polystyrene	2.0 - 4.0

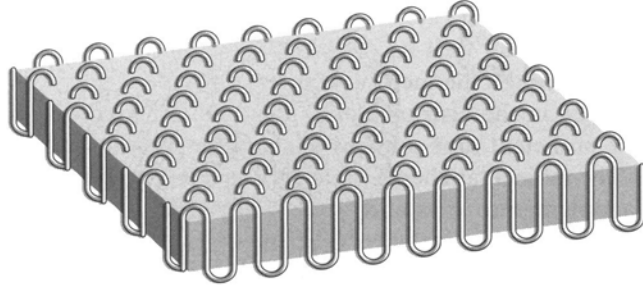


圖 2.1 折疊鏈狀的高分子結晶結構

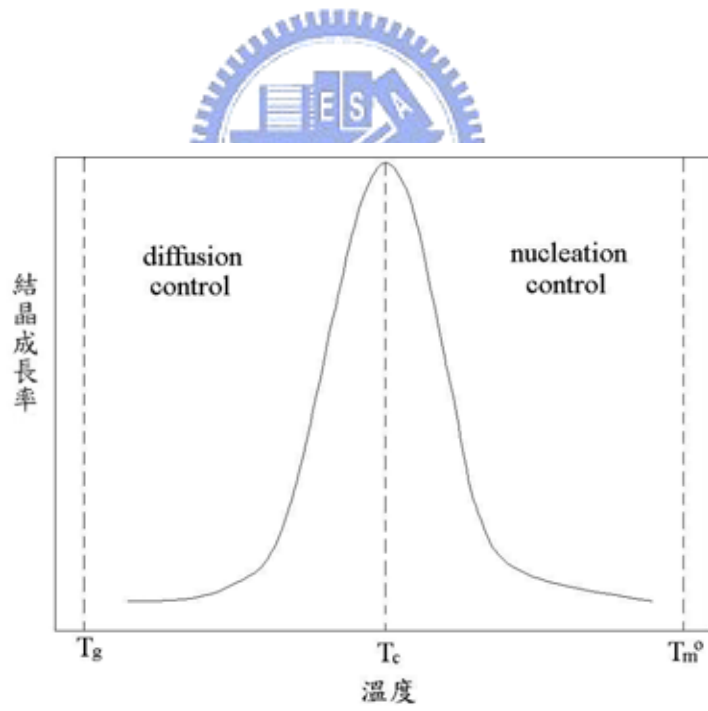


圖 2.2 球晶成長率與溫度關係圖

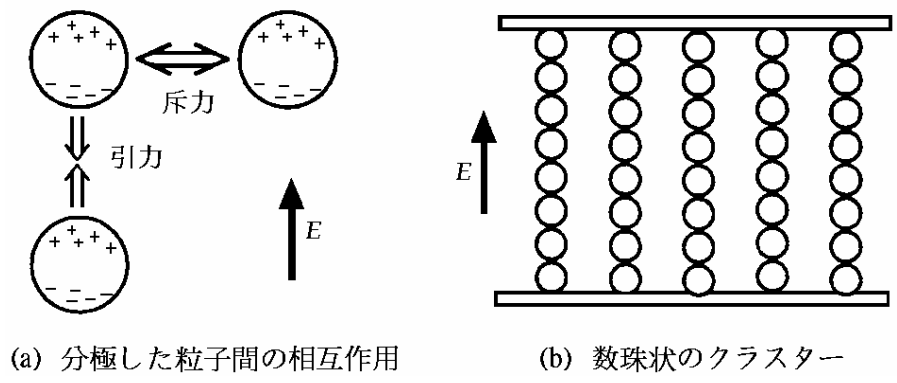


圖 2.3 電場對微粒子分散系 ER 流體引起之現象

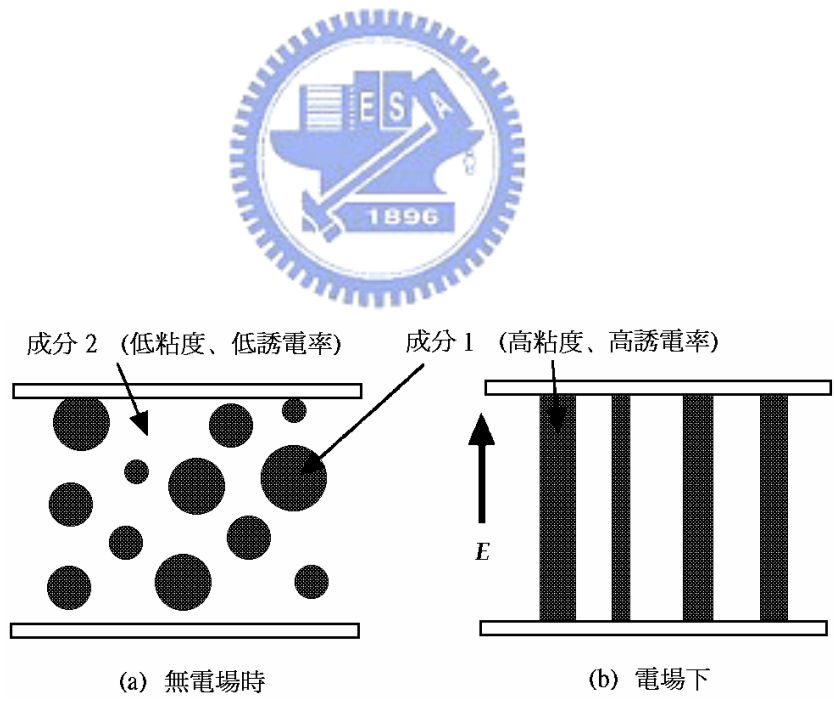


圖 2.4 由電場引起的非相溶液體混合系之相構造變化

## 第三章 實驗規劃

### 3.1 使用材料

本研究以聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)及其與聚丙烯(polypropylene, PP)、丙烯晴丁二烯苯乙烯(ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)之聚摻物為實驗材料，其中 PVDF/PP、PVDF/ABS、PVDF/PMMA 之摻混材料均採 10/90 之比例以雙軸擠製機混練之。各項材料簡介如下：

PVDF：為具有極性之結晶性聚合物，在電場作用下，分子會產生極化，熔點約為 188°C。其結晶有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  四種，結晶溫度在 150°C~155°C 以下只有  $\alpha$  相會出現，較高的結晶溫度則  $\alpha$  相與  $\gamma$  相會共存， $\beta$  相則具有壓電性質， $\delta$  相需在高電壓下才會出現。此材料有優異的機械性質、熱穩定性、耐候性及耐放射性，使用於和化學機器有關的閥、泵零件、水槽或管的襯料，軸承或耐熱電線包覆，最近也當做保持電體或駐電體(electret)以及壓電體使用的電容器微音器以及其他音響製品。

PP：採用順排之聚丙烯(iPP)，永嘉化工有限公司(YUNGSOX)製造，等級為 1120F，批號為 28040，熔點為 166°C，為高度結晶性之材料。

ABS：三菱化工製造，型號為 U400。由丙烯晴、丁二烯、苯乙烯三種成份共聚合形成之耐衝擊性樹脂，對有機溶劑抗蝕性差為其缺點。

PMMA：Mitsubishi Rayon 製造，型號為 MD-001，等級為 VH。透明性佳且硬度高，可溶於丙酮、氯仿等有機溶劑。

### 3.2 實驗設備

#### 3.2.1 實驗裝置

本研究設計、製作之實驗裝置的整體架構如圖 3.1 所示。正、負電極約為 3.5cm×3.5cm，分別固定於活動板和具有加熱棒及冷卻水流道的平台

上，且電極與活動板及平台間有絕緣材料做電絕緣保護，固定於底板兩側之楔形塊機構是用來支撐活動板並達到調整電極間距的目的。電極材料為紅銅，分別接電線至電源供應器的正、負極，兩電極間的平行度經過校正後誤差在  $20\mu\text{m}$  以內。材料置於兩電極間，經由溫度控制器輸出電流給加熱棒對材料進行加熱，並可接收熱電偶所量測材料的溫度訊號做回饋控制。冷卻部分則用模溫機進行水冷卻，如圖 3.5 所示。

### 3.2.2 實驗及量測儀器

電源供應器：擎宏電子製，型號為 CD-350-002AS，如圖 3.2 所示。為可調整電壓與電流之直流電源供應器，最大輸出電壓可到 350 伏特，最大輸出電流可到 2 安培。

溫度控制器：Shinko Technos 製，型號為 MCS-130，如圖 3.3 所示。可進行 PID 控制，控制溫度範圍最高至  $400^{\circ}\text{C}$ 。

模溫機：科基企業製，機型為 MTC-17-S。連接至加熱平台之冷卻水流道，對平台進行冷卻。

雙軸擠製機：弘煜機械製，型號為 PYSO-30-36-2V，功率 10 H.P.，轉速為  $0 \sim 400\text{rpm}$ 。

偏光顯微鏡：Axioskop 40，Zeiss 製，目鏡倍率為 10X，物鏡則有 5X、10X、20X、50X、100X，配備偏光鏡、補償板及 CCD 影像擷取系統，也可當作一般光學顯微鏡使用。如圖 3.4 所示。

場發射掃描式電子顯微鏡：機型為 HITACHI S-4000，解析度可達  $1.5\text{nm}$ ，放大倍率為 30 倍至 300000 倍。

示差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)：機型為 DSC 2910，Du Pont Instrument 製。

## 3.3 實驗方法

首先將材料熱壓至適當的厚度(約  $0.5\text{mm}$ )，並取約比電極面積稍大一些之材料置於兩電極之間，依據欲施加電場大小調整適當的電極間距，然



後對材料加熱至熔融狀態，並維持一段時間，確保材料內部的結晶完全熔化，分子鏈完全伸展開來。接下來啟動模溫機使水開始循環，對材料進行冷卻，這時分子鏈會進行重新排列或結晶，在此期間開啟電源供應器，提供電壓，使電極間的材料受到電場作用。冷卻過程可分為等溫結晶與非等溫結晶過程，電場強度是主要改變的參數，電場的施加方式可有在熔融態施加、在降溫過程施加、在持溫過程施加三種情況的排列組合。

待材料冷卻至室溫固化後，經由切片、研磨、蝕刻、濺鍍等處理，觀察其顯微組織，結晶性材料可用 DSC 測其結晶度。並與未施加電場之試片比較，找出其中的差異。



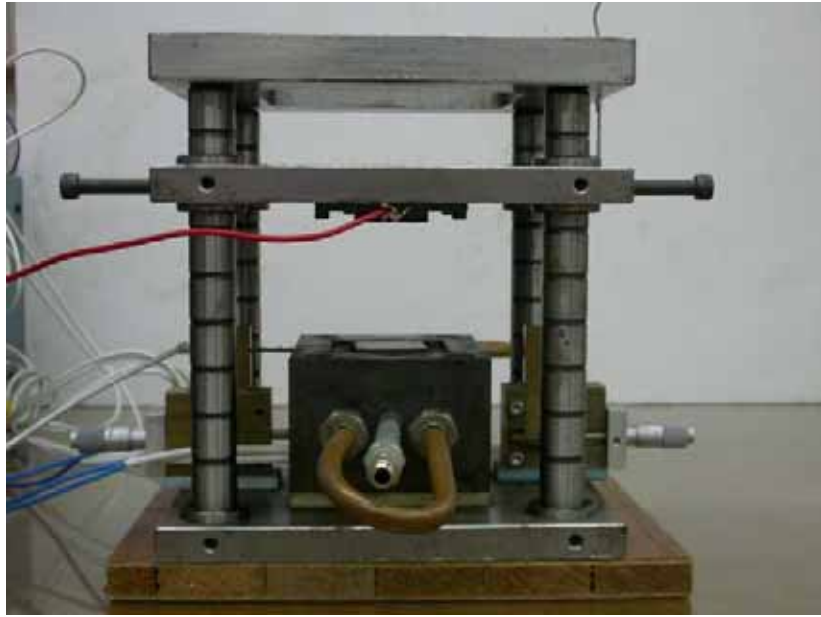


圖 3.1 實驗裝置主體架構



圖 3.2 直流電源供應器



圖 3.3 溫度控制器



圖 3.4 偏光顯微鏡

## 第四章 電場對 PVDF 結晶形成之影響

### 4.1 實驗流程

本實驗依冷卻過程的不同可分為等溫結晶和非等溫結晶過程兩大類，分述如下

#### 1. 等溫結晶過程

- a. 142°C 等溫結晶：將 PVDF 材料置於電極間加熱至 200°C 並維持 10 分鐘，接著將材料降溫至結晶溫度 142°C 並持溫，在持溫過程中全程施加電場，最後，將電場釋除並冷卻材料至室溫。等溫結晶的時間為 30 分鐘及 2 小時。
- b. 165°C 等溫結晶：將材料加熱至 200°C 並維持 10 分鐘，然後降溫至結晶溫度 165°C 並持溫 30 分鐘，之後冷卻至室溫。冷卻過程可分為三段，如圖 4.1 所示，電場施加的時間有(1)  $t_2$ 、(2)  $t_1 + t_2$ 、(3)  $t_2 + t_3$ 、(4)  $t_1 + t_2 + t_3$  四種情形。

#### 2. 非等溫結晶過程

- a. 將材料加熱至 200°C 並維持 10 分鐘，然後以平均 25°C/min. 之速率冷卻至室溫，並在冷卻的過程施加電場。
- b. 將材料加熱至 200°C 並維持 10 分鐘後，施加電場 60 秒，然後釋除電場並以冷水快速冷卻之。

實驗後所得到之試片用液態氮進行超低溫破片，取靠近中間截面的部分進行偏光顯微鏡的觀察及示差掃描卡計(DSC)的分析。其中偏光顯微觀察需將試片切成 20 ~ 50 $\mu\text{m}$  厚度之薄片。

### 4.2 結果與討論

#### 4.2.1 POM 觀察

PVDF 是易結晶的高分子材料，所以在等溫結晶的條件下很容易觀察到球晶。圖 4.2 顯示在 142°C 等溫結晶 30 分鐘的偏光顯微照片，當結晶過

程中無施加電場時，所形成的球晶直徑約  $20\mu\text{m}$  左右，當電場為  $200\text{V/mm}$  時，球晶大小雖然沒有太大的變化，但是有一些零星的細小球晶出現。當電場增至  $500\text{V/mm}$  和  $700\text{V/mm}$  時，球晶大小則降至  $15\mu\text{m}$  以下，且細小的球晶數目有增加趨勢。式(7)說明當電場施加時，成核所需自由能降低，使得材料在結晶過程中成核更容易，因此在等溫結晶過程施加電場使成核數目增加，當電場較小時，此效應不顯著，晶核的增加不易，形成的結晶細小且少。當電場較大時，晶核增加較多，也有較充分的機會成長，使得各個球晶在成長時更容易碰在一起，發展空間受影響，導致球晶的尺寸會變小。若將等溫結晶的時間拉長至 2 小時，如圖 4.3 所示，當電場愈大時，平均球晶尺寸仍然有減小的趨勢，但因結晶成長的時間較長，即使較慢生成的核也能充分的成長，故整體上球晶的大小分佈較為平均。

在  $165^\circ\text{C}$  等溫結晶的實驗中，嘗試了四種不同的電場施加方法(如圖 4.1)以觀察不同的電場施加方式對結晶組織的影響，結果如圖 4.4 ~ 圖 4.6 所示。整體而言，只在等溫過程中施加電場(方法(1))所得到的球晶較冷卻過程有加電場(方法(2)、(3)、(4))所得到的球晶來的大，且大小較不平均。因為在冷卻的過程中仍然有可成核的溫度區間，在冷卻過程中也施加電場會有更多增進成核的機會，得到更多數目的晶核，使得原本能成長到較大的球晶受到其他球晶之影響只能長到較小的尺寸，因此方法(2)及方法(3)得到較方法(1)尺寸均勻的球晶。然而，四種方式中以全程施加電場的條件下能得到最均勻的球晶尺寸，但平均尺寸比方法(2)及方法(3)所得到的球晶稍大。此外方法(2)及方法(3)之試片中較大的球晶中會出現環形紋路。

在非等溫結晶方面，因為結晶所能成長的期間很短，所得的球晶普遍較小，尤其方法 b 因為冷卻更快，結晶就更小，所以電場對最後得到之球晶尺寸影響不大。不過受到電場使成核率增加的效應，若有施加電場，所得到的結晶密度會比沒有施加電場來的大些，如圖 4.7 所示。而圖 4.8 顯示當電場施加，結晶密度也有變大的結果，表示電場在熔融態的作用，可以使冷卻初期時晶核快速生成，彌補因快速冷卻不利晶核形成的影響。

至於各種條件下的結晶度無法從 POM 觀察中得到結果，因為形成的晶核多並不代表最後就能得到較大的結晶度，還要視球晶生長速率而定。

在下一節中會敘述以 DSC 測定之結果。

#### 4.2.2 DSC 量測

高分子材料要結晶時需要放熱，反之要將結晶熔化則需吸收熱量，利用此特性，可以用 DSC 來做結晶的分析。當材料加熱時，DSC 記錄熱流量 (heat flow) 與溫度的關係，遇到結晶熔化時會形成波峰，將熱流量對時間積分，算出波峰之面積即為結晶熔化熱，若將此熔化熱除以完全結晶時之熔化熱(可查閱相關手冊)則可算出相對結晶度。此外，若遇到材料的玻璃轉移溫度( $T_g$ )則會形成一階梯狀的轉折，找其反曲點即可求得 $T_g$ 點。本實驗之 DSC 分析從 50°C 加熱到 250°C，以 20°C/min 之加熱速率掃描。

如表 4.1 所示，量測 142°C 等溫結晶的熔化熱可發現，有加電場會得到較大的結晶熔化熱，也就是結晶度較大的意思，且隨著電場強度愈大，結晶度也有增加的趨勢。此外如表 4.2 所示，在 165°C 等溫結晶的情況下也可得到有加電場會有較大結晶度的結果。

表 4.2 顯示不同電場施加方式對結晶度的影響。在方法(3)中，意即從 165°C 冷卻至室溫有加電場的情況下，能得到比方法(1)(只有在等溫過程加電場)大的結晶度。因為在等溫結晶時間結束後，已形成之球晶不容易在此段冷卻過程中繼續快速成長，受到電場影響而增生之晶核也能夠形成一些結晶，提升結晶度。至於從熔融態冷卻有加電場的方法(2)及方法(4)所得到的結晶度與方法(1)之結晶度並無相差太多。此外在圖 4.9 中也發現，165°C 等溫結晶無施加電場下會有兩個波峰出現，左邊較小的是 $\alpha$ 相，較大的則是 $\gamma$ 相，因為 $\gamma$ 相有極性，當電場施加時，感應其電偶極排向， $\gamma$ 相結晶生成的比例增加， $\alpha$ 相結晶減少，如圖 4.10 所示，因為 $\alpha$ 相之峰頂在 $\gamma$ 相的波峰內，故看起來只有一相。

在冷卻速率 25°C/min 之實驗中，施加電場後的結晶度變化不大，如表 4.3 所示，可能是因為雖然電場使成核更容易，但是這些增加的晶核也抑制了原本已長成較大球晶的成長。若以較快的速度冷卻，則結晶度會比較低，如表 4.4 所示，且加了電場後結晶度會較無電場有明顯的提升，因為在快速冷卻時，結晶不容易成長很大，故結晶度主要決定於晶體的數量，

而熔融態施加電場可使冷卻時晶核較易形成，使小球晶數量增加，這應是結晶度提高的原因。

#### 4.2.3 結論

對單一的材料施加電場其實影響有限，主要是在結晶的數量以及大小方面。目前的結晶理論都是以等溫結晶狀態下去探討，故要解釋電場在非等溫結晶和等溫結晶溫度履歷中降溫部分的影響結果有其困難度。此外，H. L. Marand 的電場對結晶影響理論是用成核的觀點來解釋，也就是對成核控制區域的影響，而電場對於擴散控制區域的影響為何，如分子鍊跨越結晶能障及黏度等影響，以上兩點都需要再進一步的理論推導才能較了解其明確的機制。



表 4.1 PVDF142°C 等溫結晶 30 分鐘之結晶熔化熱

施加電場 (V/mm)	結晶熔化熱 (J/g)
0	54.61
300	56.82
500	59.01
700	59.61

表 4.2 PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘之結晶熔化熱

施加電場 (V/mm)	施加電場方式	結晶熔化熱 (J/g)
0	——	55.10
700	(1)只有等溫過程加電場	56.98
700	(2)從熔融降溫及等溫過程加電場	56.60
700	(3)等溫過程及冷卻至室溫加電場	59.04
700	(4)冷卻與等溫過程均加電場	56.92

表 4.3 PVDF 非等溫結晶，冷卻速率 25°C/min 之結晶熔化熱

施加電場 (V/mm)	結晶熔化熱 (J/g)
0	52.44
700	52.76

表 4.4 PVDF 在 200°C 施加電場 60 秒後快速冷卻之結晶熔化熱

施加電場 (V/mm)	結晶熔化熱 (J/g)
0	46.70
700	50.88



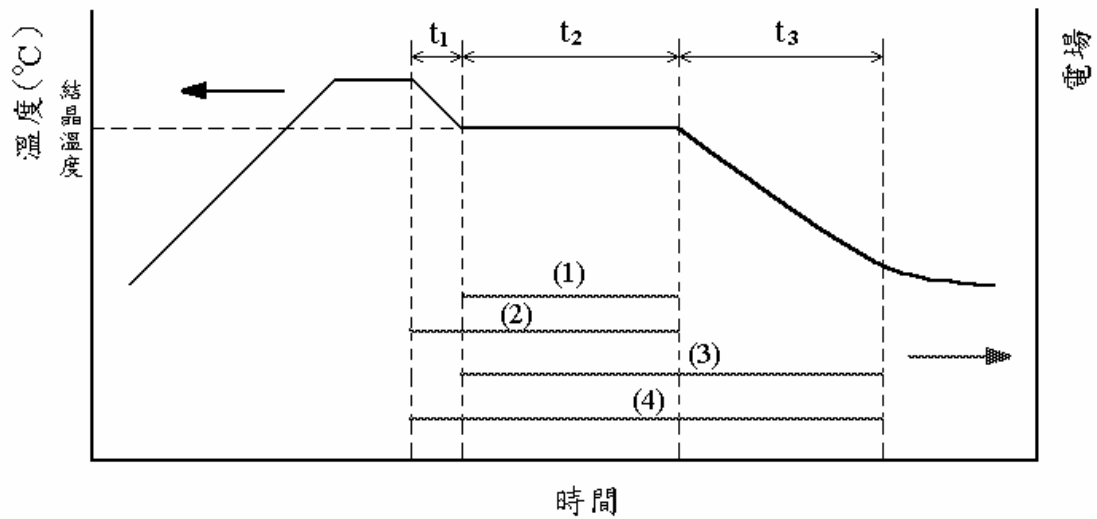


圖 4.1 等溫結晶過程電場施加方式

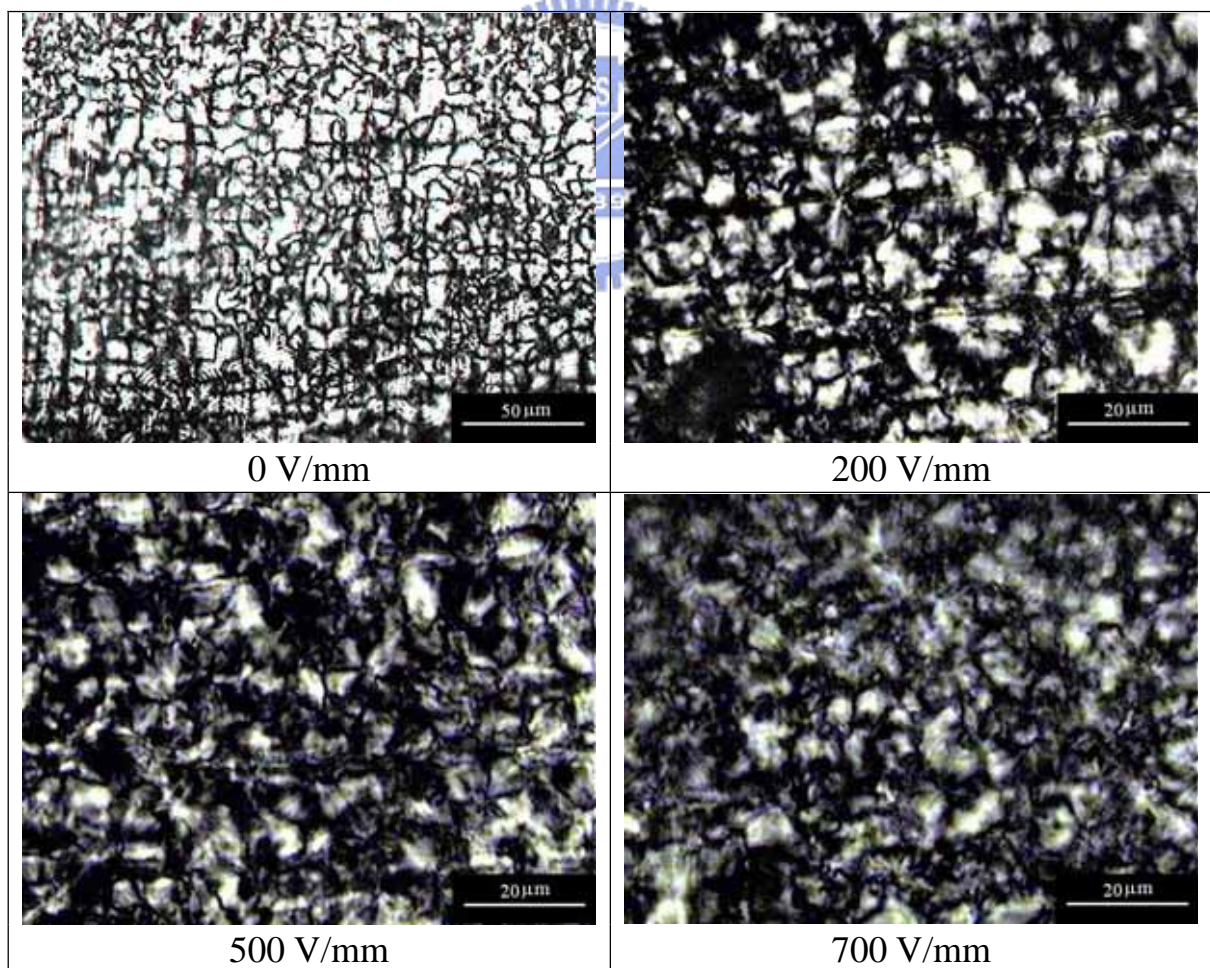


圖 4.2 PVDF142°C 等溫結晶 30 分鐘之偏光顯微照片

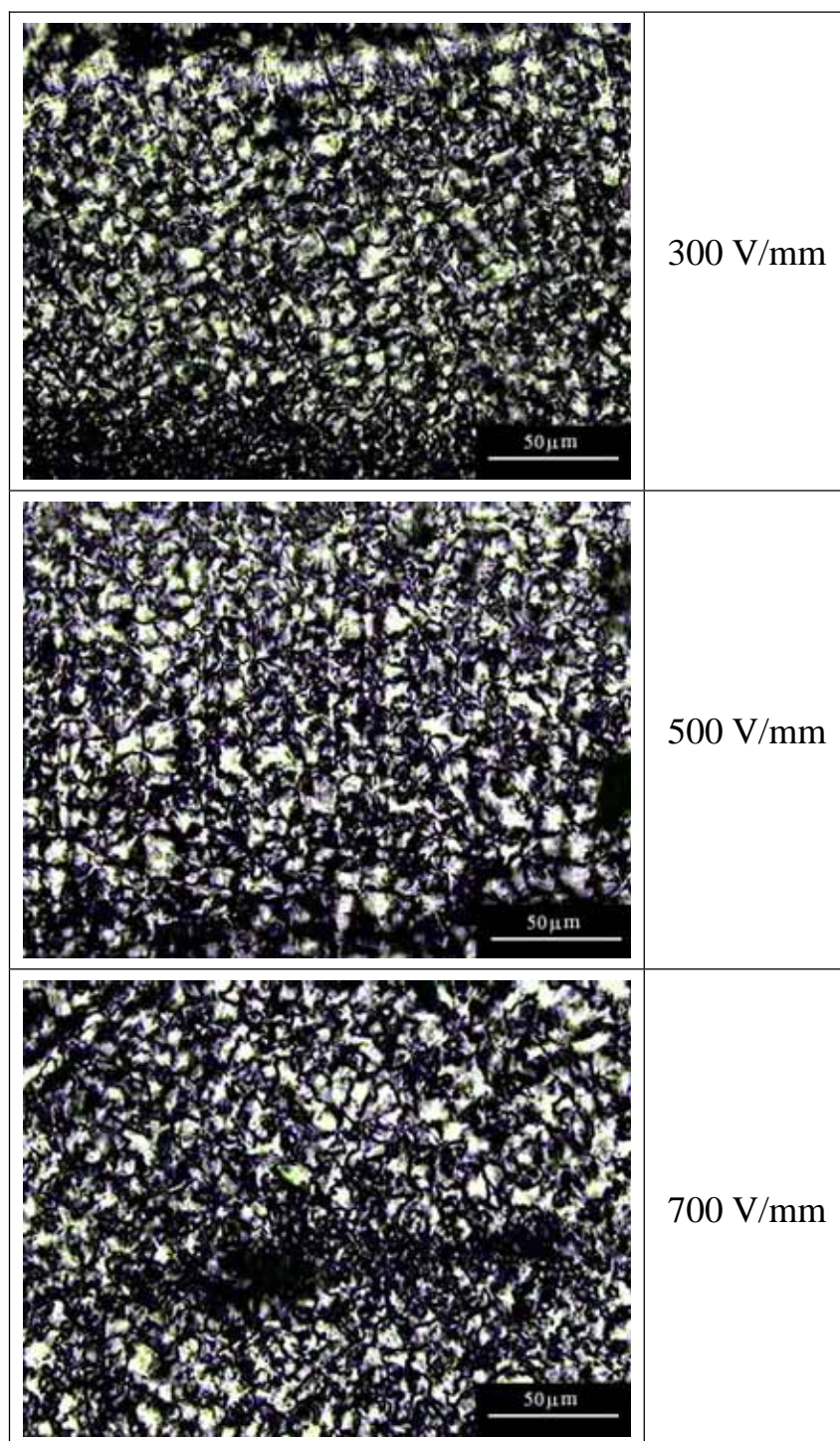


圖 4.3 PVDF142°C 等溫結晶 2 小時之偏光顯微照片

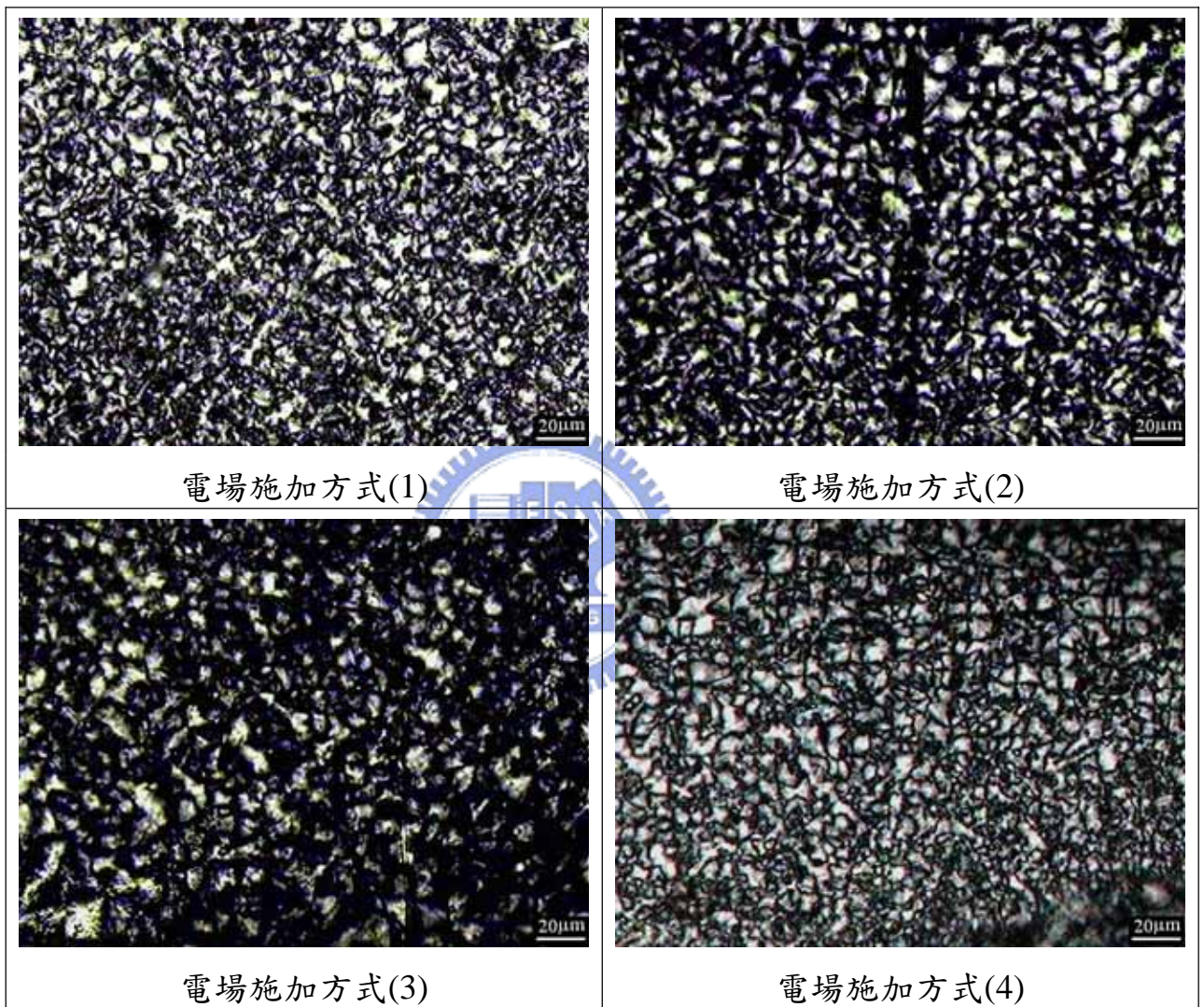


圖 4.4 PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘， $E = 300 \text{ V/mm}$

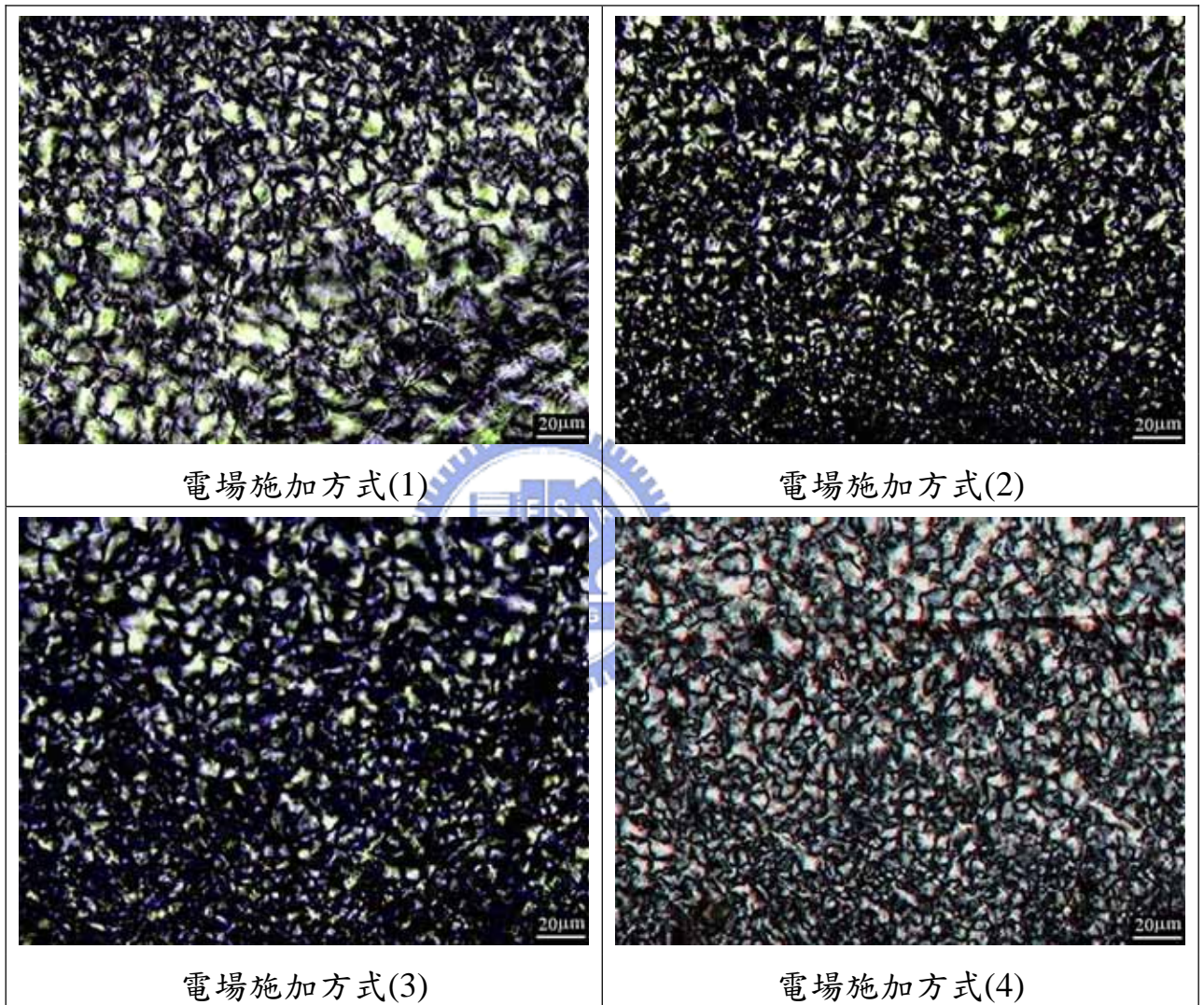


圖 4.5 PVDF165°C等溫結晶 30 分鐘， $E = 500 \text{ V/mm}$

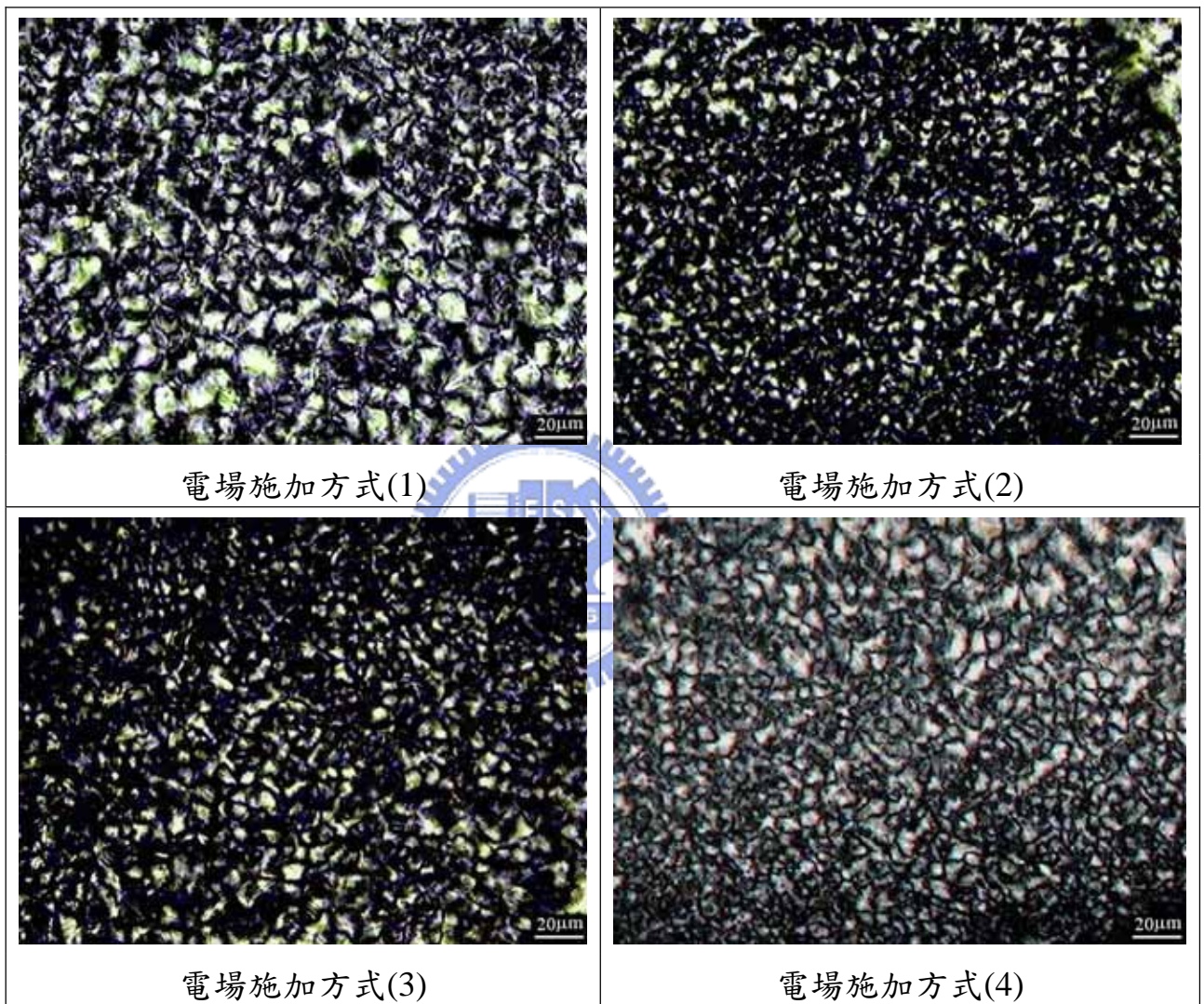


圖 4.6 PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘， $E = 700 \text{ V/mm}$

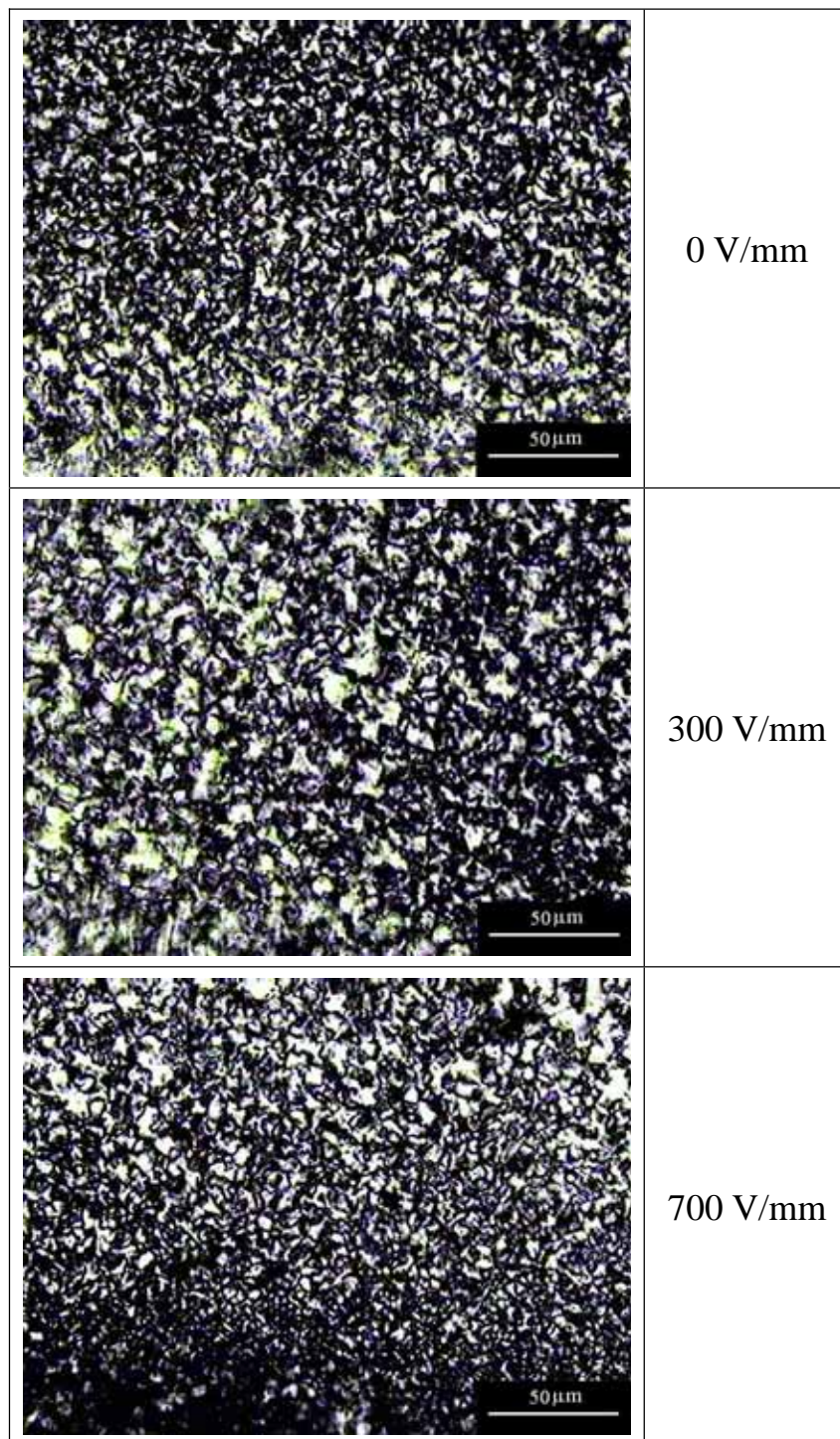


圖 4.7 PVDF 非等溫結晶，冷卻速率約 25°C/min.

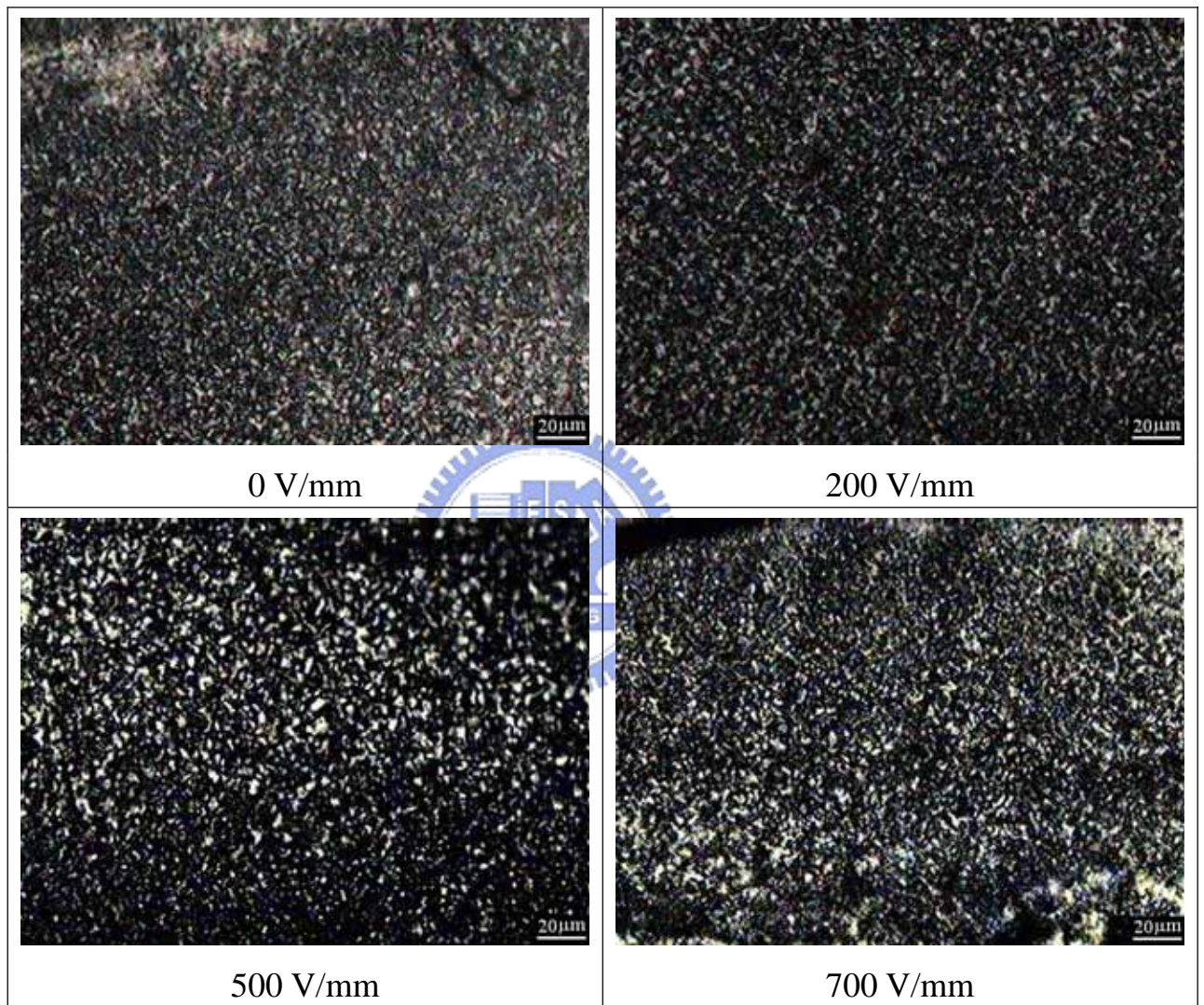


圖 4.8 PVDF 在 200°C 施加電場 60 秒後快速冷卻

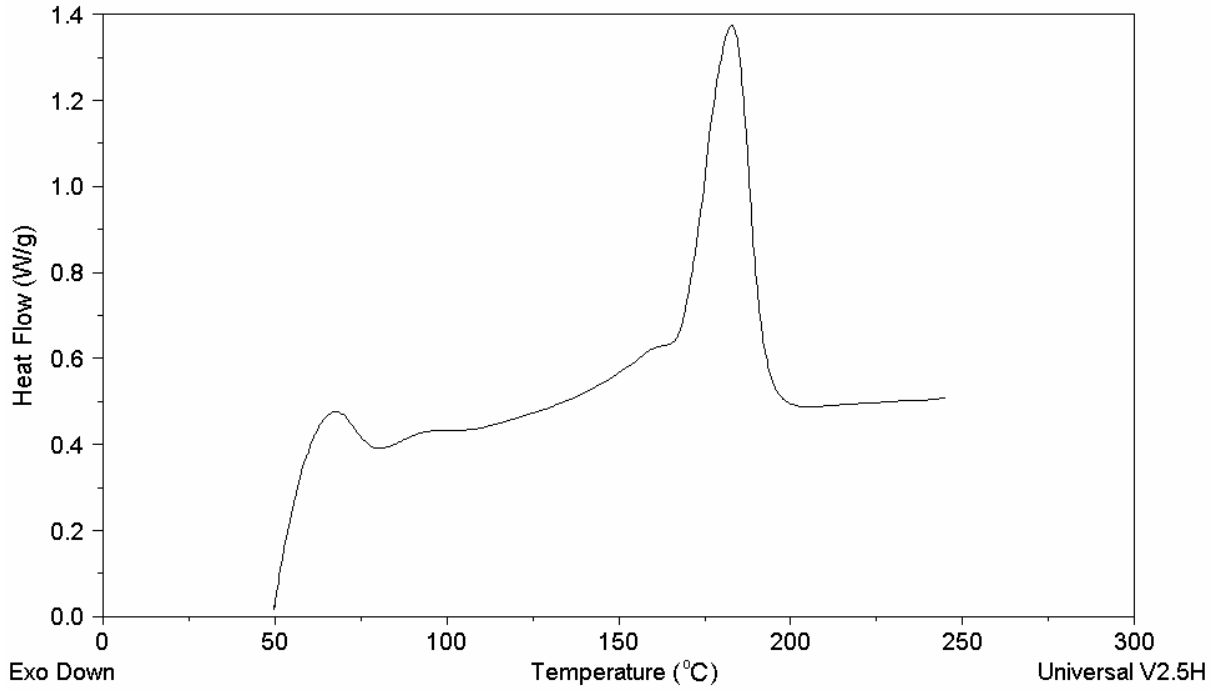


圖 4.9 PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘之 DSC 掃瞄， $E = 0\text{V/mm}$

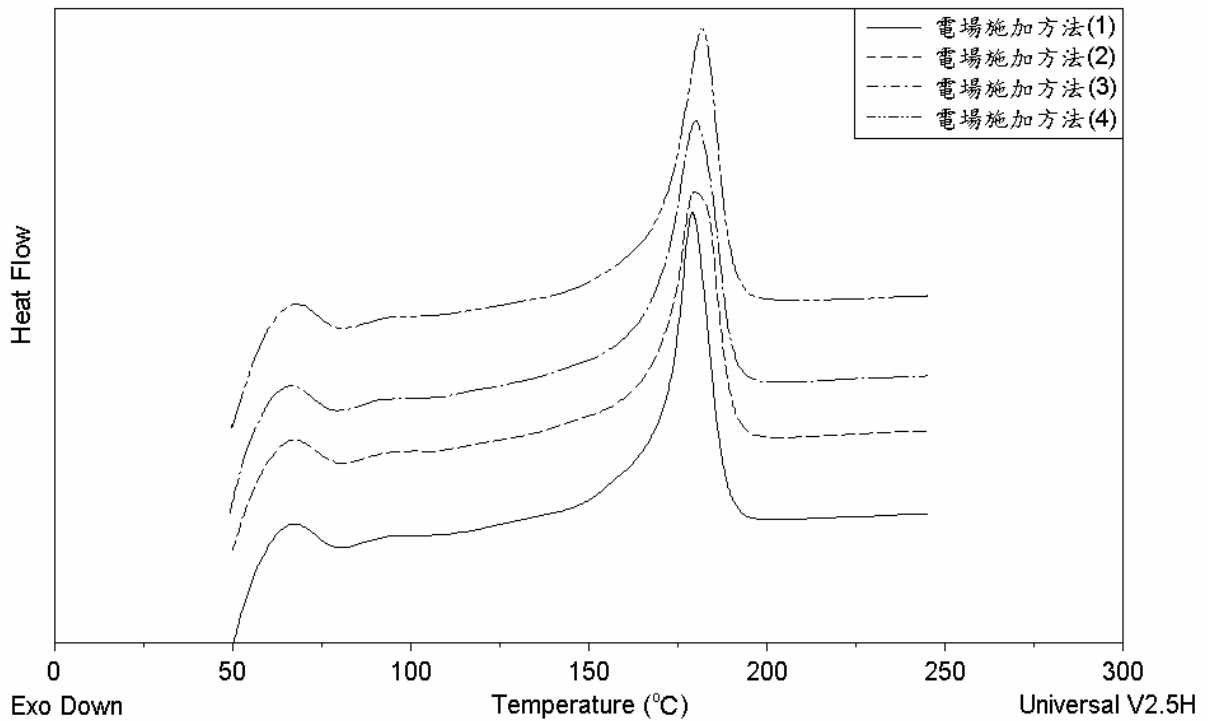


圖 4.10 PVDF165°C 等溫結晶 30 分鐘之 DSC 掃瞄， $E = 700\text{V/mm}$



## 第五章 電場對 PVDF 聚摻物形態之影響

### 5.1 實驗流程

PVDF 與 PP、ABS、PMMA 均以重量 10 比 90 之比例混合，放入烘箱中乾燥，然後使用雙軸擠製機混練兩次，最後，將所得到之材料顆粒熱壓成厚度約為 0.5mm 之片材，進行等溫結晶與非等溫結晶實驗。

等溫結晶方面，將材料加熱至熔融態溫度(PVDF/PP 為 200°C，PVDF/ABS 為 220°C，PVDF/PMMA 為 210°C)並維持 10 分鐘，然後降溫至結晶溫度 145°C 持溫 10 分鐘，最後冷卻至室溫。電場施加的方式有如圖 4.1 所示之(1)、(4)兩種方式。

非等溫結晶方面，將材料加熱至上述熔融態溫度並維持 10 分鐘，然後分兩種情況施加電場，一是直接冷卻至室溫並在此時施加電場，另一是在熔融態溫度加電場 2 分鐘後再冷卻至室溫，電場在冷卻過程中持續施加，如圖 5.1 所示。冷卻速率約為 35°C/min。



### 5.2 結果與討論

#### 5.2.1 PVDF/PP 試片之處理及觀察

因為 PVDF 與 PP 都是易結晶之材料，所以破片之後先經過超薄切片進行偏光顯微觀察。圖 5.2 所示分別為沒有加電場下等溫結晶及非等溫結晶結果之照片，但是無法分辨兩者之結晶，其他條件的試片也是如此，故改採用反射式光學顯微鏡及 SEM 觀察，觀察前先將破片後的試片進行 80 秒鉑鈮合金濺鍍處理。

圖 5.3 及圖 5.4 所示分別為等溫結晶及非等溫結晶之光學顯微照片，電場施加方向為上下垂直方向。無施加電場時，材料內部均沒有特殊結構顯現，但是加了電場後，有配向結構出現，且電場愈大效果愈明顯。又配向結構在流動性較好的狀態較容易形成，故在等溫結晶中，冷卻時加電場比只有等溫過程加電場的配向效果顯著；而非等溫結晶中，熔融態有加電

場也比開始冷卻才加電場的效果顯著，此情形在電場為 300V/mm 時最明顯。在圖 5.5 及 5.6 的 SEM 照片中也可看到類似的配向結果，淺色之顆粒狀為分散之 PVDF 相，經電場影響後有呈電場方向排列之趨勢，並影響 PP 的流動，使整體形成具配向性的高階結構。

在 DSC 分析結果方面，等溫結晶過程所顯示之波峰左邊約在 134°C 的地方沒有明顯的凸起波峰，如圖 5.7 所示，但是非等溫結晶過程則有一明顯的小凸起波峰，如圖 5.8 所示，表示在非等溫結晶過程 PVDF 結晶佔整體結晶的比例比等溫結晶過程高。因為 PP 的結晶速率比 PVDF 快且佔成份比例大，在等溫結晶時，競爭結果不利 PVDF 結晶之發展，而在非等溫結晶中，PP 結晶成長時間減少，PVDF 結晶得以有較多機會發展，且電場施加後使 PVDF 成核增加，也大幅提升了結晶度。

### 5.2.2 PVDF/ABS 試片之處理及觀察

材料用液態氮破片後先以偏光顯微鏡觀察，但因結晶性的 PVDF 只有 10%，不易觀察到球晶。故以 SEM 及光學顯微鏡觀察之。

破片後的試片進行 80 秒鉑鈮合金濺鍍處理，進行 SEM 觀察，結果如圖 5.9 及圖 5.10 所示，電場方向為上下垂直方向。當無施加電場時，呈現鱗片狀或大片較平坦區域，當電場施加到 500V/mm 時會開始出現順著電場方向之條紋結構，到了 700V/mm 時，此結構完全拉直並幾乎與電場方向一致。

此外也嘗試觀察經過蝕刻處理的截面，先將試片研模拋光後，再用丙酮蝕刻 5 秒鐘，沖洗後將之濺鍍 80 秒，然後用光學顯微鏡觀察，結果如圖 5.11 及 5.12 所示。蝕刻完後雖有呈現蜂窩狀的孔洞或是顆粒狀的凸起，不過無法分辨電場施加後高階結構的差異。此外 PVDF 的分散相可能被 ABS 完全包圍住，又丙酮溶解 ABS 的速度很快，在溶解時溶劑將兩相全部帶走，無法得到分辨兩相的效果。

DSC 量測方面，因為材料大部分為不定形，故量出來的結晶熱很小，結果如表 5.1 及 5.2 所示，等溫結晶下施加電場會使結晶增加，非等溫結晶下施加電場則會使結晶減少。

### 5.2.3 PVDF/PMMA 試片之處理及觀察

此材料利用偏光顯微鏡及 SEM 均無法有效觀察，因此選擇蝕刻後用光學顯微鏡觀察。試片經破片後將之研磨拋光，再用丙酮蝕刻 5 秒鐘，沖洗乾淨後濺鍍鉑鈱合金 50 秒，才進行觀察。結果如圖 5.13 及 5.14。

在等溫結晶的結果中，在未加電場時可以看到由一中心點向周圍發展並呈圓形的樹枝狀結構，交錯地排列在材料中，當電場施加後，這些數枝狀的紋路會變淺，或是不見。非等溫結晶的結果中，也會出現此數枝狀的結構，但並不如等溫結晶般整齊交錯排列，當電場施加後，紋路也會變淺，且整體來看會呈現較不規則的大片凸起區塊。這些圓形或是不規則的區塊圖案，看起來雖然很像球晶，但是結晶性之 PVDF 所佔比例只有 10%，且在 DSC 量測時幾乎看不到結晶熔化的波峰，故尚不能肯定此區塊為球晶。



表 5.1 PVDF/ABS(10/90)145°C 等溫結晶 10 分鐘之結晶熔化熱

電場施加條件	結晶熔化熱 (J/g)
0 V/mm	0.4336
700 V/mm	0.4991
700 V/mm (冷卻過程也加電場)	0.8349

表 5.2 PVDF/ABS(10/90)非等溫結晶之結晶熔化熱

電場施加條件	結晶熔化熱 (J/g)
0 V/mm	0.4784
700 V/mm	0.2322
700 V/mm (220°C 加電場 2 分鐘)	0.3752



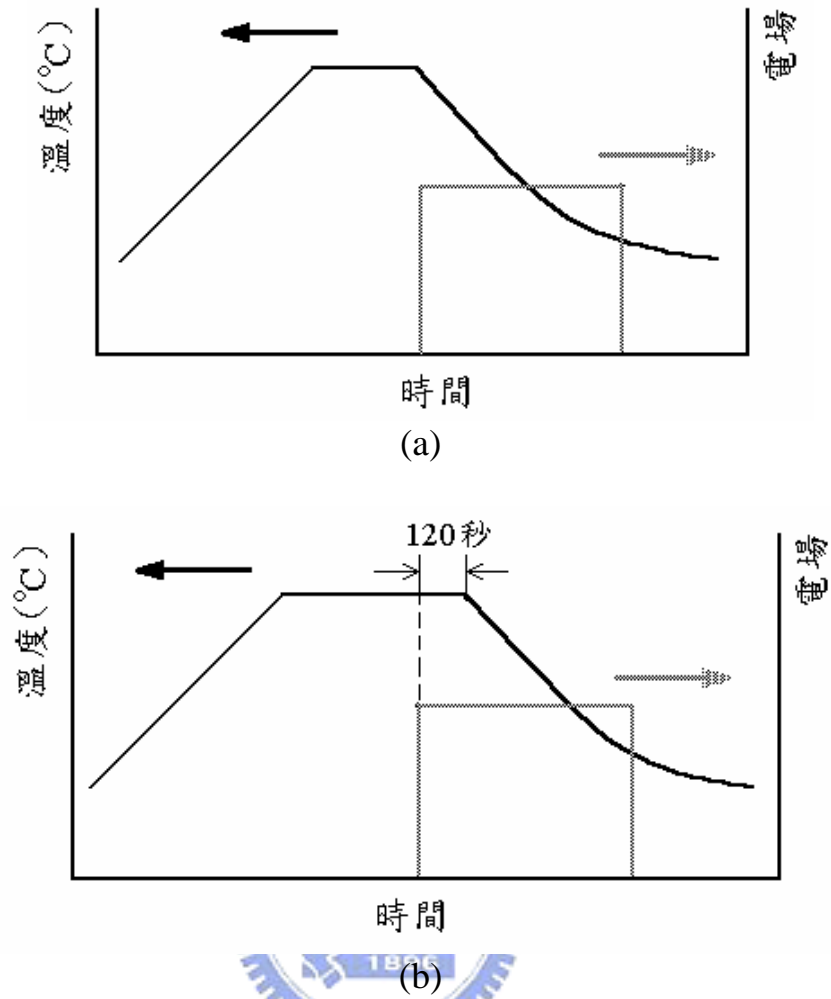


圖 5.1 PVDF 聚摻物非等溫結晶過程電場施加方式

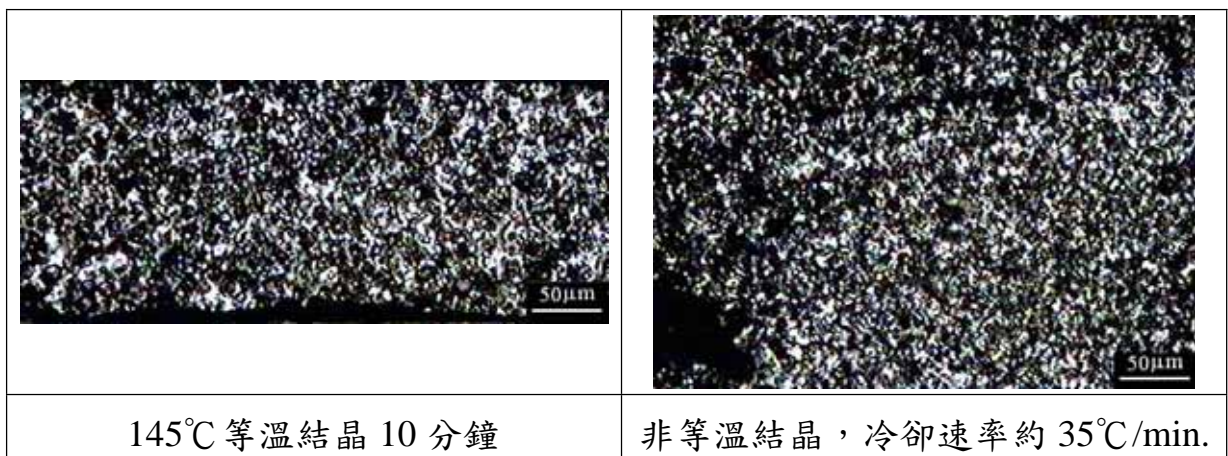


圖 5.2 PVDF/PP(10/90)之偏光顯微照片(無施加電場)

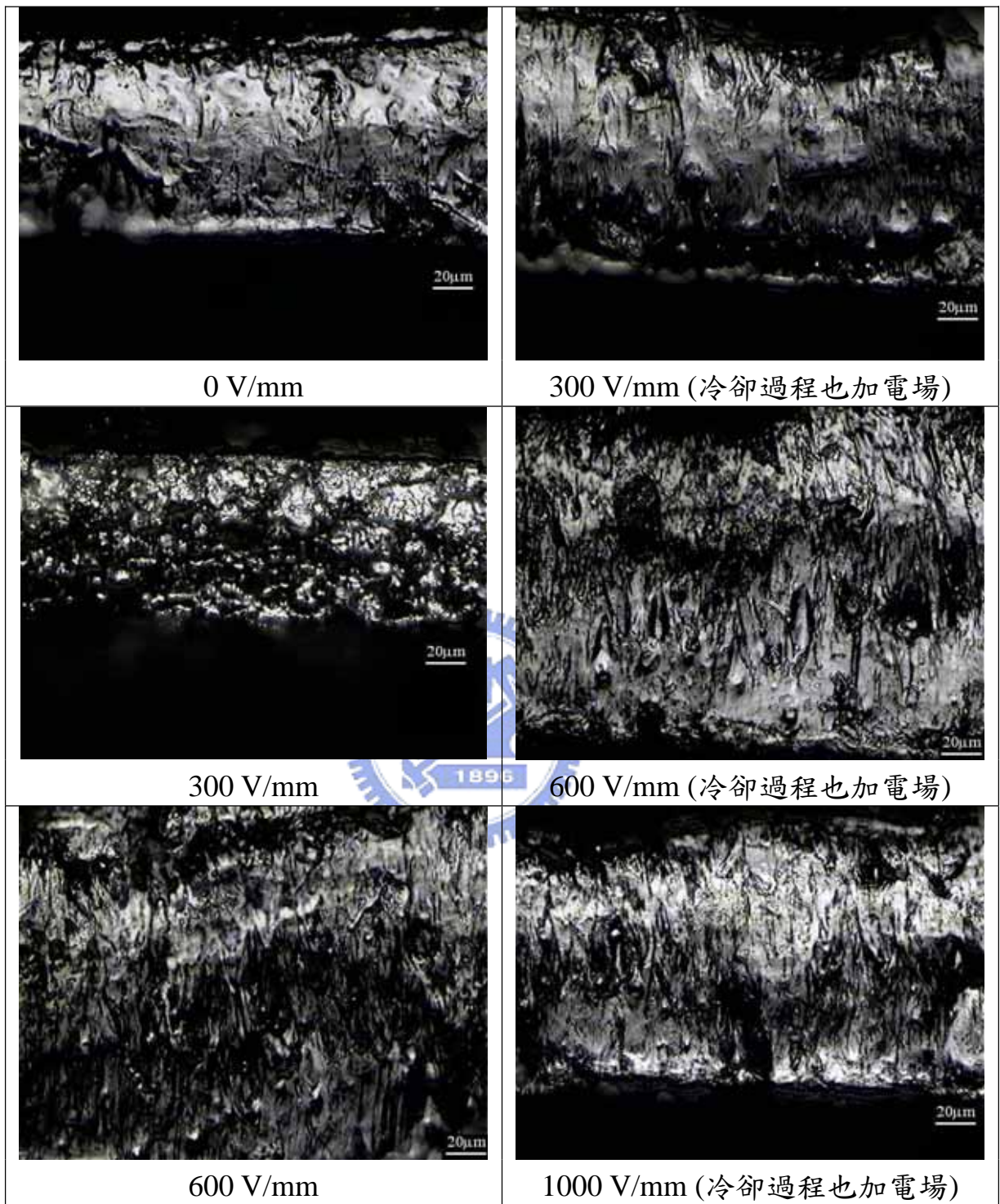


圖 5.3 PVDF/PP(10/90) 145°C 等溫結晶 10 分鐘之光學顯微照片

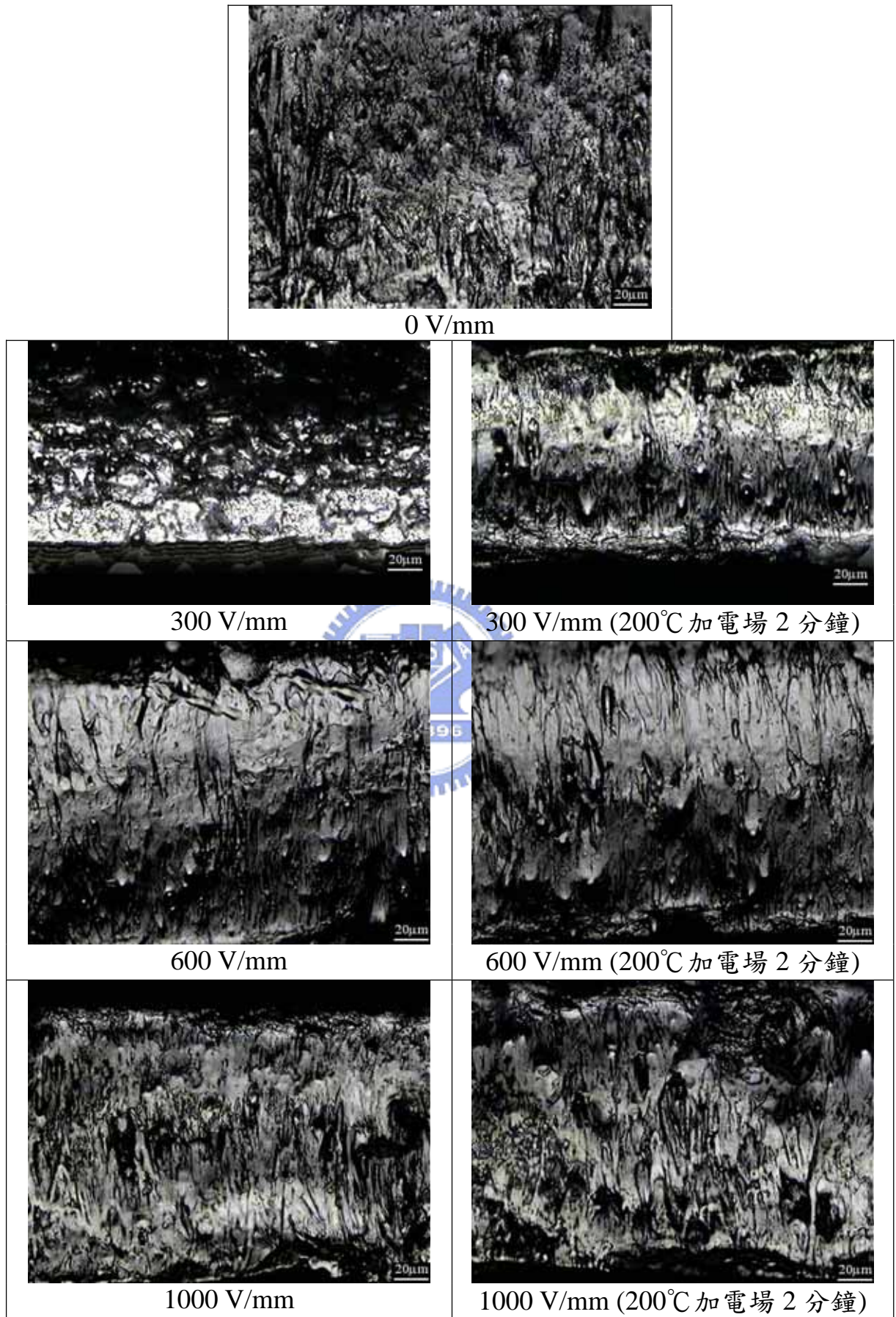


圖 5.4 PVDF/PP(10/90) 非等溫結晶之光學顯微照片

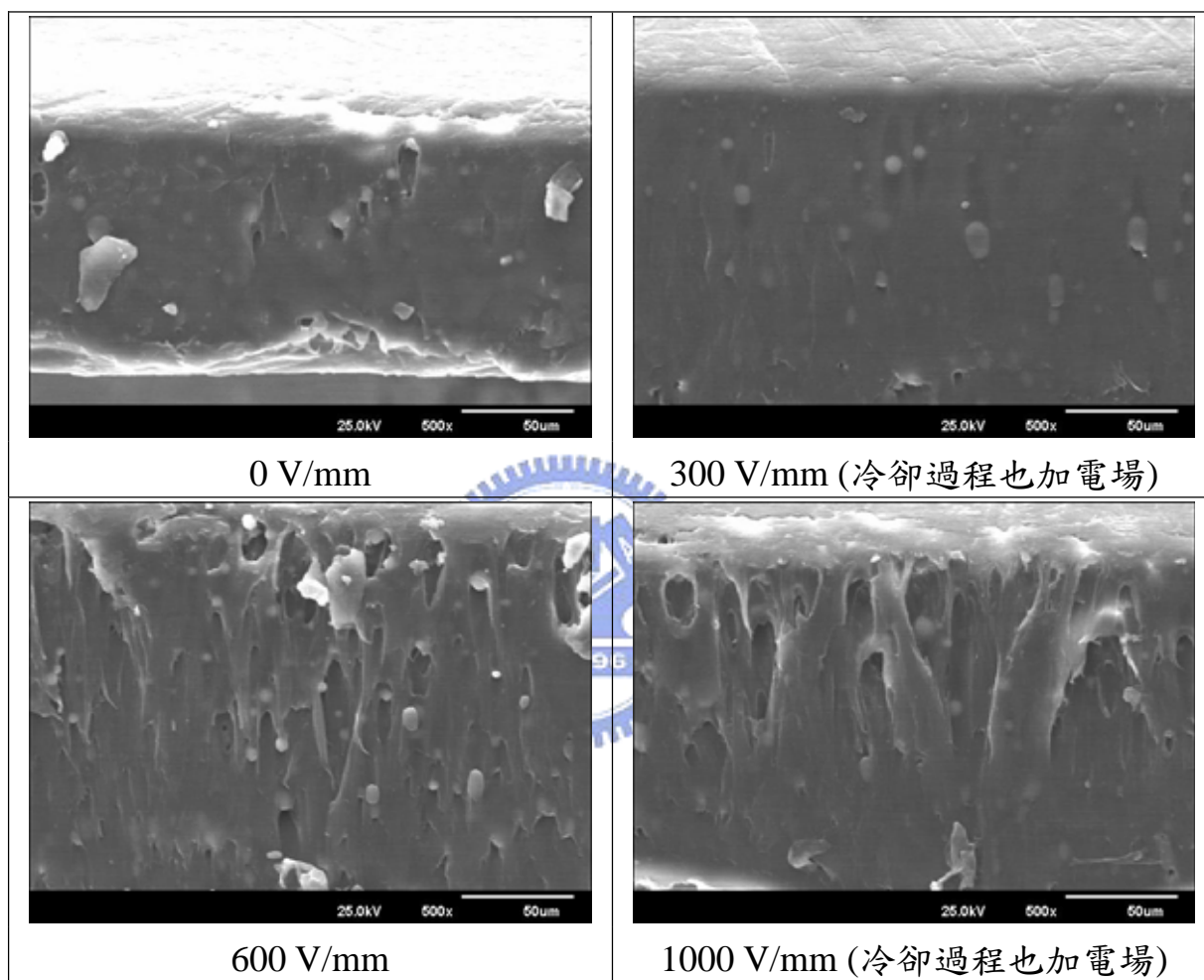


圖 5.5 PVDF/PP(10/90) 145°C 等溫結晶 10 分鐘之 SEM 照片



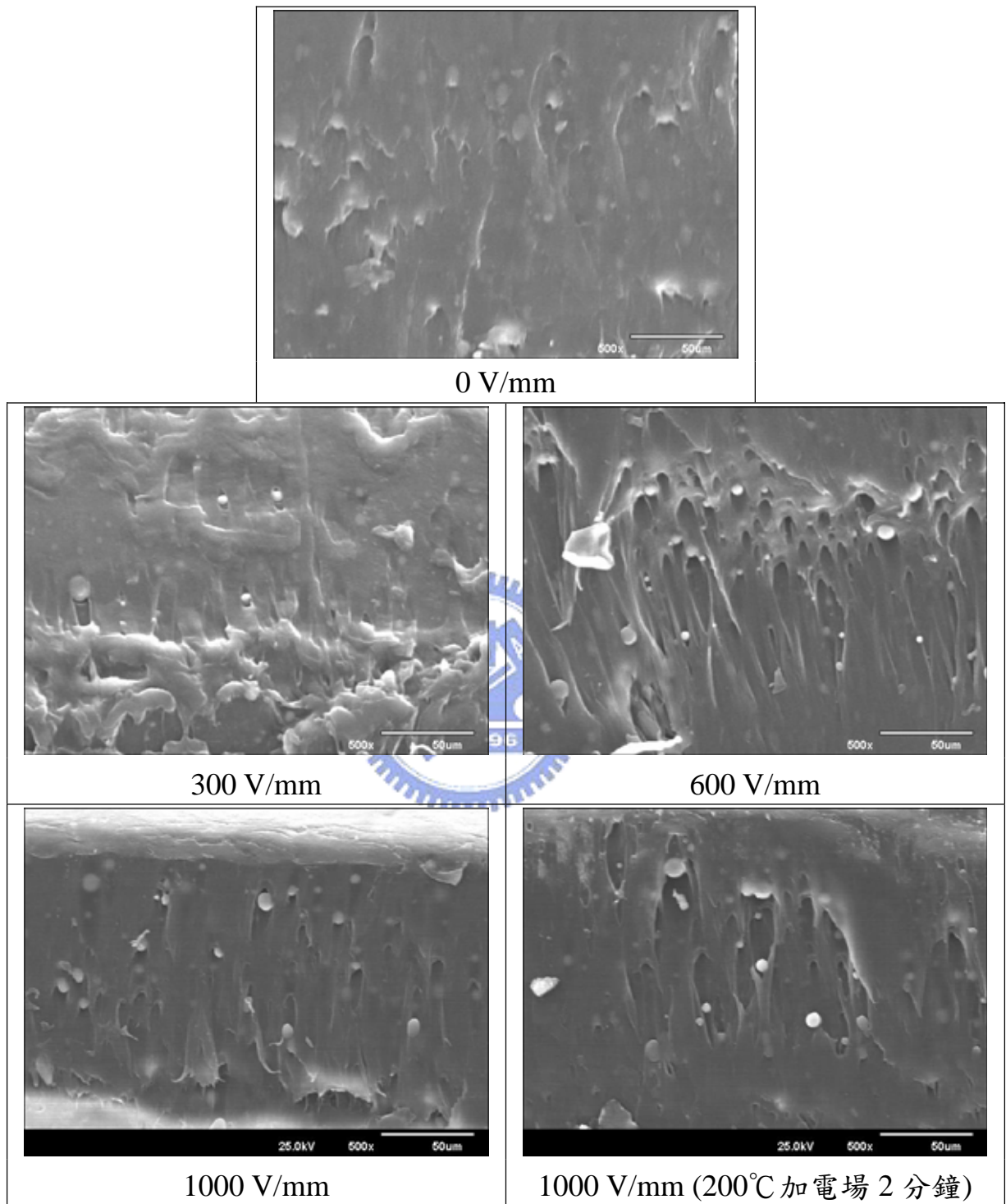
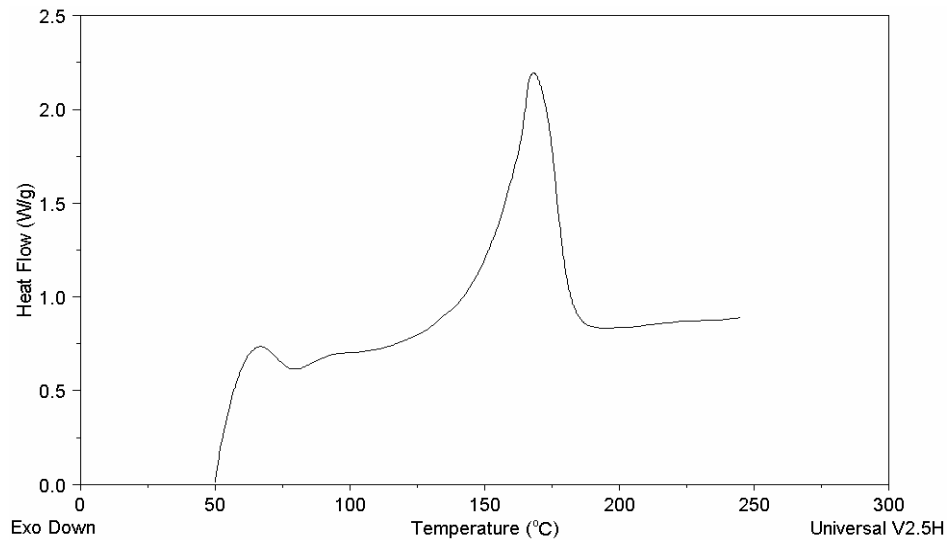
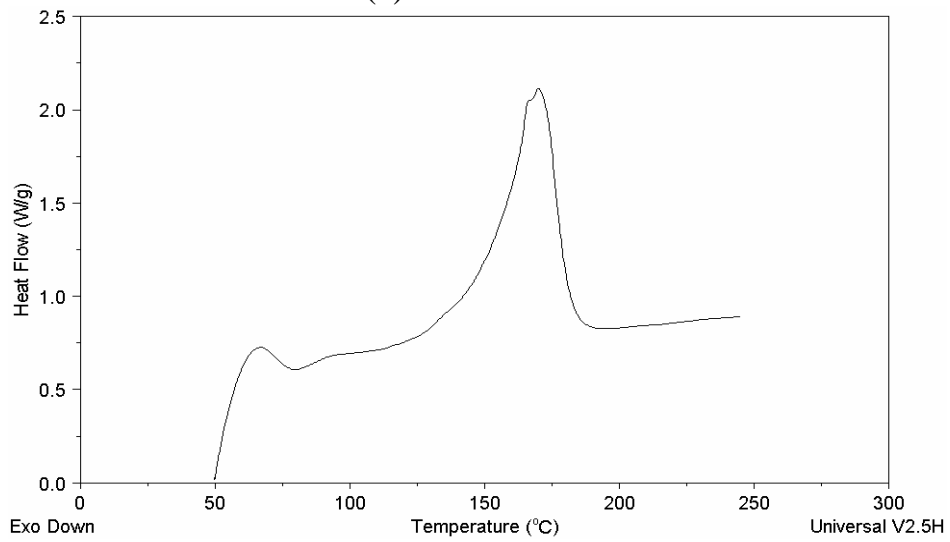


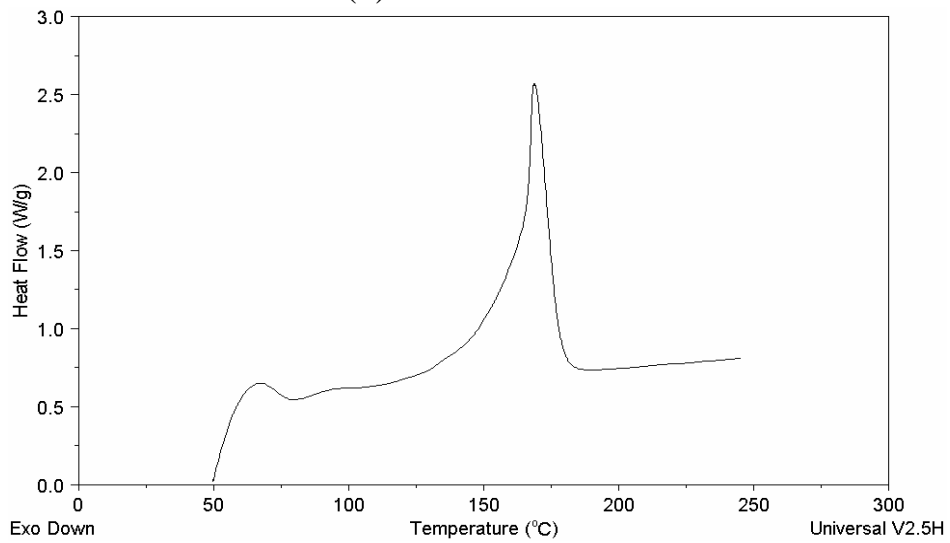
圖 5.6 PVDF/PP(10/90)非等溫結晶之 SEM 照片



(a)  $E = 0\text{V/mm}$

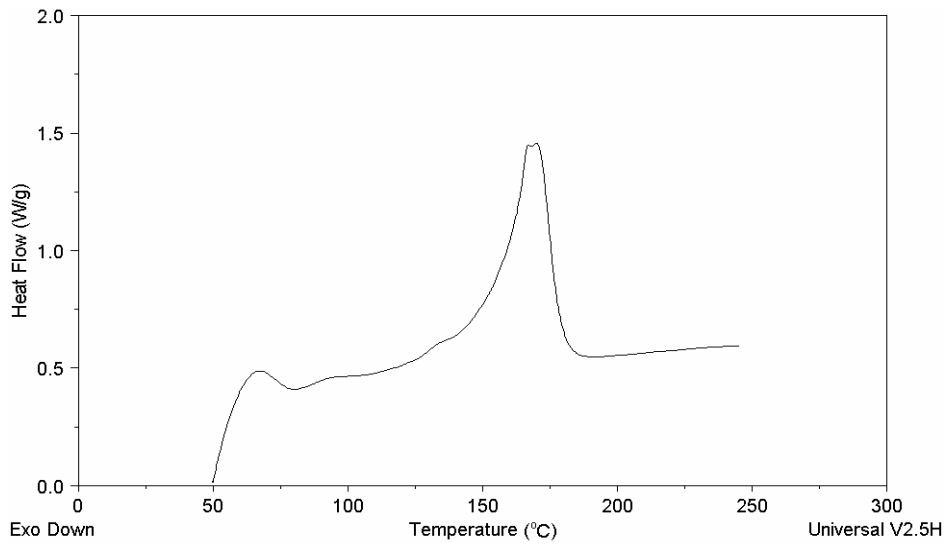


(b)  $E = 600\text{V/mm}$

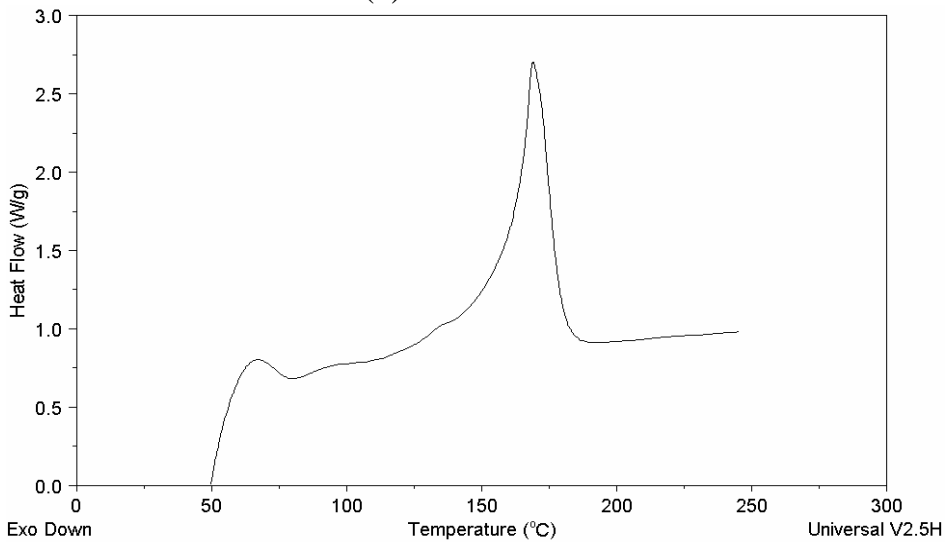


(c)  $E = 1000\text{V/mm}$  (冷卻過程也加電場)

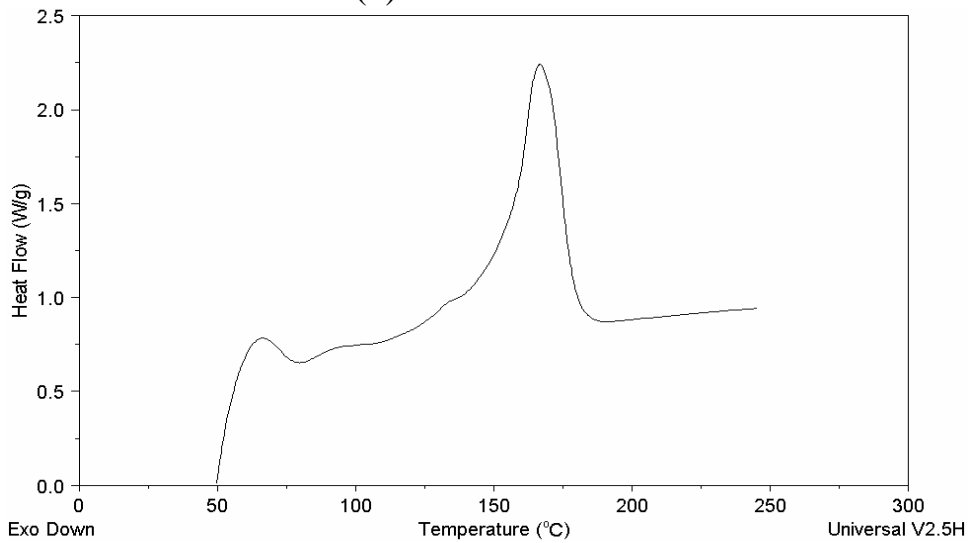
圖 5.7 PVDF/PP(10/90) 145°C 等溫結晶 10 分鐘之 DSC 掃描



(a)  $E = 0\text{V/mm}$



(b)  $E = 600\text{V/mm}$



(c)  $E = 1000\text{V/mm}$  (200°C加電場 2分鐘)

圖 5.8 PVDF/PP(10/90)非等溫結晶之 DSC 掃瞄

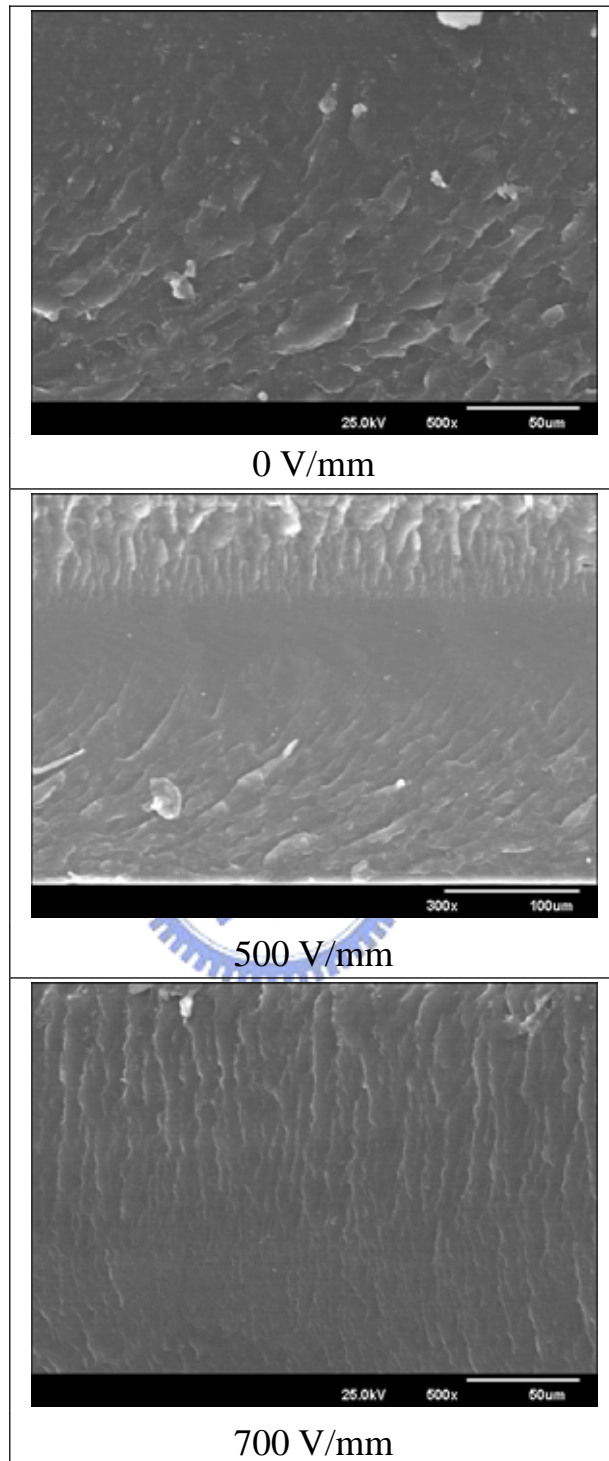


圖 5.9 PVDF/ABS(10/90) 145°C 等溫結晶 10 分鐘之 SEM 照片

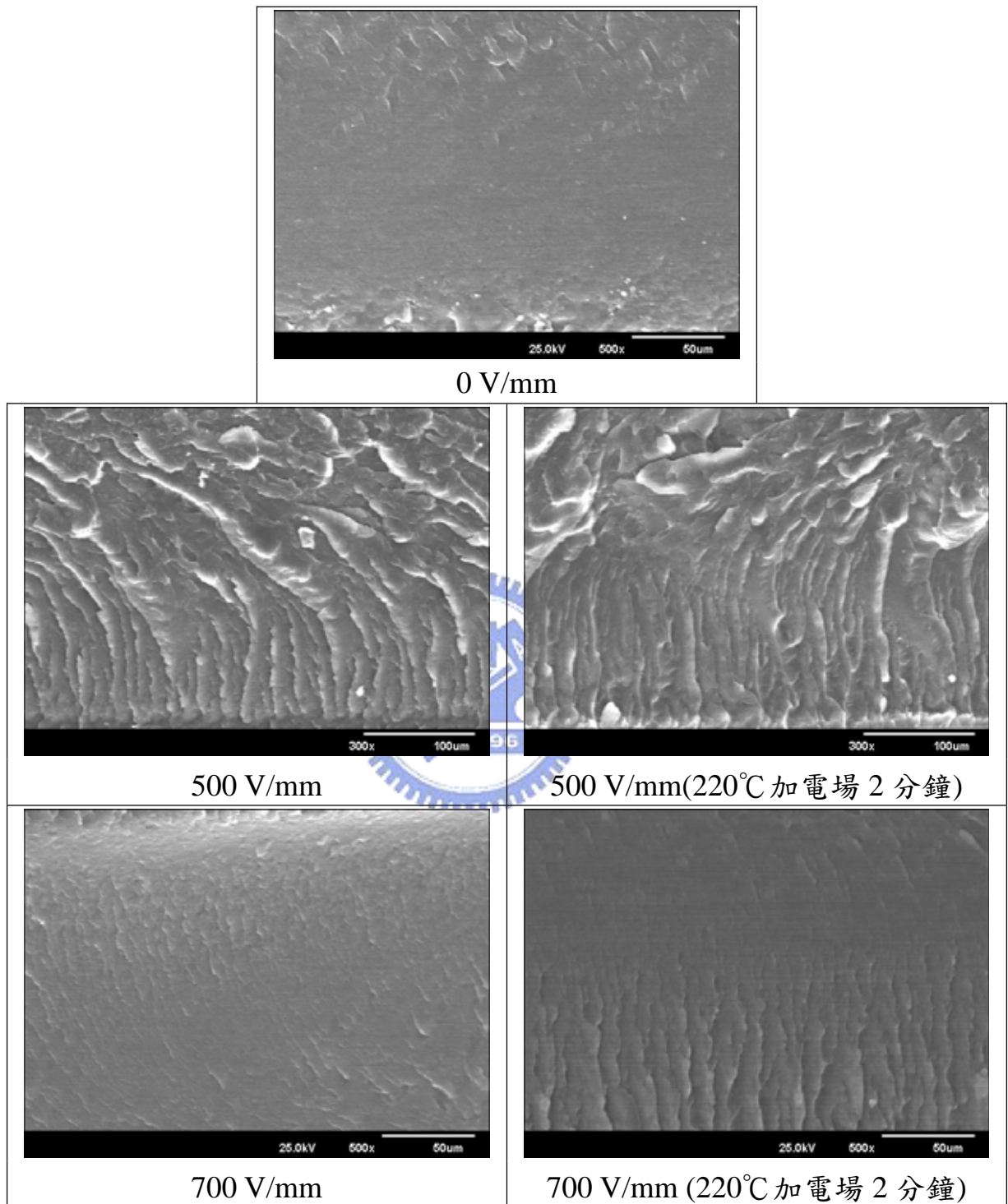


圖 5.10 PVDF/ABS(10/90)非等溫結晶之 SEM 照片

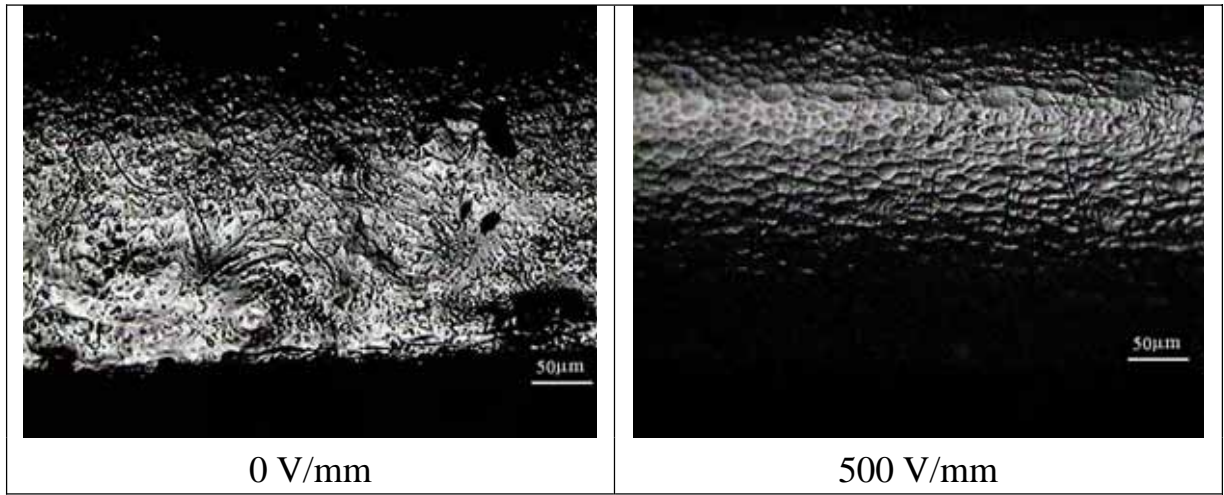


圖 5.11 PVDF/ABS(10/90) 145°C 等溫結晶 10 分鐘之光學顯微照片

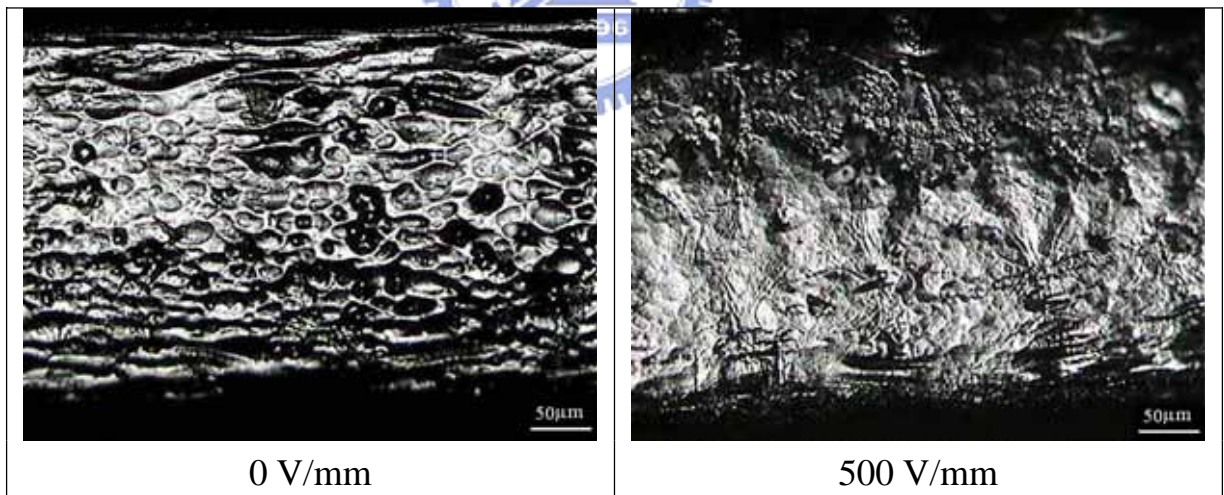
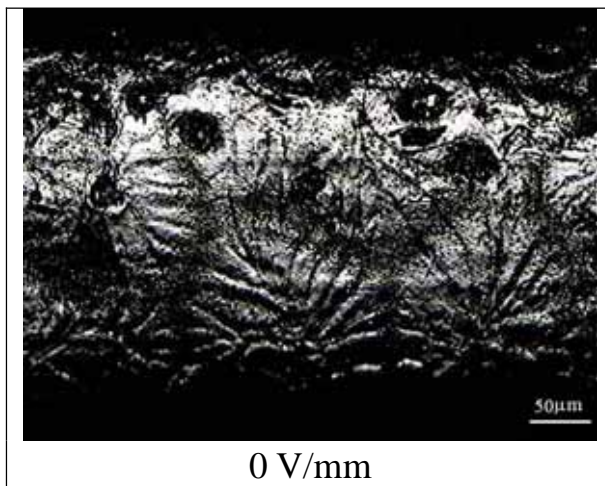
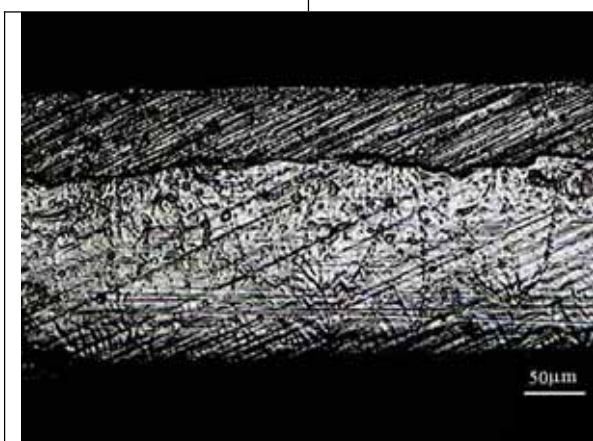


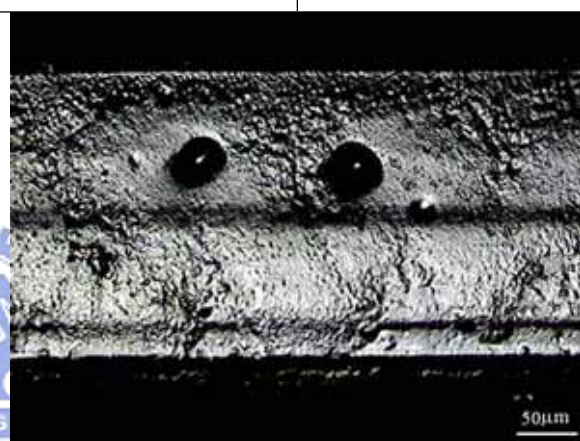
圖 5.12 PVDF/ABS(10/90) 非等溫結晶之光學顯微照片



0 V/mm



500 V/mm



500 V/mm(冷卻過程也加電場)



700 V/mm



700 V/mm(冷卻過程也加電場)

圖 5.13 PVDF/PMMA(10/90)145°C 等溫結晶 10 分鐘之光學顯微照片

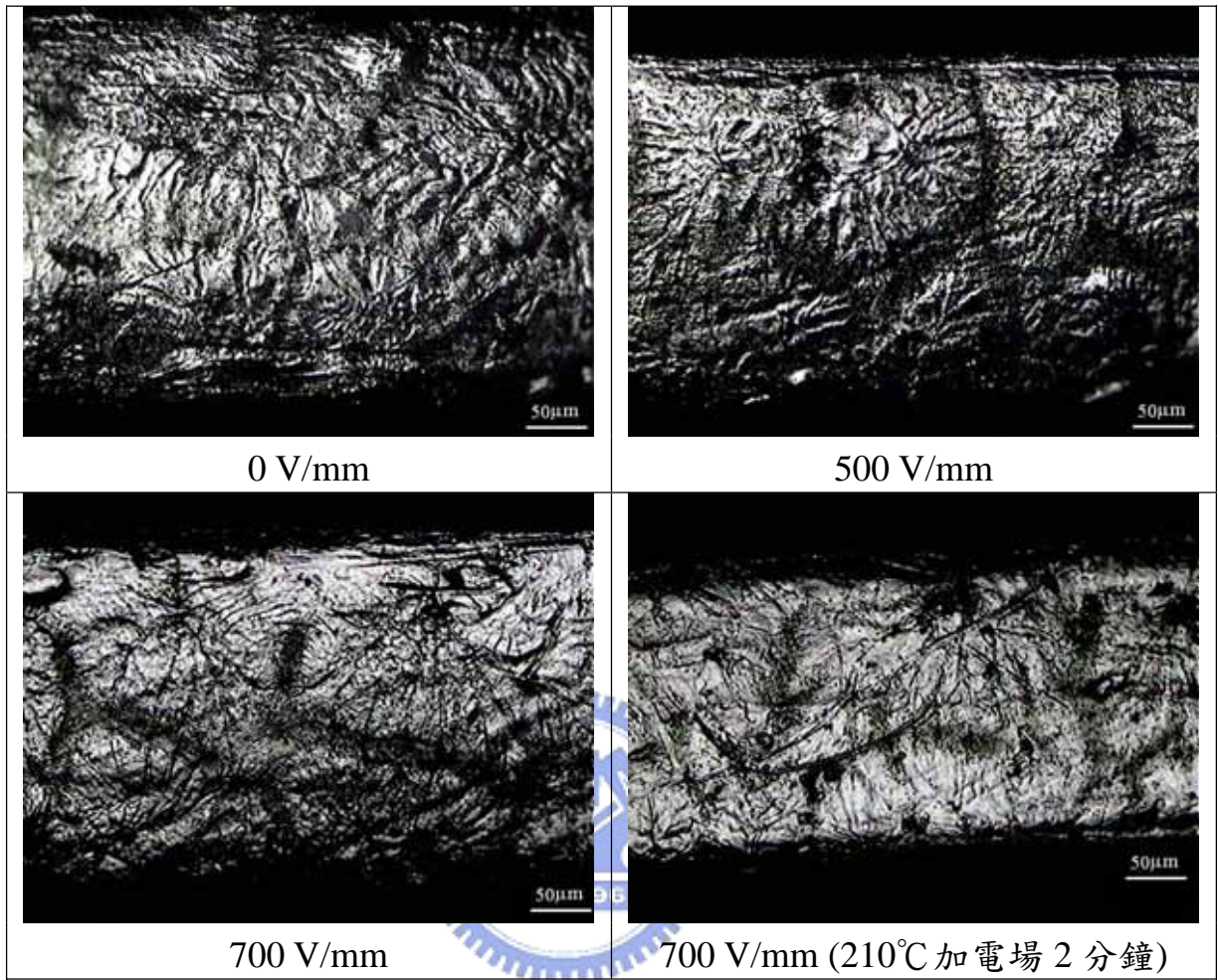


圖 5.14 PVDF/PMMA(10/90)非等溫結晶之光學顯微照片



## 第六章 結論與建議

本研究對於極性高分子 PVDF 及其與非極性的聚摻物在電場作用下高階結構形成之影響已有初步瞭解，綜合以上實驗可得出以下幾點結論

1. 在 PVDF 等溫結晶的過程中施加電場會降低成核所需自由能，導致成核數量增加，形成的球晶平均尺寸會降低，且所得到之結晶度會提高。
2. 在 PVDF165°C 等溫結晶的過程中，電場施加會使有極性之 $\gamma$ 相結晶比例增加， $\alpha$ 相減少。若以同一電場強度比較，在等溫結晶外的冷卻過程也施加電場所得到的球晶會比只有在等溫過程施加電場所得到的球晶來的小且尺寸平均，就結晶度而言，在等溫及之後的冷卻過程均加電場能得到最大的結晶度。
3. 非等溫結晶過程下施加電場對結晶大小影響不大，但因為電場使成核率增加，結晶分佈會較密。
4. 對 PVDF/PP(10/90)材料施加電場 600V/mm 以上，會出現平行於電場方向之配向結構，分散向的 PVDF 也會沿著電場方向排列，且在黏度較低的時候加電場配向效果會較顯著。
5. 以 SEM 觀察電場對 PVDF/ABS(10/90)的影響發現，材料截面在未施加電場時呈較平坦狀或鱗片圖案，當電場達 500V/mm 以上時會開始出現對齊電場方向的凸起條紋結構。
6. PVDF/PMMA(10/90)在未施加電場下會出現樹枝狀凸起結構，外圍並形成接近圓形狀，當電場施加後，此結構會變得較細較淺甚至不見，至於是否為球晶結構尚有待驗證。

在本實驗中，有一些待改進與檢討之處列舉如下

1. 受限於實驗裝置與儀器性能，所施加的電場強度最大只能到 1000V/mm，材料受此電場以上之強度影響也許會有更明顯的變化或其它結構出現。
2. 本實驗裝置只能對一側之電極施行冷卻，使溫度分佈均勻性不佳，若能改善傳熱之均勻性並克服即時觀察在裝置上所遇到的難題，可以得到更準確的結果。

3. 摻混材料之試片處理是一關鍵技術，若處理不好會無法觀察到預期的結果。本實驗所用之 PVDF 是很好的抗腐蝕材料，且不易找到適合的溶劑，故只能用丙酮對 ABS、PMMA 進行蝕刻，但因為其所佔比例高達 90%，效果並不佳，期望未來能找出適合的蝕刻方法或染色方法。此外也可嘗試改變混合比例，使電場在摻混材料中的效果隨著 PVDF 比例的增加更加凸顯。

目前的文獻及本研究均顯示電場要達到一定的程度以上才會對高分子材料在高階結構形成時有所影響，然而目前一般的成形流路及模具厚度都太大，電場要達到一定的規模有其難度，所以在成形的應用上尚有困難。不過前幾年開始興起發展的微奈米熱壓，因為材料厚度僅有微米或次微米尺度，電場很容易達到 1kV/mm 以上，是可以考慮的發展方向。



## 參考文獻

- [1] Masaru Ishikawa, “Stability of plastic deformation and toughness of polycarbonate blend with poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer”, *Polymer*, Vol. 36, pp. 2203-2210, 1995
- [2] Aji P. Mathew and Sabu Thomas, “Izod impact behavior of nature rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks”, *Materials Letters*, Vol. 50, pp. 154-163, 2001
- [3] P.-Y. B. Jar and R.A. Shanks, “Transparency enhancement in semicrystalline PEEK through variation of polymer morphology”, *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, pp. 707-715, 1996
- [4] B. Na, Q. Zhang, Q. Fu, G. Zhang, K. Shen, “Super polyolefin blends achieved via dynamic packing injection molding: the morphology and mechanical properties of HDPE/EVA blends”, *Polymer*, Vol. 43, pp. 7367-7376, 2002
- [5] T. Miyata and T. Masuko, “Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate)”, *Polymer*, Vol. 39, pp. 1399-1404, 1998
- [6] F. Jay, J. M. Haudin, B. Monasse, “Shear-induced crystallization of polypropylenes: effect of molecular weight”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 34, pp. 2089-2102, 1999
- [7] G. Kumaraswamy, A. M. Issaian, and J. A. Kornfield, “Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination”, *Macromolecules*, Vol. 32, pp. 7537-7547, 1999
- [8] J. Font and J. Muntasell, “Effect of ball milling on semicrystalline bisphenol A polycarbonate”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 35, pp. 681-687, 2000
- [9] J. Font, J. Muntasell, E. Cesari, “Cold-crystallization of poly(ether-ether-ketone) amorphized by ball milling”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, pp. 1665-1673, 2001
- [10] J. P. Martin, S. R. McCartney, R. G. Kander, “An investigation of the

microstructure of a cryogenically mechanically alloyed polycarbonate-poly(aryl ether ether ketone) system”, J. Mater. Sci., Vol. 38, pp. 195-200, 2003

- [11] D. M. Esterly, B. J. Love, “Phase transformation to  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) by milling”, J. Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 42, pp. 91-97, 2004
- [12] B. K. Hong, W. H. Jo, I. S. Hwang, “The effect of electric field on the crystallization of polyamide-6,6 by rheological measurement”, Polymer, Vol. 37, pp. 4183-4185, 1996
- [13] C. Park and R.E. Robertson, “Crystallization of poly(ethylene oxide) in a photopolymerizable monomer under an electric field”, Polymer, Vol. 42, pp. 2597-2609, 2001
- [14] Y. Ye, G. E. Wnek, S. Krause, T. W. Smith, “Effect of crystallization on the morphologies of block copolymer/homopolymer blends cast in an electric field”, J. Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 34, pp. 309-315, 1996
- [15] S. Y. Chou, L. Zhuang, L. Guo, “Lithography induced self-construction of polymer microstructures for resistless patterning”, Appl. Phys. Lett., Vol.75, pp. 1004-1006, 1999
- [16] H. Schiff, L. J. Heyderman, M. A. der Maur, J. Gobrecht, “Pattern formation in hot embossing of thin polymer films”, Nanotechnology, Vol.12, pp. 173-177, 2001
- [17] 木村恒久, “磁場を用いた成形加工の可能性”, 成形加工, Vol. 15, pp. 784-787, 2003
- [18] 飛田雅之, “磁場配向による異方性高分子材料”, 成形加工, Vol. 15, pp. 788-793, 2003
- [19] H. Ezure, T. Kimura, S. Ogawa, E. Ito, “Magnetic orientation of isotactic polystyrene”, Macromolecules, Vol. 30, pp. 3600-3605, 1997
- [20] H. Sata, T. Kimura, S. Ogawa, E. Ito, “Magnetic orientation of

- poly(ethylene-2,6-naphthalate) during crystallization from melt”, *Polymer*, Vol. 39, pp. 6325-6330, 1998
- [21] T. Kimura, T. Kawai, Y. Sakamoto, ” Magnetic orientation of poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer*, Vol. 41, pp. 809-812, 2000
- [22] T. Kawai and T. Kimura, “Magnetic orientation of isotactic polypropylene”, *Polymer*, Vol. 41, pp. 155-159, 2000
- [23] H. Kim and J.W. Lee, “Effect of ultrasonic wave on the degradation of polypropylene melt and morphology of its blend with polystyrene”, *Polymer*, Vol. 43, pp. 2585-2589, 2002
- [24] Susan Dadbin, “Surface modification of LDPE film by CO<sub>2</sub> pulsed laser irradiation”, *European Polymer Journal*, Vol. 38, pp. 2489-2495, 2002
- [25] W. Kesting, T. Bahners, E. Schollmeyer, “The effect of vacuum-ultraviolet laser wavelengths on the surface treatment of polyolefinic polymers”, *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 31, pp. 887-890, 1993
- [26] L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, 2001
- [27] H. L. Marand, R. S. Stein, “Isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride) in the presence of high static electric fields. I. Primary nucleation phenomenon”, *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 26, pp. 1361-1383, 1988
- [28] 滝本淳一, “電場および磁場でのレオロジー挙動”, *成形加工*, Vol. 15, pp. 780-783, 2003