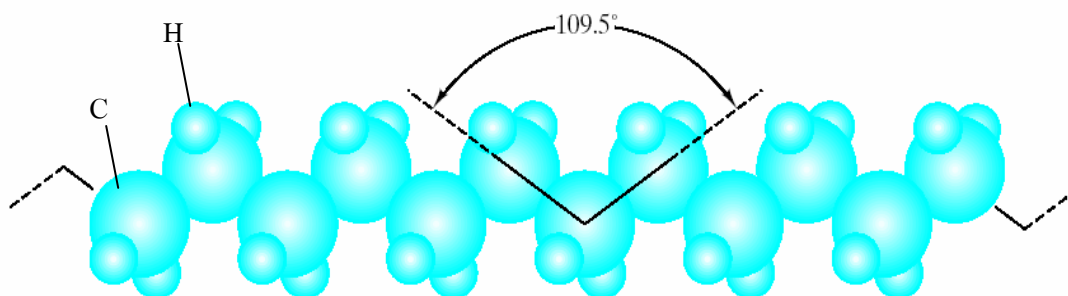


พอลิเมอร์

พอลิเมอร์เป็นวัสดุโมเลกุลที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยเรียกว่าเมอร์ (mer) หรือ โมโนเมอร์ (monomer) เรียงต่อกันเป็นโซ่ยาวทำให้พอลิเมอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยแบ่งออกเป็น พอลิเมอร์อนินทรีย์ (inorganic polymer) และพอลิเมอร์อินทรีย์ (organic polymer) ในที่นี้จะกล่าว เฉพาะพอลิเมอร์อินทรีย์

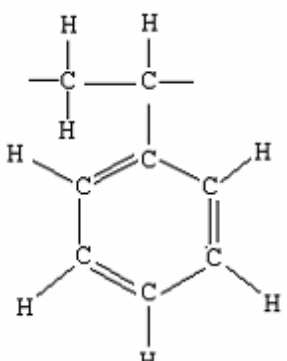
พอลิเมอร์อินทรีย์ส่วนใหญ่ประกอบด้วยอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมคาร์บอน โดย อะตอมคาร์บอนอยู่ที่แกนกลางคล้ายกับเป็นกระดูกสันหลัง อะตอมคาร์บอน C^6 มีการจัดเรียง อิเล็กตรอน (electron configuration) แบบ $1S^2 2S^2 2P^2$ เมื่ออิเล็กตรอนไฮบริด (hybrid) เป็น $1S^2 2S^1 2P^3$ ในรูป เททราฮีดรอน (tetrahedron) และเกิดพันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) ที่แข็งแรง กับอะตอมอื่น โดยมีพันธะเดียวกับอะตอมคาร์บอนอื่นอยู่ที่แกนกลางซึ่งต่อกันเป็นโซ่โมเลกุล ขนาดใหญ่ มีมุมพันธะระหว่างคาร์บอนเท่ากับ 109.5° ถ้าอะตอมด้านข้างของคาร์บอนเป็นอะตอม ไฮโดรเจนซึ่งเป็นพันธะทุติยภูมิ (secondary bond) จะได้พอลิเอทิลีน (PE) ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โซ่โมเลกุลพอลิเอทิลีนมีอะตอมคาร์บอนอยู่ที่แกนกลาง

ถ้าอะตอมด้านข้างเป็นอะตอมฟลูออรีน จะได้พอลิเททราฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoro ethylene, PTFE) ซึ่งสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ขึ้นกับอะตอมหรือกลุ่มอะตอมด้านข้าง (side group atoms) ตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์บางชนิด

ตารางที่ 1 โครงสร้างเมอร์ อุณหภูมิหลอมเหลว T_m อุณหภูมิทรานซิชันแก้ว T_g และการใช้งานของพอลิเมอร์บางชนิด

พอลิเมอร์	โครงสร้างเมอร์	T_m (°C)	T_g (°C)	การใช้งาน
พอลิเอทิลีน(PE) $(-C_2H_4-)_n$	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ -C- & -C- \\ & \\ H & H \end{array}$	98-115	-110	ถุงเย็น ขวดพลาสติก
พอลิโพรพิลีน(PP) $(-C_3H_6-)_n$	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ -C- & -C- \\ & \\ H & CH_3 \end{array}$	168-175	-20	ถุงร้อน ขวดน้ำ
พอลิสไตรีน (PS) $(-CH_2-CH-)_n$ C_6H_5		-	74-105	โฟม กล่องเบตเตอร์
พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) $(-C_2H_3Cl-)_n$	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ -C- & -C- \\ & \\ H & Cl \end{array}$	212	75-105	ฉนวนไฟฟ้า ท่อน้ำ
พอลิเตทราฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) $(-C_2F_4-)_n$	$\begin{array}{cc} F & F \\ & \\ -C- & -C- \\ & \\ F & F \end{array}$	335		เทฟลอน เสื้อกันกรด

ประเภทของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์จำแนกได้เป็นพลาสติก และอีลาสโตเมอร์ (Elastomer) หรือยาง ซึ่งมีขีดจำกัดความยืดหยุ่นมากกว่าของแข็งทั่วไป เมื่อยืดหรือดัดงอด้วยตัวภาระ (load) ที่ไม่เกินขีดจำกัดยืดหยุ่น พอลิเมอร์จะเปลี่ยนรูป และเมื่อเอาตัวภาระออกพอลิเมอร์จะกลับคืนสู่สภาพเดิม พลาสติกจำแนกเป็น เทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) และเทอร์โมเซต (thermoset)

เทอร์โมพลาสติก

เทอร์โมพลาสติก เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พอลิสไตรีน พอลิเอไมด์ (polyamide) เป็นต้น มีโครงสร้างทั่วไปเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ยาวที่งอขดไปมา จึงมีลักษณะอ่อนนุ่ม เมื่อทำให้หลอมเหลวด้วยความร้อน จะเป็นของไหลที่มีความหนืดมาก และเมื่อเย็นลงจะแข็งตัวเป็นพลาสติก ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีไม่เปลี่ยนแปลง จึงสามารถนำวัสดุเทอร์โมพลาสติกมาทำรีไซเคิลใหม่ได้ โดยการหลอมและขึ้นรูปใหม่ เทอร์โมพลาสติกไม่มีพันธะเชื่อมโยงระหว่างโซ่ แต่มีการพันกันของสายโซ่โมเลกุล ซึ่งคล้ายกับเป็นพันธะเชื่อมโยงระหว่างโซ่ ทำให้มีรูปร่างแบบเมตริกซ์ (matrix) ซึ่งความแข็งแรง และความแข็ง (hardness) ของเมตริกซ์ที่ได้นั้น ขึ้นอยู่กับสมบัติของหน่วยเมอร์ หรือมอนอเมอร์ และน้ำหนักโมเลกุลที่สูงของโซ่ โดยสมบัติทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกขึ้นกับสถานะในการผลิต ฐานฐานวิทยา อัตราการตกผลึก และการจัดเรียงตัวของผลึก

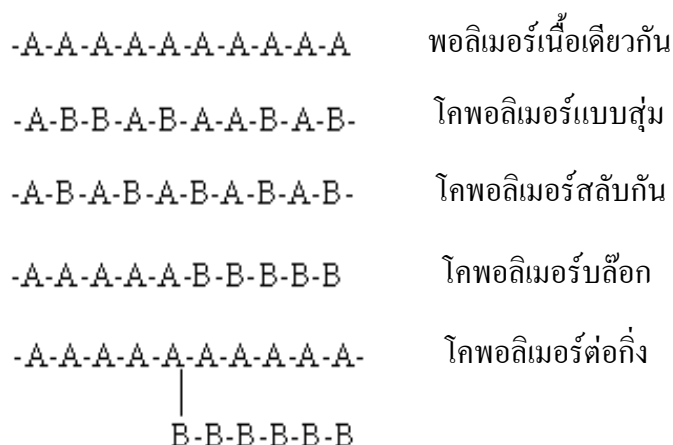
เทอร์โมเซต

เทอร์โมเซตได้แก่ อีพอกซี (epoxy) พอลิเอสเทอร์ (polyesters) และไวนิลเอสเทอร์ (vinylesters) เป็นต้น เทอร์โมเซตเป็นพอลิเมอร์เชิงสาขา (branched polymer) ที่มีครอสลิงค์ (cross linked) เกิดจากอะตอมกลุ่มข้างของโซ่ทำปฏิกิริยากับอะตอมอื่นในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ทำให้เกิดพอลิเมอร์เครือข่าย (network polymer) เมื่อผ่านกรรมวิธีการสังเคราะห์โดยกระบวนการให้ความร้อนหรือความดัน จะเกิดโครงสร้างที่มีครอสลิงค์ของโครงร่างเครือข่ายสามมิติ โดยครอสลิงค์มีพันธะโคเวเลนต์ระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความคงทน ไม่หลอม หรือละลายได้ง่าย มีความแข็งแรงสูง มีความต้านทานสารละลาย มีเสถียรภาพทางความร้อน และต้านทานการเกิดออกซิเดชันได้ดี สมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการ

เชื่อมโยง และน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่ที่เชื่อมโยง ถ้าการเชื่อมโยงมากจะทำให้เมตริกซ์มีความแข็งแรงมาก หรือมีมอดุลัสยืดหยุ่น (elastic modulus) สูง ถ้าสายโซ่ที่เชื่อมโยงมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง จะทำให้โมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้ยาก จะได้พลาสติกที่มีความเปราะ มีความเครียดต่ำ ความต้านทานต่อแรงกระแทกน้อย และไม่เหนียว เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปหลอมใหม่ โครงสร้างที่เชื่อมโยงด้วยครอสลิงก์ถูกทำลายไป และโครงสร้างใหม่ของพอลิเมอร์ไม่มีครอสลิงก์ในรูปแบบเดิมนั่นคือ ไม่เกิดกระบวนการย้อนกลับ ทำให้ไม่สามารถนำพอลิเมอร์ชนิดนี้กลับมารีไซเคิลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมือนเดิมได้อีก

โคพอลิเมอร์และสารผสม

พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเมอร์ชนิดเดียวกัน เรียกว่า พอลิเมอร์เนื้อเดียวกัน (homopolymer) พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยเมอร์ต่างชนิดกันอย่างน้อย 2 ชนิดมาผสมกัน เรียกว่า โคพอลิเมอร์ (copolymer) ซึ่งเป็นการทำให้ได้พลาสติกที่มีคุณภาพที่ดีขึ้นและมีสมบัติตามต้องการ ถ้าเมอร์ A และเมอร์ B ต่อกันแบบไม่สม่ำเสมอเรียกว่า โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) ถ้าเมอร์ A และเมอร์ B ต่อสลับกันอย่างสม่ำเสมอ เรียกว่า โคพอลิเมอร์สลับกัน (alternating copolymer) ถ้าพอลิเมอร์ A และพอลิเมอร์ B ต่อกันเป็นบล็อกใหญ่เรียกว่า โคพอลิเมอร์บล็อก (block copolymer) ถ้าพอลิเมอร์ A มีโซ่พอลิเมอร์ B ต่อทางด้านข้างแบบตอกิ่งเรียกว่า โคพอลิเมอร์ตอกิ่ง (graft copolymer) ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 เมอร์ A และเมอร์ B ในโคพอลิเมอร์บางชนิด

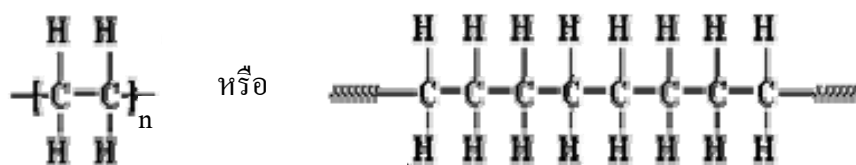
เมื่อผสมพอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปจะได้สารผสมพอลิเมอร์ (polymer blend) ถ้าสารผสมพอลิเมอร์ละลายซึ่งกันและกัน (miscible) จะได้สารผสมพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ถ้าสารผสมพอลิเมอร์ไม่ละลายซึ่งกันและกัน (immiscible) พอลิเมอร์ที่มีปริมาณน้อยกว่าจะกระจายอยู่ระหว่างพอลิเมอร์ที่มีปริมาณมากกว่าจึงเป็นเมตริกซ์ที่ต่อเนื่องกัน ถ้าสารผสมพอลิเมอร์ละลายซึ่งกันและกันได้บางส่วน (partially miscible) โมเลกุลของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งจะเข้าไปแทรกอยู่ในระหว่างผิวหน้าของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองมากขึ้น ถ้าผสมสารพอลิเมอร์ทั้งสองในปริมาณที่เหมาะสมจะได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติดีขึ้น และสามารถทำให้มีลักษณะรวมกันเป็นเนื้อเดียวกันได้

พอลิเอทิลีน

พอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติกประเภทพอลิโอเลฟิน สังเคราะห์จากโมเลกุลเอทิลีน C_2H_4 ซึ่งอะตอมคาร์บอนมีพันธะโคเวเลนต์ซึ่งเป็นพันธะคู่ ถ้าพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนแตกเป็นพันธะเดี่ยวสองพันธะจะได้เอทิลีนมอนอเมอร์ $-C_2H_4-$ เมื่อผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) จะได้พอลิเอทิลีนที่ประกอบด้วยเอทิลีนมอนอเมอร์ เรียงต่อกันเป็นโซ่ยาว ดังภาพที่ 3



(ก)



(ข)

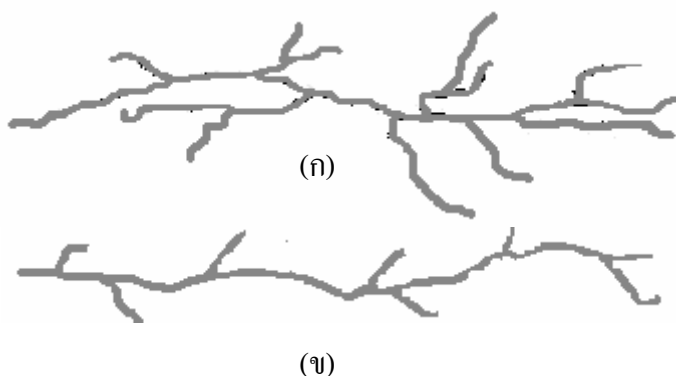
ภาพที่ 3 (ก) พันธะคู่ในโมเลกุลเอทิลีนแตกออกเป็นเอทิลีนมอนอเมอร์

(ข) โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอทิลีน

ที่อุณหภูมิห้องพอลิเอทิลีนมีสมบัติทนต่อกรด ด่าง และสารออกซิไดส์ แต่ไม่ทนต่อความร้อน และรังสี เมื่อถูกขีดข่วนจะเกิดรอยขีดได้ พอลิเอทิลีนเป็นวัสดุไม่มีขั้วจึงไม่สามารถนำไฟฟ้า และไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ แต่ถ้าสูงกว่าอุณหภูมิห้อง พอลิเอทิลีนสามารถพองตัวและละลายได้ใน พารา-ไซลีน (p-xylene) ไตรคลอโรเบนซีน (trichlorobenzene) เดเคน (decane) และเดคาลิน (decalin) พอลิเอทิลีนที่ผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่แตกต่างกัน มีความหนาแน่นไม่เท่ากัน โดยมีจุดหลอมเหลวขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของโครงสร้างโซ่ ซึ่งแบ่งตามความหนาแน่นได้ 3 ชนิดหลัก ดังนี้

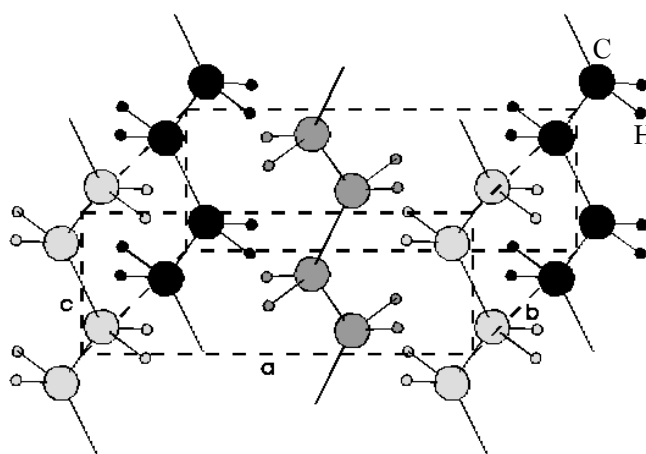
1. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ผลิตจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันเอทิลีนแบบอนุมูลอิสระ (free radical) โดยใช้ความดันสูง ที่อุณหภูมิประมาณ 150-200 °C บางครั้งเรียกว่าพอลิเอทิลีนความดันสูง พอลิเมอร์ที่ได้จะมีโซ่กิ่งก้านสาขาเป็นจำนวนมาก ดังภาพที่ 4 (ก) ทำให้พอลิเอทิลีนมีความหนาแน่นต่ำ ความเป็นผลึกน้อย และมีจุดหลอมเหลวต่ำในช่วงประมาณ 80-110 °C มีความอ่อนนุ่ม ดัดงอง่าย

2. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) ดังภาพที่ 4 (ข) มีสมบัติทั่วไปคล้ายพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ แต่มีกิ่งก้านสาขาน้อยกว่าและมีความแข็งแรงมากกว่า ผลิตจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบซิกเลอร์-เนดดา (Ziegler-Natta) หรือแบบฟิลลิปส์ (Phillips) โดยใช้ความดันต่ำ และผสมโคพอลิเมอร์จำพวก 1-alkene ประมาณร้อยละ 10 เช่น butane-1 (นิยมใช้กันมากและราคาถูก) hexane-1, octane-1 หรือ 4-methylpentane-1 ทำให้เกิดโซ่คาร์บอนสั้นๆที่พอลิเมอร์หลัก นิยมใช้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นชนิดนี้ทำแผ่นฟิล์มพลาสติก



ภาพที่ 4 โครงสร้างโซ่โมเลกุลของ (ก) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ
(ข) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น

3. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรงเกือบตลอดเส้น มีกิ่งก้านสาขาของโซ่ข้างแต่น้อยมาก โดยทั่วไปกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดนี้จะใช้ความดันต่ำมาก จึงเรียกว่าพอลิเอทิลีนความดันต่ำ ถ้าทำให้พอลิเอทิลีนตกผลึกจะได้โครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกดังภาพที่ 5 โดยมีมุมระหว่างแกนทั้งสามเป็นมุมฉาก ความยาวของแกน $a = 0.741 \text{ nm}$, $b = 0.494 \text{ nm}$ และ $c = 0.256 \text{ nm}$



ภาพที่ 5 โครงสร้างผลึกออร์โธโรมบิกของพอลิเอทิลีน

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนทางการค้า

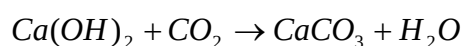
กระบวนการซีเกลอร์-เนตตา เป็นกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์พอลิเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ และอะลูมิเนียมอัลคิล (aluminum alkyl) ภายใต้ความดันที่สูงกว่าความดันบรรยากาศเพียงเล็กน้อย ประมาณ 2-4 บรรยากาศ และอุณหภูมิประมาณ $50^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ ทำในตัวกลางเฉื่อย เช่น เฮปเทน (heptane) หรือโทลูอิน (toluene) และในบรรยากาศเฉื่อย เช่น ในบรรยากาศของไนโตรเจน เนื่องจากพอลิเอทิลีนไม่ทำปฏิกิริยาในตัวกลางเฉื่อย ดังนั้นพอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ได้ จะตกตะกอนออกมา โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีกิ่งก้านข้างเพียงเล็กน้อย

กระบวนการฟิลลิปส์ เป็นกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งโครเมียมออกไซด์ (chromium oxide) ที่อยู่บนซิลิกา (silica) หรือ อะลูมินา (alumina) ในตัวกลางเฉื่อย เช่น ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) ภายใต้ความดันประมาณ 30-40 บรรยากาศ และอุณหภูมิ $90-160^{\circ}\text{C}$ พอลิเอทิลีนที่ได้มีโครงสร้างเชิงเส้นตรงเกือบสมบูรณ์

ฟิลเลอร์

ปัจจุบันนี้ มีการผสมสารตัวเติมหรือฟิลเลอร์ที่เหมาะสม ในพลาสติกชนิดต่างๆ เพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและเป็นการลดต้นทุนการผลิตพลาสติก การใช้ฟิลเลอร์จำเป็นที่จะต้องคำนึงถึงสมบัติต่างๆของสารผสม เช่น การกระจายตัวของสารฟิลเลอร์ในเนื้อพลาสติก การขัดสีของสารกับเครื่องมือ สารที่นิยมนำมาเป็นฟิลเลอร์ ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต เนื่องจากเป็นฟิลเลอร์ที่มีราคาถูก มีความขาว มีหลายขนาด และไม่เป็นพิษ

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากธรรมชาติได้แก่ เปลือกหอย โครงกระดูกสัตว์ หินอ่อน หินปูน และหินปะการัง แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยกระบวนการตกตะกอนหรือที่เรียกกันทั่วไปว่า CCP (Calcium Carbonate Precipitate) ได้จากกระบวนการผลิตหลายๆวิธี เช่น การนำปูนขาว (lime, Ca(OH)_2) ไปตกตะกอนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งมีปฏิกิริยาดังนี้



แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์มีข้อดีคือ มีความบริสุทธิ์มากกว่า มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และสามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกัน จึงเป็นฟิลเลอร์ที่นิยมใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมพลาสติก และยาง

การย่อยสลายพอลิเอทิลีนด้วยรังสี

รังสีเป็นพลังงานที่แผ่กระจายจากต้นกำเนิดออกไปในอากาศหรือตัวกลางใดๆ ในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเช่น รังสีความร้อน รังสีเอกซ์ รังสีแกมมา รังสีแอลฟา รังสีบีตา และรังสีนิวตรอน ฯลฯ หน่วยที่ใช้วัดปริมาณรังสีคือ Gy (gray) โดย 1 Gy (= 100 rad) เท่ากับพลังงานรังสี 1 จูลต่อมวลสาร 1 กิโลกรัม (1 J/kg) พอลิเมอร์แต่ละชนิดมีความทนทานต่อรังสีได้ไม่เท่ากันการฉายรังสีจากแหล่งกำเนิดรังสีไปยังพอลิเมอร์มีผลก่อให้เกิดการแตกของพันธะโคเวเลนต์ของอะตอมคาร์บอน และเกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นโครงสร้างใหม่ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงเกิดรอยแตก รอยข่วน การซีดจาง ซึ่งส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์

พอลิเอทิลีนที่ผ่านการฉายรังสีในสภาวะสุญญากาศหรือภายใต้ก๊าซเฉื่อยจะเกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างโซ่ แต่เมื่อผ่านการฉายรังสีในอากาศหรือภายใต้ก๊าซออกซิเจนจะเกิดพันธะเชื่อมโยง หรือการแตกสลายของพันธะโคเวเลนต์ ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของรังสี ถ้ารังสีมีความเข้มข้นสูงจะเกิดพันธะเชื่อมโยง แต่ถ้ารังสีมีความเข้มข้นต่ำจะเกิดการแตกสลายของพันธะ แล้วเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศ

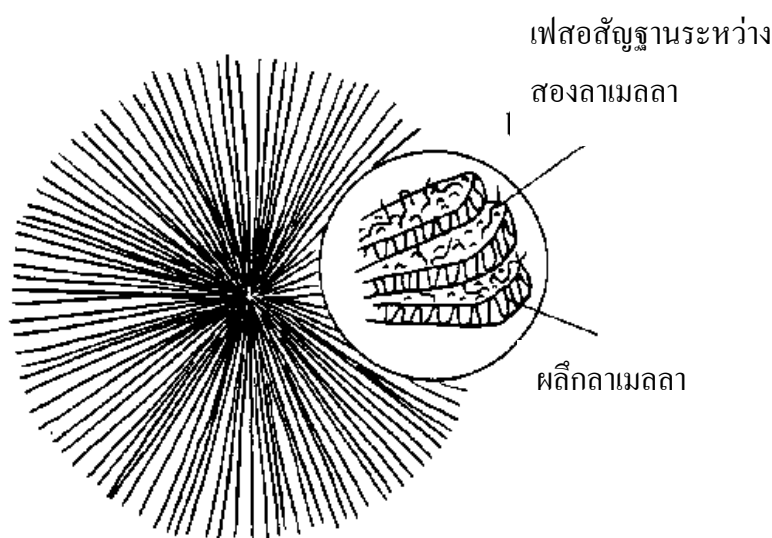
อุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิทรานซิชันแก้ว

เมื่อทำให้พอลิเมอร์ร้อนขึ้น พอลิเมอร์จะดูดกลืนพลังงานความร้อนเข้าไป ทำให้บางพันธะของโซ่พอลิเมอร์แตกออก หรือเปลี่ยนจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่ง ทำให้พอลิเมอร์อ่อนตัวและหลอมตัวที่อุณหภูมิหลอมเหลว โดยพอลิเมอร์จะอยู่ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลว เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวเล็กน้อย พอลิเมอร์ยังคงอยู่ในสถานะของเหลวเรียกว่าของเหลวเย็นยิ่งยวด (supercooled liquid) เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิทรานซิชันแก้ว (glass transition temperature, T_g) จะได้ของแข็งมีลักษณะใสเหมือนแก้วเรียกว่าของแข็งแก้ว (glassy solid) ซึ่งอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิทรานซิชันแก้วมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิห้อง ถ้าพอลิเมอร์มีอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิทรานซิชันแก้วต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง จะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นของเหลว ถ้าพอลิเมอร์มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิห้อง และมีอุณหภูมิทรานซิชันแก้วต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง จะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นของแข็งปนของเหลวเย็นยิ่งยวดที่มีความหนืดยืดหยุ่น ซึ่งสามารถดึงออกและยืดหยุ่นได้ และถ้าอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิทรานซิชันแก้วสูงกว่าอุณหภูมิห้องจะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นของแข็งอสัณฐาน (amorphous) ที่ใสเหมือนแก้ว และเปราะ

การแตกหักของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์เป็นโซ่โมเลกุลขนาดใหญ่ จึงทำให้แตกหักได้ยากกว่าโลหะ พอลิเมอร์แตกหักได้เพียงบางส่วนเท่านั้น การทำให้พอลิเมอร์ทั้งก้อนแตกหักทำได้ยากมาก เนื่องจากพอลิเมอร์มีขีดจำกัดในการแตกหัก พอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมกลุ่มข้างเหมือนกันอย่างต่อเนื่องและเป็นระเบียบ จะแตกหักได้ง่าย โดยผลึกจะเป็นของแข็งแยกจากอสัณฐานซึ่งอาจเป็นของเหลวเย็นยิ่งยวด พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนและอะตอมกลุ่มข้างมีการจัดเรียงไม่สม่ำเสมอหรือมีกิ่งก้านสาขา หรือมีโซ่ข้างขนาดใหญ่จะแตกหักได้ยาก

กระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์เริ่มจากการทำให้พอลิเมอร์ร้อนขึ้นจนถึงอุณหภูมิหลอมเหลว แล้วปล่อยให้พอลิเมอร์ค่อยๆเย็นลง พอลิเมอร์จะตกผลึก โดยเริ่มจากการเกิดนิวเคลียส (nucleation) ซึ่งนิวเคลียสจะค่อยๆเติบโต (growth) ขึ้นเป็นผลึก ถ้าตอนเริ่มต้นนิวเคลียสกระจายออกจากกัน แต่ละนิวเคลียสจะเติบโตเป็นผลึกลามেলা (lamella) ซึ่งผลึกมีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ซ้อนกันเป็นชั้นๆ มีความหนาประมาณ $100 \text{ \AA}$ และเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่พันไปมา มีความยาวมากกว่า $100 \text{ \AA}$ เมื่อผลึกลามেলাหลายๆชุดมาพบกันจะมีการรวมกลุ่มกันได้เป็นผลึกทรงกลม ซึ่งเรียกว่า ผลึกสเฟียรูไลต์ (spherulite) ที่มีโครงสร้างซับซ้อนซึ่งมีเฟสอสัญฐาน อยู่ระหว่างผลึกลามেলা ดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 ผลึกสเฟียรูไลต์ซึ่งเกิดจากการรวมกลุ่มกันของผลึกลามেলা

โดยทั่วไป พอลิเมอร์ที่มีผลึกซึ่งเกิดจากนิวเคลียสแบบเนื้อเดียวกัน (homogeneous nucleation) จะได้ผลึกที่มีขนาดแตกต่างกันในช่วงกว้าง และไม่สม่ำเสมอ โดยขนาดผลึก อัตราการเกิดผลึก และอัตราการเติบโตของผลึกขึ้นกับอัตราการเย็นลงของพอลิเมอร์หลอมเหลว ถ้าทำให้พอลิเมอร์เย็นลงอย่างรวดเร็ว จะได้สเฟียรูไลต์ขนาดเล็กจำนวนมากทำให้ดีกรีการตกผลึก (degree of crystallization) ต่ำ แต่ถ้าทำให้พอลิเมอร์เย็นลงอย่างช้าๆ จะได้ สเฟียรูไลต์ขนาดใหญ่จำนวนน้อยซึ่งมีดีกรีการตกผลึกสูง

อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) จะต้องต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว และไม่ใกล้กับอุณหภูมิแทรนซิชันแก้วของพอลิเมอร์ เพื่อให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างสะดวก

ดีกรีการตกผลึก, χ_c หาได้จาก

$$\chi_c = \frac{Q_t}{Q_f} \quad (1)$$

เมื่อ Q_t และ Q_f เป็นปริมาณความร้อนที่ปลดปล่อยระหว่างการตกผลึกจากเวลาเริ่มต้นไปถึงเวลา t และเวลาที่เป็นผลึกสมบูรณ์ ตามลำดับ

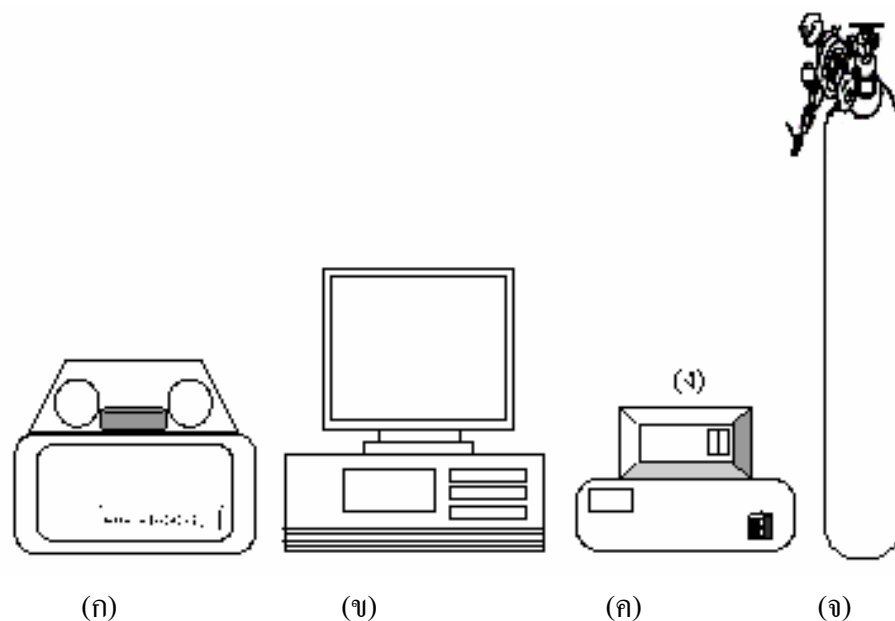
ชุดวิเคราะห์ความร้อนแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์

ชุดวิเคราะห์ความร้อนแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาสมบัติทางความร้อนของวัสดุ โดยการวัดปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิต่างๆของสารตัวอย่าง (sample, S) เทียบกับสารอ้างอิง (reference, R) แล้วบันทึกข้อมูลทางความร้อนและแสดงผลการวิเคราะห์ในรูปกราฟบนจอคอมพิวเตอร์ ข้อมูลที่ได้จากปฏิกิริยาคูดกลืนความร้อน (endothermic reaction) ของชุดวิเคราะห์ความร้อนแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ ได้แก่ อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) เอนทัลปี (H) หรือความร้อนของการหลอม ความจุความร้อนที่ความดันคงตัว (C_p) และข้อมูลที่ได้จากปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ได้แก่ อุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และเปอร์เซ็นต์การตกผลึก (χ) เป็นต้น ซึ่งสามารถนำมาคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ของการตกผลึก

ชุดวิเคราะห์ความร้อนแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ ประกอบด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ เครื่องควบคุมวิเคราะห์ความร้อน (Thermal Analysis Controller, TAC), เครื่องควบคุมก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99% และเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ (DSC) ดังภาพที่ 7

เครื่องคอมพิวเตอร์ทำหน้าที่ป้อนคำสั่ง และขั้นตอนการดำเนินการทดลองไปยังเครื่องควบคุมวิเคราะห์ความร้อน และทำหน้าที่ประมวลผล และวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์

เครื่องควบคุมวิเคราะห์ความร้อน (TAC) ทำหน้าที่วิเคราะห์อุณหภูมิให้ตรงกับคำสั่งที่ได้รับจากเครื่องคอมพิวเตอร์ และควบคุมการทำงานของเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ให้ดำเนินการตามขั้นตอนที่ต้องการ

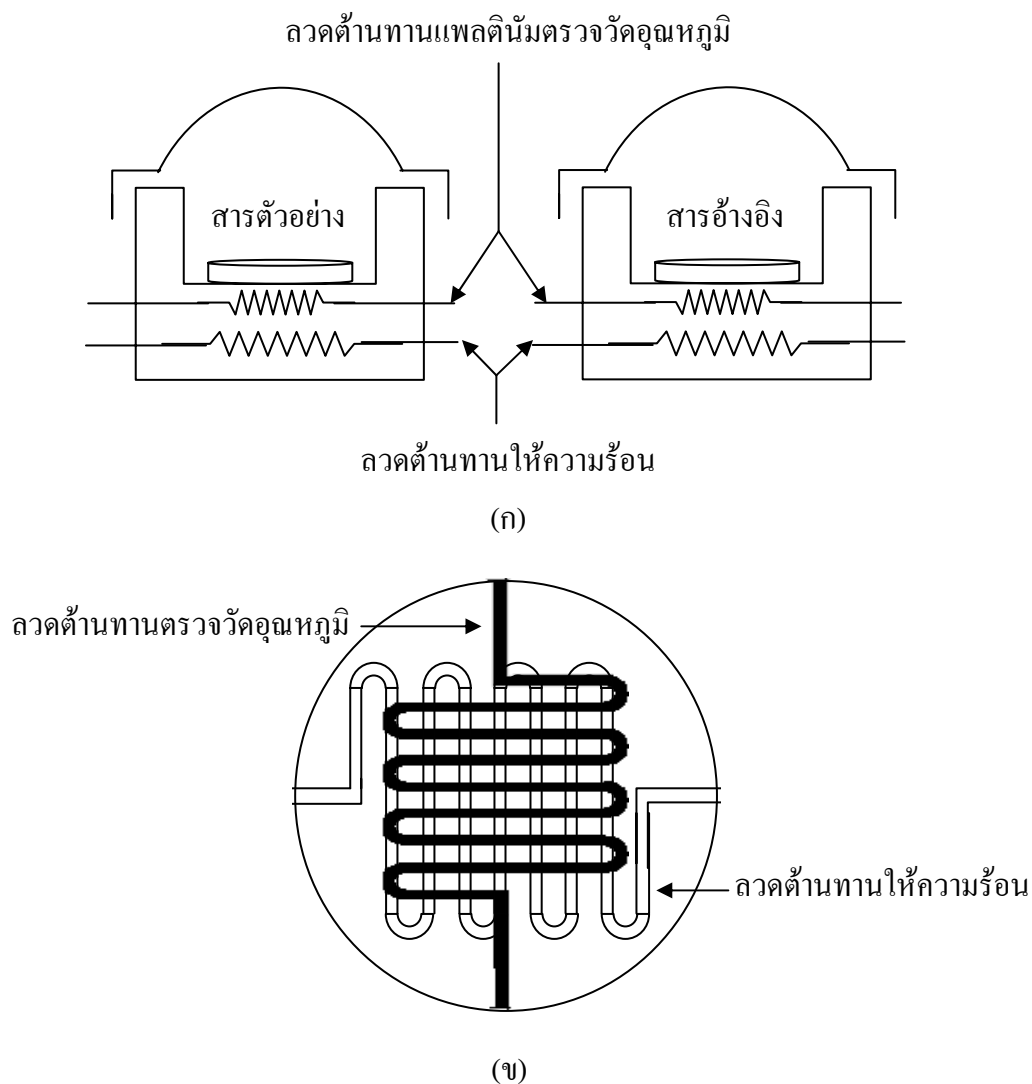


ภาพที่ 7 ชุดวิเคราะห์ความร้อนแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ประกอบด้วย (ก) เครื่อง DSC (ข) เครื่องคอมพิวเตอร์ (ค) เครื่องควบคุมวิเคราะห์ความร้อน (ง) เครื่องควบคุมก๊าซ และ (จ) ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99%

เครื่องควบคุมก๊าซทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของก๊าซไปยังด้านหลังของเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ เพื่อให้สภาวะแวดล้อมของสารตัวอย่าง และสารอ้างอิงเป็นก๊าซเฉื่อยเหมือนกัน

เครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ ประกอบด้วยขดลวดต้านทานที่ให้ความร้อน (heater resistance) อยู่ภายใต้เตาความร้อน 2 เตาที่ทำจากแพลตินัม-อิริเดียม (platinum-iridium) ซึ่งเป็นเตาขนาดเล็ก (low mass furnace) มีประสิทธิภาพตอบสนองต่อความร้อนอย่างรวดเร็ว สามารถควบคุมการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิของเตาได้อย่างรวดเร็ว และสม่ำเสมอ ตั้งแต่ $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ถึง $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และปรับเปลี่ยนอุณหภูมิได้ตั้งแต่ -170°C ถึง 725°C สามารถแสดงการเพิ่ม หรือ ลดอุณหภูมิทีละ 0.1°C เตาทางด้านซ้ายมือสำหรับใส่สารตัวอย่าง ซึ่งได้แก่ ของแข็ง ของเหลว แผ่นฟิล์ม เส้นใย หรือยางพารา และเตาทางด้านขวามือสำหรับใส่สารอ้างอิง โดยมีขดลวดต้านทาน

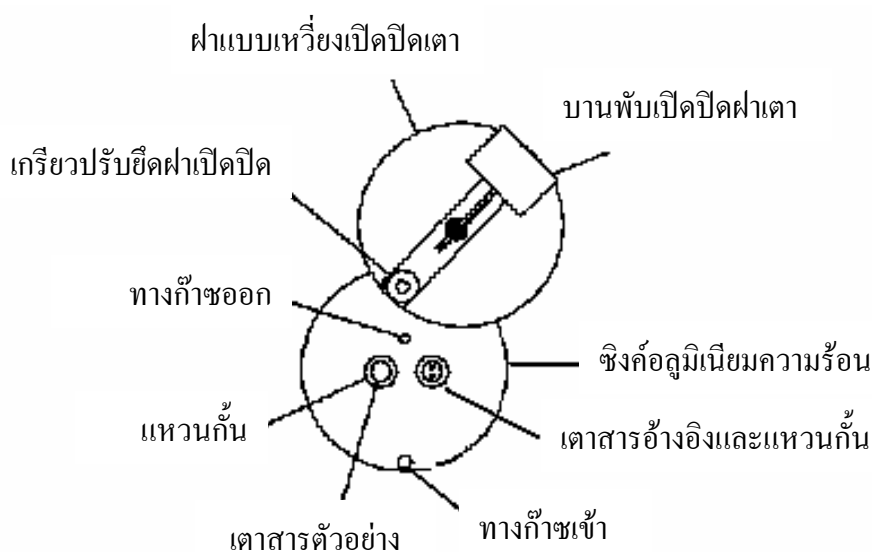
ตรวจวัดอุณหภูมิ ที่ทำจากแพลตตินัม สำหรับตรวจวัดความแตกต่างของอุณหภูมิ ΔT ระหว่างสารตัวอย่างและสารอ้างอิงซึ่งสามารถตรวจวัด ΔT ได้ถึง 0.00001°C ซึ่งตัวตรวจวัดอุณหภูมิและขดลวดต้านทานที่ให้ความร้อนจะทำงานร่วมกัน ดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 แผนภาพ (ก) ด้านข้าง และ (ข) ด้านล่างของการจัดลวดต้านทานให้ความร้อนและลวดต้านทานตรวจวัดอุณหภูมิ ภายในเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์

เตาให้ความร้อนทั้งสองฝังอยู่ในซิงค์อลูมิเนียมระบายความร้อน (aluminum heat sink) ซึ่งอยู่ด้านล่างของเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ มีหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิของเตาสารตัวอย่างและเตาสารอ้างอิงให้อยู่ที่อุณหภูมิเดียวกันตลอดเวลา โดยมีความเที่ยงตรงของอุณหภูมิ

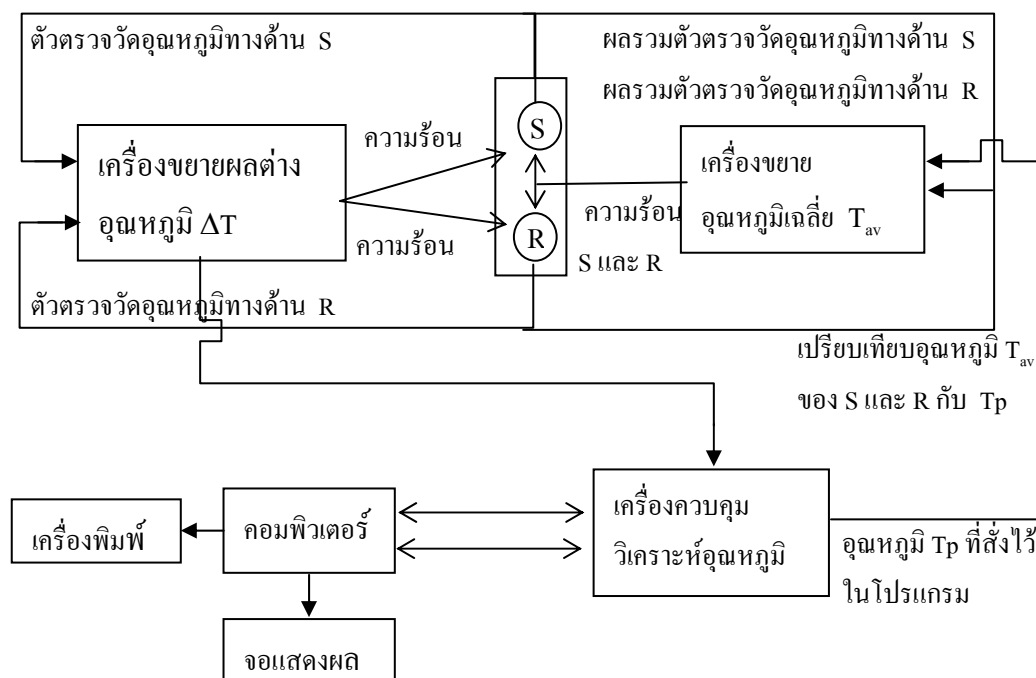
(temperature precision) และความแม่นยำของอุณหภูมิ (temperature accuracy) เป็น 0.1°C ถ้าทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้องจะใส่น้ำเย็นในชั่งคูลูมิเนียม ถ้าทำการทดลองที่อุณหภูมิต่ำกว่า 0°C จะใช้ในโตรเจนเหลวในการทำความเย็น และในขณะที่ทำการทดลองจะต้องปิดเตาเพื่อให้เตาอยู่ในสภาวะแวดล้อมของก๊าซเฉื่อย ซึ่งชุดทดลองที่ใช้ในการวิจัยนี้ใช้วิธีเปิดปิดเตาด้วยฝ่าแบบเหวี่ยง ดังภาพที่ 9



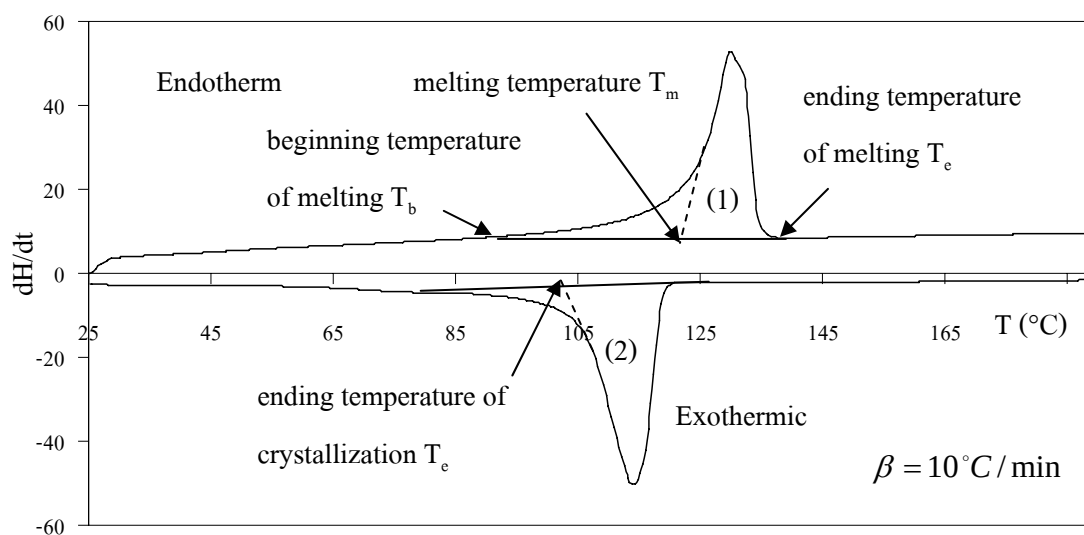
ภาพที่ 9 ฝ่าแบบเหวี่ยงสำหรับเปิดปิดเตาเครื่อง DSC

การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์

เมื่อใส่สารตัวอย่างและสารอ้างอิงในเตาความร้อนของเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ จากนั้นจึงป้อนข้อมูลคำสั่งเกี่ยวกับขั้นตอนการทำงานให้กับเครื่องคอมพิวเตอร์ เครื่องคอมพิวเตอร์จะส่งคำสั่งไปยังตัวปรับอุณหภูมิภายในเตาซึ่งเป็นตัวปรับเปลี่ยนอุณหภูมิตามคำสั่งผ่านไปทางลวดต้านทานให้ความร้อนเพื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิให้กับเตา จากนั้นตัวตรวจวัดอุณหภูมิทางด้าน S และ R จะตรวจวัดผลต่างของอุณหภูมิ ΔT ระหว่าง S และ R และส่งไปยังเครื่องขยายผลต่างอุณหภูมิ (differential temperature amplifier, ΔT) แล้วส่งข้อมูลไปยังเครื่องควบคุมวิเคราะห์อุณหภูมิเพื่อปรับอุณหภูมิเตาของสารตัวอย่างให้มีอุณหภูมิเท่ากับสารอ้างอิง และส่งข้อมูลไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ ดังแผนภาพการทำงานของชุดวิเคราะห์แคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ในภาพที่ 10 เครื่องคอมพิวเตอร์จะทำการเก็บและแปลงข้อมูลออกมาในรูปกราฟ



ภาพที่ 10 แผนภาพการทำงานของชุด DSC



ภาพที่ 11 กราฟ DSC ของพอลิเอทิลีนที่เจือสารย่อยสลาย $CaCO_3$ 5% โดยน้ำหนัก

จากกราฟ DSC จะได้อัตราการไหลของความร้อน (heat flow) $\frac{dQ}{dt}$ ในสารตัวอย่างเท่ากับ อัตราการเปลี่ยนเอนทัลปี $\frac{dH}{dt}$ ของสารตัวอย่าง ดังนี้

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dH}{dt} \quad (2)$$

ผลต่างของอัตราการไหลของความร้อน ($\Delta \frac{dH}{dt}$) ระหว่างสารตัวอย่าง (S) กับสารอ้างอิง (R) เป็น

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_S - \left(\frac{dH}{dt}\right)_R \quad (3)$$

เมื่อทำให้สารตัวอย่างและสารอ้างอิงมีอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิหลอมเหลว ซึ่งสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาคูกกลืนความร้อน ทำให้อุณหภูมิของเตาสารตัวอย่างลดลง ตัวตรวจวัดอุณหภูมิจะตรวจพบความแตกต่างของอุณหภูมิ และเพื่อให้ สารตัวอย่างและสารอ้างอิงมีอุณหภูมิเท่ากัน จึงต้องป้อนความร้อนให้กับเตาสารตัวอย่าง ด้วยปริมาณที่เท่ากับปริมาณความร้อนที่สารตัวอย่างคูกกลืนเข้าไป ปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าไปยังสารตัวอย่างจึงมากกว่าสารอ้างอิง ดังนั้น $\Delta \frac{dH}{dt} > 0$ (ซึ่งมีค่าเป็นบวก) จึงได้กราฟการไหล ความร้อนเบี่ยงเบนในทิศทางบวกจากเส้นฐาน (baseline) ดังภาพที่ 11 โดยสามารถหาอุณหภูมิหลอมเหลว T_m จากพีค (1) ซึ่งเป็นพีคที่เกิดจากการหลอมตัว (fusion) หรือเกิดจากการแทรกซึมชั้นของการหลอมเหลว โดยพื้นที่ใต้กราฟแสดงถึงปริมาณความร้อนที่คูกกลืนเข้าไปในสารตัวอย่าง

เมื่อทำให้สารตัวอย่างและสารอ้างอิงมีอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิตกผลึก ซึ่งสารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้อุณหภูมิของเตาสารตัวอย่างสูงขึ้น ตัวตรวจวัดอุณหภูมิจะตรวจพบความแตกต่างของอุณหภูมิ และเพื่อให้สารตัวอย่างและสารอ้างอิงมีอุณหภูมิเท่ากัน จึงต้องให้ความร้อนกับเตาสารอ้างอิงด้วยปริมาณที่เท่ากับปริมาณความร้อนที่ สารตัวอย่างคายออก ปริมาณความร้อนที่ไหลเข้าไปยังสารตัวอย่างจึงน้อยกว่าสารอ้างอิง ดังนั้น $\Delta \frac{dH}{dt} < 0$ (ซึ่งมีค่าเป็นลบ) จึงได้กราฟการไหลความร้อนเบี่ยงเบนในทิศทางลบจากเส้นฐาน ดังภาพที่ 11 โดยสามารถหา

อุณหภูมิการตกผลึกจากฟลัก (2) ซึ่งเป็นฟลักที่เกิดจากการเปลี่ยนเฟสเป็นผลึก หรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลง ΔH หาได้จากการอินทิเกรต (integrate) พื้นที่ใต้ฟลัก ดังนี้

$$\Delta H = \int \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad (4)$$

การหาค่าความจุความร้อน

ความจุความร้อน (c_p) ของของแข็งที่ความดัน (P) คงตัวและ ที่อุณหภูมิ T ใดๆ เท่ากับการเปลี่ยนปริมาณความร้อน Q เทียบกับอุณหภูมิ T ดังนี้

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (5)$$

จากกฎลูกโซ่ (chain rule) จะได้สมการ (5) เป็น

$$c_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (6)$$

เมื่อ $\frac{dH}{dt}$ เป็นอัตราการเปลี่ยนเอนทัลปี หรือการไหลของความร้อน

และ $\frac{dT}{dt}$ เป็นอัตราการเปลี่ยนอุณหภูมิ

จากสมการ (6) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของความร้อนที่เข้าสู่สารตัวอย่างกับความจุความร้อนดังนี้

$$\frac{dH}{dt} = c_p \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

$$\text{ให้ } c_p = mC_p$$

เมื่อ m เป็นมวลของสารตัวอย่าง

และ C_p เป็นความจุความร้อนต่อมวลของสารตัวอย่าง

ค่าความจุความร้อนของสารตัวอย่างสามารถหาได้จากกราฟแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ โดยวิธีการเปรียบเทียบกราฟ DSC ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐานซฟไฟร์ที่ทราบค่าความจุความร้อน โดยนำสารมาตรฐานมาทำการทดลองด้วยวิธีเดียวกับสารตัวอย่าง เมื่อนำกราฟการไหลของความร้อนของสารตัวอย่าง และของสารมาตรฐาน มาใส่ในกราฟรูปเดียวกันกับกราฟเส้นฐาน ดังภาพที่ 12 จะได้

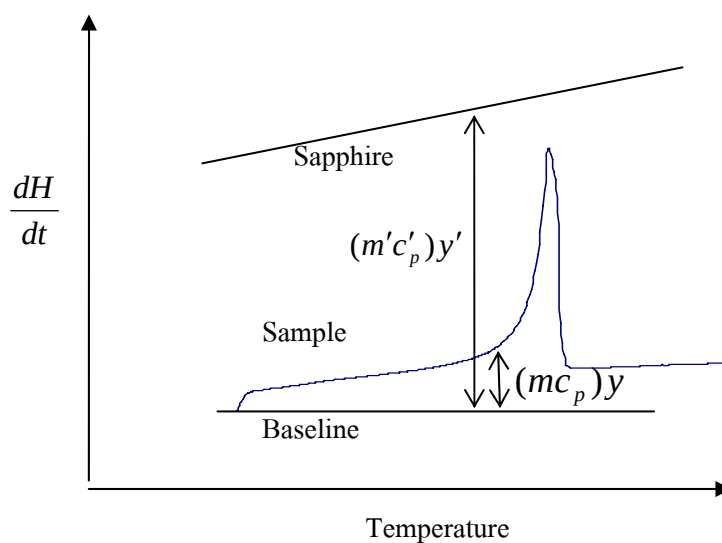
$$\frac{dH}{dt} \propto y$$

หรือ

$$\frac{dH}{dt} = Ky$$

เมื่อ K เป็นค่าคงตัว

y และ y' เป็นความสูงของกราฟการไหลของความร้อนของสารตัวอย่าง และสารมาตรฐาน เทียบกับกราฟเส้นฐาน ตามลำดับ



ภาพที่ 12 การหาความจุความร้อนของแผ่นฟิล์มพลาสติกโดยวิธีเทียบกับกราฟการไหลของความร้อนของสารมาตรฐานและเส้นฐาน

ตารางที่ 2 ความจุความร้อน C_p ที่อุณหภูมิ T ของซัลไฟร์มาตรฐาน

K	Cal	K	Cal	K	Cal	K	Cal
0	0	160	0.08463	410	0.22832	670	0.2715
5	0.000022	170	0.09362	420	0.23102	680	0.27248
10	0.000074	180	0.10263	430	0.23357	690	0.27342
15	0.000178	190	0.11147	440	0.23603	700	0.27433
20	0.000178	200	0.11988	450	0.23835	720	0.27607
25	0.000332	210	0.12799	460	0.24061	740	0.27768
30	0.000616	220	0.13577	470	0.24271	760	0.27923
35	0.001619	230	0.1432	480	0.24477	780	0.28069
40	0.002436	240	0.1503	490	0.24672	800	0.28207
45	0.003436	250	0.15708	500	0.2486	820	0.28336
50	0.003497	260	0.1635	510	0.25038	840	0.28458
55	0.00485	270	0.16962	520	0.25211	860	0.28575
60	0.006517	280	0.17543	530	0.25378	880	0.28685
65	0.008486	290	0.18094	540	0.25535	900	0.28791
70	0.01074	298	0.18521	550	0.2569	920	0.28889
75	0.01329	300	0.18615	560	0.25835	940	0.28985
80	0.01616	310	0.19109	570	0.25978	960	0.29074
85	0.01933	320	0.19574	580	0.26114	980	0.29161
90	0.02631	330	0.20017	590	0.26247	1000	0.29241
95	0.02631	340	0.20436	600	0.26374	1020	0.29321
100	0.0301	350	0.20835	610	0.26495	1040	0.29393
110	0.03823	360	0.21219	620	0.26615	1060	0.29464
120	0.047	370	0.2158	630	0.2673	1080	0.29531
130	0.05617	380	0.2192	640	0.26841	1100	0.29597
140	0.06554	390	0.22241	650	0.26946	1120	0.29658
150	0.07499	400	0.22545	660	0.27051	1140	0.29718

แทนค่า $\frac{dH}{dt}$ จากสมการ (7) จะได้

$$Ky = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

$$Ky' = m'C'_p \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

หารสมการ (8) ด้วยสมการ (9) จะได้ความจุความร้อนของสารตัวอย่างเป็น

$$C_p = \frac{ym'}{y'm} \times C'_p \quad (10)$$

เมื่อ C_p และ C'_p เป็นค่าความจุความร้อนของสารตัวอย่าง และสารมาตรฐาน ตามลำดับ
 m และ m' เป็นมวลของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน ตามลำดับ

การวิจัยนี้ใช้แซฟไฟร์ (sapphire) เป็นสารมาตรฐาน ซึ่งมีค่าความจุความร้อน C_p ที่อุณหภูมิ
 ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2

การหาค่าพารามิเตอร์จลน์ของการตกผลึกแบบไอโซเทอร์มัล

ดีกรีของการตกผลึกหรือการตกผลึกสัมพัทธ์ (relative crystallization, $\chi(t)$) แบบไอโซ
 เทอร์มัลหาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟการตกผลึกจากเวลาเริ่มต้น t_0 ถึงเวลา t ต่อ
 พื้นที่การตกผลึกทั้งหมด ที่เวลาเข้าใกล้อนันต์ ดังนั้นจากสมการ (1) จะได้

$$\chi(t) = \frac{Q_t}{Q_f} = \frac{\int_{t_0}^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_{t_0}^{\infty} \frac{dH}{dt} dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\infty}} \quad (11)$$

เมื่อ $\int \frac{dH}{dt} dt$ เป็นพื้นที่ใต้กราฟการตกผลึก

ΔH_t และ ΔH_{∞} เป็นปริมาณความร้อนทั้งหมดที่ปลดปล่อยออกมาของการตกผลึกใน

ช่วงเวลา t และในช่วงเวลา $t \rightarrow \infty$ ของการตกผลึกสมบูรณ์ ตามลำดับ

การศึกษาพารามิเตอร์จลน์ของการตกผลึกแบบไอโซเทอร์มัลสามารถใช้ทฤษฎีของ Avrami ซึ่งได้ตั้งสมมติฐานการตกผลึกสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิคงตัวแบบไอโซเทอร์มัลดังนี้

$$\chi(t) = 1 - \exp[-Z_t t^n] \quad (14)$$

เมื่อ $\chi(t)$ เป็นการตกผลึกสัมพัทธ์ที่เวลา t ของการตกผลึก

Z_t เป็นค่าคงตัวอัตราการตกผลึก (crystallization rate constant)

n เป็นค่าเอกซ์โพเนนต์ Avrami (Avrami exponents) โดย n อธิบายกลไกการเกิดนิวเคลียส

สมการ (14) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\ln(1 - \chi(t)) = -Z_t t^n \quad (15)$$

ใส่ $\ln$ ทั้งสองข้างจะได้

$$\ln[-\ln(1 - \chi(t))] = \ln Z_t + n \ln t \quad (16)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \chi(t))]$ กับ $\ln t$ จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมีความชันของกราฟเท่ากับค่าเอกซ์โพเนนต์ Avrami n และจุดตัดบนแกน x เป็นค่าคงตัวอัตราการตกผลึก Z_t

ครึ่งเวลาการตกผลึก (crystallization half-time, $\tau_{1/2}$) หาได้โดยการแทนค่า $\chi_c = 0.5$ ในสมการ (15) จะได้

$$\tau_{1/2} = \left[\frac{\ln 2}{Z_t} \right]^{1/n} \quad (17)$$

การหาค่าพารามิเตอร์จลน์ของการตกผลึกแบบไมโอโซเทอร์มัล

ในกรณีการตกผลึกแบบไมโอโซเทอร์มัล จะหาการตกผลึกสัมพัทธ์ $\chi(T)$ ที่อุณหภูมิ T ได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของการตกผลึกจากอุณหภูมิเริ่มต้น T_0 ถึงอุณหภูมิใดๆ T ต่อพื้นที่การตกผลึกทั้งหมดที่อุณหภูมิการตกผลึกสมบูรณ์ T_∞ ดังนี้

$$\chi(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dT \bigg/ \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dT = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_\infty} \quad (18)$$

เมื่อ $\frac{dH_c}{dt}$ เป็นอัตราการไหลความร้อนของการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ dT
 ΔH_c และ ΔH_∞ เป็นเอนทัลปีของการตกผลึกจากอุณหภูมิเริ่มต้น T_0 ถึง T และถึง
 อุณหภูมิการตกผลึกสมบูรณ์ T_∞ ตามลำดับ

Ozawa ได้หาค่าพารามิเตอร์จลน์ของการตกผลึก โดยใช้ทฤษฎีซึ่งดัดแปลงมาจากทฤษฎี Avrami โดยแทนเวลา t^n จากสมการ (14) ด้วย $1/\phi^m$ จะได้สมการ Ozawa เป็น

$$\chi(T) = 1 - \exp\left[-\frac{Z(T)}{\phi^m}\right] \quad (19)$$

เมื่อ ϕ เป็นอัตราการลดอุณหภูมิซึ่งมีค่าคงตัว

m เป็นค่าเอกซ์โพเนนต์ Ozawa ซึ่งใช้อธิบายชนิดของนิวเคลียสและกลไกการเติบโตของผลึก
 $Z(T)$ เป็นค่าคงตัวอัตราการตกผลึก ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการตกผลึก ทั้งหมด

จากสมการ (19) จะได้

$$1 - \chi(T) = \exp\left[-\frac{Z(T)}{\phi^m}\right]$$

ใส่ลอการิทึม (logarithm) $\ln$ ทั้งสองข้าง จะได้

$$\ln[-\ln(1 - \chi(T))] = \ln Z(T) - m \ln \phi \quad (20)$$

จากสมการ (20) เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[-\ln(1-\chi(T))]$ กับ $\ln \phi$ จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมีความชันของกราฟเท่ากับค่าเอกซ์โพเนนต์ Ozawa m และจุดตัดบนแกน x เป็นค่าคงตัวอัตราการตกผลึก $Z(T)$

พลังงานก่อกัมมันต์ของการตกผลึกแบบไม่ไอโซเทอร์มัล

ในกระบวนการตกผลึกแบบไม่ไอโซเทอร์มัล ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ΔE หาได้โดยใช้ทฤษฎี Kissinger ดังนี้

$$\frac{d \ln[\phi/T_p^2]}{d(1/T_p)} = \frac{-\Delta E}{R} \quad (21)$$

เมื่อ R เป็น ค่าคงตัวของก๊าซ มีค่าเท่ากับ 8.314 J/mol.K

T_p เป็น อุณหภูมิที่พีคของการตกผลึก (crystallization peak temperature)

จากสมการ (21) เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \frac{\phi}{T_p^2}$ กับ $\frac{1}{T_p}$ จะได้กราฟเส้นตรงซึ่งมีความชันของกราฟเท่ากับ $\frac{-\Delta E}{R}$

การวิจัยนี้ศึกษาค่าพารามิเตอร์จลน์ และพลังงานก่อกัมมันต์ของการตกผลึกแบบไม่ไอโซเทอร์มัล โดยใช้สมการ (20) และ (21) ตามลำดับ

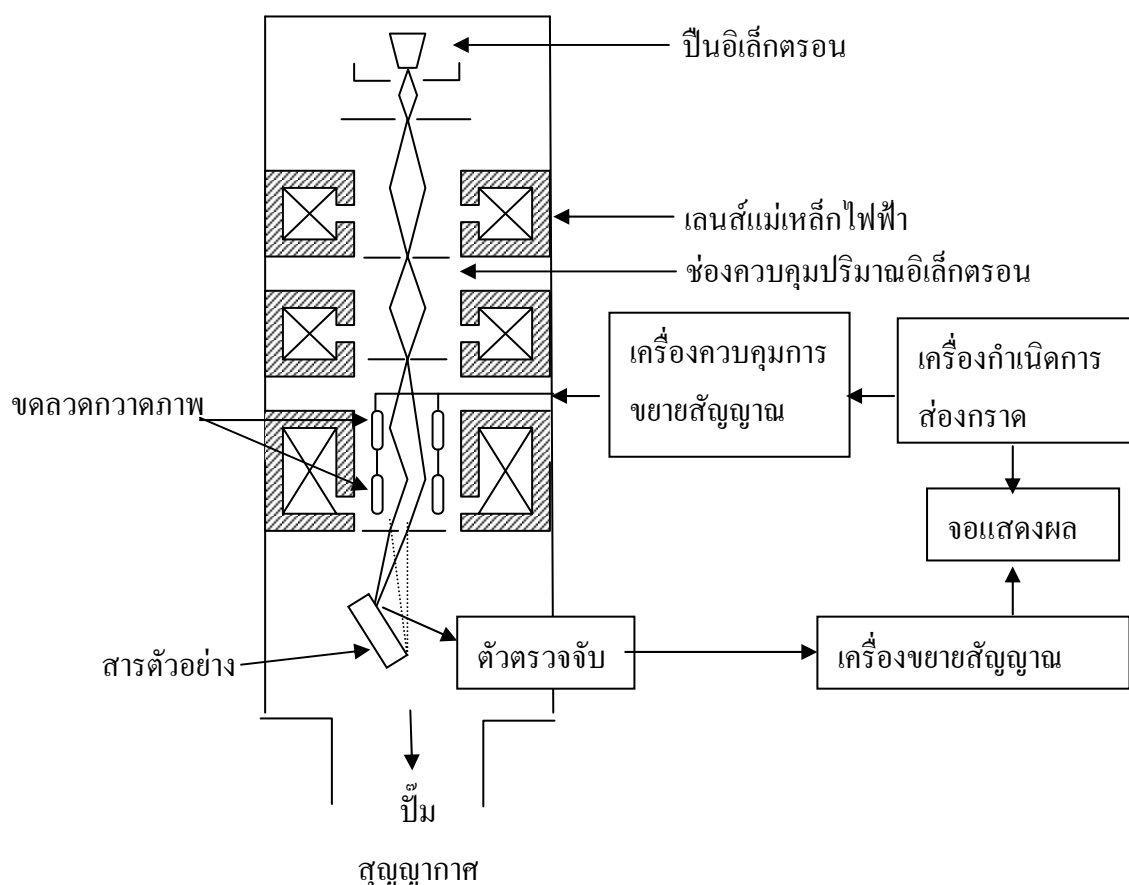
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นอุปกรณ์สำหรับศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กหรือสัณฐานวิทยาที่ผิวของวัสดุ โดยใช้สมบัติของคลื่นอิเล็กตรอน ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีความสามารถในการแยกเท่ากับ 0.2 นาโนเมตร และสามารถบีบลำอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบๆ จึงได้ภาพที่มีสนามความลึก (depth of field) สูง

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานและส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ได้แสดงดังภาพที่ 13 โดยส่วนบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ในช่วง 0-50 kV และเคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ (column) ซึ่งภายในคอลัมน์มีสภาพเป็นสุญญากาศ

ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนถูกควบคุมโดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) 2 ชุดหรือมากกว่า ซึ่งเลนส์ชุดแรกมีความสำคัญมาก ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่มาจากแหล่งกำเนิดให้มีพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์โก้วัดชุดสุดท้ายทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ตกกระทบบนผิวของตัวอย่าง โดยมีขดลวดกวาดภาพ (scan coil) ทำหน้าที่ส่องกราดลำอิเล็กตรอนไปบนพื้นผิววัตถุ และแสดงภาพของการส่องกราดทางจอแสดงผลของคอมพิวเตอร์

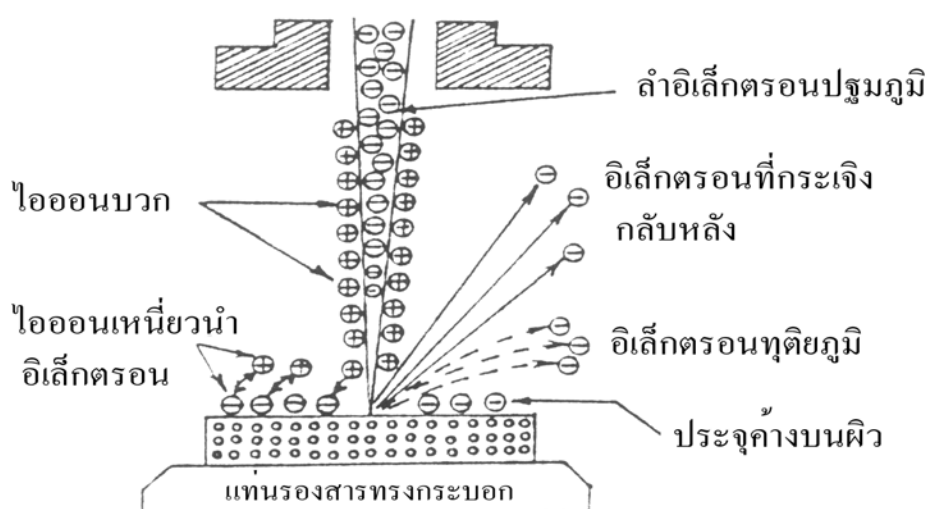


ภาพที่ 13 แผนภาพแสดงส่วนประกอบภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอน ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิตกกระทบ กับอะตอมของสารตัวอย่าง ดังภาพที่ 14 จะถูกตรวจจับ (detect) และนำไปแสดงภาพบนจอคอมพิวเตอร์ ซึ่งสัญญาณที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนมี 3 แบบดังนี้

1. สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) เป็นสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจาก ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ตกกระทบอะตอมที่ผิวของสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมหลุดออกมา ซึ่งสัญญาณภาพชนิดนี้จะให้ข้อมูลของลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพมากที่สุด

2. สัญญาณอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (back scattered electron) เป็นสัญญาณที่เกิดจากกลุ่มอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่สูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมของสารตัวอย่าง แล้วเกิดการกระเจิงย้อนกลับออกมา ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมี และลักษณะโทโพกราฟี (topography) ของพื้นผิวสารตัวอย่าง



ภาพที่ 14 แผนภาพแสดง อันตรกิริยาแบบต่างๆระหว่างลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของสารตัวอย่าง

3. สัญญาณรังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นสัญญาณที่เกิดจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกปล่อยออกมาจากอิเล็กตรอนในวงโคจรของอะตอมสารตัวอย่างที่ถูกกระตุ้น ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดนี้จะให้ข้อมูลของธาตุองค์ประกอบ เป็นสัญญาณที่ใช้ในเทคนิค EDS