

การตรวจเอกสาร

Andricic and Kovacic (1998) ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC) กับ เมทิลเมทาครีเลต-บิวตะไดอิน-สไทรีน (methymethacrylate-butadiene-styrene, MBS) (PVC/MBS) โดยมีอัตราส่วน PVC:MBS 5 อัตราส่วน ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 50-550 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 อัตรา คือ 2.5, 5, 10 และ 20 °C/min ค่าพารามิเตอร์จลน์หาโดยใช้ทฤษฎีของ Flynn-Wall-Ozawa และ Kissinger พบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับปริมาณของ MBS โดยพลังงานก่อกัมมันต์ของ PVC:MBS มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 126.5-139.7 kJ/mol และแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.49×10^{10} - $1.87 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$ ที่ปริมาณ MBS เพิ่มขึ้น

Huang (1999) ศึกษาการพัฒนาโครงสร้างและการเปลี่ยนสมบัติในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนต (HDPE:CaCO₃) โดยการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธีบดกะทะ (pan-milling) พบว่าในระหว่างการบด มีกลุ่มออกซิเจนเกิดขึ้นอยู่ที่โซ่ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ซึ่งทำให้การเกาะติดระหว่างผิวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงกับแคลเซียมคาร์บอเนตดีขึ้น และทำให้การกระจายตัวของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตดีขึ้น จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนดีขึ้น

Li and Huang (1999) ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของไฟเบอร์เคฟลาร์ (Kevlar fiber) ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนและภายใต้อากาศ ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ในช่วงอุณหภูมิ 25-900 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิกงตัวเท่ากับ 50 °C/min พบว่าไฟเบอร์เคฟลาร์มีอัตราการย่อยสลายในอากาศที่เท่ากับ 8.2 %/min ซึ่งเร็วกว่าในไนโตรเจนซึ่งมีอัตราการย่อยสลายเท่ากับ 3.5 %/min แต่อุณหภูมิการย่อยสลายในไนโตรเจนเท่ากับ 530 °C ซึ่งสูงกว่าในอากาศซึ่งมีอุณหภูมิการย่อยสลายเท่ากับ 520 °C พลังงานก่อกัมมันต์ $E = 154$ และ 133 kJ/mol อันดับการเกิดปฏิกิริยา $n = 1.1$ และ 0.7 และลอการิทึม (logarithm) ของแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A = 20, 16 \text{ min}^{-1}$ ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนและภายใต้อากาศ ตามลำดับ

Park *et al.* (1999) ศึกษาพลวัตที่เปลี่ยนไปของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE), พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low-density polyethylene, LDPE) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear-low-density polyethylene, LLDPE) ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วงโดยทำให้สารตัวอย่างร้อนขึ้น ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัวจาก 10-50 °C/min และนำข้อมูลที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้แบบจำลองไดนามิก (dynamic model) พบว่า HDPE, LDPE และ LLDPE มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ $E = 337.9, 196.1$ และ 225.8 kJ/mol อันดับการเกิดปฏิกิริยา $n = 0.96, 0.54$ และ 0.58 และแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $A = 3.120 \times 10^{19}, 1.358 \times 10^{10}$ และ $1.107 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ ตามลำดับ

Yang *et al.* (2000) ศึกษาน้ำหนักที่สูญเสียไปด้วยเครื่องความร้อนโน้มถ่วงของพลาสติก 6 ชนิดคือ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE), พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE), พอลิสไตรีน (polystyrene, PS), พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP), พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) แล้วหาค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) และใช้ซอฟต์แวร์ DTGsim เพื่อฟิตกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (derivative thermogravimetry curve fitting) ที่ได้จากกราฟความร้อนโน้มถ่วง ซึ่งวิธีนี้ทำได้ง่าย และสามารถหาค่าพารามิเตอร์จลน์ได้จากกราฟ DTG ที่มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัวเพียงค่าเดียว HDPE, LDPE และ PP มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ $E = 240, 222$ และ 126 kJ/mol และอันดับการเกิดปฏิกิริยา $n = 0.56, 0.7$ และ 0.5 ตามลำดับ

Andricic *et al.* (2002) ศึกษาการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) กับ เมทิลเมทาคริเลตบิวตะไดอินสไตรีน (MBS) โดยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ภายใต้อากาศ อัตราการไหลของอากาศ $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ แล้วหาค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้ทฤษฎีของ Flynn-Wall-Ozawa พบว่าการเติม MBS จะเปลี่ยนอัตราการปล่อย H และ Cl ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งเมื่อปริมาณของ MBS = 15 % และ 20 % จะมีอัตราการปล่อย H และ Cl เร็วที่สุด และเมื่อปริมาณของ MBS ≥ 15 % รูปแบบปฏิกิริยาการย่อยสลายจะเปลี่ยนไป

Vrandecic *et al.* (2003) ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) กับ คลอรีเนตพอลิเอทิลีน (chlorinate polyethylene, CPE) ภายใต้อากาศ โดยมีอัตราส่วน PVC:CPE 7 อัตราส่วน ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ในช่วงอุณหภูมิ 50-650 °C พบว่ามีการปล่อยก๊าซไฮโดรเจนและคลอรีนออกมาในช่วงอุณหภูมิ 50-400 °C และค่าพารามิเตอร์จลน์ที่

คำนวณโดยใช้ทฤษฎี Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) และ Friedman มีค่าต่างกันเล็กน้อย

Wang *et al.* (2003) ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanism) ของการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมพอลิพารา-ไดออกซานอน (poly p-dioxanone, PPDO) กับแป้ง โดยวิธีความร้อนโน้มถ่วง และคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์โดยใช้ทฤษฎี Kissinger พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบการแพร่ใน 3 มิติ (three-dimensional diffusion) และพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าเท่ากับ 121 kJ/mol

Hu *et al.* (2004) ศึกษาการย่อยสลายของพอลิเอิน-บิวทิล อะคริเลต (poly n-butyl acrylate, PBA) ที่มี thiols และ azobisisobutyronitrile (AIBN) เป็นตัวกระตุ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 50 ml/min พบว่าระบบ PBA-thiols มีการสลายตัว 1 ขั้นตอน และมีอุณหภูมิการย่อยสลายระหว่าง 360-370 °C แต่ระบบ PBA-AIBN มีอุณหภูมิการย่อยสลายระหว่าง 304-361 °C และคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้ทฤษฎี Flynn, Flynn-Wall-Ozawa และ Kissinger พบว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของระบบ PBA-thiols มีค่าสูงกว่าระบบ PBA-AIBN

Kim *et al.* (2004) หาค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้วิธีสมบัติที่จุดยอด (peak property method, PPM) ซึ่งใช้ค่าจากจุดยอดของกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) 3 ค่า คือ อุณหภูมิที่จุดยอด (peak temperature, T_m) ความสูงของกราฟที่จุดยอด (peak height, H_m) และ ปฏิกิริยาเศษส่วนที่อุณหภูมิจุดยอด (fractional reaction at peak temperature, α_m) เพื่อคำนวณหาพารามิเตอร์จลน์ทั้ง 3 ค่าพร้อม ๆ กัน คือ พลังงานก่อกัมมันต์, แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล และอันดับการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการหาค่าพารามิเตอร์จลน์ด้วยวิธีนี้สามารถทำได้ง่ายเพราะใช้ข้อมูลจากกราฟ DTG ที่มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัวเพียงค่าเดียว

Erceg *et al.* (2005) ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม พอลิ 3-ไฮดรอกซีซีบีวไทเรต (poly 3-hydroxybutyrate, PHB) กับ อะลิฟาติก-อะโรมาติก โพลีเอสเตอร์ (aliphatic-aromatic copolyester, AAC) ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน โดยใช้อัตราส่วน PHB:AAC 7 อัตราส่วน อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 4 อัตรา ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 50-650 °C พบว่าพอลิเมอร์ PHB และพอลิเมอร์ AAC มีขั้นตอนการย่อยสลายเพียงหนึ่งขั้นตอน แต่

พอลิเมอร์ผสม PHB/AAC มีการย่อยสลาย 2 ขั้นตอน ซึ่งการเติม AAC จะทำให้อุณหภูมิการสลายตัวมีค่ามากขึ้น และค่าพารามิเตอร์จลน์ที่คำนวณจากกราฟความร้อนโน้มถ่วงโดยใช้ทฤษฎี Flynn-Wall-Ozawa และทฤษฎี Kissinger มีค่าใกล้เคียงกัน

Sun *et al.* (2005) ศึกษาจลนศาสตร์ (kinetics) ของการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมพอลิเมทิล ฟีนิล ซิลอกเซน (polymethyl phenyl siloxane, PMPS) กับ กลุ่มเมทาคริลอยด์ (methacryloyl groups, M) ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ภายใต้อัตราการไหลของก๊าซอาร์กอน 50 ml/min ในช่วงอุณหภูมิ 30-700 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 5 อัตรา พบว่าการย่อยสลายทางความร้อนของ PMPS-M เป็นแบบ 2 ขั้นตอน ซึ่งกลไกการย่อยสลายอธิบายได้โดยใช้ทฤษฎี Coats-Redfern และ Phadnis-Deshpande ดังนั้น การย่อยสลายขั้นตอนแรกเป็นกลไกการแพร่ (diffusion mechanism) แบบ 3 มิติ และการย่อยสลายขั้นตอนที่ 2 เป็นกลไกการเกิดนิวเคลียสและการเติบโต (nucleation and growth mechanism) เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากผลการทดลองมาคำนวณหาพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายโดยทฤษฎี Friedman และ Flynn-Wall-Ozawa ได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่คำนวณจากทฤษฎีทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน โดยการย่อยสลายขั้นตอนแรกและขั้นตอนที่สองมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ $E = 168$ และ 233 kJ/mol ค่าแฟกเตอร์ก่อนเอ็กซ์โพเนนเชียล $A = 1.3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ และ $7.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ และค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา $n = 3.3$ และ 2.1 ตามลำดับ

Qiu *et al.* (2005) ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ภายใต้อากาศ ในช่วงอุณหภูมิ 50-500 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 10 °C/min พบว่าพอลิโพรพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากมีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น

ธนศ และคณะ (2545) ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพลาสติกพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่เจือสารย่อยสลายทางชีวภาพ 20% ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 50-550 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 8 อัตรา คือ 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 และ 40 °C/min พบว่าแผ่นฟิล์มมีการย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอน เมื่อใช้ทฤษฎี Kissinger คำนวณพารามิเตอร์จลน์ของทั้งสองขั้นตอนได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ $E = 161$ และ 259 kJ/mol และค่าแฟกเตอร์ก่อนเอ็กซ์โพเนนเชียล $A = 2.33 \times 10^{12}$ และ $2.01 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ ตามลำดับ

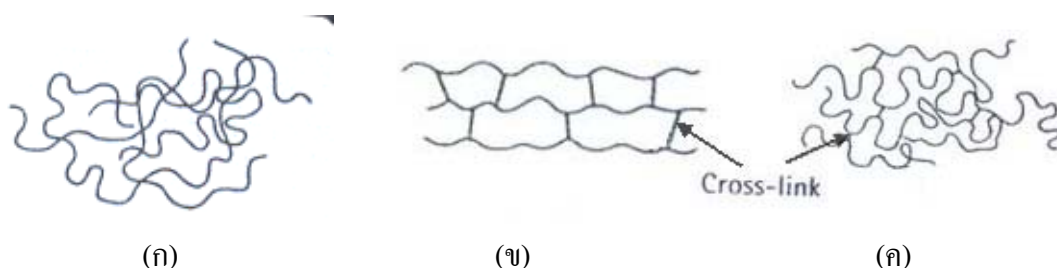
พอลิเมอร์อินทรีย์

พอลิเมอร์อินทรีย์เป็นวัสดุโมเลกุลที่ประกอบด้วยโซ่ยาวของมอนอเมอร์ (monomer) หรือเมอร์ (mer) หลาย ๆ เมอร์มาต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) ทำให้พอลิเมอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ พลาสติก และอีลาสโตเมอร์ (elastomers)

พลาสติก เป็นวัสดุสังเคราะห์แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ เทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) และเทอร์โมเซตติง (thermosetting)

1. เทอร์โมพลาสติก เช่น พอลิเอทิลีน, พอลิโพรพิลีน เป็นต้น เป็นพลาสติกที่มีโครงสร้างเป็นโซ่ยาวที่พันไปมา ดังภาพที่ 1 (ก) และไม่มีพันธะเชื่อมโยงกันระหว่างโซ่โมเลกุลสามารถทำให้หลอมเหลวที่อุณหภูมิไม่สูงและขึ้นรูปได้ด้วยความร้อน เมื่อปล่อยให้เย็นลงจะแข็งตัวและมีโครงสร้างเมอร์เหมือนเดิม จึงสามารถนำพลาสติกเหล่านี้มารีไซเคิลได้ โดยมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไปจากเดิมเล็กน้อย

2. เทอร์โมเซตติง เช่น ฟีนอลิก (phenolic), อีพอกซีเรซิน (epoxy resin) เป็นต้น เป็นพลาสติกที่มีพันธะเชื่อมโยงระหว่างโซ่โมเลกุล ซึ่งเรียกว่า ครอสลิงค์ (crosslink) เป็นผลให้พลาสติกมีโครงสร้างแบบร่างแห (network) ดังภาพที่ 1 (ข) เทอร์โมเซตติงมีความแข็งแรงต่ำกว่าเทอร์โมพลาสติก เมื่อทำให้หลอมเหลวด้วยความร้อน พลาสติกจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดและครอสลิงค์จะแตกออกไป เมื่อนำมารีไซเคิลจะไม่สามารถนำมาขึ้นรูปให้มีสมบัติเหมือนเดิมได้



ภาพที่ 1 ลักษณะของโซ่โมเลกุลใน (ก) เทอร์โมพลาสติก (ข) เทอร์โมเซตติง และ (ค) อีลาสโตเมอร์

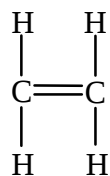
อีลาสโตเมอร์ เช่น ยางธรรมชาติ, ยางสังเคราะห์ เป็นต้น มีโครงสร้างเป็นโซ่ยาวที่พันไปมาและมีครอสลิงก์เชื่อมระหว่างโซ่โมเลกุล ดังภาพที่ 1 (ค) อีลาสโตเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นมาก เมื่อออกแรงดึง แล้วปล่อยแรงดึง อีลาสโตเมอร์จะกลับสู่สภาพเดิมได้

เทอร์โมพลาสติกที่นำมาประยุกต์ใช้งานมีหลายชนิด ตารางที่ 1 แสดงโครงสร้างมอนอเมอร์และการใช้งานของเทอร์โมพลาสติกบางชนิด ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะพอลิเอทิลีน

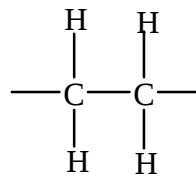
ตารางที่ 1 โครงสร้างมอนอเมอร์และการใช้งานของเทอร์โมพลาสติกบางชนิด

พอลิเมอร์	โครงสร้างมอนอเมอร์	การใช้งาน
พอลิเอทิลีน (PE)	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]$	ถุงพลาสติก, ของเล่นเด็ก
พอลิโพรพิลีน (PP)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]$	ถุงพลาสติกใส่ของร้อน, แผ่นใส
พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]$	ท่อ, ขวด, ฉนวนหุ้มสายไฟ, เสื้อฝน
พอลิเทตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene, PTFE)	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]$	เทฟลอน, ฉนวนไฟฟ้า, สารเคลือบภาชนะหุงต้ม, สารเคลือบภาชนะให้ทนสารเคมี
พอลิอะคริโลไนไทรล์ (polyacrylonitrile, PAN)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}} \right]$	เสื้อกันหนาว, พรม, เส้นใย
พอลิสไตรีน (PS)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]$	โฟม, ของใช้พลาสติกเช่น หวี, ฉนวนไฟฟ้า

พอลิเอทิลีน



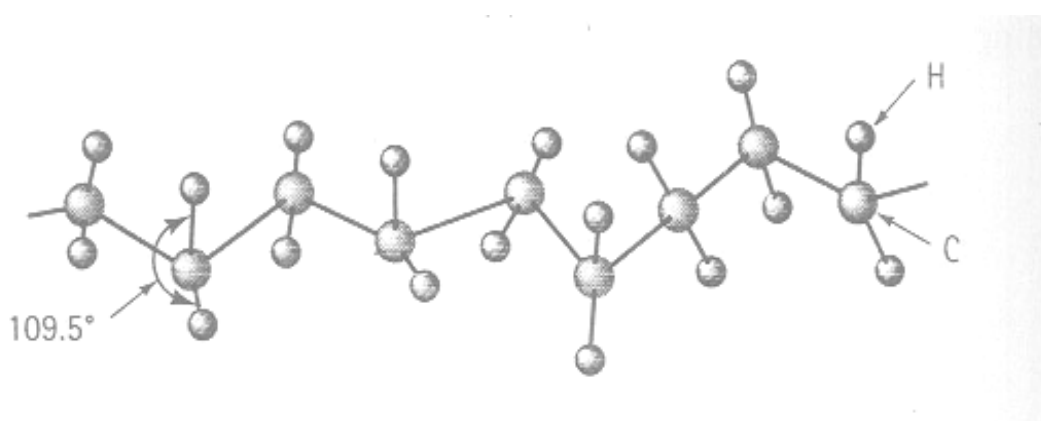
(ก)



(ข)

ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของ (ก) โมเลกุลเอทิลีน (ข) เอทิลีนมอนอเมอร์

พอลิเอทิลีนเป็นเทอร์โมพลาสติก ถ้าเป็นฟิล์มบางจะมีลักษณะใสและให้แสงผ่านไปได้ แต่ถ้าหนาจะขุ่น และสามารถทำให้เป็นสีต่าง ๆ ได้โดยการเติมสารสี พอลิเอทิลีนสังเคราะห์จากเอทิลีนมอนอเมอร์ ซึ่งได้จากการทำให้พันธะโคเวเลนต์คู่ (double covalent bond) ของโมเลกุลเอทิลีน (C_2H_4) แตกออก จะได้พันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอน ดังภาพที่ 2 ทำให้อะตอมคาร์บอนมีอิเล็กตรอนอิสระ (free electron) เรียกว่า เอทิลีนมอนอเมอร์ เมื่อผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน จะได้พอลิเอทิลีนซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลดังภาพที่ 3 ซึ่งอะตอมคาร์บอนมีการจัดตัวเป็นแบบซิกแซก (zigzag) อยู่ที่แกนกลาง โดยมีมุมพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 109.5° และมีอะตอมไฮโดรเจนเป็นอะตอมกลุ่มข้าง (side group atom) ซึ่งมีพันธะเดียวกับอะตอมคาร์บอน



ภาพที่ 3 พอลิเอทิลีนประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนจัดตัวในรูปซิกแซกอยู่ที่แกนกลางของโซ่

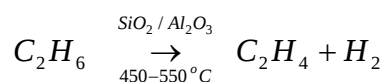
กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน

น้ำมันปิโตรเลียม (petroleum) เป็นวัตถุดิบที่สำคัญที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ สารประกอบที่สำคัญที่กลั่นออกมาจากน้ำมันปิโตรเลียม ได้แก่ สารไฮโดรคาร์บอน 40-75% ไสโคอัลเคน (cycloalkane) 20-50% สารอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbon) 5-20% และสารประกอบอื่น ๆ การกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมเป็นการกลั่นแบบลำดับส่วน (fractional distillation) เพื่อแยกสารประกอบต่าง ๆ ออกจากกัน โดยแยกสารที่มีการระเหยง่ายออกจากสารที่มีการระเหยยาก สารที่ระเหยง่าย มีจุดเดือดต่ำ จะถูกกลั่นออกมาก่อน ซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวเกือบทั้งหมด ตารางที่ 2 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวบางชนิด

ตารางที่ 2 โครงสร้างโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวบางชนิด

สารประกอบ	โครงสร้างโมเลกุล
มีเทน (methane, CH ₄)	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $
อีเทน (ethane, C ₂ H ₆)	$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $
โพรเพน (propane, C ₃ H ₈)	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $
บิวเทน (butane, C ₄ H ₁₀)	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $

การทำสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวต้องนำไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวไปผ่านกระบวนการทำให้แตกสลายด้วยตัวเร่ง (catalytic cracking) เพื่อดึงไฮโดรเจนออกไป เช่น อีเทนไปผ่านกระบวนการทำให้แตกสลายด้วยตัวเร่งโดยมีซิลิกาและอลูมินาเป็นตัวเร่ง ที่อุณหภูมิ 450-550 °C จะได้เอทิลีน ซึ่งมีปฏิกิริยา ดังนี้

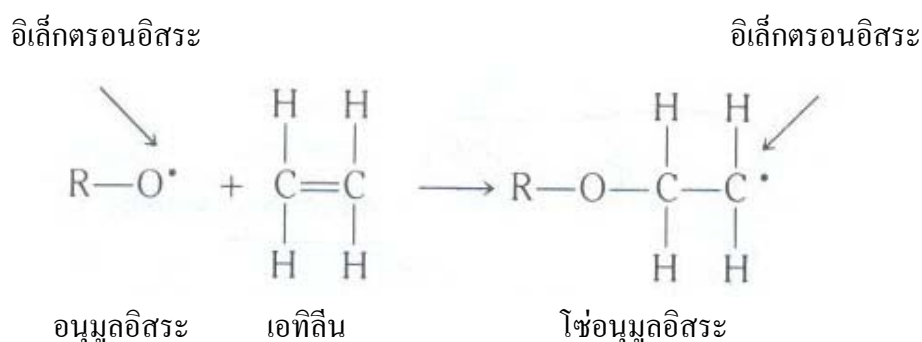


กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน แบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

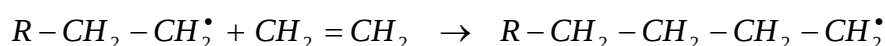
1. ขั้นตอนเริ่มต้น (initiation) เป็นขั้นตอนที่ทำให้โมเลกุลเริ่มต้นซึ่งมีพันธะคู่แตกออกเป็นมอนอเมอร์ที่มีพันธะเดี่ยว โดยใช้ตัวเร่ง เช่น ใช้สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ (organic peroxides) R-O-O-R เป็นตัวเร่งในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีน โดย R เป็นกลุ่มอัลคิล (alkyl group) เมื่อทำให้สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวด้วยความร้อนจะให้อนุมูลอิสระ (free radical) 2 ตัว ซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระ ดังปฏิกิริยา



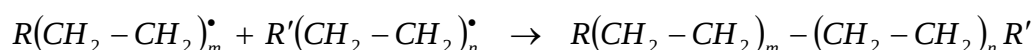
อนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวของสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งเริ่มต้น (initiator catalyst) โดยทำปฏิกิริยากับโมเลกุลเอทิลีนเกิดเป็นโซ่อนุมูลอิสระ (chain free radical) ตัวใหม่ที่มีโมเลกุลยาวขึ้นดังปฏิกิริยา



2. ขั้นตอนการแผ่ออก (propagation) เป็นขั้นตอนการเกิดโซ่พอลิเมอร์ (polymer chain) โดยมอนอเมอร์เข้าไปต่อกันเป็นโซ่ยาวอย่างต่อเนื่อง ทำให้โซ่ยาวขึ้นและระบบมีพลังงานต่ำลง ดังปฏิกิริยา



3. ขั้นตอนสิ้นสุด (termination) เป็นขั้นตอนที่ทำให้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุดลง โดยการเติมสารสิ้นสุด (terminator) เพื่อหยุดการเกิดอนุมูลอิสระ หรือเพื่อให้เกิดการรวมกันของโซ่อนุมูลอิสระแล้วทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ดังปฏิกิริยา



ชนิดของพอลิเอทิลีน

พอลิเอทิลีนแบ่งตามความหนาแน่นได้ 3 ชนิด ดังนี้

1. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) มีโครงสร้างเป็นโซ่โมเลกุลยาวที่เป็นเส้นตรงเกือบสมบูรณ์และมีกิ่งก้านสาขา (branch) น้อย ดังภาพที่ 4 สังเคราะห์จากกระบวนการซีเกลอร์ (Ziegler process) หรือฟิลลิปส์ (Phillips process)

กระบวนการซีเกลอร์ เป็นกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (titanium tetrachloride) และอลูมิเนียมไตรเอทิล (aluminium triethyl) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิ 2-4 บรรยากาศ อุณหภูมิ 50-70 °C ทำในตัวกลางเฉื่อย เช่น เฮปเทน (heptane) หรือโทลูอีน (toluene) และในบรรยากาศเฉื่อย เช่น แก๊สไนโตรเจน เนื่องจากพอลิเอทิลีนไม่ละลายในตัวกลางเฉื่อย ดังนั้นเมื่อเกิดพอลิเมอร์แล้วจะตกตะกอนออกมา โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.945 g/cm³

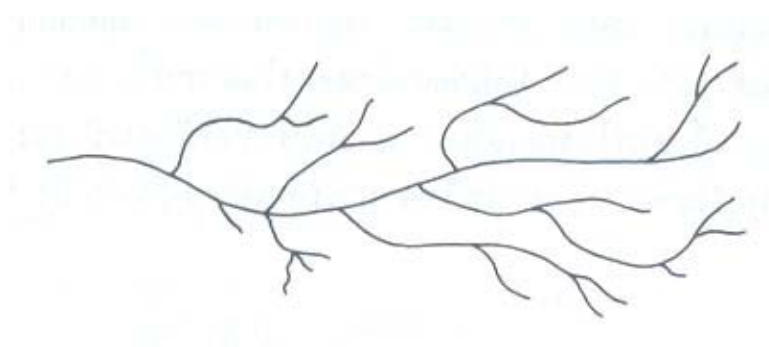
กระบวนการฟิลลิปส์ เป็นกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิ 30-40 บรรยากาศ อุณหภูมิ 130-160 °C พอลิเอทิลีนที่ได้มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.96 g/cm³



ภาพที่ 4 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง

พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงมีโครงสร้างเป็นเชิงเส้นและมีกิ่งก้านสาขาน้อย ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นผลึกสูง เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเท่ากับ 95% พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นระเบียบมาก จึงมีความหนาแน่นมาก เท่ากับ $0.95-0.97 \text{ g/cm}^3$ และมีความแข็งมาก มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงประมาณ 135°C พอลิเมอร์ชนิดนี้นำไปผลิตเป็นขวดพลาสติก ของใช้ในบ้าน ฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า ภาชนะบรรจุเคมีภัณฑ์ เช่น ภาชนะบรรจุสารชำระล้าง เป็นต้น

2. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) มีโครงสร้างเป็นโซ่โมเลกุลยาว ที่มีการแตกกิ่งก้านสาขาออกไปจำนวนมาก ดังภาพที่ 5 ทำให้มีความหนาแน่นต่ำอยู่ในช่วง $0.91-0.94 \text{ g/cm}^3$ สังเคราะห์จากกระบวนการความดันสูง (high-pressure process) กระบวนการนี้ใช้เบนซอยล์ เพอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) หรืออะโซได-ไอโซบิวไทโรไนไตรล์ (azodi-isobutyronitrile) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ความดันเท่ากับ 1000-3000 บรรยากาศ อุณหภูมิ $80-300^\circ\text{C}$

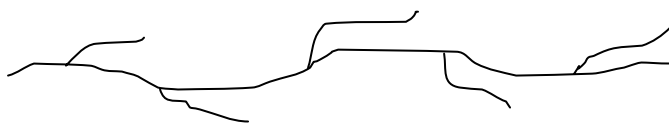


ภาพที่ 5 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ

พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำมีโครงสร้างแบบกิ่งก้านสาขาทำให้มีความเป็นผลึกต่ำ เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเท่ากับ 33% อะตอมในโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ และมีความแข็งต่ำลง มีอุณหภูมิหลอมเหลว 115°C พอลิเมอร์ชนิดนี้ไม่ละลายในตัวทำละลายจำพวก ไฮโดรคาร์บอน เช่น โทลูอีน (toluene), ไซลีน (xylene) และไดคลอโรเอทิลีน (dichloroethylene) นอกจากนี้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี และเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี

ทั่วไป สามารถทนต่อกรดและด่างได้เป็นอย่างดี พอลิเมอร์ชนิดนี้นำไปผลิตเป็นแผ่นฟิล์มสำหรับห่ออาหาร ทำถุงก๊อปแก๊ป ของใช้ในบ้าน และวัสดุหุ้มลวดไฟฟ้า เป็นต้น

3. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) มีโครงสร้างเป็นโซ่ยาวเกือบเป็นเส้นตรงโดยมีกิ่งก้านสั้น ๆ และน้อยกว่า LDPE ดังภาพที่ 6 ผลิตจากกระบวนการที่คล้ายแต่ยากกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ ภายใต้อุณหภูมิประมาณ 7-20 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิประมาณ 100 °C



ภาพที่ 6 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น

พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นมีความเป็นผลึกสูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ และมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกประมาณ 53% มีอุณหภูมิหลอมเหลว 122 °C ความหนาแน่น 0.92-0.93 g/cm³ พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความยืดหยุ่นดี ทนต่อรังสีอัลตราไวโอเลตและสารเคมีได้ดี ส่วนใหญ่นำไปผลิตเป็นฟิล์มบางที่มีความหนาน้อยกว่า LDPE ใช้ทำถุงพลาสติก ห่อพลาสติก และของเล่น เป็นต้น

ฟิลเลอร์

ฟิลเลอร์ (filler) เป็นของแข็งซึ่งเป็นสารเติมแต่งที่ใช้ใส่ในพอลิเมอร์ เพื่อลดต้นทุนการผลิตหรือปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ ฟิลเลอร์ที่ใช้กันทั่วไปมีทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ฟิลเลอร์อินทรีย์ เช่น ผงไม้ (wood flour) ใช้ในเทอร์โมเซตติงพลาสติก ส่วนฟิลเลอร์อนินทรีย์ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ใช้ในเทอร์โมพลาสติก

แคลเซียมคาร์บอเนต มี 2 ชนิด คือ ชนิดที่ได้จากธรรมชาติ และชนิดที่ได้จากการสังเคราะห์ แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นฟิลเลอร์ที่นำมาใช้เป็นสารเติมแต่งมากที่สุด ทั้งในอุตสาหกรรมพลาสติก ยาง สารเคลือบผิว สิ่งทอ กระดาษ และอุตสาหกรรมอื่นๆ เนื่องจากหา

ได้ง่ายและราคาถูก มีความยาวสูง มีการขัดสีต่ำ มีขนาดของอนุภาคแตกต่างกัน ทำให้สามารถนำไปใช้งานต่าง ๆ ได้ตามความเหมาะสม

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

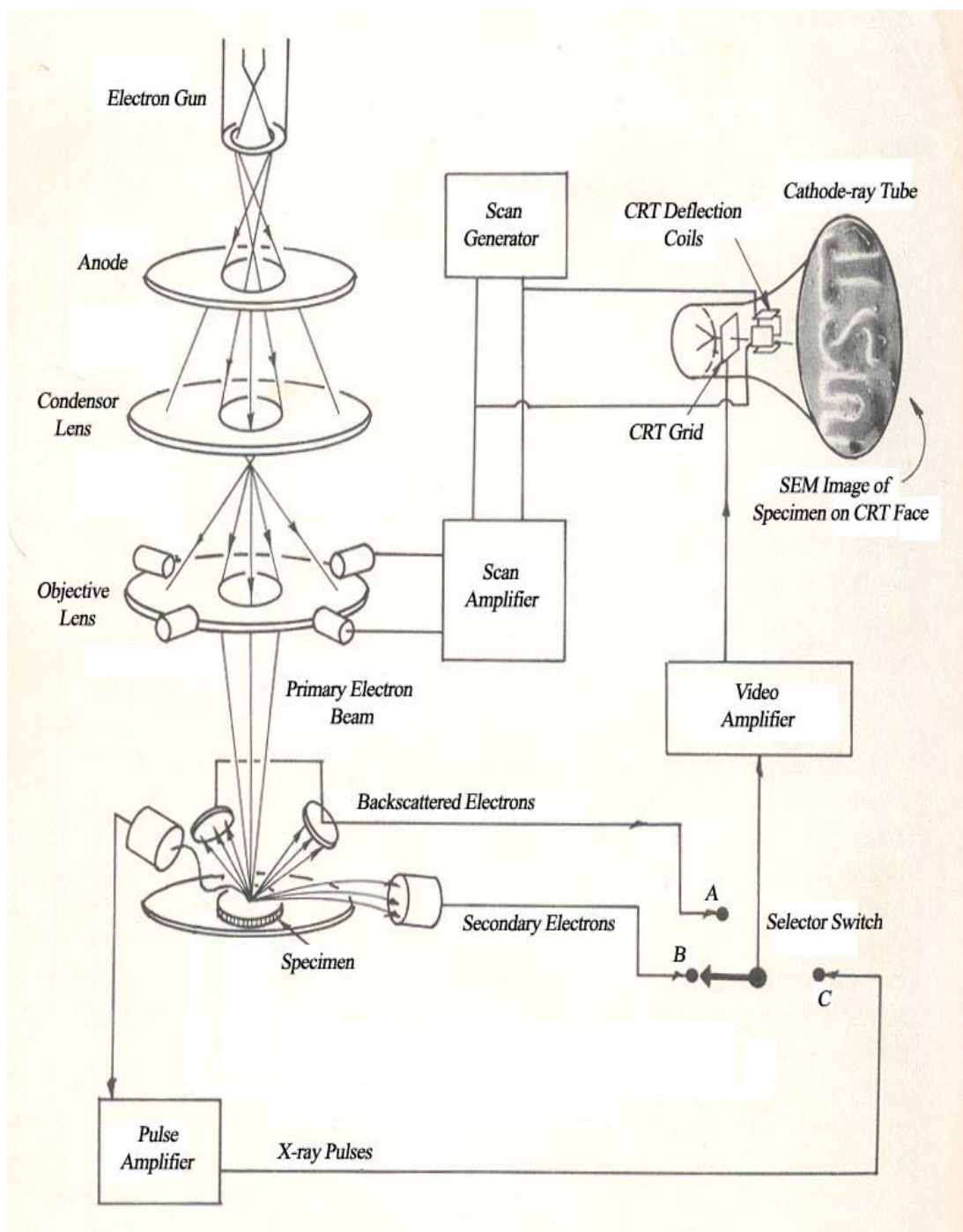
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นกล้องที่มีกำลังขยาย (magnification) สูงและมีการแยก (resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดา กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนใช้ลำอิเล็กตรอนแทนลำแสงในการสะท้อนภาพจากวัตถุ โดยความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนสั้นกว่าความยาวคลื่นแสง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี 2 ชนิด คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ศึกษาสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของสารต่าง ๆ เช่น พื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์พื้นผิว พื้นผิวหน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้เป็นภาพสามมิติซึ่งเกิดจากลำอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวของสารตัวอย่าง ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ประกอบด้วยระบบที่สำคัญ 3 ระบบ ดังภาพที่ 7 ดังนี้

1. ระบบสุญญากาศ (vacuum system) เป็นระบบที่ทำให้ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีความดันอากาศต่ำอยู่ในช่วง 10^{-3} - 10^{-8} torr โดยกำจัดโมเลกุลของก๊าซต่าง ๆ ออกไปหมด เนื่องจากโมเลกุลเหล่านี้อาจดูดกลืนอิเล็กตรอนหรืออาจกระเจิง (scatter) อิเล็กตรอน และทำให้อิเล็กตรอนกระจัดกระจายออกไปอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้ได้ภาพที่ไม่คมชัด

2. ระบบความสว่าง (illuminating system) ประกอบด้วยปืนอิเล็กตรอน (electron gun) เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) และเลนส์วัตถุ (objective lens) โดยปืนอิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์คอนเดนเซอร์เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนให้ใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ โดยลำอิเล็กตรอนขนาดเล็กให้ภาพที่มีความคมชัดมากกว่า หลังจากนั้น

เลนส์วัตถุจะโฟกัสลำอิเล็กตรอนลงไปบนสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษา โดยลำอิเล็กตรอนที่ผ่านเลนส์วัตถุมาที่สารตัวอย่างเรียกว่า ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron beam) เมื่อลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิถูกโฟกัสลงบนสารตัวอย่าง จะเกิดการกระเจิงกับอะตอมของชิ้นงานซึ่งมี 2 แบบ ดังนี้



ภาพที่ 7 แผนภาพระบบการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.1. การกระเจิงแบบยืดหยุ่น (elastic scattering) ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะสูญเสียพลังงานเล็กน้อยให้กับอะตอมของสารตัวอย่างที่ตกกระทบ และจะกระเจิงแบบกลับหลังออกจากผิวของสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกอิเล็กตรอนส่วนที่กระเจิงกลับหลังนี้ว่า อิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลัง (backscattered electron) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลังมีพลังงานสูงใกล้เคียงกับพลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ และถ้าอิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลังมีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่าอิเล็กตรอนปฐมภูมิ เช่น ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 5 nm อิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลังอาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับไมโครเมตร ซึ่งโครงสร้างที่ได้จากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลังไม่คมชัดเนื่องจากการแยกต่ำ

2.2. การกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับอะตอมของสารตัวอย่าง ซึ่งผลที่ได้จากการกระเจิงแบบนี้ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) หรือ รังสีเอกซ์ (X-ray)

อิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดจากอิเล็กตรอนในอะตอมของสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่สูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนจึงหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ปริมาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้นอยู่กับความลึกที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิพุ่งเข้าชนและความสามารถของอิเล็กตรอนปฐมภูมิในการเคลื่อนที่เข้าไปในสารตัวอย่าง หากอิเล็กตรอนปฐมภูมิสามารถแทรกเข้าไปในชิ้นงานได้ลึก อิเล็กตรอนทุติยภูมิจะเกิดน้อยลง ดังนั้นอิเล็กตรอนทุติยภูมิส่วนใหญ่เกิดที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่างที่มีความลึกประมาณ 50-500 Å

รังสีเอกซ์ เกิดจากอิเล็กตรอนในอะตอมของสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ต่ำกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจร K, L หรือ M ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้น เมื่ออิเล็กตรอนซึ่งอยู่ชั้นวงโคจรถัดออกไปและมีพลังงานสูงกว่ากลับเข้าสู่ชั้นวงโคจร จึงมีการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ารังสีเอกซ์

3. ระบบภาพและการถ่ายภาพ (imaging and photographic system) ประกอบด้วยหัววัดสัญญาณซึ่งจะรับสัญญาณที่เกิดจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ตกกระทบผิวสารตัวอย่าง เช่น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ หรืออิเล็กตรอนกระเจิงกลับหลัง โดยหัววัดสัญญาณจะเลือกรับ

เฉพาะสัญญาณที่ต้องการแล้วนำไปขยายโดยใช้ video amplifier จากนั้นจึงแปลงสัญญาณเป็นภาพแล้วแสดงบนจอของหลอดรังสีคาโทด (cathode ray tube, CRT)

ภายในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีชุดขดลวดสแกน (scanning coil) สำหรับสร้างสนามแม่เหล็กเพื่อควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของชิ้นงาน ซึ่งความละเอียดของภาพขึ้นอยู่กับความเร็วของการกราดลำอิเล็กตรอน ถ้าความเร็วของการกราดลำอิเล็กตรอนต่ำ จะได้ภาพที่มีความละเอียดสูง สัญญาณที่ควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอนนี้ทำงานเข้าจังหวะแบบจุดต่อจุดกับชุดควบคุมการแสดงตำแหน่งบนจอภาพ โดยสัญญาณอิเล็กตรอนจะปรากฏเป็นความสว่างบนจอ CRT พื้นที่ในการกราดลำอิเล็กตรอนบนชิ้นงานมีขนาดเล็กกว่าพื้นที่แสดงผลบนจอภาพ ดังนั้นจะได้กำลังขยายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังนี้

$$\text{กำลังขยาย} = \frac{\text{พื้นที่แสดงผลบนจอ}}{\text{พื้นที่การกราดลำอิเล็กตรอนบนสารตัวอย่าง}}$$

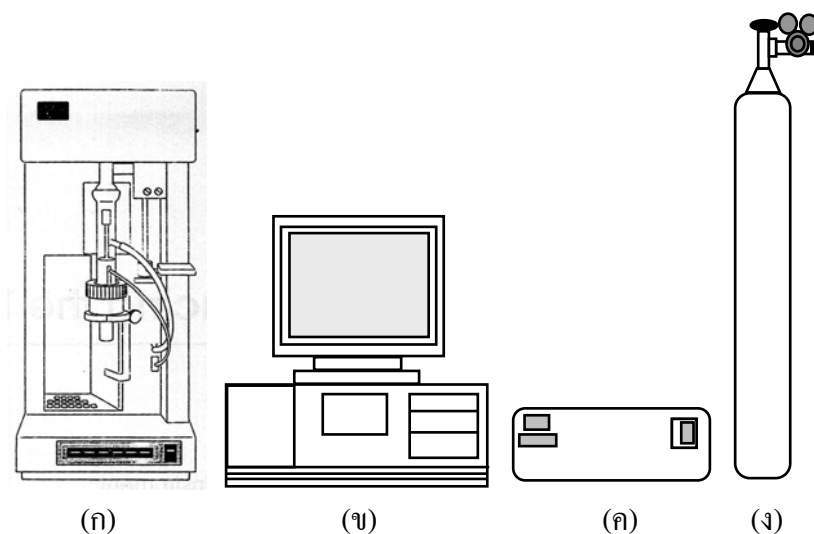
การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

เมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุจะทำให้อะตอมและโมเลกุลในวัสดุเกิดการสั่นมากขึ้น ซึ่งอาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง ถ้าแรงภายในโมเลกุล (intramolecular force) น้อยกว่าแรงระหว่างโมเลกุล (intermolecular force) จะทำให้เกิดการสลายตัวและได้โมเลกุลอยู่ในรูปใหม่ ถ้าโมเลกุลที่ได้จากการสลายตัวทำปฏิกิริยากับก๊าซที่อยู่ในสิ่งแวดล้อม จะทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ขึ้น ปฏิกิริยาทางความร้อนที่เกิดขึ้นเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy, ΔH) การหลอม หรือการเปลี่ยนแปลงมวลของวัสดุ ซึ่งการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุมีหลายวิธี ดังแสดงในตารางที่ 3 โดยสามารถเลือกชุดวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนตามที่ต้องการศึกษา ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

ตารางที่ 3 เทคนิคการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ

เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์	คำย่อ	สมบัติที่ศึกษา
ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (Thermogravimetric analysis)	TGA	มวล
เครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ (Differential scanning calorimetry)	DSC	เอนทัลปี
ชุดวิเคราะห์ความร้อนอนุพันธ์ (Differential thermal analysis)	DTA	อุณหภูมิ
ชุดวิเคราะห์ความร้อนกล (Thermomechanical analysis)	TMA	สมบัติทางกล
เครื่องความร้อนแม่เหล็ก (Thermomagnetometry)	TM	สมบัติทางแม่เหล็ก
เครื่องความร้อนไฟฟ้า (Thermoelectrometry)	TE	สมบัติทางไฟฟ้า

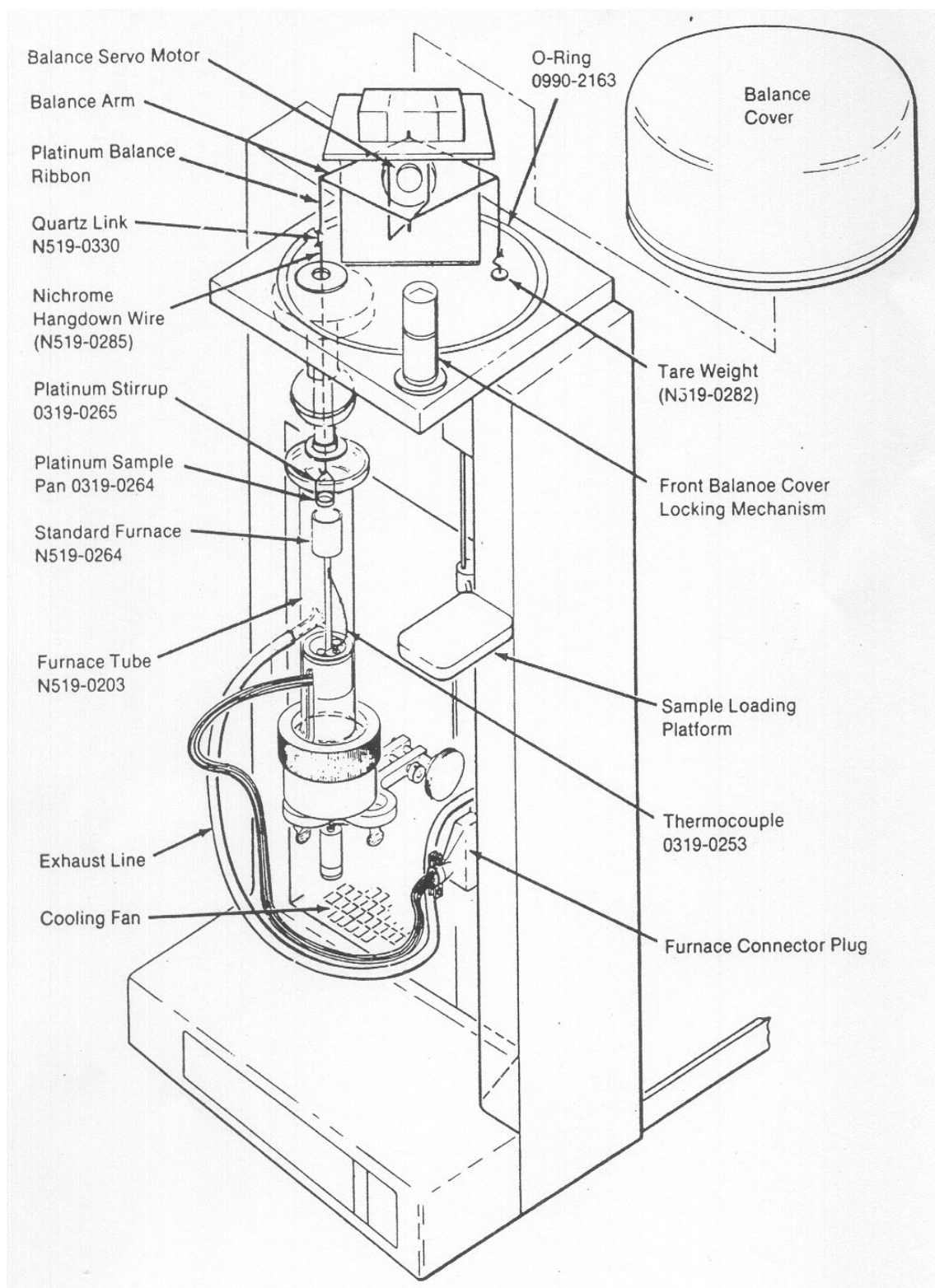
ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงเป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์การย่อยสลายทางความร้อนของวัสดุ โดยวิเคราะห์มวลที่เปลี่ยนไปด้วยความร้อนเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงประกอบด้วย เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (TGA) เครื่องคอมพิวเตอร์ เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน (Thermal Analysis Controller, TAC) และก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99% ดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงประกอบด้วย (ก) เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (ข) เครื่องคอมพิวเตอร์ (ค) เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน และ (ง) ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99%

เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ดังภาพที่ 9 มีส่วนประกอบที่สำคัญ ดังนี้

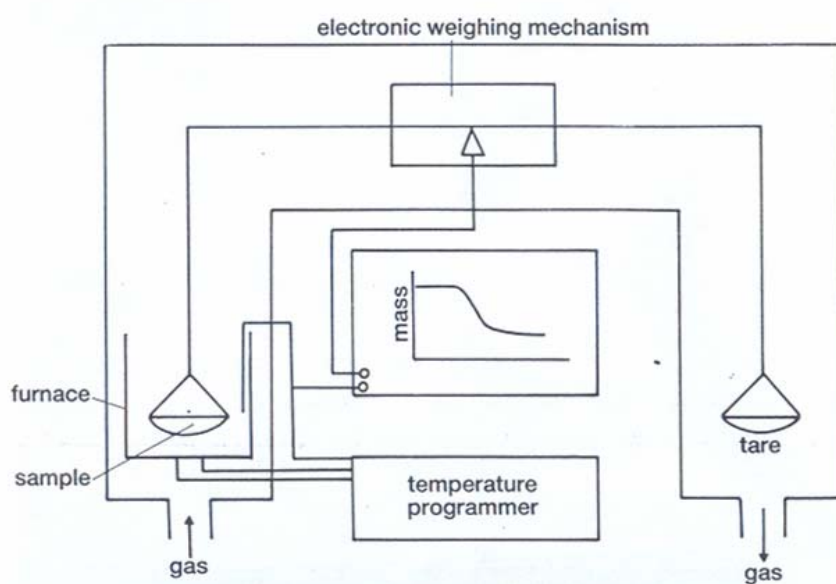
1. เตามาตรฐาน (standard furnace) สามารถปรับเปลี่ยนอุณหภูมิภายในเตาได้ตั้งแต่ อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสูงสุดประมาณ 1000°C มีการระบายความร้อนของเตาด้วยพัดลมเป่า เย็น (cooling fan) ทำให้บริเวณรอบเตามีอุณหภูมิเย็นลง
2. แขนเครื่องชั่ง (balance arm) สำหรับชั่งมวลของสารตัวอย่างเทียบกับมวลของสาร มาตรฐาน ซึ่งมีมวลเท่ากับ 100 mg
3. กะทะ (pan) ทำจากแพลตินัม (platinum) ซึ่งทนความร้อนได้สูง สำหรับใส่สาร ทดลอง
4. เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) ใช้วัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง



ภาพที่ 9 แผนภาพภายในเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

หลักการทำงานของชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

เมื่อให้ข้อมูลและคำสั่งกับเครื่องคอมพิวเตอร์ เครื่องคอมพิวเตอร์จะส่งคำสั่งไปยังเตาของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ดังภาพที่ 10 ซึ่งเตาจะปรับเปลี่ยนอุณหภูมิภายในเตาตามคำสั่งเทอร์โมคัปเปิลที่ติดตั้งอยู่ที่เตาจะทำการตรวจสอบอุณหภูมิของสารตัวอย่าง ซึ่งประมาณว่าอุณหภูมิของเตากับของสารตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน จากนั้นจะส่งผลไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ ซึ่งแสดงผลออกมาในรูปกราฟ



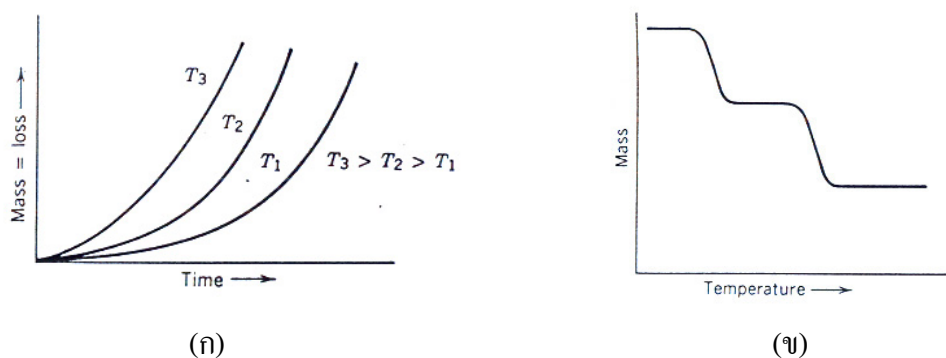
ภาพที่ 10 แผนภาพการทำงานของชุด TGA

การศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของสารตัวอย่างด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงสามารถทำได้ 2 วิธี คือ วิธีไอโซเทอร์มัล (isothermal) และ วิธีไม่ไอโซเทอร์มัล (non-isothermal)

วิธีไอโซเทอร์มัล (isothermal) เป็นวิธีที่ทำให้สารตัวอย่างร้อนขึ้นด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นค่าคงตัวจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ แล้วปล่อยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิคงตัวนั้นตลอดการทดลอง เพื่อให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างคงตัว เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงจะบันทึกการเปลี่ยนแปลงของมวลเทียบกับเวลา ซึ่งจะแสดงผลออกมาในรูปกราฟระหว่างมวลกับเวลา (m, t) ดังภาพที่ 11 (ก)

วิธีไม่ไอโซเทอร์มัล (non-isothermal) เป็นวิธีที่ทำให้สารตัวอย่างร้อนขึ้นด้วยการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งนิยามกำหนดอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นค่าคงตัว ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ในขณะที่ทำการทดลอง เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงจะบันทึกการเปลี่ยนแปลงของมวลเทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งจะแสดงผลออกมาในรูปกราฟระหว่างมวลกับอุณหภูมิ (m, T) ดังภาพที่ 11 (ข)

กราฟที่แสดงในภาพที่ 11 เรียกว่ากราฟความร้อนโน้มถ่วง (thermogravimetry curve, TG curve) ซึ่งจากกราฟความร้อนโน้มถ่วงสามารถนำไปคำนวณหาค่าพารามิเตอร์จลน์ได้ ซึ่งการวิจัยนี้จะทำการศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของแผ่นฟิล์มพลาสติกพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (TGA) โดยใช้วิธีไม่ไอโซเทอร์มัล



ภาพที่ 11 กราฟความร้อนโน้มถ่วงโดยวิธี (ก) ไอโซเทอร์มัล
(ข) ไม่ไอโซเทอร์มัล

การปรับเทียบมาตรฐานของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

การปรับเทียบมาตรฐานของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงจะต้องทำเมื่อเริ่มใช้เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงหรือเมื่อมีการเปลี่ยนช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ หรือมีการเปลี่ยนชนิดของก๊าซหรืออัตราการไหลของก๊าซ มีการเปลี่ยนเตาใหม่ มีการเปลี่ยนเทอร์โมคัปเปิล หรือเปลี่ยนตำแหน่งเทอร์โมคัปเปิล มีการเคลื่อนย้ายเครื่อง TGA และไม่ได้มีการใช้เครื่องเป็นเวลานาน

การปรับเทียบมาตรฐานของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง มี 3 ชนิด ดังนี้

1. การปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก (weight calibration) เป็นการปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนักของเครื่องชั่งในเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงให้มีความถูกต้อง โดยใช้น้ำหนัก 100 mg เป็นสารมาตรฐาน ซึ่งเครื่องคอมพิวเตอร์จะบันทึกค่ามวลของสารมาตรฐานแล้วนำค่าที่ได้ไปใช้เป็นค่ามาตรฐานในการวิเคราะห์

2. การปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ (temperature calibration) เป็นการปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิในช่วงที่ต้องการศึกษา โดยเลือกใช้สารมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์และมีอุณหภูมิคูรี (curie temperature) อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่จะทำการวิเคราะห์ข้อมูล ซึ่งอุณหภูมิคูรีเป็นอุณหภูมิที่วัสดุหมดสภาพความเป็นแม่เหล็ก ตารางที่ 4 แสดงอุณหภูมิคูรีของสารอ้างอิงมาตรฐานบางชนิดที่ใช้ในเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง เช่น ถ้าต้องการวิเคราะห์ข้อมูลของสารตัวอย่างที่มีการย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอนที่อุณหภูมิประมาณ 500 °C และ 800 °C ต้องเลือกใช้เพอคัลลอย (perkalloy) และเหล็กซึ่งมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 596 °C และ 780 °C เป็นสารอ้างอิงมาตรฐานในการปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ ซึ่งเครื่องคอมพิวเตอร์จะบันทึกอุณหภูมิคูรีของสารอ้างอิงมาตรฐานเพื่อใช้เป็นค่ามาตรฐานอุณหภูมิ

3. การปรับเทียบมาตรฐานเตา (furnace calibration) เป็นการปรับเทียบมาตรฐานให้เตามีอุณหภูมิสอดคล้องกับอุณหภูมิที่คอมพิวเตอร์สั่ง โดยการกำหนดช่วงอุณหภูมิน้อยสุดและอุณหภูมิมากที่สุดที่จะใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูลให้กับเตา ซึ่งเครื่องคอมพิวเตอร์จะบันทึกช่วงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ แล้วนำช่วงอุณหภูมิมาตรฐานของเตาไปใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

ตารางที่ 4 อุณหภูมิคูรีของสารอ้างอิงมาตรฐาน

สารอ้างอิงมาตรฐาน	อุณหภูมิคูรี (°C)
อลูเมล (Alumel)	163
นิกเกิล (Nickel)	354
เพอคัลลอย (Perkalloy)	596
เหล็ก (Iron)	780
ไฮเซท-50 (Hisat-50)	1000

การศึกษาพารามิเตอร์จลน์ของปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน

เมื่อทำให้ของแข็ง (s) ร้อนขึ้น ของแข็งจะเกิดการสลายตัว ซึ่งโดยทั่วไปปฏิกิริยาการสลายตัวของของแข็งเป็นปฏิกิริยาวិวิพันธ์ (heterogeneous reaction) ดังนี้



เมื่อ A คือ สารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยา (reactant)

B และ C คือ ผลิตภัณฑ์ (product) ที่ได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาวิวิพันธ์ปรากฏในการสลายตัวของสารเคมีหลายชนิด ตัวอย่างเช่น แคลเซียมคาร์บอเนตสลายตัวด้วยความร้อน ได้แคลเซียมออกไซด์กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังปฏิกิริยา



การศึกษาการสลายตัวของของแข็ง นิยมศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลของสารตัวอย่างเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ โดยนิยามพจน์ของปฏิกิริยาเศษส่วน (fractional reaction, α) ดังนี้

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

เมื่อ m_0 , m และ m_f คือ มวลตั้งต้น, มวลที่อุณหภูมิ T หรือ เวลา t ใด ๆ และมวลเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ของสารตัวอย่าง ตามลำดับ

ในกรณีการสลายตัวด้วยความร้อน จะได้อัตรา (rate) ของปฏิกิริยาของแข็ง ดังนี้

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงตัวอัตรา (rate constant)

และ $f(\alpha)$ คือ ฟังก์ชันของปฏิกิริยาเศษส่วน

ค่าคงตัวอัตรา (k) เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิตามสมการอาร์เรเนียส ดังนี้

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (4)$$

เมื่อ A คือ แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล

E คือ พลังงานก่อกัมมันต์

และ R คือ ค่าคงตัวของก๊าซ (gas constant) มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

ค่าพารามิเตอร์ k , A และ E สามารถหาได้โดยการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากกราฟ ความร้อนโน้มถ่วง ซึ่งทำได้ 2 วิธี คือ วิธีอนุพันธ์ (differential method) และ วิธีอินทิกรัล (integral method)

วิธีอนุพันธ์

ในกรณีไอโซเทอร์มัล เมื่อแทนสมการ (4) ลงในสมการ (3) จะได้อัตราของปฏิกิริยาการสลายตัวเป็น

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (5)$$

ในกรณีไม่ไอโซเทอร์มัล จะได้อัตราของปฏิกิริยาอยู่ในรูปการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาเศษส่วน (α) เทียบกับอุณหภูมิ (T) ดังนี้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) \quad (6)$$

แทนค่า $d\alpha/dt$ จากสมการ (3) และ k จากสมการ (4) ลงในสมการ (6) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (7)$$

เมื่ออัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ $\beta = dT/dt$ มีหน่วยเป็น (K/min)

การวิจัยนี้ ได้ทำการทดลองโดยใช้วิธีไมโครเทอร์มัล โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β คงตัวตลอดการทดลอง และใช้วิธีอนุพันธ์ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์จลน์ ซึ่งคำนวณโดยใช้วิธีสมบัติที่จุดยอด (PPM) ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

วิธีอินทิกรัล

กรณีไมโครเทอร์มัล ให้ $m(\alpha)$ เป็นฟังก์ชันของปฏิกิริยาเศษส่วนที่ใช้ในวิธีอินทิกรัล พิจารณาสมการ (5) เมื่ออินทิเกรตฟังก์ชัน α จาก 0 ถึง α และเวลา t จาก 0 ถึง t จะได้

$$m(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp(-E/RT) \int_0^t dt \quad (8)$$

กรณีไมโครเทอร์มัล ให้ $g(\alpha)$ เป็นฟังก์ชันของปฏิกิริยาเศษส่วนที่ใช้ในวิธีอินทิกรัล พิจารณาสมการ (7) เมื่ออินทิเกรตฟังก์ชัน α จาก 0 ถึง α และอุณหภูมิ T จาก 0 ถึง T จะได้

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \int_0^T \exp(-E/RT) dT \quad (9)$$

เมื่อกำหนดให้ $u = E/RT$ จะได้สมการ (9) เป็น

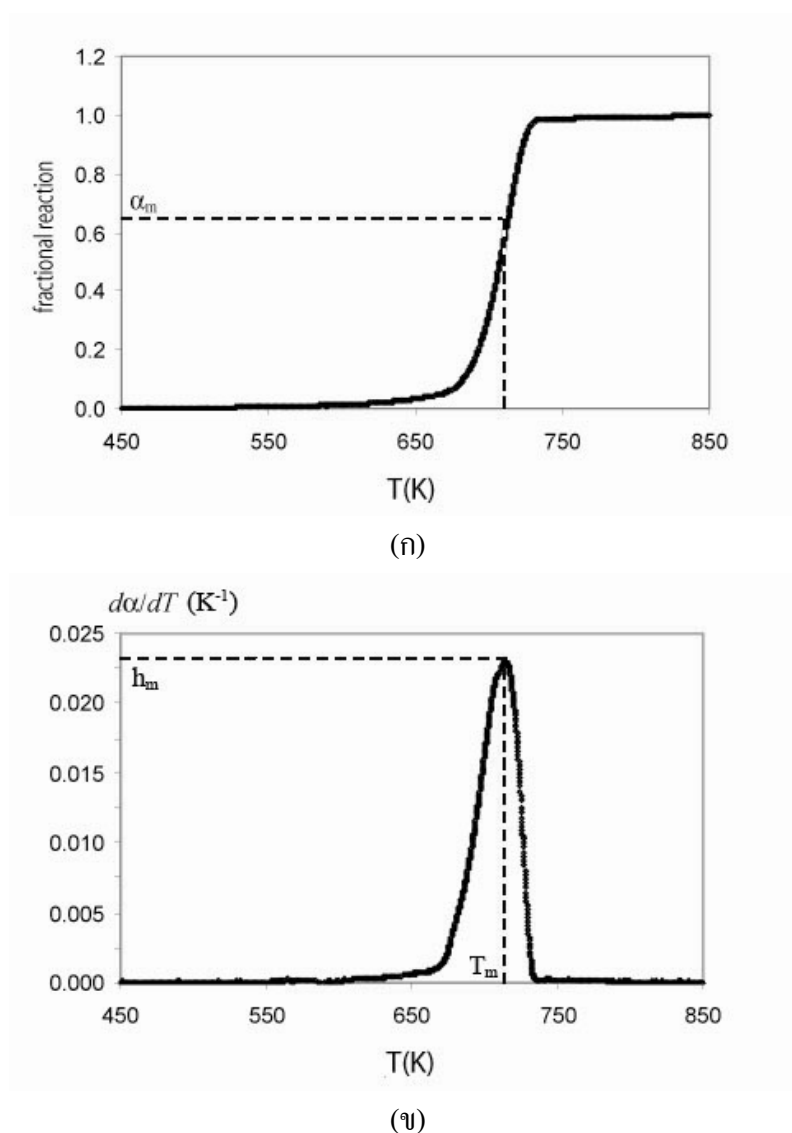
$$g(\alpha) = \left(\frac{AE}{R\beta} \right) \int_u^\infty (e^{-u}/u^2) du \quad (10)$$

เมื่อกำหนดให้ $P(u) = \int_u^\infty (e^{-u}/u^2) du$ จะได้สมการ (10) เป็น

$$g(\alpha) = \left(\frac{AE}{R\beta} \right) P(u) \quad (11)$$

การหาค่าพารามิเตอร์จลน์ด้วยวิธีสมบัติที่จุดยอด

วิธีสมบัติที่จุดยอด (PPM) เป็นวิธีหาค่าพารามิเตอร์จลน์จากจุดยอดของกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ระหว่าง $d\alpha/dT$ กับ T โดยกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วงได้จากการอนุพันธ์กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) ระหว่างปฏิกิริยาเศษส่วน (α) กับอุณหภูมิ T ดังภาพที่ 12 จากกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง จะได้ค่าจากจุดยอดของกราฟ 3 ค่า คือ อุณหภูมิที่จุดยอด (T_m) ความสูงที่จุดยอดของกราฟ (h_m) และปฏิกิริยาเศษส่วนที่อุณหภูมิจุดยอด (α_m)



ภาพที่ 12 (ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง α กับ T

(ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $d\alpha/dT$ กับ T

ในกรณีของการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ การหาพารามิเตอร์จลนศาสตร์กำหนดให้ ฟังก์ชันของปฏิกิริยาเศษส่วน ดังนี้

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

เมื่อ n คือ อันดับการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจากสมการ (7) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (12)$$

เมื่ออนุพันธ์สมการ (12) เทียบกับอุณหภูมิ จะได้สมการที่จุดยอด ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) &= \frac{d}{dT} \left[\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \right] = 0 \\ \frac{A}{\beta} \left[\frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n - \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) n(1 - \alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT} \right] &= 0 \\ \frac{E}{nRT_m^2 (1 - \alpha_m)^{n-1}} &= \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

นิยามค่า h_m เป็น

$$h_m = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) (1 - \alpha_m)^n \quad (14)$$

แทนค่า h_m จากสมการ (14) ในสมการ (13) จะได้ค่า E และ A มีความสัมพันธ์กับค่า T_m , h_m และ α_m ดังนี้

$$E = \frac{nRT_m^2 h_m}{(1 - \alpha_m)} \quad (15)$$

$$A = \frac{h_m \beta \exp(E/RT_m)}{(1 - \alpha_m)^n} \quad (16)$$

ค่า E และ A ไม่สามารถหาได้จากสมการ (15) และ (16) ถ้าไม่รู้ค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) ดังนั้นจึงใช้แฟกเตอร์การแปลง (conversion factor, ϕ) เพื่อประมาณค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) ซึ่งค่าแฟกเตอร์การแปลงหาได้จากสมการ (11) โดย Zsako ได้เสนอวิธีหาค่า $P(u)$ โดยใช้ asymptotic expansion จะได้

$$P(u) = (e^{-u}/u^2) \underbrace{\{1 - (2!/u) + (3!/u^2) - (4!/u^3) + \dots + (-1)^n ((n+1)!/u^n) + \dots\}}_{\phi}$$

ดังนั้น แฟกเตอร์การแปลง (ϕ_m) ที่อุณหภูมิจุดยอดเป็น

$$\phi_m = \frac{P(u_m)}{\exp(-u_m)/u_m^2} \quad (17)$$

เมื่อ $u = E/RT$ และนิยาม $P(u_m)$ เป็น

$$P(u_m) = \int_{u_m}^{\infty} \frac{\exp(-u)}{u^2} du \quad (18)$$

จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง α_m กับ ϕ_m ดังนี้

$$\text{ถ้า } n = 1: \quad \alpha_m = 1 - \exp(-\phi_m) \quad (19)$$

$$\text{ถ้า } n \neq 1: \quad \alpha_m = 1 - \left\{ 1 - \left(\frac{n-1}{n} \right) \phi_m \right\}^{1/(n-1)} \quad (20)$$

ค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) สามารถหาได้จากสมการ (20) ดังนี้

$$n = \frac{\phi_m}{\{(1 - \alpha_m)^{n-1} - (1 - \phi_m)\}} \quad (21)$$

เมื่อแทนค่า $\phi_m = 0.9440$ ในสมการ (21) จะสามารถหาค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) ได้ และเมื่อแทนค่า n ที่หาได้จากสมการ (21) ลงในสมการ (15) และ (16) จะหาค่า E และ A ได้ แต่ค่า n ที่ได้จากกระบวนการข้างต้นเป็นค่าประมาณเท่านั้น จึงต้องหาค่า E , A และ n ให้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น โดยการคำนวณตามขั้นตอนที่แสดงในแผนภาพที่ 13 ซึ่งแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

การคำนวณขั้นตอนที่ 1 (first-stage calculation)

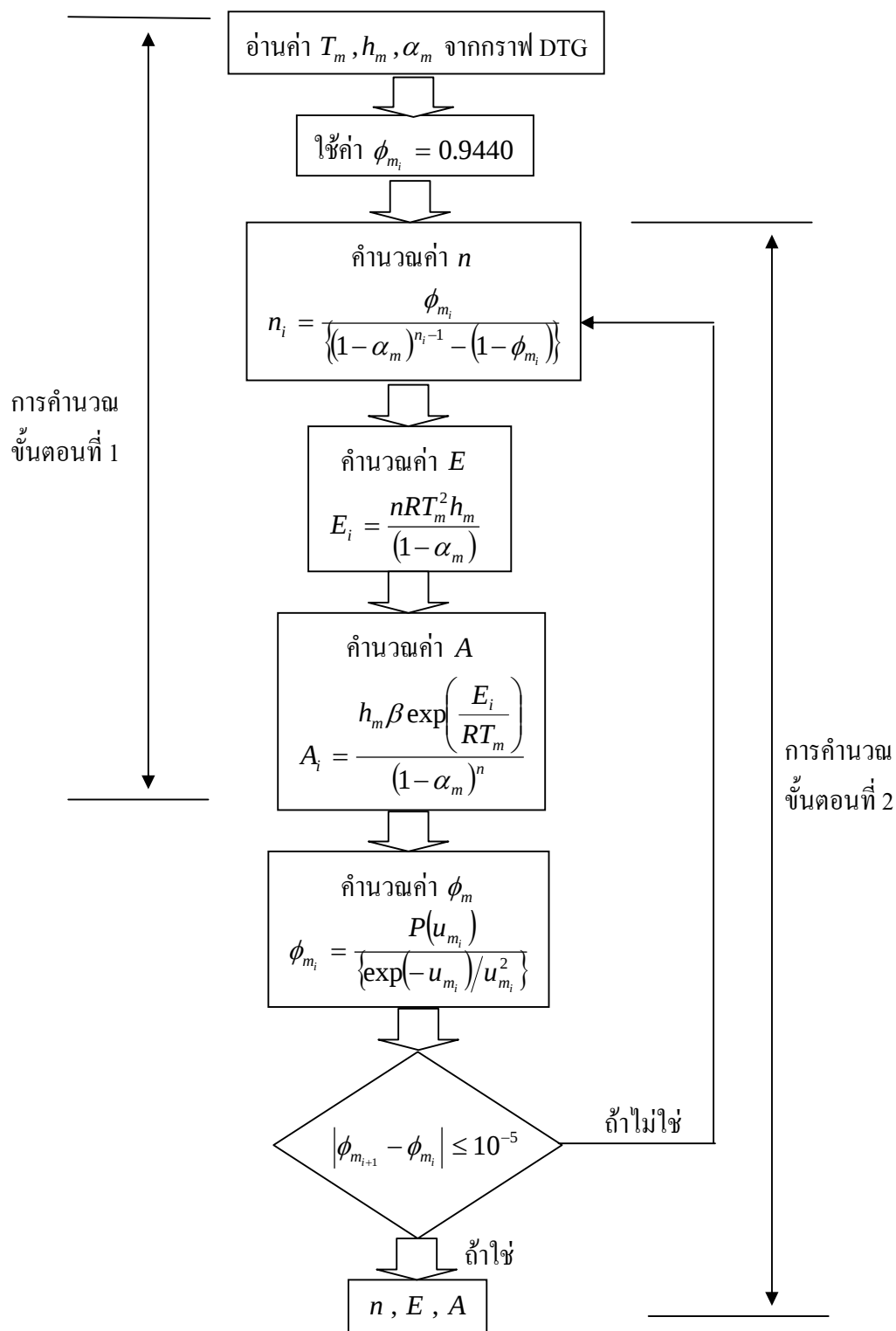
1. อ่านค่า T_m, h_m และ α_m จากจุดยอดของกราฟ DTG
2. ประมาณค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) จากสมการ (21) โดยการแทนค่า $\phi_m = 0.9440$ และ α_m ที่ได้จากข้อ 1
3. แทนค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) ที่คำนวณได้จากข้อ 2 ลงในสมการ (15) และ (16) เพื่อหาค่า E และ A ตามลำดับ

การคำนวณขั้นตอนที่ 2 (second-stage calculation)

4. คำนวณค่า $P(u_{m_i})$ และ ϕ_{m_i} จากสมการ (18) และ (17) ตามลำดับ โดย $u_m = E/RT_m$
5. ประมาณค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n_{i+1}) โดยใช้สมการ

$$n_{i+1} = \frac{\phi_{m_i}}{\{(1 - \alpha_m)^{n_{i+1}-1} - (1 - \phi_{m_i})\}} \quad (22)$$

6. แทนค่า n_{i+1} ที่คำนวณได้จากข้อ 5 ลงในสมการ (15) และ (16) เพื่อหาค่า E_{i+1} และ A_{i+1} ตามลำดับ
7. ทำซ้ำข้อ 4-6 จนกระทั่ง $|\phi_{m_{i+1}} - \phi_{m_i}| \leq 10^{-5}$



ภาพที่ 13 ขั้นตอนการคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์