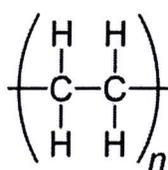


บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

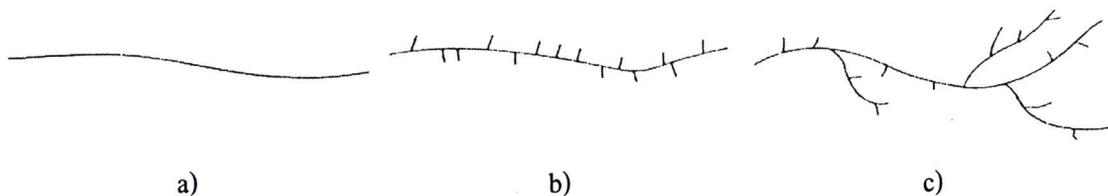
2.1 พอลิเอทิลีนที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบเชื่อมขวาง (Crosslinking structure of polyethylene)

2.1.1 พอลิเอทิลีน



รูปที่ 2.1 สูตรทั่วไปของพอลิเอทิลีน

พอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์ในตระกูลพอลิโอเลฟิน มีความสามารถในการป้องกันสารเคมีได้ดี ความสามารถในการดูดซึมน้ำต่ำ และง่ายต่อกระบวนการขึ้นรูป โดยมีสูตรทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.1 พอลิเอทิลีนผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของเอทิลีนมอนอเมอร์ (Ethylene monomer) ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สไม่มีสี มีจุดเดือด -104 องศาเซลเซียส โดยสามารถควบคุม พอลิเมอร์ ให้มีโครงสร้างเป็นแบบเชิงเส้น (Linear structure) หรือเป็นแบบกิ่ง (Branched structure) ได้โดยการเปลี่ยนแปลงสถานะในการทำปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม ซึ่งทำให้สมบัติของพอลิเอทิลีนที่ได้มีความแตกต่างกัน พอลิเอทิลีนสามารถแบ่งออกได้หลายชนิดตามความหนาแน่น เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ เป็นต้น โดยลักษณะการจัดเรียงตัวของ โมเลกุลพอลิเอทิลีนแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ลักษณะการจัดเรียงตัวของโมเลกุลพอลิเอทิลีน a) HDPE b) LLDPE c) LDPE [5]

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene : HDPE)

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง หรือ HDPE เป็นพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นระหว่าง 0.940-0.960 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผู้ค้นพบวิธีการเตรียม HDPE คือ Karl Ziegler ได้ค้นพบวิธีการเตรียม HDPE โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารเคมี 2 กลุ่มคือ Titanium halide และ Aluminium triakyl โดยสภาวะที่ใช้ในการผลิตคือ อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส และความดัน 1-10 บรรยากาศ และในช่วงเวลาใกล้เคียงกัน บริษัท Phillip petroleum ได้มีการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Chromiumoxide ซึ่งตรงไว้กับซิลิกาและอะลูมินา ซึ่งใช้อุณหภูมิ 90-160 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าในกระบวนการแรก โดยเรียกกระบวนการนี้ว่ากระบวนการฟิลลิปส์ (Phillips process) และอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการผลิต HDPE คือกระบวนการสแตนดาร์ด ออยล์ (Standard oil process) ซึ่งมีความคล้ายกับกระบวนการฟิลลิปส์ แต่ตัวเร่งที่ใช้เป็นสารจำพวกออกไซด์ของโลหะ เช่น โมลิบดินัมออกไซด์ (MoO_3) ซึ่งตรงไว้กับอะลูมินา อุณหภูมิที่ใช้ 200-300 องศาเซลเซียส โดยโครงสร้างของ HDPE มีจำนวนกิ่งน้อยที่สุดในตระกูลพอลิเอทิลีน ทำให้สามารถจัดเรียงตัวได้ดี จึงมีความเป็นผลึกสูง มีจุดหลอมเหลวสูงและแข็งแรง การประยุกต์ใช้ HDPE โดยส่วนมากใช้ในงานบรรจุภัณฑ์อาหาร เพราะสามารถป้องกันการซึมผ่านของไอน้ำได้ดี เช่นการผลิตขวดเครื่องดื่ม ถูใส่ขนม เป็นต้น นอกจากนี้ยังนิยมผลิตเป็นถุงพลาสติกที่สามารถทนความร้อนสูงกว่าพลาสติกที่ทำมาจาก LDPE แต่อย่างไรก็ตาม ถู HDPE ไม่ใส เนื่องจากมีความเป็นผลึกสูงและผลึกมีขนาดใหญ่

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (linear low density polyethylene : LLDPE)

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นคือ พอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นระหว่าง 0.918-0.933 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร LLDPE มีโครงสร้างที่มีกิ่งสั้น และมีความแน่นอนของตำแหน่งสายโซ่ที่มีระยะห่างชัดเจน โดยเกิดจากการใช้โคมอนอเมอร์ร่วมประเภท 1-แอลคีน เช่น 1-บิวทีน 1-เฮกซีน 1-ออกทีน ประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาร่วมกับเอทิลีนมอนอเมอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโคออร์ดิเนต ซึ่งความยาวของกิ่งขึ้นอยู่กับจำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลโคมอนอเมอร์ที่ใช้ และใช้ความดันอยู่ที่ประมาณ 30,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ลักษณะการใช้งานของ LLDPE ส่วนใหญ่นิยมนำมาทำเป็นแผ่นฟิล์มหรือแผ่นพลาสติก ซึ่งอาจใช้ตัวเคียวหรือผสมกับ LDPE จุดประสงค์เพื่อเพิ่มความเหนียวของฟิล์ม สมบัติเด่นของฟิล์ม LLDPE คือ มีความสามารถในการทนต่อแรงดึงได้ดี ทำให้สามารถผลิตฟิล์มที่มีความบางโดยไม่เกิดการฉีกขาด มีความทนทานต่อการเจาะทะลุสูง ซึ่งมีความแข็งแรงและความเหนียวมากกว่า แต่ความใสน้อยกว่า เนื่องจากความเป็นผลึกจากโครงสร้างที่เป็นระเบียบมากกว่า LDPE

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene : LDPE)

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำคือ พอลิเอทิลีนที่ความหนาแน่นในช่วง 0.915-0.925 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนใช้วิธีพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล (Free-radical polymerization) เตรียมโดยการใช้อนุมูลอิสระภายใต้ความดันสูงประมาณ 1000-3000 บรรยากาศและอุณหภูมิระหว่าง 150-200 องศาเซลเซียส โครงสร้างของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำมีลักษณะเป็นกิ่งก้านจำนวนมาก ทำให้พอลิเมอร์มีความเป็นผลึกน้อยกว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง สมบัติทั่วไปของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำจึงมีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความเหนียวและสามารถตัดโค้งได้ดี มีจุดหลอมเหลวและความหนาแน่นต่ำ จึงขึ้นรูปได้ง่าย การประยุกต์ใช้ LDPE นิยมนำมาทำเป็นถุงฟิล์มบรรจุภัณฑ์ลักษณะต่างๆ เช่นถุงฟิล์มบางสำหรับใส่ของหรือแผ่นฟิล์มหลายชั้น (Multilayer films) เป็นต้น [5-6]

2.1.2 การเกิดการเชื่อมขวางในพอลิเอทิลีน

ตารางที่ 2.1 สมบัติที่เปลี่ยนไปหลังจากการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีน [7]

สมบัติ	การเปลี่ยนแปลงหลังการเชื่อมขวาง
ดัชนีการไหล (กรัม/10 นาที)	ลดลง
ความต้านทานแรงดึงสูงสุด	ไม่เปลี่ยนหรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อย
ระยะยืด ณ จุดขาด	ลดลง
ความต้านทานต่อแรงกระแทก	เพิ่มขึ้น
ความต้านทานต่อการขีดข่วน	เพิ่มขึ้นอย่างมาก
Environmental stress crack resistance (ESCR)	เพิ่มขึ้น
ความทนทานต่อความร้อน	เพิ่มขึ้น (มากกว่า 95 องศาเซลเซียส)
ความทนทานต่อสารเคมี	เพิ่มขึ้น

พอลิเอทิลีนแบบเชื่อมขวางคือ พอลิเอทิลีนที่ถูกทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุล โดยเหตุผลแรกในการนำพอลิเอทิลีนมาเชื่อมขวางคือ เพื่อเพิ่มความต้านทานต่อความร้อน การทำการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีนเป็นการเปลี่ยนเทอร์โมพลาสติกให้อยู่ในลักษณะของเทอร์โมเซต โดยการเชื่อมขวางในเทอร์โมพลาสติกที่เป็นผลึกมีลักษณะพิเศษ 2 อย่างคืออย่างแรกการเชื่อมขวางขัดขวางการจัดเรียงตัวของโมเลกุล ทำให้ความเป็นผลึกลดลง ดังนั้นจึงทำให้พอลิเมอร์มีโมดูลัส ความแข็ง และความแข็งแรง ณ จุดคราก ลดลงกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ทำการเชื่อมขวาง และอย่างที่สองมีโครงสร้าง

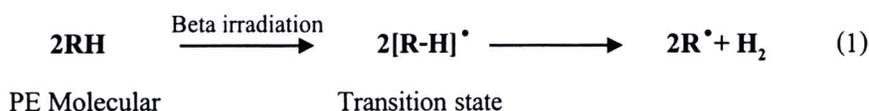
พันธะข้ามขวางขวางไม่ให้พอลิเมอร์หลอมตัวเมื่อได้รับความร้อน โดยเมื่อมีการเชื่อมขวางสมบูรณ์จะสามารถทนความร้อนได้สูงขึ้นถึง 100 องศาเซลเซียส [8] สมบัติที่เปลี่ยนไปหลังจากการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีน แสดงดังตารางที่ 2.1

การเชื่อมขวางในพอลิเอทิลีนมี 3 วิธีคือ 1. ใช้รังสีพลังงานสูง (Radical cross-linking method) 2. ใช้สารไซเลน (Vinyl silane cross-linking method) และ 3. ใช้สารเปอร์ออกไซด์ (Peroxide cross-linking method) โดยทุกวิธีจะทำให้พอลิเอทิลีนเกิดการแตกเป็นอนุมูลอิสระ (Free-radical) และทำให้เกิดการเชื่อมกันระหว่างสายโซ่โมเลกุล ซึ่งการวัดปริมาณการเชื่อมขวางทำได้โดยการหาปริมาณการเกิดเจล (Gel content) โดยใช้วิธีสกัดด้วยตัวทำละลาย (Extraction method) กล่าวคือทำการเตรียมชิ้นงานแล้วทำการละลายส่วนที่เป็นพอลิเอทิลีนที่ไม่ได้เชื่อมขวางออกโดยใช้ตัวทำละลายคือ ไซลีน (Xylene) จากนั้นให้ความร้อนประมาณ 110 องศาเซลเซียส และนำสารที่เหลือมาอบเพื่อไล่สารละลายออก นำสารที่ได้ไปชั่งน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักเดิมก่อนที่สกัด [9] จากนั้นทำการคำนวณปริมาณการเกิดเจลจากสมการที่ 2.1

$$\text{ปริมาณการเกิดเจล (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักสารหลังสกัด}}{\text{น้ำหนักสารก่อนสกัด}} \times 100 \quad (2.1)$$

รังสีพลังงานสูง (Radical cross-linking method)

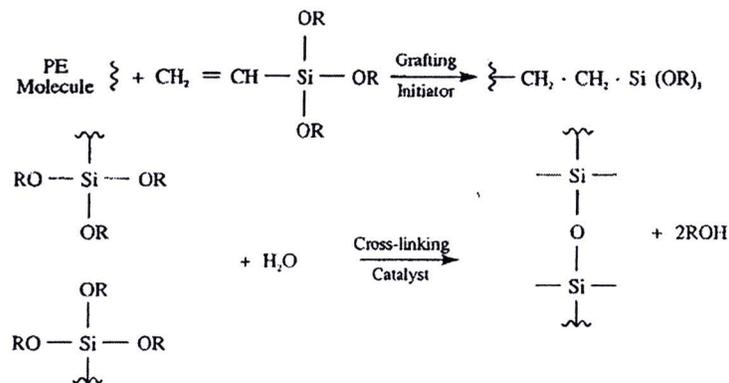
รังสีพลังงานสูงที่ใช้ เช่น รังสีแกมมา หรือลำอิเล็กตรอน โดยรังสีทำให้อะตอมไฮโดรเจนหลุดออกหรือทำให้เกิดเป็นอะตอมที่มีอนุมูลอิสระ (Free radical) จากนั้น โมเลกุลพอลิเอทิลีนที่มีอนุมูลอิสระสามารถสร้างพันธะกันเองทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้น โดยขั้นตอนการเชื่อมขวางโดยใช้รังสีแสดงดังรูปที่ 2.3 การเชื่อมขวางวิธีนี้นิยมใช้ในงานอวัยวะทดแทน ยกตัวอย่างเช่น ข้อต่อหัวเข่า ข้อต่อสะโพก เป็นต้น [10] แต่วิธีนี้เครื่องมือที่ใช้ที่มีราคาค่อนข้างสูงและรังสีที่ใช้เป็นอันตรายจึงต้องมีการป้องกันเป็นอย่างดี



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการเชื่อมขวางโดยใช้รังสีพลังงานสูง [7]

สารไซเลน (Vinyl silane cross-linking method)

การเชื่อมขวางวิธีนี้ เริ่มจากการทำให้โมเลกุลของ Hydrolysable trialkoxyvinylsilane ยึดเกาะบนโมเลกุลของพอลิเอทิลีน ทั้งนี้ต้องใส่สารเปอร์ออกไซด์เล็กน้อยเพื่อทำให้เกิดอนุมูลอิสระ จากนั้นทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งส่งผลให้เกิดหมู่ Alkoxy เกิดปฏิกิริยาเกิดพันธะ Siloxane crosslink ซึ่งเป็นพันธะชนิดปฐมภูมิ (Primary bond) โดยปฏิกิริยานี้อาจมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมขวางคือ Organo-tin compound ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางโดยวิธีนี้แสดงดังรูปที่ 2.4 [7-8]



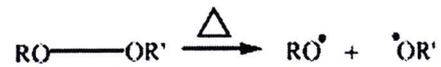
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดการเชื่อมขวางโดยใช้สารไซเลน [8]

สารเปอร์ออกไซด์ (Peroxide cross-linking method)

วิธีนี้สามารถทำให้เกิดการเชื่อมขวางโดยเริ่มจากการให้ความร้อนแก่สารเปอร์ออกไซด์ (Peroxide) เพื่อให้โมเลกุลของสารเปอร์ออกไซด์ เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่มีอนุมูลอิสระที่มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา และเหนี่ยวนำให้อะตอมไฮโดรเจนหลุดออกจากสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ โดยพอลิเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ 2 โมเลกุลสามารถเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ กลไกการเกิดการเชื่อมขวางโดยใช้สารเปอร์ออกไซด์แสดงดังรูปที่ 2.5

การเชื่อมขวางแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้วิธีการเชื่อมขวางให้เหมาะสมสำหรับชิ้นงานที่นำไปใช้ โดยสมบัติและข้อจำกัดของวิธีการเชื่อมขวางแต่ละระบบ แสดงดังตารางที่ 2.2

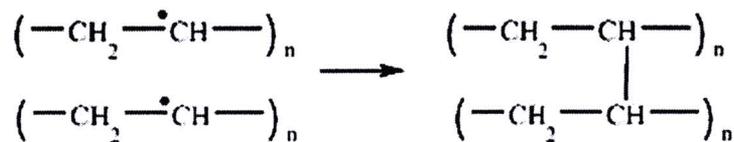
สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวเมื่อได้รับความร้อน



ขั้นเริ่มต้น (Chain initiation)



ปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (Crosslinking)



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดการเชื่อมขวางโดยใช้สารเปอร์ออกไซด์ [1]

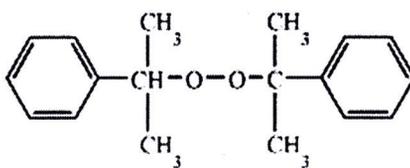
ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบสมบัติและข้อจำกัดของวิธีการเชื่อมขวางแต่ละระบบ [7]

Properties	Crosslinking process		
	<i>Radical cross-linking method</i>	<i>Vinyl silane cross-linking method</i>	<i>Peroxide cross-linking method</i>
Process flexibility	Very good	Very good	Small
Operation	Difficult	Easy	Difficult
Operation efficiency	Medium	High	Low
Extruder	Standard	Standard	Special
Initial investment	High	Low	High
Minimum required strength rating	High	Low	High
Diameter	Limited by penetration depth of electrons	No limit, Thickness limited	Difficult to achieve big diameter

สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการเกิดการเชื่อมขวางด้วยวิธีการใช้สารเปอร์ออกไซด์ โดยเลือกใช้สารเปอร์ออกไซด์ทางการค้า 2 ชนิด คือไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) และ ไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (Di-tert butyl peroxide, DTBP)

ไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP)

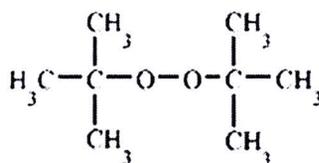
หน้าที่ของสารไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์นั้นสามารถเป็นได้ทั้งสารริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง มีอุณหภูมิครึ่งชีวิต (Half-life temperature) ที่เวลา 1 ชั่วโมงเท่ากับ 132 องศาเซลเซียส ไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวอย่างรวดเร็ว สามารถถูกตัดไฟหรือระเบิดได้เมื่อได้รับความร้อนหรือแสง ทำปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับสารที่เข้ากันไม่ได้หรือสารที่ก่อให้เกิดประกายไฟ ควรเก็บรักษาไว้ที่แห้งและอุณหภูมิในช่วง 27-39 องศาเซลเซียส ไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์มีสูตรเคมีแสดงดังรูปที่ 2.6 [12]



รูปที่ 2.6 สูตรเคมีของไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) [11]

ไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (Di-tert butyl peroxide:DTBP)

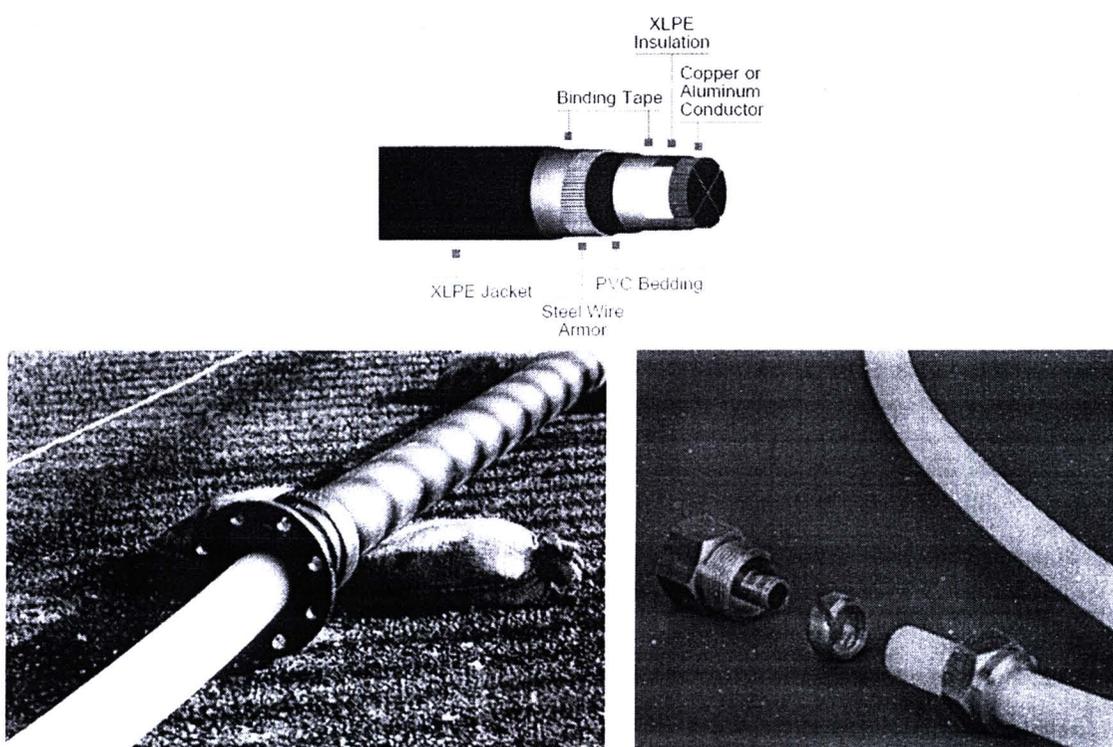
หน้าที่ของสารไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์นั้นสามารถเป็นได้ทั้งสารริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง มีอุณหภูมิครึ่งชีวิต (Half-life temperature) ที่เวลา 1 ชั่วโมงเท่ากับ 149 องศาเซลเซียส ไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์สามารถสลายตัวอย่างรวดเร็ว สามารถถูกตัดไฟหรือระเบิดได้เมื่อได้รับความร้อนหรือแสง ทำปฏิกิริยาอย่างรุนแรงกับสารที่เข้ากันไม่ได้หรือสารที่ก่อให้เกิดประกายไฟ ไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์มีสูตรเคมีแสดงดังรูปที่ 2.6 [13]



รูปที่ 2.7 สูตรเคมีของไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (Di-tert butyl peroxide, DTBP) [13]

2.1.3 การประยุกต์ใช้ (Applications)

พอลิเอทิลีนแบบเชื่อมขวางมีการนำไปใช้งานในหลายประเภทเช่น อวัยวะเทียม เนื่องจากการเชื่อมขวางทำให้พอลิเอทิลีนทนต่อการสึกหรอได้มากขึ้น จึงสามารถนำไปใช้ทดแทนอวัยวะจำพวกข้อต่อได้ และยังสามารถมีการนำเอาไปใช้ในผลิตภัณฑ์ประเภทฉนวนสายไฟ (Power cables insulation) เนื่องจากสามารถทนความร้อนและเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี สำหรับในปัจจุบันได้มีการนำเอาไปใช้งานในรูปแบบอื่นเช่น ประเทศที่มีการใช้ระบบน้ำร้อนในบ้านเรือน มีการนำเอาท่อพอลิเอทิลีนเชื่อมขวางไปทดแทนใช้ทดแทนท่อทองแดงและท่อเหล็ก เนื่องจากง่ายต่อการติดตั้งและการใช้ข้อต่อ ซึ่งกำลังเป็นที่นิยมในอเมริกา ออสเตรเลียและญี่ปุ่น โดยรูปที่ 2.8 แสดงการนำเอาพอลิเอทิลีนเชื่อมขวางไปใช้งานในรูปแบบต่างๆ [13-14]



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างการนำเอาพอลิเอทิลีนเชื่อมขวางไปใช้งานในรูปแบบต่างๆ [13,15]

2.2 ผลกระทบของการเกิดการเชื่อมขวางที่มีต่อสมบัติของพอลิเอทิลีน

2.2.1 ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline) ประกอบด้วยสองส่วนคือ ส่วนสัณฐานหรือส่วนที่เป็นผลึก (Crystalline) และส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) โดยความเป็นผลึกเป็นตัวแปรที่กำหนดสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์ ซึ่งพบว่าปริมาณผลึกที่สูงขึ้นจะส่งผลให้พอลิเมอร์มีสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้น เช่น การทนต่อแรงดึง ความหนาแน่นสูงขึ้น และทนต่อตัวทำละลายได้มากขึ้น เป็นต้น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์กึ่งผลึก ได้แก่ อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature, T_c) อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ซึ่งเกิดในส่วนที่เป็นสัณฐาน และอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนสถานะจากคล้ายแก้วเป็นคล้ายยาง (Glass transition temperature, T_g) ซึ่งเกิดในส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งมีความแตกต่างกับพอลิเมอร์อสัณฐานที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะเพียง 1 ค่าคืออุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนสถานะจากคล้ายแก้วเป็นคล้ายยาง

กระบวนการเกิดผลึก (Crystallization)

สำหรับกระบวนการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญ คือกระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation stage) และการโตของนิวเคลียส (Growth stage) สำหรับการเกิดนิวเคลียสมี 2 แบบ คือ การเกิดนิวเคลียสแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) และการเกิดนิวเคลียสแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation)

กระบวนการเกิดนิวเคลียส

- การเกิดนิวเคลียสแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation)

การเกิดนิวเคลียสต้องอาศัยพลังงานอิสระมากที่ทำให้นิวเคลียสมีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤต (Critical size) โดยพลังงานรวมทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดนิวเคลียส (ΔG_n) มีค่าเท่ากับผลรวมระหว่างพลังงานการเกิดผลึก ($\Delta G_{\text{crystal}}$) กับพลังงานการเกิดผิว ($\Delta G_{\text{surface}}$) ซึ่งสามารถใช้คำนวณหาขนาดวิกฤต (Critical size) และพลังงานสูงสุดที่ทำให้นิวเคลียสมีขนาดวิกฤต (ΔG_n^*) ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ [16]

$$\text{Critical size} = \frac{-2\gamma T_m^\circ}{\Delta H_v \Delta T} \quad (2.2)$$

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi\gamma^3 (T_m^\circ)^2}{3(\Delta H_v \Delta T)^2} \quad (2.3)$$



- เมื่อ ΔH_v คือ เอนทาลปีของการหลอมเหลวต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร
 ΔT คือ ปริมาณของการเกิด supercooling ($T_m^\circ - T$)
 T_m° คือ อุณหภูมิการหลอมเหลว ณ จุดสมดุล
 γ คือ พลังงานการเกิดผิว

- การเกิดนิวเคลียสแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation)
 การเกิดนิวเคลียสในลักษณะนี้เกิดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากใช้พลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสต่ำ สำหรับขนาดวิกฤต (Critical size) และพลังงานสูงสุดที่ทำให้นิวเคลียสมีขนาดวิกฤต (ΔG_n^*) ดังสมการที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ [16]

$$\text{Critical size} = \frac{-2\gamma T_m^\circ}{\Delta H_v \Delta T} \quad (2.4)$$

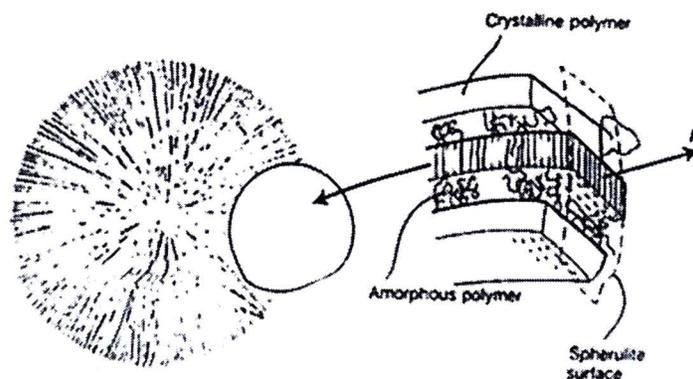
$$\Delta G_n^* = \frac{4b\gamma_e\gamma_s T_m^\circ{}^2}{\Delta H_v \Delta T} \quad (2.5)$$

- เมื่อ ΔH_v คือ เอนทาลปีของการหลอมเหลวต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร
 ΔT คือ ปริมาณของการเกิด supercooling ($T_m^\circ - T$)
 T_m° คือ อุณหภูมิการหลอมเหลว ณ จุดสมดุล
 γ_e คือ พลังงานการเกิดผิวที่ตั้งฉากกับสายโซ่โมเลกุล
 γ_s คือ พลังงานการเกิดผิวที่ขนานกับสายโซ่โมเลกุล
 b คือ ความหนาของสายโซ่โมเลกุล

กระบวนการโตของนิวเคลียส

ส่วนการโตของนิวเคลียส เกิดขึ้นหลังจากการเกิดนิวเคลียสแล้วทันที โดยลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีโครงสร้างซับซ้อน เรียกว่า สเฟียรูไลต์ (Spherulites) ซึ่งแต่ละนิวเคลียสประกอบด้วยชั้นบางๆ ของสายโซ่ที่พับไปมาอย่างเป็นระเบียบหรือลามลลา (Lamellar chain-fold crystalline) สลับกับชั้นของสายโซ่ที่พันกันอย่างไม่เป็นระเบียบ (Amorphous polymer) โดยการโตจะขยายออกตามแนวรัศมี โดยมีนิวเคลียสเป็นจุดศูนย์กลาง ทั้งนี้การโตของนิวเคลียสหยุดลงเมื่อขอบเกรนของผลึกชนกับผลึกตัวอื่น ลักษณะผลึกสเฟียรูไลต์ แสดงดังรูปที่ 2.9

สำหรับอัตราการเกิดผลึกโดยรวม (Overall rate of crystallization) สามารถวัดได้จากความหนาแน่นของนิวเคลียส และอัตราการเติบโต (Growth rate) ของสเฟียรูไลต์ โดยทั่วไปพอลิเมอร์ที่มีลักษณะการเกิดผลึกจากการเกิดนิวเคลียสแบบเป็นเนื้อเดียวกันมักมีสมบัติที่ไม่คงที่แน่นอน เนื่องจากขนาดของผลึกไม่สม่ำเสมอ และมีการกระจายของขนาดผลึกในช่วงกว้าง [17]



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของผลึกแบบสเฟียรูไลต์ของพอลิเมอร์ (Spherulites) [18]

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ [19] แบ่งออกเป็น

โครงสร้างโมเลกุล

- โครงสร้างโมเลกุลที่สม่ำเสมอ เช่น ไอโซแทกติก (Isotactic) และซินดิโอแทกติก (Syndiotactic) สามารถเกิดผลึกได้ง่ายกว่าแบบอะแทกติก (Atactic)
- ความกะกะของโครงสร้าง เช่นการที่โครงสร้างมีหมู่ด้านข้างขนาดใหญ่ มีกิ่งก้านสาขา หรือมีการเชื่อมขวาง ทำให้ขัดขวางการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุล ทำให้เกิดผลึกได้ยาก
- ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of Polymerization) โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีขนาดยาวกว่าจะเกิดผลึกได้ยากกว่าพอลิเมอร์ที่มีขนาดสั้น

กระบวนการขึ้นรูป

- อัตราการเย็นตัว (Cooling rate) ถ้าพอลิเมอร์มีอัตราการเย็นตัวช้าจะทำให้โมเลกุลมีเวลาจัดเรียงตัว ทำให้เกิดผลึกได้มาก
- การอบเหนียว (Annealing) การให้ความร้อนกับพอลิเมอร์กิ่งผลึกที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว ทำให้โมเลกุลมีการเคลื่อนไหวและสามารถจัดเรียงตัวเป็นระเบียบได้มากขึ้น
- การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (Deformation) การเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างช้าๆ สามารถช่วยการเพิ่มปริมาณความเป็นผลึกได้ โดยโมเลกุลของพอลิเมอร์จะเหยียดออกเป็นเส้นตรง ทำให้มีการจัดตัวกันอย่างหนาแน่น

สารตัวเติม

- สารตัวเติมทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) ยกตัวอย่างงานวิจัยของ Lee และคณะ [20] พบว่า การผสมเคลย์ (Clay) ลงในพอลิพรอพิลีน ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่เคลย์เข้าไปทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) จึงทำให้สายโซ่เกิดการจัดเรียงตัวได้เร็วขึ้น ปริมาณผลึกจึงเพิ่มสูงขึ้น
- สารตัวเติมทำหน้าที่ขัดขวางการจัดเรียงของสายโซ่โมเลกุล ยกตัวอย่างงานวิจัยของ Lai [21] พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกลดลง เป็นต้น

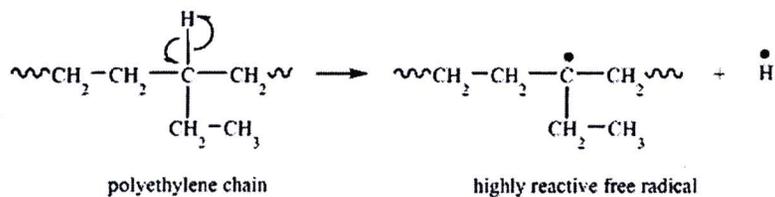
2.2.2 การเสื่อมสภาพ

การเสื่อมสภาพ (Degradation) หมายถึงการแตกออกของสายโซ่โมเลกุล ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงและสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น ความเหนียวและสมบัติเชิงกลลดลง เป็นต้น โดยปัจจัยที่ทำให้เกิดการสลายตัวแบ่งออกเป็น [22-23]

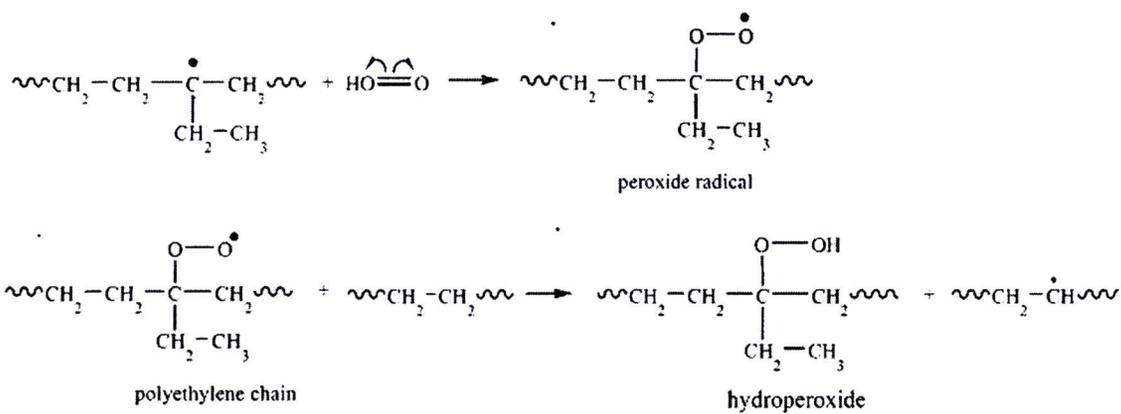
- ความร้อน (Heat) – เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนในกระบวนการผลิตหรืออยู่ในที่ที่มีอุณหภูมิสูง อาจส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการแตกออกหรือขาด (Chain scission) ซึ่งเรียกการเสื่อมสภาพแบบนี้ว่า การเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อน (Thermo-degradation)
- พลังงานกล (Mechanical energy) – เมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงกระทำจากภายนอก เช่น การให้แรงเฉือนในระหว่างการขึ้นรูป เป็นต้น อาจส่งผลให้เกิดการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล
- รังสี (Radiation) – เมื่อพอลิเมอร์โดนแสงแดดหรือได้รับรังสีที่มีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนย้าย อาจนำไปสู่การแตกออกของพันธะระหว่างอะตอม สายโซ่โมเลกุลเกิดการขาดออก น้ำหนักโมเลกุลลดลง ซึ่งเรียกการเสื่อมสภาพแบบนี้ว่า การเสื่อมสภาพแบบได้รับแสง (Photo-degradation)
- ปฏิกิริยาเคมี ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากสารผสมแต่ง
 - ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) – ปฏิกิริยานี้ส่วนใหญ่เกิดในพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อการทำปฏิกิริยากับน้ำ
 - ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) – ปฏิกิริยานี้เป็นผลของการที่ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการแตกออก
 - ปฏิกิริยาเคมี (Chemical) – ปฏิกิริยานี้เกิดจากการผสมสารเคมีเข้าไปในการทำปฏิกิริยากับพอลิเอทิลีน เช่น การผสมสารเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ โมเลกุลพร้อมกันกับปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง

โดยจากที่กล่าวมาข้างต้น การเสื่อมสภาพเกิดได้จากหลายสาเหตุ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นพร้อมๆ กันได้ เช่น พอลิเมอร์อาจได้รับความร้อนพร้อมกับปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งเรียกว่า การเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อนและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Thermo-oxidation degradation) เป็นต้น [23] ตัวอย่างปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพพอลิเอทิลีนที่ได้รับความร้อนและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แสดงดังรูปที่ 2.10

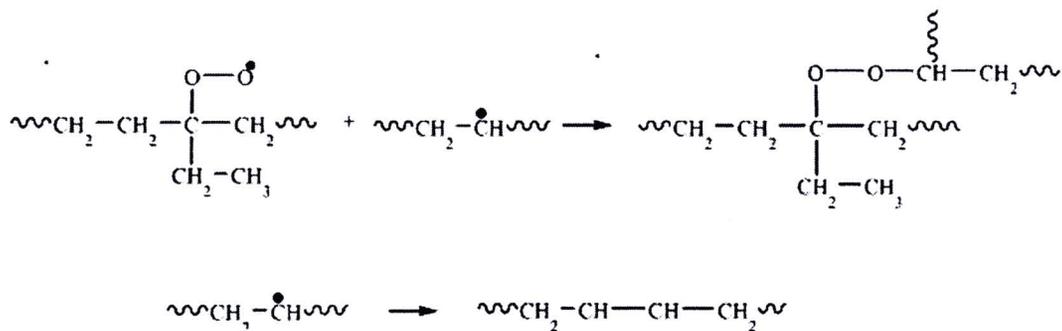
ขั้นเริ่มต้น (Chain initiation)



ขั้นต่อเนื่อง (Chain propagation)



ขั้นสิ้นสุด (Chain terminate)



รูปที่ 2.10 การเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อนและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Thermo-oxidation degradation) [23]

ในงานวิจัยนี้มีการผสมสารเปอร์ออกไซด์ลงในพอลิเอทิลีน ต้องใช้ความร้อนในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งอาจเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพขึ้น โดยกลไกการเชื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเมื่อมีการผสมสารเปอร์ออกไซด์แสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือขั้นเริ่มต้น (Initiation) ขั้นต่อเนื่อง (Propagation) และขั้นสิ้นสุด (Terminate)

สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวเมื่อได้รับความร้อน



ขั้นที่ 1 - ขั้นเริ่มต้น (Chain initiation)

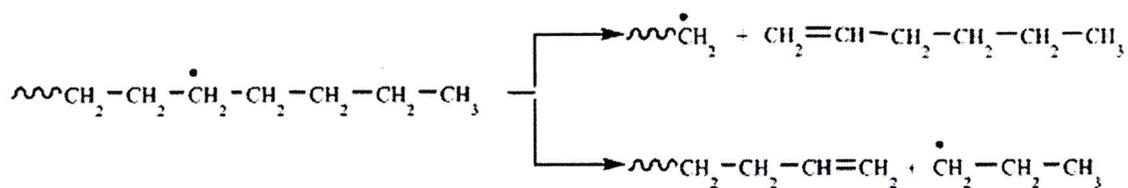


ขั้นที่ 2 - ขั้นต่อเนื่อง (Chain propagation)

hydrogen transfer



chain scission



ขั้นที่ 3 - ขั้นสิ้นสุด (Chain terminate)



รูปที่ 2.11 กลไกการเชื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเมื่อมีการผสมสารเปอร์ออกไซด์ [24]

2.3 การวัดอัตราการเย็นตัวของพอลิเมอร์

2.3.1 กระบวนการถ่ายเทความร้อน

กระบวนการถ่ายเทความร้อนเป็นการศึกษาเกี่ยวกับการเคลื่อนย้ายถ่ายเทและเปลี่ยนพลังงานความร้อน ซึ่งเกิดจากผลของความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของวัตถุ ความร้อนหรือพลังงานความร้อนสามารถถ่ายเทระหว่างกันได้ 3 วิธีคือการนำความร้อน (Conduction heat transfer) การพาความร้อน (Convection heat transfer) และการแผ่รังสี (Radiation heat transfer) ซึ่งกระบวนการถ่ายเทความร้อนส่วนมากจะเป็นไปในแบบผสมคือความร้อนสามารถถ่ายเทหรือเคลื่อนที่ได้หลายวิธีพร้อมกัน [25]

การนำความร้อน (Conduction heat transfer) เป็นกระบวนการที่ความร้อนเคลื่อนที่จากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าภายในตัวกลาง (ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส) หรือวัตถุเดียวกัน หรือระหว่างตัวกลางที่ต่างกันแต่สัมผัสหรือติดต่อกัน โดยตรง ความสามารถในการนำความร้อนของวัสดุเรียกว่าค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity, k) โดยโลหะมีค่าการนำความร้อนสูงกว่าวัสดุจำพวกพอลิเมอร์

ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าการนำความร้อนของพอลิเมอร์

- **ปริมาณความเป็นผลึก** – ปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ส่งผลค่าการนำความร้อน ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Sombatsompop และคณะ [26] พบว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นที่มีปริมาณความเป็นผลึกมากมีค่าการนำความร้อนสูงกว่าพอลิเอทิลีนที่มีปริมาณความเป็นผลึกต่ำ
- **สารตัวเติม** – การผสมสารตัวเติมที่มีค่าการนำความร้อนที่ไม่เท่ากับค่าการนำความร้อนของพอลิเมอร์ ส่งผลให้ค่าการนำความร้อนโดยรวมเกิดการเปลี่ยนแปลง ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Chen และคณะ [27] พบว่าการผสมคาร์บอนไฟเบอร์ลงไปในอีพ็อกซี ทำให้ค่าการนำความร้อนสูงขึ้น เนื่องจากคาร์บอนไฟเบอร์มีค่าการนำความร้อนสูงกว่าอีพ็อกซี จึงส่งผลให้อีพ็อกซีที่ผสมคาร์บอนไฟเบอร์มีค่าการนำความร้อนสูงขึ้น
- **น้ำหนักโมเลกุล** – พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากจะมีค่าการนำความร้อนที่สูงกว่า ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Hansen และคณะ [28] พบว่าพอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน มีค่าการนำความร้อนต่างกัน โดยน้ำหนักโมเลกุลสูงค่าการนำความร้อนสูง
- **การเคลื่อนไหวของสายโซ่** – ที่อุณหภูมิสูงสายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวได้ง่าย ค่าการนำความร้อนจึงสูงกว่า

- แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล - แรงยึดเหนี่ยวแบบพันธะปฐมภูมิ (Primary bond) ทำให้พอลิเมอร์มีมากกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) [29]

การพาความร้อน (Convection heat transfer) เป็นกระบวนการถ่ายเทความร้อนระหว่างผิวของวัตถุแข็งหรือของเหลวกับของเหลวหรือแก๊ส ซึ่งตัวกลางในการพาความร้อนต้องมีการเคลื่อนที่ ดังนั้นประสิทธิภาพในการถ่ายเทขึ้นกับหลายปัจจัย ได้แก่ ความเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวกลาง เป็นต้น รูปแบบการไหลก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการพาความร้อน โดยแบ่งออกเป็นการไหลแบบลามินาร์ (Laminar flow) และการไหลแบบเทอร์บูเลนต์ (Turbulent flow) รูปแบบการไหลสามารถพิจารณาได้จากค่าเรย์โนลด์นัมเบอร์ (Reynold number) ค่าเรย์โนลด์นัมเบอร์เป็นตัวแปรแบบไร้มิติ (ไม่มีหน่วย) สำหรับการไหลแบบอัดตัวไม่ได้ภายในท่อ สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2.6 โดยการไหลแบบลามินาร์มีค่าเรย์โนลด์นัมเบอร์ต่ำกว่า 2100 ส่วนการไหลแบบเทอร์บูเลนต์มีค่าเรย์โนลด์นัมเบอร์สูงกว่า 4000 ดังนั้นประสิทธิภาพการพาความร้อนแปรผันตรงกับเลขเรย์โนลด์นัมเบอร์ [30]

$$Re = \frac{\rho VD}{\mu} \quad (2.6)$$

- เมื่อ Re คือ ค่าเรย์โนลด์นัมเบอร์ (Reynold number)
- ρ คือ ความหนาแน่นของของไหล (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)
- V คือ ความเร็วเฉลี่ย (เมตรต่อวินาที)
- μ คือ ความหนืดสัมบูรณ์ (พาสคาล·วินาที)
- D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางท่อ (เมตร)

การแผ่รังสี (Radiation heat transfer) เป็นกระบวนการถ่ายเทความร้อนโดยการถ่ายทอดหรือส่งพลังงานออกไปโดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งความร้อนเคลื่อนที่จากวัตถุที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังวัตถุที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าในบริเวณที่เป็นสุญญากาศหรือที่ที่ไม่มีตัวกลางได้

2.3.2 อุปกรณ์การวัดอุณหภูมิ

อัตราการเย็นตัวของพอลิเมอร์ หากจากความชันของการเย็นตัว (Cooling curve) ของอุณหภูมิในการเย็นตัว จึงจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์การวัดอุณหภูมิ โดยในงานวิจัยนี้เลือกเครื่องมือวัดอุณหภูมิชนิดเทอร์โมคัปเปิล

หลักการการวัดอุณหภูมิ

เทอร์โมคัปเปิลใช้หลักการวัดอุณหภูมิจากแรงเคลื่อนไฟฟ้า โดยนำโลหะต่างชนิดมาต่อเป็นวงจรปิด และเมื่อให้จุดต่อทั้งสองมีอุณหภูมิที่ต่างกันจะเกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าขึ้น (แรงดันซีเบค: Seebeck Voltage) ทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน การที่เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เนื่องจากโลหะสองชนิดมีความต้านทานความร้อนที่ต่างกัน โดยพบว่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าแปรผันตรงกับระดับชั้นของอุณหภูมิ (Temperature gradient) จึงนำสัญญาณที่ได้ไปแปลงเป็นข้อมูลของอุณหภูมิได้ แรงดันซีเบค (E_s) ขึ้นกับอุณหภูมิของจุดต่อ และวัสดุที่นำมาทำเป็นเทอร์โมคัปเปิล จากรูป 2.12 วัสดุ A และ B มีความแตกต่างของอุณหภูมิเป็น dt แรงดันซีเบคเป็นไปตามสมการที่ 2.7

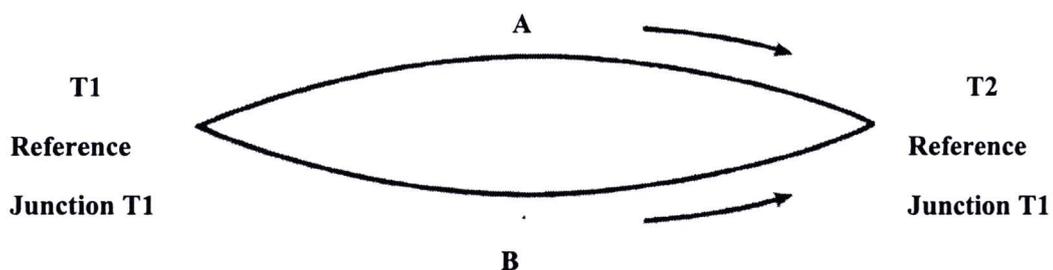
$$dE_s = \alpha_{AB} dt \quad (2.7)$$

เมื่อ α_{AE} คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient) หรือ Thermoelectric Power

dE_s คือ แรงดันซีเบค

dt คือ อุณหภูมิที่แตกต่างระหว่าง A และ B

ซึ่ง α_{AB} คือ ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นในเส้นลวด เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิเกิดขึ้น มีหน่วยเป็น โวลต์ต่อองศาเซลเซียส



รูปที่ 2.12 วงจรเทอร์โมคัปเปิลเบื้องต้น [31]

ชนิดของเทอร์โมคัปเปิล

สิ่งที่ต้องการสำหรับจุดต่อของเทอร์โมคัปเปิล

- ความต้านทานจำเพาะ (Resistivity) ต่ำ
- สัมประสิทธิ์ต่ออุณหภูมิสูง
- มีความต้านทานต่อการถูกออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิสูง



ดังนั้นจึงมีเพียง โลหะเนื้อ โลหะผสมบางชนิดเท่านั้นที่นำมาทำเป็นเทอร์โมคัปเปิล ซึ่งส่วนผสมของโลหะที่ประกอบเทอร์โมคัปเปิลแต่ละชนิดและช่วงอุณหภูมิการใช้งานได้แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ชนิดของเทอร์โมคัปเปิลและช่วงอุณหภูมิการใช้งาน [31]

แบบ	ชื่อ	โลหะขั้วบวก	โลหะขั้วลบ	พิสัยอุณหภูมิ (°C)
E	Chromel – Constantan	90% Ni - 10% Cr	55% Cu - 45% Ni	-270 ถึง 1000
J	Iron – Constantan	Fe	55% Cu - 45% Ni	-210 ถึง 760
T	Copper – Constantan	Cu	55% Cu - 45% Ni	-270 ถึง 400
K	Chromel – Alumel	90% Ni - 10% Cr	94% Ni - 3% Al Si - 2% Mn	-270 ถึง 1370
N	Nicrosil – Nisil	84.5% Ni - 14% Cr - 1.5% Si	95.5% Ni - 4.4% Si - 0.1% Mg	0 ถึง 1300 (AWG 14) -270 ถึง 400 (AWG 28)
S	Platinum - Platinum Rhodium	90% Pt - 10% Rh	Pt	-50 ถึง 1760
R	Platinum - Platinum Rhodium	87% Pt - 13% Rh	Pt	-50 ถึง 1760
B	Platinum - Platinum Rhodium	70% Pt - 30% Rh	94% Pt - 6% Rh	0 ถึง 1820

จากตารางที่ 2.3 สามารถแบ่งวัสดุที่ประกอบเทอร์โมคัปเปิลได้ 2 ประเภท โดยพิจารณาตามราคาของวัสดุที่ใช้ คือ

ก) แบบมาตรฐานที่ใช้โลหะธรรมดา (Base metal) ดังนี้ แบบ E, J, K และ T โดยชนิดที่ใช้ส่วนมากเป็นแบบ J และ K เนื่องจากมีแรงดันเอาต์พุตสูง เทอร์โมคัปเปิลแบบ K มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนที่ดี รวมถึงความสัมพันธ์ของแรงดันเอาต์พุตกับอุณหภูมิมีลักษณะเป็นเชิงเส้นที่ดีในช่วง 50-400

องศาเซลเซียส ส่วนแบบ T มีข้อได้เปรียบเล็กน้อยหากต้องวัดอุณหภูมิเมื่อจุดที่ต้องการวัดอยู่ห่างไกลจากเครื่องวัด เนื่องจากเป็นทองแดงจึงทำให้ความต้านทานรวมของวงจรต่ำกว่าแบบอื่น

ข) โลหะที่มีราคาสูง (Precious metal) ดังนี้ เทอร์โมคัปเปิลแบบ B, R และ S เทอร์โมคัปเปิลกลุ่มนี้มีข้อเสียคือ ราคาสูง ดังนั้นจึงนำมาใช้เมื่อจำเป็นต้องการวัดอุณหภูมิสูง หรือต้องการความต้านทานทางเคมีที่ดี โดยขีดจำกัดอุณหภูมิสูงสุด คือ ประมาณ 1500 องศาเซลเซียส สำหรับการวัดแบบต่อเนื่อง หรือประมาณ 1650 องศาเซลเซียส สำหรับการวัดเป็นจังหวะ เมื่อเปรียบเทียบกับแบบ K ซึ่งมีขีดจำกัดของอุณหภูมิสูงสุดประมาณ 1100 องศาเซลเซียส (ต่อเนื่อง) และ 1300 องศาเซลเซียส สำหรับการวัดไม่ต่อเนื่อง [31-32]

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Khonakdar และคณะ [1] ศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเชื่อมขวางที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูง โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื่อมขวางซึ่งในงานนี้ใช้ไคเตอร์บิวทิลควิวิวเปอร์ออกไซด์ (BCUP) พบว่า ปริมาณการเกิดเจลเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ ในทางตรงกันข้ามความหนาแน่นของพอลิเอทิลีนมีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณความเป็นผลึกน้อยลง ซึ่งผลปริมาณความเป็นผลึก อุณหภูมิการหลอมเหลว และอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนสถานะจากคล้ายแก้วเป็นคล้ายยางมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ ส่วนอุณหภูมิที่สลายตัวมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อใส่สารเปอร์ออกไซด์ สำหรับสมบัติเชิงกลมีค่าเปลี่ยนแปลงไปเมื่อการผสมสารเปอร์ออกไซด์ปริมาณเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ความต้านทานแรงดึง ณ จุดคราก (Yield strength) ความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Tensile strength) และระยะคืบลดลง ยกเว้นมอดูลัสของการคืบ (Creep modulus) มีค่าเพิ่มขึ้น

Kang และ Ha [33] ศึกษาอิทธิพลสภาวะการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ อัตราแรงเฉือน และปริมาณของสารเชื่อมขวางที่มีต่อพฤติกรรมของแรงบิดขณะหลอมเหลวในการผสม ปริมาณการเกิดเจล สมบัติทางความร้อน และความหนาแน่นของพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูง โดยใช้สารเชื่อมขวาง คือ ไคเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ (DTBP) พบว่า เวลาที่ใช้ในการเกิดการเชื่อมขวางลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา จำนวนรอบการในผสมและปริมาณของสารเปอร์ออกไซด์ ส่วนปริมาณการเกิดเจลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้นและปริมาณของสารเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้น และจะเริ่มคงที่เมื่อปริมาณสารเปอร์ออกไซด์เป็น 0.6 ส่วนในร้อยส่วน ส่วนปริมาณการเกิดเจลเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนรอบในการผสมเพิ่มขึ้น และเวลาที่ใช้ในการเชื่อมขวางขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้มากกว่าจำนวนรอบในการผสม สำหรับความหนาแน่นของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์มีค่าลดลงกว่าพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ไม่ได้ผสม

Khonakdar และคณะ [34] ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนและการหดตัวของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงทำให้เกิดการเชื่อมขวางโดยใช้โคเตอรฺบิวทิวคิวมิวเปอร์ออกไซด์ (BCUP) ในปริมาณที่แตกต่างกัน ศึกษาอัตราส่วนการดึงยืดและอุณหภูมิในการดึงยืดที่มีผลต่ออุณหภูมิในการหดตัว พบว่า การเชื่อมขวางทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลว และปริมาณผลึกลดลง สำหรับอุณหภูมิในการดึงยืดที่มีผลต่ออุณหภูมิในการหดตัว อุณหภูมิที่ใช้ในการดึงยืด 140 องศาเซลเซียสทำให้อุณหภูมิในการหดตัวสูงกว่าการใช้อุณหภูมิที่ใช้ในการดึงยืด 90 องศาเซลเซียส

Andersson และคณะ [35] ศึกษาการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีนที่มีพอลิเมอไรเซชันที่มีความยาวของโซ่กิ่งสัดส่วนน้ำหนักโมเลกุลสูง ความเป็นตรง และสัดส่วนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ สารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้คือ ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ (DCP) โดยใช้เครื่อง Differential scanning calorimetry (DSC) พบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลวของ bimPE, bim-revPE, hmwPE และ lmwPE มีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่อใช้เครื่อง Size exclusion chromatography (SEC) เพื่อหาการกระจายตัวของน้ำหนัก พบว่า การเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ทำให้น้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น สอดคล้องกับปริมาณเจลที่เกิดขึ้น และเมื่อนำหาความหนาแน่นเชื่อมขวาง พบว่า lmwPE หาค่าความหนาแน่นเชื่อมขวางไม่ได้เพราะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำ และจากเครื่อง Dynamic mechanical analyses (DMA) วัดความต้านทานการบิด พบว่า เมื่อมีการเชื่อมขวางมากขึ้นวัสดุมีความต้านทานต่อการบิดได้มากขึ้น

Lai และคณะ [36] ทำการเชื่อมขวาง Metallocene polyethylene (mPE) 2 เกรด คือ EG8100 และ EG8003 มีปริมาณ Octane monomer (%) เป็น 24 และ 18 ตามลำดับ โดยทำการผสมกับพอลิพรอพิลีน (Polypropylene, PP) ที่ปริมาณ mPE 40 wt% PP 60 wt% ใช้ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์เป็นสารเชื่อมขวาง และเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ พบว่า ปริมาณการเกิดเจลที่เกิดขึ้น โดยใช้ mPE ที่แตกต่างกันมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ส่วนสมบัติทางความร้อนมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน ค่าความแข็งของ mPE8003 มีความแข็งมากกว่า mPE8100 เล็กน้อย สำหรับสมบัติเชิงกลนั้น ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดจะลดลงในช่วงแรกและเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ ในทางกลับกันความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าลดลงถึงแม้จะมีการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปริมาณความเป็นผลึกส่งผลต่อความแข็งแรงมากกว่าการเชื่อมขวาง

Sirisinha และคณะ [37] ศึกษาการเชื่อมขวางในระบบไซเลน (Silane-grafting) ของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงและเอทิลีนโคพอลิเมอร์ พบว่า การผสม Vinyltrimethoxysilane (VTMS) และ ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ โดยมีน้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ทำให้ปริมาณการเจลมีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิการอ่อนตัวทางความร้อน (Heat distortion temperature,

HDT) และอุณหภูมิในการสลายตัวสูงขึ้น (Decomposition temperature) แต่ทำให้ปริมาณผลึก และอุณหภูมิในการเกิดผลึกลดลง ส่วนเวลาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในน้ำมากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น และส่งผลให้ปริมาณการเกิดเจลเพิ่มสูงขึ้นและเริ่มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 120 ชั่วโมง

Simis และคณะ [38] ทำการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีนชนิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (Ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE) โดยใช้รังสีแกมมากระตุ้นให้เกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) พบว่าการเชื่อมขวางในพอลิเอทิลีนชนิดนี้ทำให้ความต้านทานต่อการสึกหรอเพิ่มสูงขึ้น แต่ทำให้สมบัติเชิงกลลดลง จึงปรับปรุงต่อดัวยขึ้นรูปด้วยกระบวนการความดันสูงซึ่งส่งผลต่อกลไกการเกิดผลึก ทำให้สมบัติเชิงกล ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนและความต้านทานต่อความล้ามีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นทำให้ชิ้นงานที่ได้มีความสามารถทั้งทนต่อการสึกหรอและมีความต้านทานต่อความล้าสูงขึ้น

Sombatsompop และ Tangsongcharoen [2] ทำการศึกษาปริมาณของเส้นใยแก้วและอุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นที่มีผลพฤติกรรมการเย็นตัวและปริมาณความเป็นผลึกของพอลิพรอพิลีน พบว่า ปริมาณเส้นใยแก้วไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเย็นตัว แต่ส่งผลต่อปริมาณความเป็นผลึก โดยการคำนวณปริมาณความเป็นผลึกจำเป็นต้องหักลบด้วยปริมาณเส้นใยแก้วที่ผสมลงไป และบริเวณใกล้ผนังของระบบหล่อเย็นมีอัตราการเย็นตัวสูงสุดและไม่ปรากฏอุณหภูมิการเกิดผลึกเนื่องจากพอลิเมอร์มีการถ่ายเทความร้อนได้ดีจึงทำให้ไม่มีเวลาพอในการทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดจัดเรียงตัว ส่วนอุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นไม่มีผลต่ออัตราการเย็นตัว เนื่องจากพื้นที่หน้าตัดของท่อการไหลมีขนาดใหญ่เกินไป

Gulmine และ Akcelrud [39] ทำการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ สารเชื่อมขวางที่ใช้คือไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปร้อนระบบแรงดัน จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปบ่มเร่งด้วย 2 สภาวะคือ บ่มเร่งเสมือนสภาวะจริงที่ไม่มีรังสียูวี (Weather-meter) และบ่มเร่งเสมือนสภาวะจริงที่มีรังสียูวี (Ultraviolet) พบว่า เมื่อมีการบ่มเร่งทำให้ปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์มีเวลาในการจัดเรียงตัวเกิดผลึกขึ้นมาใหม่ นอกจากนี้เมื่อระยะเวลาการบ่มเร่งสูงขึ้นพอลิเอทิลีนที่มีการเชื่อมขวางมีสมบัติความต้านทานแรงดึงยืดสูงกว่าพอลิเอทิลีนที่ไม่ได้ทำการผสมสารเปอร์ออกไซด์ แสดงถึงการเชื่อมขวางทำให้พอลิเอทิลีนมีระยะเวลาในการใช้งานที่สูงกว่าพอลิเอทิลีนที่ไม่ได้ผสมสารเปอร์ออกไซด์

Han และคณะ [40] ทำการศึกษาการเชื่อมขวางพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง โดยใช้รังสีพลังงานสูง จากนั้นนำไปบ่มเร่งด้วย 2 สภาวะ คือ บ่มเร่งในอากาศ และบ่มเร่งในตู้สุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 150

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1000 ชั่วโมง พบว่า การใช้รังสีทำให้เกิดการเชื่อมขวางนั้นไม่ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง และการบ่มเร่งในอากาศส่งผลให้ปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีนเชื่อมขวางลดลง และยังเกิดการเสื่อมสภาพ (Degradation) อีกด้วย ส่วนการบ่มเร่งในตู้สุญญากาศนั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าออกซิเจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการเสื่อมสภาพมากขึ้น