

แทรนสดิวเซอร์ไดอิเล็กตริกทำมาจากคอมโพสิตที่มีพอลิเมอร์เป็นเมทริกซ์

Dielectric Transducer Fabricated from Polymer-Matrix Composite

อาบีดีน ดะแซสาเมาะ

Abedeen Dasaesamoh

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Science in Physics

Prince of Songkla University

2551

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

๐

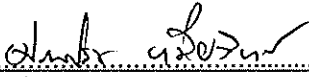
เลขที่	๐๐๕๘๕.๕	๐๒๓	๒๕๕๑	๒.
Bib Key	309394			
	3.0			
	ธ.ค. 2551			


(1)

ชื่อวิทยานิพนธ์ แทรนสดีวเซอร์ไดอิเล็กตริกทำมาจากคอมโพสิตที่มีพอลิเมอร์เป็นเมทริกซ์
ผู้เขียน นายอาบีดิน อะแซฮามา
สาขาวิชา ฟิสิกส์

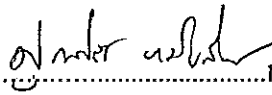
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

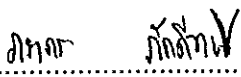
คณะกรรมการสอบ

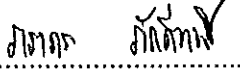

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภสโรช หมั่นสิทธิ์)



.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิริยะ ทองเรือง)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม



.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภสโรช หมั่นสิทธิ์)


.....
(ดร.ภราดร ภัคดีวานิช)


.....กรรมการ
(ดร.ภราดร ภัคดีวานิช)


.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม ชูศิริ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้
สำหรับการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	แทรนสดีวเซอร์ไดอิเล็กตริกทำมาจากคอมโพสิตที่มีพอลิเมอร์เป็นเมทริกซ์
ผู้เขียน	นายอาบีดิน ดะแซสาเมาะ
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2551

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ มีการเตรียมคอมโพสิตของพอลิเมอร์ PVDF กับผงนิกเกิลขนาด 17 ไมโครเมตร และ PVDF กับผงทองแดงขนาด 3 ไมโครเมตร โดยมีสัดส่วนการเติมตั้งแต่ 0.02 – 0.10 %wt จากตรวจสอบการกระจายตัวของผงโลหะ ในเมทริกซ์พอลิเมอร์ ด้วยภาพถ่าย SEM พบว่าคอมโพสิตที่เติมผงโลหะทองแดงมีการกระจายตัวของโลหะดีกว่า มีการเกาะกลุ่มน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการเติมผงนิกเกิล จึงนำ PVDF/Cu มาศึกษาสมบัติต่าง ๆ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วย XRD คอมโพสิต PVDF/Cu มีเฟสแอลฟา ตรวจสอบผลของอุณหภูมิที่มีต่อคอมโพสิตพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค DSC พบว่าการเติมโลหะทองแดงไม่ได้ทำให้จุดหลอมเหลวของคอมโพสิตพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลง แต่จะทำความจุความร้อนและความเป็นผลึกของคอมโพสิตพอลิเมอร์มีค่าลดลง วัดค่าสภาพการแพร่ทางความร้อน และคำนวณค่าสภาพการนำความร้อน พบว่าสภาพการนำความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง จากการวัดค่าคงที่ไพโรอิเล็กตริก พบว่าคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt เท่านั้นที่วัดค่าได้ซึ่งมีค่า $30 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าค่าคงไดอิเล็กตริกมีเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงเพิ่มขึ้น และมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ส่วนค่าการสูญเสียพลังงานและค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของโลหะทองแดง การประยุกต์คอมโพสิตพอลิเมอร์เป็นไดอิเล็กโตรโพลีเมอร์ วัดปริมาณโลหะในสารละลายต่าง ๆ ในช่วงความเข้มข้นที่น้อย พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไพโรอิเล็กตริกของไดอิเล็กโตรโพลีเมอร์ (I) และความเข้มข้นของโลหะ (ϕ) สอดคล้องตามสมการ $I = 0.85\phi + 6.89$

Thesis Title Dielectric Transducer Fabricated from Polymer–Matrix Composite
Author Mr. Abedeen Dasaesamoh
Major Program Physics
Academic Year 2008

ABSTRACT

In this work, the composite of the PVDF polymer with nickel powders of 17 μm and PVDF with copper powders of 3 μm were prepared. The concentration of the metallic powders was varied from the 0.02 – 0.10 %wt. The dispersion of metallic fillers in the polymer matrix was observed from the SEM micrograph. It was found that the dispersion of the copper fillers in the matrix was better compared with that of nickel. As a result, PVDF/Cu was chosen to study in detail. Thermal diffusivity and thermal conductivity values were studied. It was found that thermal conductivity increased with increasing copper concentration. From the pyroelectric constant measurement, only the composite with 0.02 %wt was able to be measured and the values was 30 $\mu\text{C}/\text{m}^2$. From dielectric measurements, the dielectric constants increased with increasing copper concentration and decreased with increasing frequency. Moreover, both dielectric loss and electrical conductivity were enhanced by addition of copper. An application of the composite to be a dielectric bolometer for determining the very low metal element in various solution, the relationship between pyroelectric current produced by the dielectric bolometer (I) and metal concentration (ϕ) is $I = 0.85\phi + 6.89$

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลงได้ก็เพราะได้รับความกรุณาจากบุคคลหลายท่าน และจากหลายหน่วยงาน จึงขอขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ดังนี้

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภสโรช หมื่นสิทธิ์ ที่ได้ชี้แนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ เป็นแบบอย่างในการดำเนินชีวิตทั้งในด้านการวิจัย และการประกอบอาชีพครูในอนาคตของข้าพเจ้า และ ขอขอบคุณ ดร.ภราดร ภักดีวานิช อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิริยะ ทองเรือง และ รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม ชูศิริ ที่ได้ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ เล็ก สีคง ที่อนุเคราะห์ ผงโลหะ निकเกิล สำหรับใช้ในการวิจัย และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ ที่ให้คำแนะนำ และข้อเสนอแนะในการใช้เครื่องมือในการทำวิจัย

ขอขอบใจพี่และน้องๆ ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุ ที่มีส่วนช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และสนับสนุนในด้านต่างๆ มาตลอด

ขอขอบคุณกองทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ สำหรับทุนผู้ช่วยนักวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ (RA) และบัณฑิตวิทยาลัยสำหรับ สำหรับทุนสนับสนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์

และสุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัวและญาติพี่น้อง ที่ให้การสนับสนุนด้านต่างๆ และให้คำปรึกษา ตลอดมา

อัลดัมดุลิลลาฮ ...

สุดท้ายนี้ การงานใดๆ จะสำเร็จลุล่วงไม่ได้ ถ้าไม่ได้รับความเมตตาจากเอกองค์ อัลลอฮ์ (ซบ.)

อาบีดีน ตะแซฮามาอะ

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(9)
รายการรูป บทที่	(10)
1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 การตรวจเอกสาร	1
1.3 วัตถุประสงค์	3
2 ทฤษฎี	5
2.1 อิเล็กโตรแอคทีฟพอลิเมอร์	5
2.1.1 พอลิเมอร์ PVDF	6
2.1.2 P(VDF/TrFE)	9
2.1.3 ไนลอนชนิดที่	9
2.1.4 โคพอลิเมอร์ไวนิลิดีไซยาไนด์	11
2.1.5 พอลิเมอร์พอลิยูเรีย	11
2.2 สมบัติไพโรอิเล็กทริก	12
2.3 การนำไฟฟ้าและการนำความร้อน	14
2.3.1 การนำไฟฟ้า	14
2.3.2 การนำความร้อน	17
2.3.2.1 สภาพการนำความร้อน	18
2.3.2.1.1 สภาพการนำของผลึก	18
2.3.2.1.2 สภาพการนำของอิเล็กตรอนอิสระ	20
2.3.2.2 ความจุความร้อน	21
2.3.2.2.1 ความจุความร้อนของผลึก	22
2.3.2.2.2 ความจุความร้อนของโลหะ	23
3 วิธีการวิจัย	25
3.1 วัสดุ	25

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือ	25
3.3	วิธีดำเนินการ	27
3.3.1	คำนวณความหนาแน่น ปริมาณสารตั้งต้น	27
3.3.2	การเตรียมคอมโพลีทพอลิเมอร์	27
3.3.2.1	การเตรียมแผ่นรอง	27
3.3.2.2	การเตรียมสารละลายคอมโพลีท PVDF/Cu	28
3.3.2.3	ขึ้นรูปคอมโพลีทพอลิเมอร์	29
3.3.2.4	การอบอ่อน	29
3.3.2.5	การโพลิง	30
3.3.3	การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ	31
3.3.3.1	ความหนา	31
3.3.3.2	ตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะทองแดง	31
3.3.3.3	ตรวจสอบความเป็นผลึก	31
3.3.4	การตรวจสอบลักษณะทางความร้อน	31
3.3.4.1	จุดหลอมเหลว ความจุความร้อน	31
3.3.4.2	สภาพการแพร่ทางความร้อนและสภาพการนำทาง ความร้อน	31
3.3.5	ค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริก	34
3.3.5	การตรวจสอบลักษณะทางไฟฟ้า	36
3.3.5.1	สมบัติไดอิเล็กทริก	36
3.3.5.2	สภาพการนำไฟฟ้า	37
3.3.6	ประยุกต์ใช้งาน	38
4	ผลการวิจัย	40
4.1	ความหนาแน่น	44
4.2	ลักษณะทางกายภาพ	44
4.2.1	ความหนา	45
4.2.2	การกระจายตัวของอนุภาคตัวเติม	46

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.2.3 โครงสร้างผลึก	48
4.3 สมบัติทางความร้อน	49
4.3.1 จุดหลอมเหลว ความจุความร้อน	49
4.3.2 สภาพการแพร่ทางความร้อนและสภาพการนำความร้อน	52
4.4 ค่าคงที่ไฟโรอิเล็กตริก	60
4.5 สมบัติทางไฟฟ้า	62
4.5.1 สมบัติไดอิเล็กตริก	62
4.5.2 สภาพการนำไฟฟ้า	65
4.6 ทดสอบเป็นไดอิเล็กตริกโพลีเมอร์	68
5 สรุปผลการวิจัย	70
5.1 สรุปผลการทดลอง	70
5.2 ข้อเสนอแนะ	72
5.2 งานวิจัยต่อเนื่องในอนาคต	72
บรรณานุกรม	73
ภาคผนวก	
ภาคผนวก (ก)	76
ภาคผนวก (ข)	89
ประวัติผู้เขียน	94

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางแสดงสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์	5
2.2 แสดงค่าคงที่โครงสร้าง โมเมนต์ขั้วคู่ และความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ PVDF	8
2.3 แสดงสูตรโครงสร้างทางเคมีของไนลอน	10
2.4 แสดงค่าสภาพการนำความร้อน ของวัสดุที่อุณหภูมิห้อง	18
2.5 แสดงค่าความจุความร้อนจำเพาะของวัสดุที่อุณหภูมิตั้งแต่ 77 K และ 273 K	22
4.1 แสดงความหนาแน่นคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt	44
4.2 แสดงค่าทางความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่ได้จากกราฟ DSC	50
4.3 แสดงช่วงความถี่ที่เหมาะสมที่ใช้ในการมอดูเลตความถี่ที่สัมพันธ์กับความหนา และสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง	52
4.4 แสดงสมการแทนความสัมพันธ์ของความต่างเฟส ที่ขึ้นกับความถี่	58
5.1 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์ สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt	71
5.2 แสดงสมบัติทางความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt	71

รายการรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ (a) PVDF (b) P(VDF-TrFE) (c) P(VDCN-VAc) (d) Nylon-7 และ (e) Polyurea -7	6
2.2	หน่วยเซลล์ของพอลิเมอร์ PVDF 4 เฟส	7
2.3	โซ่โมเลกุลพื้นฐานของพอลิเมอร์ PVDF ที่มีเฟส โครงสร้าง β และ α	8
2.4	แผนภาพแสดงวิธีการเปลี่ยนเฟสของพอลิเมอร์ PVDF	9
2.5	แสดงค่าสัมประสิทธิ์โพซิโชนิวิตริก(e_{11}) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ (a) ไนลอน11/PVDF สองชั้น (b) พอลิเมอร์ PVDF (c) ไนลอน 11	10
2.6	แสดงโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ vinylidene cyanide	11
2.7	แสดงโครงสร้างทางเคมีของ polyurea 9	12
2.8	ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก	13
2.9	การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระภายในโครงผลึก (ก) เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้า (ข) เมื่อมีสนามไฟฟ้า	15
2.10	แสดงการอธิบายพฤติกรรมการนำของอิเล็กตรอนอิสระเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า	16
2.11	แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมในหนึ่งมิติ	19
2.12	แสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง โฟนอนกับความไม่บริสุทธิ์ ที่ (a) อุณหภูมิต่ำ (b) ที่อุณหภูมิสูง	20
2.13	แสดงความจุความร้อนจำเพาะที่ขึ้นกับอุณหภูมิที่ขึ้นกับ T^3 และ T	24
3.1	แสดงลำดับการเตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์	28
3.2	แสดงการขึ้นรูปนกระจกด้วยเครื่องฉาบแบบหมุน	29
3.3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับเวลาในกระบวนการโพลิง คอมโพสิตพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิห้อง	30
3.4	แสดงรูปการจัดชุดทดลองการโคโรนาโพลิง	30
3.5	แสดงหลักการวัดค่าสภาพการแพร่ทางความร้อน	32
3.6	แสดงการจัดเตรียมมือทดลองเพื่อวัดสภาพการแพร่ทางความร้อน	32

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.7	แสดงลำดับการติดคอมโพสิตพอลิเมอร์สำหรับการทดลองสภาพการแพร่ทางความร้อน	33
3.8	แสดงตำแหน่งของอุปกรณ์ที่ใช้ทดลองสภาพการแพร่ทางความร้อน	33
3.9	(ก) ไดอะแกรม และ (ข) ภาพแสดงชุดการทดลองสำหรับวัดสัมประสิทธิ์ไฟโรอิเล็กตริก	35
3.10	แสดงเครื่อง LCR meter	36
3.11	(ก) แสดงชุดการทดสอบเป็นไดอิเล็กตริกโพลีเมเตอร์การวัดค่ากระแส (ข) สารละลายโลหะทองแดง (ค) ไดอะแกรมของการทดลอง	38
4.1	แสดงภาพ SEM แสดงการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล ในพอลิเมอร์ PVDF สัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt	40
4.2	แสดงความหนาที่ขึ้นกับความเร็วของการขึ้นรูป ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt เวลาในการขึ้นรูป 30 วินาที	41
4.3	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของคลื่นความถี่ผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt	42
4.4	กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt	43
4.5	แสดงลักษณะทางกายภาพภายนอกของคอมโพสิตพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt และ 0.10 %wt	44
4.6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์กับความเร็วของการหมุนโดยใช้เวลาในการหมุน 30 วินาที บนฐานรอง แก้วกระจกสไลด์ และแก้วกระจกสไลด์ที่ฉาบด้วยอลูมิเนียมของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt	45
4.7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์กับอัตราการเติมโลหะทองแดงโดยใช้เวลาในการหมุน 30 วินาที อัตราการหมุน 1500 รอบต่อวินาที บนฐานรอง แก้วกระจกสไลด์	46

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.8	ภาพ SEM แสดงการกระจายตัวของโลหะทองแดง ในพอลิเมอร์ PVDF (ก) สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt (ข) สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.10 %wt (ค) แสดงการเกาะกลุ่มของโลหะทองแดงในพอลิเมอร์ PVDF ที่สัดส่วนการเติมทองแดง 0.10 %wt	47
4.9	แสดงลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพอลิเมอร์ PVDF เชิงการค้า	48
4.10	แสดงลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคอมโพลีเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 และ 0.10 %wt	48
4.11	แสดงกราฟ DSC ของพอลิเมอร์ PVDF ซึ่งแสดงอุณหภูมิ T_g และ T_m	49
4.12	กราฟแสดง DSC ของคอมโพลีเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 - 0.10 %wt	50
4.13	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพลีเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt	53
4.14	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพลีเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt	54
4.15	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพลีเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.06 %wt	55
4.16	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพลีเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.08 %wt	56
4.17	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพลีเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.10 %wt	57
4.18	แสดงสภาพการแพร่ผ่านทางความร้อนที่ขึ้นกับสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงที่อุณหภูมิห้อง	59

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.19	แสดงสภาพการนำความร้อนที่ขึ้นกับสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงที่อุณหภูมิห้อง	59
4.20	แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเพลเดียร์ที่ขึ้นกับเวลา โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและลดอุณหภูมิเวลาเท่ากัน 3 นาทีของคอมโพสิตพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02%wt	60
4.21	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับอุณหภูมิของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt ค่าความชันของกราฟเท่ากับ $30 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{ }^\circ\text{C}$	61
4.22	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt เปรียบเทียบก่อนและหลังการโพลิงที่อุณหภูมิห้อง	62
4.23	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิห้อง	63
4.24	แสดงค่าการสูญเสียพลังงานของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่ขึ้นกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง	63
4.25	แสดงค่าการสูญเสียพลังงาน ที่ความถี่ 1 kHz อุณหภูมิห้อง ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ขึ้นกับอัตราการเติมโลหะทองแดง	64
4.26	แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ PVDF ที่อุณหภูมิห้อง	65
4.27	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่สัมพันธ์กับความต่างศักย์ไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt	66
4.28	สภาพการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ PVDF ที่อุณหภูมิห้อง	67
4.29	แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 - 0.10 %wt ที่อุณหภูมิห้อง	67
4.30	แสดงปริมาณกระแสไฟโรอิเล็กตริกของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt	68
4.31	แสดงการเปรียบเทียบปริมาณกระแสไฟโรอิเล็กตริกของ พอลิเมอร์ PVDF และคอมโพสิตพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt	69

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

วัสดุคอมโพสิตที่ประกอบด้วยเมทริกซ์ที่เป็นฉนวนและมีอนุภาคที่นำไฟฟ้ากระจายอย่างสม่ำเสมอในเมทริกซ์ ได้รับความสนใจในการศึกษาเป็นอย่างมาก เนื่องด้วยสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก ที่เด่น (Psarras, 2005) ซึ่งมีความสำคัญในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ตัวอย่างวงจรอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้งานวัสดุคอมโพสิต เช่น อุปกรณ์ป้องกันการรบกวนจากแม่เหล็ก (electromagnetic interference) อุปกรณ์ป้องกันการรบกวนจากคลื่นความถี่วิทยุ (radio frequency interference) นอกจากนี้ คอมโพสิตพอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าถูกใช้เป็น ตัวยึดชิ้นส่วนในอุปกรณ์ไฟฟ้า (electrical conductive adhesive circuit element)

ในการที่จะทำให้คอมโพสิตพอลิเมอร์สามารถนำความร้อนได้ แต่ยังคงเป็นฉนวนทางไฟฟ้านั้นสามารถทำได้ด้วยการเติมตัวเติมที่มีสมบัติทางการนำความร้อนสูง มาเติมเพื่อเพิ่มสมบัติให้กับคอมโพสิตพอลิเมอร์ ตัวเติมที่นิยมมาเติมได้แก่ อลูมิเนียม (Al) เส้นใยคาร์บอน (carbon fiber) แกรไฟต์ (graphite) เพชร ทองแดง (Cu) โบรอนไนเตรท อลูมิเนียมไนเตรท ซิลิกอนคาไบด์ อลูมินา นิกเกิล เป็นต้น เป็นตัวเติมในพอลิเมอร์ที่สภาพการนำความร้อนที่ค่อนข้างสูง เช่น พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF) อีพอกซี พอลิโพรพาลีน (PP)

ในงานวิจัยนี้สนใจเติมโลหะทองแดงเนื่องจาก มีสภาพการนำความร้อนที่ค่อนข้างสูง (400 W/(m K)) ในพอลิเมอร์ PVDF ซึ่งทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ PVDF เป็นพอลิเมอร์ชนิด กึ่งผลึก (semi-crystalline) สามารถแสดงสมบัติไพโซอิเล็กทริก มีจุดหลอมเหลวที่สูง ($T_m = 165 \text{ }^{\circ}\text{C}$) และมีค่าสภาพการนำความร้อนสูง (0.11 W/(m K))

1.2 การตรวจเอกสาร

Mamunya และ คณะ (Mamunya *et al.*, 2002) เตรียมวัสดุคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีผงโลหะทองแดง (Cu) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 100 ไมครอน และผงโลหะนิกเกิล ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10 ไมครอน กระจายอยู่ในอีพอกซีและพอลิไวนิลคลอไรด์ สัดส่วนปริมาตรของผงโลหะตั้งแต่ 0 ถึง 0.5 ศึกษาสภาพการนำไฟฟ้า ด้วยวิธี four – electrode method และสภาพการนำความร้อนด้วยเครื่อง ITEM-1M พบว่า สภาพการนำไฟฟ้า ขึ้นกับผงโลหะที่เติม และ filler packing factor

Dang และ คณะ (Dang *et al.*, 2004) ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริก และสภาพการนำความร้อน ของคอมโพสิตพอลิเมอร์แบบ 1-3 ที่มีคาร์บอนไฟเบอร์ (carbon fiber: CF), และแบบ 0-3 ที่มี ผงโลหะทองแดงและผงโลหะนิกเกิล เป็นตัวเติม ที่สัดส่วนปริมาตร 0 0.05 0.10 0.15 และ 0.20 ใน โพลีเอททีลีน (polyethylene) พบว่าสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตเพิ่มขึ้นเมื่อความถี่ และสัดส่วนปริมาตรของโลหะ เพิ่มขึ้น ซึ่งสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีผงโลหะทองแดงที่สัดส่วนปริมาตร 0.20 เป็นตัวเติมมีค่ามากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเติมชนิดอื่น

Phempornsakul และ คณะ (Phempornsakul *et al.*, 2003) ได้เตรียมวัสดุคอมโพสิต PZT/epoxy แบบ 1 – 3 ที่สัดส่วนปริมาตรของ PZT 0 40 60 และ 100 และทำการวัดสภาพการนำความร้อน ด้วยการมอดูเลตลำแสงเลเซอร์ที่ความถี่ต่าง ๆ กัน ไปยังผิวหน้าของสารซึ่ง ติดอยู่บน LiTaO₃ ทำหน้าที่เป็นหัววัดและวางอยู่บนฐานที่เป็นทองเหลือง และวิเคราะห์ค่าสภาพการนำความร้อน จากความหน่วงเฟส ได้ $0.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ $2.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ $2.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ และ $4.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ที่สัดส่วนปริมาตรของ PZT 0 40 60 และ 100 ตามลำดับ

Xu และ Dang (Xu and Dang, 2007) ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับโครงสร้างจุลภาคของคอมโพสิตพอลิเมอร์ โดยเตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไวนิลลิดี ฟลูออไรด์ (poly vinylidene fluoride) กับ carbon black (CB) นิกเกิล (Ni) และซิงค์ (Zn) แล้วศึกษา percolation threshold ความเป็นผลึก และสัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิที่เป็นบวก (PTC) พบว่า สมบัติดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างของตัวเติม

Xu และคณะ (Xu *et al.*, 2001) เตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่นำความร้อน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำ โดยการเตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์ ระหว่าง อลูมิเนียมไนเตรท (AlN) ชนิดอนุภาคขนาด 1.5 2 4 7 56 และ 115 μm อลูมิเนียมไนเตรท (AlN) ชนิดวิสเกอร์ (whisker) (ขนาด $1.5 \mu\text{m} \times 0.8 \mu\text{m}$ และ $4.86 \mu\text{m} \times 0.70 \mu\text{m}$) และ ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) ชนิดวิสเกอร์ (whisker) ($1.4 \mu\text{m} \times 18.6 \mu\text{m}$) เป็นตัวเติมในพอลิเมอร์ PVDF และ อีพอกซี แล้ววัดค่าสภาพการนำความร้อนและค่าคงที่ไดอิเล็กตริก พบว่าสภาพการนำความร้อนของคอมโพสิตที่มีการเติมอนุภาคที่ใหญ่จะมีสภาพการนำความร้อนที่สูง แต่ความพรุนจะมีค่ามากเมื่อเติมอนุภาคที่ขนาดใหญ่ เมื่อขนาดของอลูมิเนียมไนเตรทมีขนาดเพิ่มขึ้น และพบว่าการผสมตัวเติมระหว่าง whisker และอนุภาค ในสัดส่วนที่เหมาะสมจะทำให้คอมโพสิตมีค่าสภาพการนำความร้อนที่สูงและสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำกว่าการเติม whisker หรืออนุภาคเพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตาม การเติม AlN ทำให้ tensile strength modulus และ ความเหนียว (ductility) มีค่าลดลง และเป็น

สาเหตุทำให้เกิด การเสื่อมสภาพหลังจากการ ส่วนค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูง (10 ที่ 2 MHz) ในคอมโพลีเมอร์ที่มี PVDF เป็นเมทริกซ์โดยคอมโพลีเมอร์ที่มี AlN ที่เป็นตัวเติมจากจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงกว่าคอมโพลีเมอร์ที่มี SiC เป็นตัวเติม

Bernd และคณะ (Bernd *et al.*, 2001) เตรียมคอมโพลีเมอร์ที่มีการเติมโลหะ และอนุภาค ออกไซด์ในพลาสติก ได้แก่ magnetite barite ทองแดง tacl strontium ferrite glass fiber ในโพลีโพรพาลีน (polypropylene) เป็นเมทริกซ์ ที่สัดส่วนการเติมที่แตกต่างกัน ด้วยวิธี injection moulding แล้วศึกษาสมบัติการถ่ายเทความร้อน ความจุความร้อน และความหนาแน่นของคอมโพลีเมอร์ที่สัมพันธ์กับสัดส่วนการเติม พบว่าสภาพการนำความร้อนของคอมโพลีเมอร์เพิ่มขึ้นจาก 0.27 เป็น 2.5 W/(m K) ที่สัดส่วนการเติม tacl 30 vol% ในโพลีโพรพาลีน และเมื่อเปรียบเทียบค่า interconnectivity ของคอมโพลีเมอร์ ซึ่งได้จากค่าที่ทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองของ Hashin และ Shtrikman interconnection พบว่าการเติม talc และ glass fiber ที่มากจะทำให้มีค่า interconnectivity ที่สูง ขณะที่คอมโพลีเมอร์ที่มี โลหะทองแดงเป็นตัวเติมมีค่า interconnectivity ที่ต่ำ

Psarras (Psarras, 2005) ศึกษาสมบัติการขนส่งของประจุ (Charge transport - properties) ได้แก่ สภาพการนำไฟฟ้าในกระแสตรงและสภาพการนำไฟฟ้าในกระแสสลับที่ขึ้นกับอุณหภูมิ และความถี่สำหรับ ของพอลิเมอร์ - โลหะ คอมโพลีเมอร์ พบว่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และมีค่าเพิ่มในช่วงความถี่ $10^2 - 10^7$ Hz

Maaroufi และคณะ (Maaroufi *et al.*, 2004) เตรียมคอมโพลีเมอร์ระหว่างพอลิเมอร์ 3 ชนิด ได้แก่ อีพอกซี (epoxy) ซิลิโคน (silicone) และโพลียูรีเทน (polyurethane) ที่มีโลหะเป็นตัวเติม (นิกเกิล และโคบอล) แล้วศึกษาผลของ ชนิดและความหนืดของพอลิเมอร์ ชนิด และลักษณะของตัวเติม และ ความพรุนของคอมโพลีเมอร์ ที่มีต่อสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพลีเมอร์ พบว่าพอลิเมอร์ที่มีความหนืดต่ำและสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงจะมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ และคอมโพลีเมอร์ที่มีอนุภาคตัวเติมที่มีลักษณะไม่เรียบจะมีความต้านทานไฟฟ้าเกิดขึ้นเนื่องจากผลของพลังงานที่ผิว (surface energy)

1.3 วัตถุประสงค์

1. เตรียมวัสดุคอมโพลีเมอร์ที่มีเมทริกซ์พอลิเมอร์และตัวเติมโลหะด้วยการฉาบแบบหมุน

2. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพทางไฟฟ้าและทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิตพอลิเมอร์
3. นำคอมโพสิตพอลิเมอร์มาทำแทนสตีวเซอร์ไดอิเล็กตริก

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในบทที่ 2 นี้กล่าวถึงสมบัติและลักษณะของพอลิเมอร์ที่แสดงสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก สมบัติไพโรอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ PVDF จากนั้น พิจารณาและอธิบายสมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ PVDF เมื่อเติมโลหะทองแดง โดยแยกเป็นหัวข้อ ดังนี้

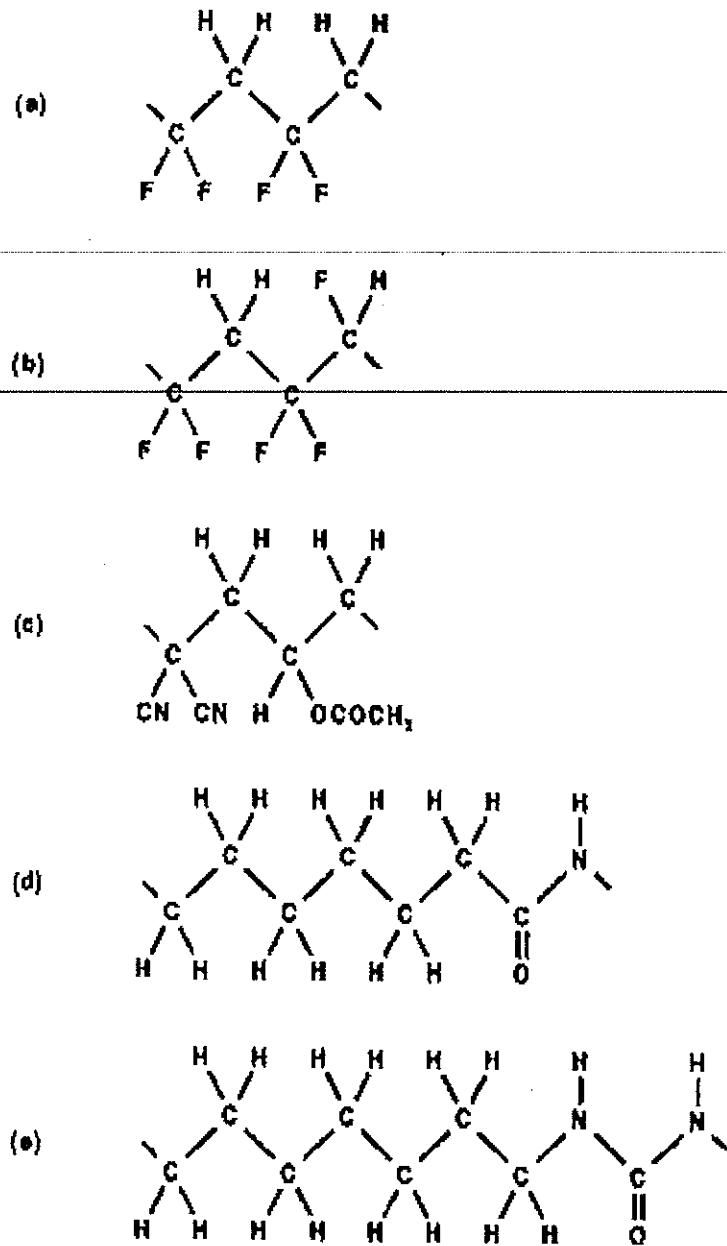
2.1 อิเล็กโตรแอคทีฟพอลิเมอร์ (Electroactive polymers)

อิเล็กโตรแอคทีฟพอลิเมอร์ (Electroactive polymers) หมายถึง พอลิเมอร์ที่มีสมบัติไพโรอิเล็กทริกและไพเอโซอิเล็กทริก พอลิเมอร์ชนิดที่สำคัญและนำมาประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางทางอุตสาหกรรม แสดงดังรูปที่ 2.1 สมบัติกายภาพของพอลิเมอร์บางชนิดรวบรวมไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ (ที่มา : Eberle, 1996)

เมื่อ P_r , T_m , T_g คือ โพลาริเซชันตกค้าง อุณหภูมิหลอมเหลว และอุณหภูมิแก้วตามลำดับ

พอลิเมอร์	P_r (mC/m ²)	T_m (°C)	T_g (°C)	Density (kg/m ³)
PVDF	55	165 – 172	-55	1780
P(VDF-TrFE)	100	-	-	1900
P(VDCN-VAc)	50	-	170 - 180	1200
Nylon – 5	125	250	68	1200
Nylon – 7	90	210	83	1115
Nylon – 11	59	180	95	1023
Polyurea 5	25	100	-	-

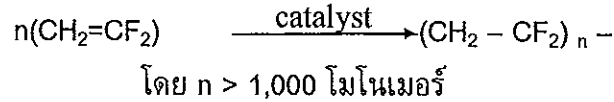


รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ (a) PVDF (b) P(VDF-TrFE) (c) P(VDCN-VAc)
(d) Nylon-7 และ (e) Polyurea -7 (ที่มา : Eberle *et al.*, 1996)

2.1.1 พอลิเมอร์ PVDF : poly(vinylidene fluoride)

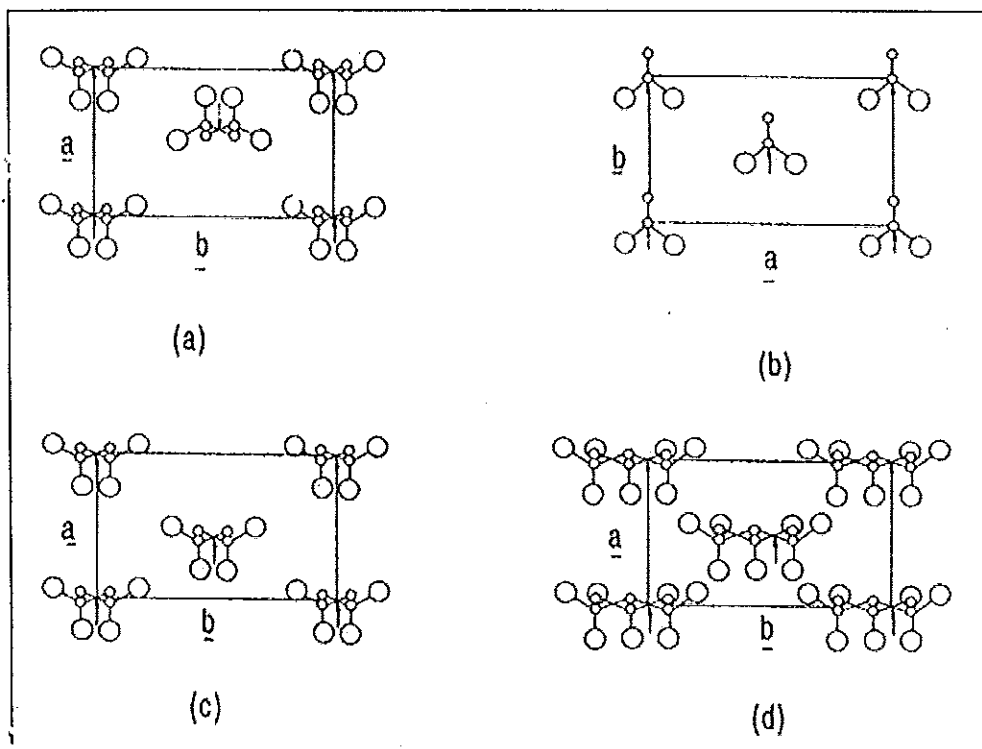
พอลิเมอร์ PVDF ถูกค้นพบโดย Kawai ใน ค.ศ. 1976 ได้รับความสนใจและมีการศึกษาอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีขั้ว สามารถแสดงสมบัติไพโซโซอิเล็กตริก และ ไพโรอิเล็กตริก ซึ่งมีความสำคัญในการไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

PVDF เป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติกมีสูตรเคมี $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเติม (addition reaction) ของหน่วยโมโนเมอร์ VDF ต่อกันเป็นโซ่ยาว



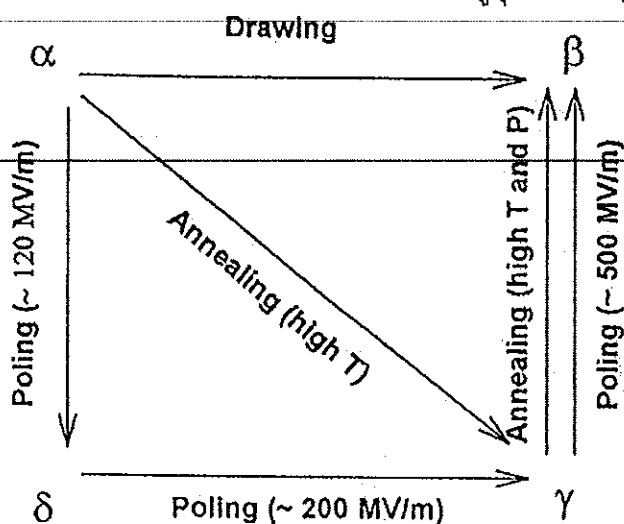
สูตรโครงสร้างโมโนเมอร์ และพอลิเมอร์ PVDF และโครงสร้างโมเลกุลของสายโซ่ พอลิเมอร์ PVDF มีลักษณะดังรูปที่ 2.2 และรูป 2.3

พอลิเมอร์ PVDF จัดเป็นพอลิเมอร์ชนิดกึ่งผลึก (semi crystalline) นั่นคือพอลิเมอร์มีความเป็นผลึกประมาณ 50 % มีลักษณะโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) มีโครงสร้างผลึก 6 เฟส แต่โครงสร้างผลึกที่เป็นพื้นฐานและมีการศึกษาอย่างแพร่หลายมี 4 เฟส ได้แก่ บีตา (β - phase) แอลฟา (α - phase) แกมมา (γ - phase) และเดลตา (δ - phase) โดยเฟสบีตาเป็นเฟสที่มีความเป็นผลึกมากที่สุดเนื่องจากผลึกมีลักษณะขนานกับแกน b เป็นผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ มีโมเมนต์ขั้วคู่สุทธิ (net dipole moment) มาก ดังแสดงในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.2 หน่วยเซลล์ของพอลิเมอร์ PVDF 4 เฟส (a) เฟสแอลฟา (b) เฟสบีตา (c) เฟสเดลตา (d) เฟสแกมมา ○ แทนอะตอมของคาร์บอน ○ แทนอะตอมของฟลูออรีน ส่วนอะตอมของไฮโดรเจนไม่แสดงในภาพ (ที่มา : Lovinger, 1982)

ในการเตรียมพอลิเมอร์ PVDF ที่อุณหภูมิห้อง พอลิเมอร์ PVDF จะมีเฟสแอลฟา โมเมนต์ขั้วคู่สุทธิเป็นศูนย์ (ไม่มีสภาพความเป็นขั้ว) แต่สามารถเปลี่ยนให้เป็นเฟสที่มีขั้วอย่างบีตาได้ตามรูป 2.4 ซึ่งมีหลายกระบวนการเช่น อบอ่อนพอลิเมอร์ PVDF ที่มีเฟสแอลฟาที่อุณหภูมิสูง พอลิเมอร์จะเปลี่ยนเฟสเป็นเฟสแกมมา จากนั้นให้สนามไฟฟ้าโพลิงสูงประมาณ 500 MV/m พอลิเมอร์จะมีเฟส บีตา ซึ่งเป็นเฟสที่มีโมเมนต์ขั้วคู่สุทธิมากที่สุด เป็นต้น



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดงวิธีการเปลี่ยนเฟสของพอลิเมอร์ PVDF (ที่มา : Furukawa, 1989)

2.1.2 P(VDF/TrFE)

โคพอลิเมอร์ของ P(VDF/TrFE) เกิดจากปฏิกิริยา polymerization ของ ไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (VDF) กับ (TrFE) พอลิเมอร์ P(VDF/TrFE) จะมีความเป็นผลึกมากถึง 80 % ถ้าผ่านการอบอ่อน ที่อุณหภูมิ 200 °C นานมากกว่า 1 ชั่วโมง (Lando and Doll, 1968) ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมของฟลูออรีน ที่มีขนาดใหญ่ทำให้แกน a และ b ของหน่วยเซลล์ (unit cell) มีขนาดใหญ่กว่า เฟสบีตา ของพอลิเมอร์ PVDF

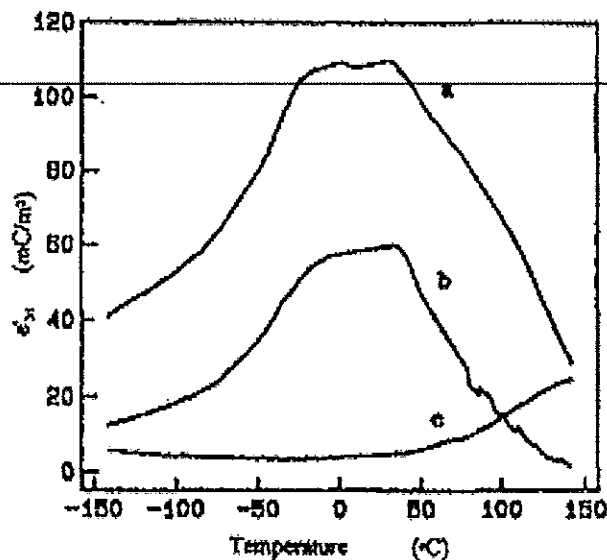
โครงสร้างผลึกและการจัดเรียงไดโพลของ พอลิเมอร์ P(VDF/TrFE) มีลักษณะใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ PVDF แต่การที่ไดโพลโมโนเมอร์ของหน่วยโมโนเมอร์ TrFE ที่น้อยกว่า จึงทำให้โพราไรเซชันของ พอลิเมอร์ P(VDF/TrFE) มีค่ามากกว่า พอลิเมอร์ PVDF ซึ่งทำให้ความเป็นผลึกของ พอลิเมอร์ P(VDF/TrFE) มีค่ามากกว่า พอลิเมอร์ PVDF

2.1.3 ไนลอนชนิดคี่ Odd Nylons

ไนลอนชนิดคี่ ประกอบด้วยโมโนเมอร์จำนวนคี่ของหมู่เมททิลีน (methylene groups) และ 1 หมู่ของเอมีน (amide) ซึ่งมีขนาดของโมเมนต์ขั้วคู่ 3.7 D

ตารางที่ 2.3 แสดง สูตรโครงสร้างทางเคมีของไนลอน (ที่มา : Lewis, 1997)

ไนลอน	สูตรโครงสร้างทางเคมี
Nylon - 5	$[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-]_n$
Nylon - 7	$[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-]_n$
Nylon - 11	$[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-]_n$



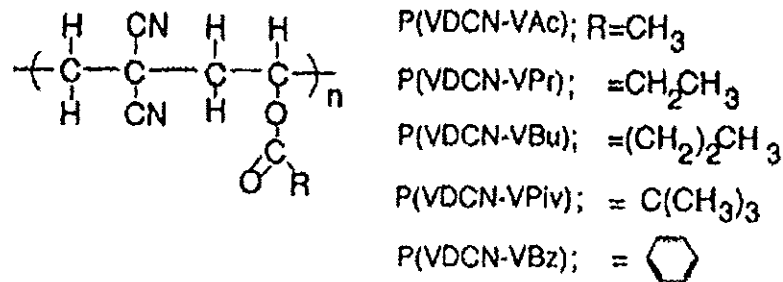
รูปที่ 2.5 แสดงค่าสัมประสิทธิ์โพธิโซอิเล็กทริก (ϵ'') ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของ (a) ไนลอน 11/PVDF สองชั้น (b) พอลิเมอร์ PVDF (c) ไนลอน 11 (ที่มา : Su et.al, 1995)

ที่อุณหภูมิห้อง ไนลอนที่ผ่านกระบวนการโพลิงจะมีความเป็นโพธิโซอิเล็กทริกน้อย แต่ที่อุณหภูมิแก้ว (T_g) สมบัติโพธิโซอิเล็กทริกจะมีค่าเพิ่มขึ้น และจะมีค่ามากกว่าพอลิเมอร์ PVDF แต่ถ้าไนลอนได้รับความร้อนที่อุณหภูมิเหนือกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (melting point temperature) สมบัติโพธิโซอิเล็กทริกจะมีค่าลดลง ดังนั้น ไนลอน มีความเหมาะสมที่จะใช้งานเป็นอุปกรณ์ที่อาศัยสมบัติโพธิโซอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูงกว่า 200°C ในขณะที่พอลิเมอร์ PVDF เหมาะสมสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ คือ อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C

2.1.4 โคพอลิเมอร์ไวไนลิลิติไซยาไนด์ (Vinylidene cyanide copolymers : VDCN)

โคพอลิเมอร์ไวไนลิลิติไซยาไนด์ (VDCN) จัดเป็นพอลิเมอร์ชนิดอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งแตกต่างจากพอลิเมอร์ PVDF และไนลอน มี T_g ที่สูงอยู่ในช่วง $170-180^\circ\text{C}$ แต่เนื่องด้วยขนาดของโมเมนต์ขั้วคู่ของ C-CN ที่มีขนาด 4.0 D ซึ่งมีขนาดใหญ่ โคพอลิเมอร์ของ VDCN จึงน่าจะแสดงสมบัติไพเอโซอิเล็กทริก

ตัวอย่างของโคพอลิเมอร์ VDCN ได้แก่ P(VDCN-VAc) มีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกที่สูงหลังจากการโพลิง ที่อุณหภูมิ 150°C สหามโพลิง 20 ถึง 60 MV/m โคพอลิเมอร์ ชนิดอื่นของ VDCN ก็แสดงสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกเช่นกันแต่น้อย สูตรโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ VDCN ชนิดอื่น ๆ สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6

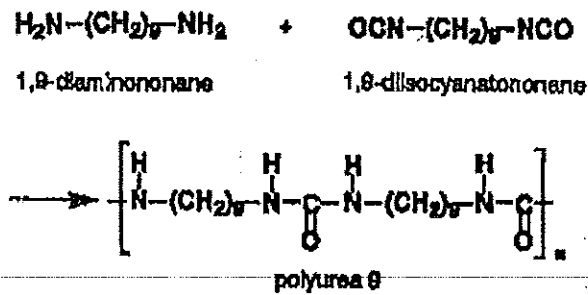


รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ vinylidene cyanide

เนื่องจากความเสถียรของโพลาริเซชัน และค่าอคูสติกอิมพีแดนซ์ที่น้อย (low acoustic impedance) และใกล้เคียงกับน้ำมากกว่าพอลิเมอร์ PVDF จึงทำให้ P(VDCN-VAc) มีความน่าสนใจในการประยุกต์เป็นอุปกรณ์ ultrasonic crack detector

2.1.5 พอลิเมอร์พอลิยูเรีย (Polyurea)

Takahasi และ คณะ (Takahasi *et al.*, 1987) สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดนี้ได้ครั้งแรกด้วยปฏิกิริยาการเติมพอลิเมอโรโรเซชันของการระเหยในสุญญากาศ (vacuum evaporation) ของ diisocyanate (O=C=N - R - N=C=O) และ diamine (H₂N - R' - NH₂) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ polyurea 9 (ที่มา : Eiichi, 2005)

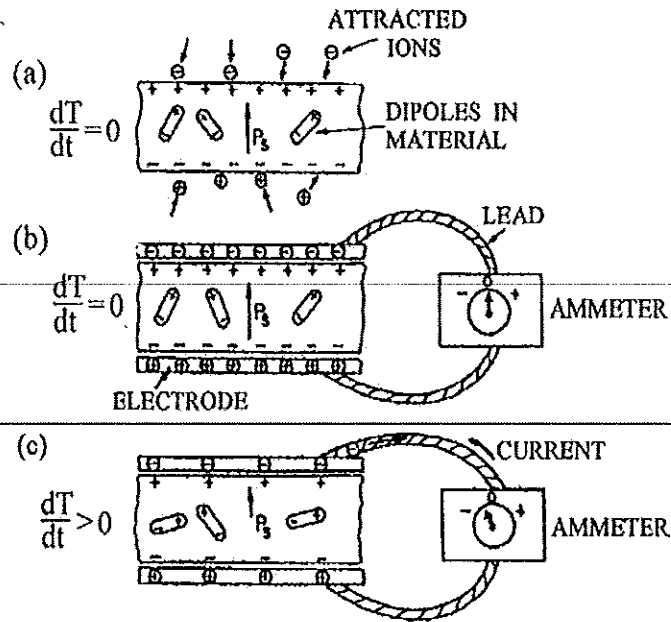
พอลิเมอร์พอลิยูเรียจะแสดงสมบัติไพโรโซอิเล็กตริก. เมื่อโพลิงพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิประมาณ 200 °C ด้วยสนามโพลิง 120 MV / m นาน 10 นาที จะได้พอลิเมอร์ที่มีค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กตริก (pyroelectric coefficient) เท่ากับ 20 $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ และสัมประสิทธิ์ไพโรโซอิเล็กตริก (e_{31}) เท่ากับ 26 mC/m^2

เนื่องจากพอลิเมอร์พอลิยูเรีย มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ต่ำ (low dielectric loss) ดังนั้นค่า pyroelectric figure of merit มีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น

2.2 สมบัติไพโรอิเล็กตริก

ปี ค.ศ. 1756 นักวิทยาศาสตร์ ในเมืองเบอร์ลิน ประเทศเยอรมันชื่อ Franz Theodor Aepinus สังเกตแร่ทัวมาลีน เมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะมีประจุไฟฟ้าอยู่ที่ผิวคนละข้าง ทำให้นำแร่ชนิดนี้มาใช้ประโยชน์จากการเกิดประจุไฟฟ้า ต่อมา Canton เป็นบุคคลที่สังเกตเห็นว่า การลดอุณหภูมิในแร่ทัวมาลีนเป็นสาเหตุทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า ในระหว่างศตวรรษที่ 19 การวิจัยงานไพโรอิเล็กตริกเริ่มมีมากขึ้น มีการพัฒนาเทคนิคในการวัดกระแสไฟฟ้าไพโรอิเล็กตริกและประยุกต์ใช้งานสารไพโรอิเล็กตริกมากขึ้นในปี ค.ศ. 1859 Jean - Mothee Gaugain ได้ทำเครื่องวัดกระแสไพโรอิเล็กตริก และในปี ค.ศ. 1992 Matossi ทำการทดลองทำหัววัดจากแร่ทัวมาลีน

โดยนิยาม ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กตริกคือ การทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิผลึก ซึ่งทำให้มีการเคลื่อนที่ของโมเมนต์ขั้วคู่ไปในทิศทางเดียวกัน การเปลี่ยนโพลาริเซชันเป็นผลทำให้ประจุที่พื้นผิวเปลี่ยนไป ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ปะการกการณไฟโรอเล็กรกร (ทมา : Lang and Gupta, 2000)

เมอวศดุมอการเปลยนเปลงอุณหภูมิ T สมการความสมพนธ์กบกระแสไฟโรอเล็กรกรเป็นฟังก์ชันกบเวลา I(t) มอดงนอ (Ploss and Domig, 1984 ; Lang and Gupta, 2000)

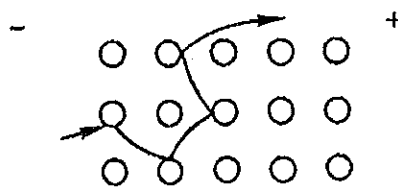
$$p = \frac{I(t)}{A} \frac{1}{dT/dt} \tag{2.1}$$

เมอ A คอพนทอที่ขอวไฟฟา และ dT/dt เป็นอตรการเปลยนอุณหภูมิ หรือสามารถเขียนสมการในพจนนอของ การเปลยนเปลงโพลารอเชชัน ดงสมการ

$$\Delta P = \frac{\Delta Q}{A} \tag{2.2}$$

$$\Delta P = p \Delta T \tag{2.3}$$

$$p = \frac{\Delta Q}{A \Delta T} \tag{2.4}$$

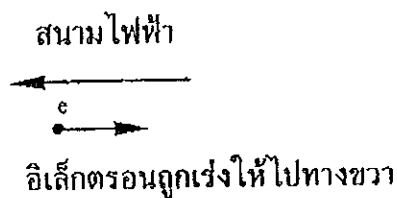


(ข)

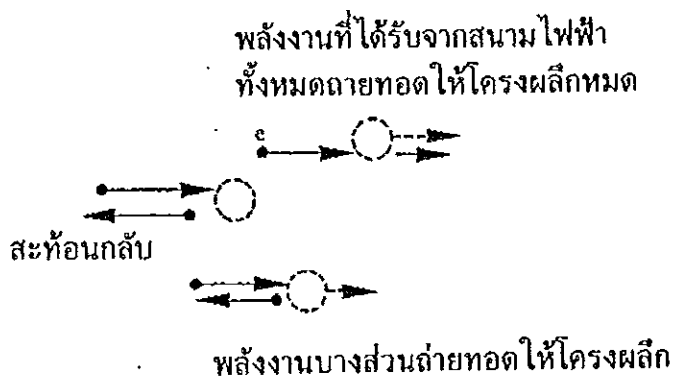
รูปที่ 2.9 การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระภายในโครงผลึก (ก) เมื่อไม่มีสนามไฟฟ้า (ข) เมื่อมีสนามไฟฟ้า

การอธิบายการนำไฟฟ้าด้วยค่า สภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity)

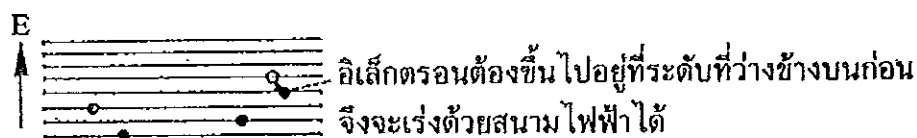
แสดงดังรูปที่ 2.10



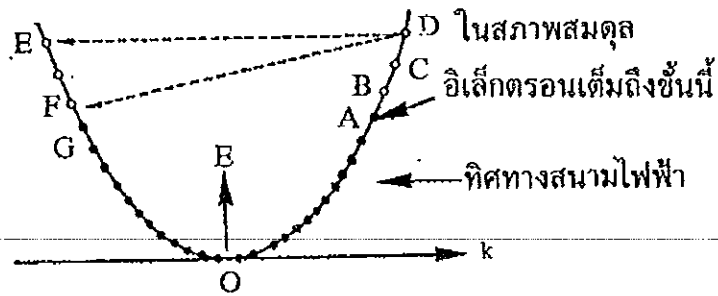
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

รูปที่ 2.10 แสดงการอธิบายพฤติกรรมการนำของอิเล็กตรอนอิสระเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า

รูป 2.10 (ก) เป็นการอธิบายพฤติกรรมการนำไฟฟ้ากรณีง่ายที่สุด เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในวากาศอิสระ อิเล็กตรอนจะถูกเร่งให้วิ่งไปในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทางของสนามไฟฟ้า รูป 2.10 (ข) เป็นเมื่อกรณีเมื่ออิเล็กตรอนถูกขับเคลื่อนให้วิ่งในเนื้อผลึก อิเล็กตรอนมีโอกาสวิ่งชนกับโครงผลึก ซึ่งอาจเป็นการชนแบบ ยืดหยุ่น (elastic collision) (สะท้อนกลับแต่ไม่มีการถ่ายเทพลังงานให้โครงผลึกเลย) หรือชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) ซึ่งอิเล็กตรอนถ่ายเทพลังงานให้บางส่วนหรือทั้งหมดแก่โครงผลึก รูป 2.10 (ค) เป็นการอธิบายในเชิงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนว่าการถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนจะต้องกระโดดขึ้นสู่ระดับพลังงานที่ว่างข้างบน

จากรูป 2.10 (ง) สามารถอธิบายปรากฏการณ์การนำไฟฟ้าของโลหะดังกล่าวคือ ในสภาพที่ไม่มีสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนที่มีค่า k เป็นบวกเป็นอิเล็กตรอนที่วิ่งไปทางขวา และอิเล็กตรอนที่มีค่า k เป็นลบเป็นอิเล็กตรอนที่วิ่งไปทางซ้าย ในสภาพที่ไม่มีสนามไฟฟ้า อิเล็กตรอนที่วิ่งไปทางขวาเช่น A และอิเล็กตรอนที่วิ่งไปทางซ้ายเช่น G จะมีจำนวนเท่า ๆ กัน และระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนทั้งสองต้องเท่ากัน ดังนั้นโดยประสิทธิ์ผลแล้วจะไม่มีกระแสไหลของกระแสไฟฟ้า แต่เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำ อิเล็กตรอน A จะได้รับพลังงานและโมเมนตัมเพิ่มขึ้นและขึ้นไปอยู่ที่ B C D และในขณะเดียวกันอิเล็กตรอนอาจมีการวิ่งชนกับโครงผลึก และมีการถ่ายเทพลังงานให้แก่โครงผลึกได้หลายลักษณะดังนี้

1. อิเล็กตรอนถ่ายเทพลังงานที่ได้รับจากสนามไฟฟ้าทั้งหมดให้แก่โฟนอน แล้วตัวเองลงมาอยู่ที่ระดับพลังงาน A ตามเดิม หรือ
2. อิเล็กตรอนชนกับโฟนอนแบบยืดหยุ่น กล่าวคือไม่มีการถ่ายเทพลังงานหรือโมเมนตัมให้แก่โฟนอนเลย เพียงแต่ทิศทางโมเมนตัมของอิเล็กตรอนกลับทิศทางตรงกันข้ามทำให้ไปอยู่ที่ตำแหน่ง E

3. อิเล็กตรอนวิ่งชนกับโฟนอนแบบไม่ยืดหยุ่น กล่าวคืออิเล็กตรอนถ่ายเทพลังงานบางส่วนให้โฟนอน และในขณะเดียวกันทิศทางโมเมนตัมก็กลับทิศทางตรงกันข้าม ทำให้ไปอยู่ที่ตำแหน่ง F

ด้วยลักษณะเช่นนี้ กระแสไฟฟ้าไหลได้โดยที่ อิเล็กตรอนกระโดดเข้าไปอยู่ที่ระดับพลังงานต่าง ๆ ที่มีค่าแบบไม่ต่อเนื่อง และมีการกระทำซึ่งกันและกันกับโครงผลึก

การกระทำซึ่งกันและกันระหว่างโครงผลึกกับอิเล็กตรอนนี้ก่อให้เกิดความแตกต่างกันอย่างมากมายระหว่างอิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามพลังงานศักย์แบบคาบของผลึก และอิเล็กตรอนที่อยู่ในอวกาศอิสระ อาทิเช่น ก่อให้เกิดแถบพลังงานแบบไม่ต่อเนื่อง และมวลประสิทธิผลมีค่าเป็นลบ

2.3.2 การนำความร้อน

การนำความร้อนของวัสดุคอมโพสิทเป็นการพิจารณาผลของอุณหภูมิที่มีต่อพลังงานภายในของวัสดุ นั่นคือถ้าพิจารณาวัสดุที่ประกอบด้วยโครงผลึกและอิเล็กตรอนอิสระ ผลของอุณหภูมิทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์และพลังงานจลน์จากโครงผลึกและอิเล็กตรอนอิสระตามลำดับ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพลังงานรวมภายในมีการเปลี่ยนแปลงได้ 2 ทาง

ประการแรก พิจารณาการสั่นของไอออนรอบจุดสมดุล การเพิ่มอุณหภูมิทำให้เพิ่มแอมพลิจูดของการสั่น ซึ่งจะทำให้เพิ่มพลังงานภายในของวัสดุ

ประการที่สอง พิจารณาการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนไปยังระดับพลังงานที่สูงขึ้น พลังงานภายในเพิ่มขึ้นถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังระดับพลังงานที่สูงขึ้น ซึ่งความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนในสถานะระดับพลังงานใด ๆ สามารถอธิบายด้วยการแจกแจงของเฟอร์มี-ดิแรก (Fermi-Dirac distribution) สำหรับในโลหะอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นที่ใกล้ระดับพลังงานเฟอร์มีสามารถเคลื่อนที่ไปยังระดับพลังงานที่สูง vacant states ได้ง่าย ดังนั้นจำนวนของอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่สามารถย้ายจากระดับพลังงานเฟอร์มีไปยังระดับพลังงานที่สูงกว่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

พฤติกรรมการนำความร้อนสามารถอธิบายด้วย สภาพการนำความร้อน (κ) ความจุความร้อน(c) และสภาพการแพร่ทางความร้อน (α) มีความสัมพันธ์กับความจุความร้อนซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C} \quad 2.5$$

เมื่อ ρ แทนความหนาแน่นของวัสดุ มีหน่วยเป็น kg/m^3

2.3.2.1 สภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity)

สภาพการนำความร้อนคือปรากฏการณ์ที่พลังงานความร้อนเกิดการถ่ายเทภายในวัตถุหนึ่ง ๆ หรือระหว่างวัตถุสองชิ้นที่สัมผัสกัน โดยมีทิศทางของการเคลื่อนที่ของพลังงานความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า สภาพการนำความร้อนของวัสดุต่าง ๆ สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงค่าสภาพการนำความร้อน ของวัสดุที่อุณหภูมิห้อง
(ที่มา : Turton, 2000)

วัสดุ	K ($Wm^{-1}K^{-1}$)
เพชร	~ 2000
ทองแดง	400
ทอง	310
อลูมิเนียม	230
ซิลิกอน	160
โซเดียม	140
กระจก	~ 1.0
พอลิเมอร์ PVDF	0.26

จากตารางที่ 2.4 พบว่าโลหะทองแดง มีสภาพการนำความร้อนที่มากกว่าพอลิเมอร์ PVDF ดังนั้นพอลิเมอร์ PVDF ที่มีการเติมโลหะทองแดง จึงน่าจะมีสภาพการนำความร้อนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมโลหะทองแดง

สำหรับวัสดุคอมโพสิตระหว่างพอลิเมอร์กับโลหะ สภาพการนำความร้อนจึงเป็นพฤติกรรมการนำความร้อนของอิเล็กตรอนอิสระที่เกิดจากโลหะ และโครงผลึก (โฟนอน) ซึ่งสภาพการนำความร้อนของคอมโพสิตสามารถเขียนแทนได้ด้วย

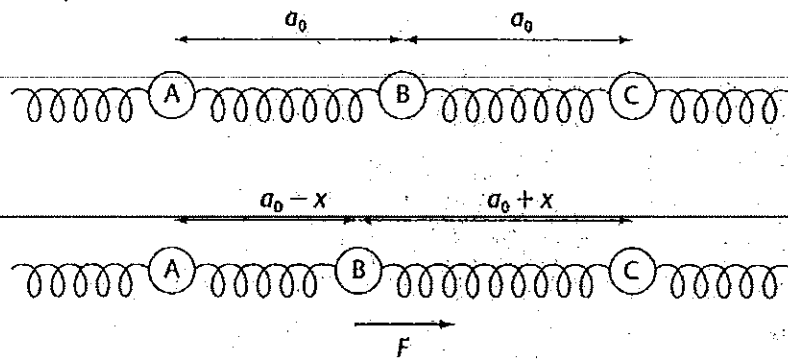
$$K = K_o + K_{ph} \quad 2.6$$

เมื่อ K_o และ K_{ph} สภาพการนำความร้อนที่เป็นผลจากอิเล็กตรอน และจากโฟนอน ตามลำดับ โดยสามารถแยกพิจารณาได้ดังนี้

2.3.2.1.1 สภาพการนำของผลึก

การพิจารณาสภาพการนำของผลึก เป็นการพิจารณาผลของความร้อนที่มีต่อผลึกหรือโซ่ของผลึกเมื่อโซ่ของผลึกได้รับความร้อน นั่นคือเมื่อปลายของโซ่ได้รับความร้อน อะตอมจะเริ่มสั่น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแอมพลิจูดซึ่งจะทำให้อะตอมข้างเคียงเกิดการ

สั้นและจะเกิดการรบกวนตลอดทั้งโซ่ของผลึก ดังนั้นพลังงานความร้อนถูกถ่ายทอดจากปลายหนึ่งไปยังอีกปลายหนึ่งในรูปของคลื่นความร้อนตลอดทั้งเนื้อสาร หรือทำให้เกิดถ่ายเทพลังงานความร้อนได้ ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงการจัดเรียงตัวของอะตอมในหนึ่งมิติ

และในบางกรณีสามารถพิจารณาคลื่นความร้อนให้อยู่ในรูปของอนุภาคหรือโฟนอน สภาพการนำความร้อนที่เกิดจากโฟนอน สามารถเขียนแทนด้วยสมการ

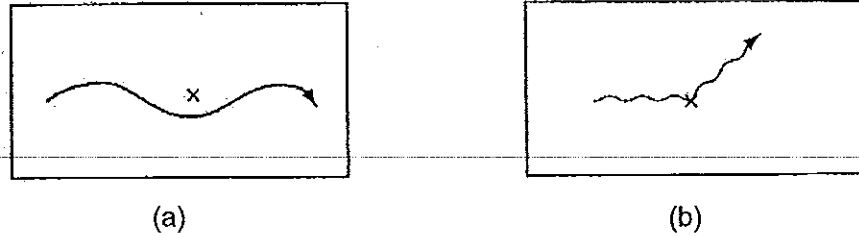
$$K_{ph} = \frac{1}{3} n C \lambda_{ph} v_{ph} \quad 2.7$$

เมื่อ n แทนจำนวนโมลต่อปริมาตร C แทนโมลาร์ความจุความร้อนจำเพาะของอะตอมที่สั้น λ_{ph} แทน ทางเดินเฉลี่ยอิสระของโฟนอน และ v_{ph} แทนความเร็วของโฟนอน

จากสมการที่ 2.7 พบว่าสภาพการนำความร้อนของโครงผลึก จะขึ้นกับความจุความร้อน ความเร็วของโฟนอน และทางเดินเฉลี่ยอิสระของโฟนอนโดยที่ทางเดินเฉลี่ยอิสระของโฟนอนจะขึ้นอยู่กับ (Turton, 2000)

- อันตรกิริยากับโฟนอนข้างเคียง(การสั่นของอะตอม)
- อันตรกิริยากับความไม่บริสุทธิ์ (impurities)
- อันตรกิริยากับจุดบกพร่องของโครงสร้างผลึก

นอกจากนี้สภาพการนำความร้อนเป็นสมบัติที่ขึ้นกับอุณหภูมิด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง โฟนอนกับความไม่บริสุทธิ์ ที่ (a) อุณหภูมิต่ำ (b) ที่อุณหภูมิสูง

ที่อุณหภูมิต่ำ(พลังงานความร้อนน้อย) จำนวนของโฟนอนที่เกิดภายในสารมีค่าน้อย โอกาสที่โฟนอนจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันก็มีค่าน้อย และอันตรกิริยาที่จะเกิดกับความไม่บริสุทธิ์ภายในสารก็มีค่าน้อยเนื่องจากความยาวคลื่นของโฟนอนมีค่ามาก ($E=hc/\lambda$) จึงมีโอกาสน้อยที่จะเกิดการกระเจิงกับความไม่บริสุทธิ์ภายในสาร ในทางกลับกัน ที่อุณหภูมิสูงพลังงานความร้อนภายในสารมีค่ามากโอกาสที่โฟนอนจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันมีค่ามากขึ้นตามจำนวนของโฟนอน ความยาวคลื่นมีค่าน้อยโอกาสที่โฟนอนจะเกิดการกระเจิงกับความไม่บริสุทธิ์มากขึ้น ดังรูปที่ 2.12 ซึ่งสรุปได้ว่าทางเดินเฉลี่ยอิสระของโฟนอนจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมียุคสูงขึ้น (Turton, 2000)

2.4.2.2 สภาพการนำของอิเล็กตรอนอิสระ

สมการที่ใช้อธิบายสภาพการนำความร้อนของอิเล็กตรอนอิสระมีลักษณะคล้ายกับสมการของโฟนอนคือ

แทนความจุความร้อนของไอออน C ด้วย ความจุความร้อนของ อิเล็กตรอน C_e

แทนทางเดินเฉลี่ยอิสระของโฟนอน λ_{ph} ด้วยทางเดินเฉลี่ยอิสระของอิเล็กตรอน λ_e

แทนความเร็วของโฟนอน v_{ph} ด้วยความเร็วของอิเล็กตรอน v_e

จะได้สมการสภาพการนำความร้อนของอิเล็กตรอนอิสระคือ

$$K_e = \frac{1}{3} n C_e \lambda_e v_e \quad 2.8$$

เมื่อพิจารณาสภาพการนำความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นตัวเติมโดยการเปรียบเทียบสภาพการนำความร้อนของอิเล็กตรอนอิสระ และ โฟนอน ด้วยสมการ 2.7 และ 2.8 โดยพิจารณาดังนี้

เมื่อเปรียบเทียบความจุความร้อนของอิเล็กตรอนกับโฟนอนพบว่าความจุความร้อนของโฟนอนมีค่าเพียง 1% เมื่อเทียบกับโฟนอน แต่ความเร็วของทั้งอิเล็กตรอนอิสระและโฟนอนพบว่าความเร็วของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานเฟอร์มี (10^6 m s^{-1}) กับความเร็วของโฟนอน พบว่าความเร็วของอิเล็กตรอนมีค่าถึง 1000 เท่าเมื่อเทียบกับความเร็วของโฟนอน และเมื่อประมาณว่าทางเดินอิสระของทั้งโฟนอนและอิเล็กตรอนมีเท่ากัน จะได้ว่าผลของอิเล็กตรอนอิสระที่มีต่อความจุความร้อนของโลหะมีค่า 10 เท่ามากกว่าโฟนอน ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าสภาพการนำของโลหะจะขึ้นกับพฤติกรรมของอิเล็กตรอนอิสระ ขณะที่วัสดุที่ไม่ใช่โลหะ (ไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ) สภาพการนำความร้อนที่น้อยกว่าโลหะ

2.3.2.2 ความจุความร้อน

ความจุความร้อน (heat capacity) คือปริมาณความร้อนที่จำเป็นในการเพิ่มอุณหภูมิให้กับวัตถุให้ร้อนขึ้น 1 องศา หรือการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในของวัสดุ ส่วนความร้อนจำเพาะ (specific heat) หมายถึงความจุความร้อนของวัตถุที่มีมวลหนึ่งหน่วย ดังนั้นความร้อนจำเพาะจึงเป็นค่าเฉพาะของตัววัสดุ หน่วยของความร้อนจำเพาะคือ JK^{-1} (ดูลิต, 2521) และเขียนเป็นสมการโดยทั่วไปได้

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \quad 2.9$$

เมื่อ C แทนความจุความร้อน U แทนพลังงานภายใน และ T แทนอุณหภูมิ

โดยความจุความร้อนของแข็งอาจเกิดขึ้นได้จากหลายสาเหตุขึ้นอยู่กับชนิดของแข็ง (ดูลิต, 2521) เช่น

1. เกิดจากการสั่นของโครงผลึก
2. เกิดจากระบบอิเล็กตรอนอิสระในโลหะ
3. เกิดจากการกระตุ้น (excitation) ของอิเล็กตรอนในผลึก
4. เกิดจากการหมุน (rotation) ของโมเมนต์ขั้วคู่
5. เกิดจากการเปลี่ยนเฟส (phase transition) ของผลึก

ตารางที่ 2.5 แสดงค่าความจุความร้อนของวัสดุที่อุณหภูมิ 77 K และ 273 K (Turton, 2000)

วัสดุ	77 K (JK^{-1})	273 K (JK^{-1})
ทองแดง	12.5	24.3
อลูมิเนียม	9.1	23.8
ทอง	19.1	25.2
ตะกั่ว	23.6	26.7
เงิน	8.1	24.8
โซเดียม	20.4	27.6
ซิลิกอน	5.8	21.8
กระจก	~4.0	~15.0
NaCl	14.0	24.6

การอธิบายความจุความร้อนของคอมโพสิทพอลิเมอร์ ที่มีโลหะเป็นตัวเติม สามารถแยกพิจารณาพิจารณาคล้าย ๆ กับการนำความร้อนนั้นคือ ความจุความร้อนของคอมโพสิทคือความจุความร้อนของผลึก(โฟนอน) และของอิเล็กตรอนอิสระ

2.3.2.2.1 ความจุความร้อนของผลึก

ความจุความร้อนของโครงผลึก เกิดจากการเพิ่มของพลังงานการสั่นของอะตอมที่อยู่ในผลึกนั้น (ดูลิต, 2521) ซึ่งถ้าอะตอมมีจำนวน N ตัว พลังงานของการสั่นของอะตอม N ตัว นั้น มีค่าเท่ากับพลังงานของการสั่นของอะตอมจำนวน $3N$ ตัวในระบบ one dimensional harmonic oscillator ซึ่งทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายความจุความร้อนของโครงผลึกที่สำคัญ ๆ มีหลายทฤษฎี เช่น ทฤษฎีแบบคลาสสิก ทฤษฎีของไอน์สไตน์ ทฤษฎีของดีบาย เป็นต้น ซึ่งทฤษฎีที่มีการใช้เพื่ออธิบายความจุความร้อนผลึกอย่างแพร่หลาย คือทฤษฎีดีบาย

โดยทฤษฎีดีบายกำหนดให้ oscillator ทุกตัวสั่นด้วยความถี่ได้หลายค่า นั่นคือมีการกระจายของความถี่ การสั่นด้วยความถี่แตกต่างกันของอะตอมแต่ละตัวยอมทำให้คลื่นที่เดินทางในผลึกมีความถี่หลาย ๆ ความถี่

โดยสรุปแล้วในทฤษฎีของดีบายได้ตั้งสมมติฐานว่า

1. ผลึกตัวกลางมีเนื้อต่อเนื่องกันตลอด
2. ถ้าผลึกมีอะตอม N ตัว จำนวนของชนิดของการสั่นที่จะมีได้มี $3N$ ชนิด และในแต่ละชนิดของการสั่นมี oscillator ได้ 1 ตัว

$$C = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad 2.10$$

เมื่อ θ_D มีค่าเท่ากับ

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B} \quad 2.11$$

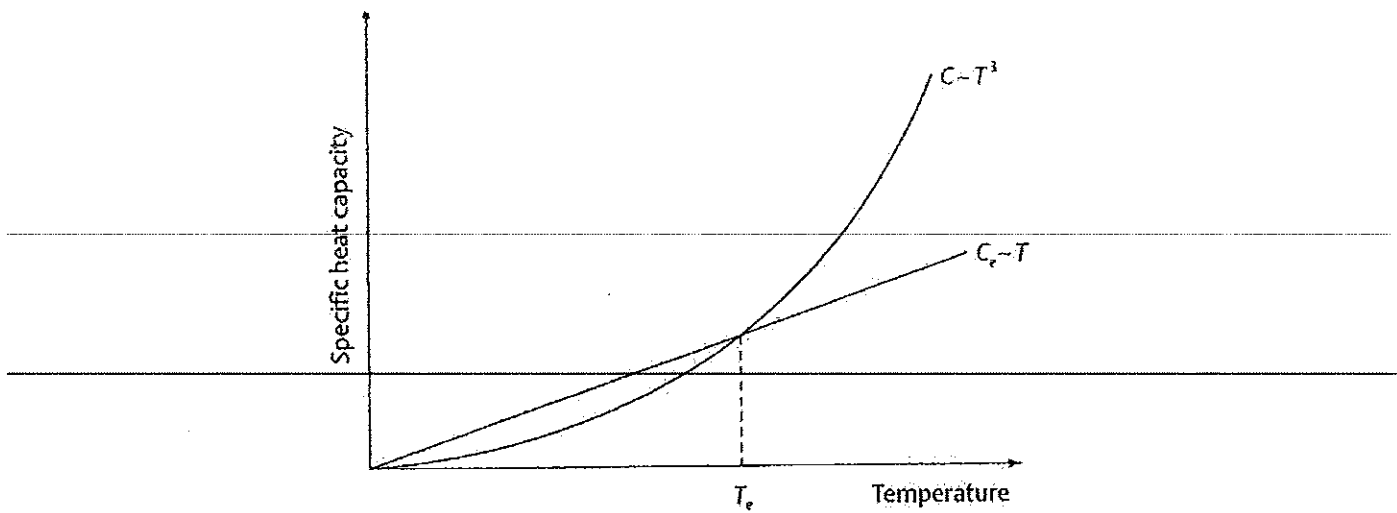
จากสมการจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำความจุความร้อนของผลึกจะขึ้นกับอุณหภูมิยกกำลังสาม T^3

2.3.2.2 ความจุความร้อนของโลหะ

ความจุความร้อนของโลหะเกิดจากระบบอิเล็กตรอนอิสระในโลหะ ซึ่งเกิดจากการกระตุ้นวาเลนซ์อิเล็กตรอนในผลึกด้วยความร้อน (Turton, 2000) การหาค่าความจุความร้อนของวาเลนซ์อิเล็กตรอนสามารถประมาณได้โดยพิจารณาจากความหนาแน่นของสถานะ (Density of occupied states) ถ้าให้เฉพาะอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน $k_B T$ ที่อยู่ในพลังงานเฟอร์มีเท่านั้นที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยความร้อน และถ้าให้อิเล็กตรอนแต่ละตัวมีพลังงานเท่ากับ $\frac{3}{2}k_B T$ ตามทฤษฎีแบบคลาสสิกจะได้ความจุความร้อนของระบบอิเล็กตรอนอิสระ ได้ดังสมการ

$$C_e = \frac{9}{2} \frac{k_B^2 T N}{E_F} \quad 2.12$$

เมื่อ N แทนจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด E_F แทนระดับพลังงานเฟอร์มี



รูปที่ 2.13 แสดงความจุความร้อนที่ขึ้นกับอุณหภูมิที่ขึ้นกับ T^3 และ T

ซึ่งถ้าแทนค่าในสมการที่ 2.12 จะได้ว่าค่าความจุความร้อนของโลหะ มีค่าประมาณ $0.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าความจุความร้อนจำเพาะของการสั่นของไอออน 100 เท่า ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าความจุความร้อนที่อุณหภูมิห้องของแข็งสามารถไม่พิจารณาผลของอิเล็กตรอนได้ อย่างไรก็ตามสิ่งที่น่าสนใจของค่าความจุความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ คือในระบบบิเล็กทรอนิกส์ ความจุความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับ อุณหภูมิ (T) ในขณะที่ระบบไอออนิกความจุความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับ อุณหภูมิยกกำลังสาม (T^3) นั่นคือที่อุณหภูมิต่ำ ความจุความร้อนในระบบบิเล็กทรอนิกส์มีค่ามากกว่าระบบไอออนิกดังแสดงดังรูปที่ 2.13

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

ในการทำวิจัยเพื่อศึกษาและประยุกต์เป็นโพลีเมอร์ใช้วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1 วัสดุ

- 3.1.1 ผงทางการค้าพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ poly(vinylidene fluoride) (Fluka 81432)
- 3.1.2 สารละลายเอ็นเมทิลทูไพโรลิโดน (1-methyl-2-pyrrolidone: NMP) (Fluka 69120)
- 3.1.3 ผงโลหะทองแดง ขนาดอนุภาค 3 μm 99.7% (sigma-aldrich)
- 3.1.4 ผงโลหะนิกเกิล ขนาดอนุภาค 17 μm (sigma-aldrich)
- 3.1.5 กาวเงิน (silver paint) EPO-TEK
- 3.1.6 ลวดอะลูมิเนียม ใช้ในการฉาบผิวเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้า
- 3.1.7 ตะกั่วบัดกรี (solder)
- 3.1.8 สารละลายอะซิโตน สำหรับทำความสะอาด
- 3.1.9 น้ำกลั่น (distilled water) และน้ำดีไอไอไนซ์ (deionized water)
- 3.1.10 กระดาษขั้วสาร
- 3.1.11 กระดาษฟอยล์อะลูมิเนียม (aluminium foil)
- 3.1.12 แผ่นแก้วขนาด 2.5 X 2.5 ตารางเซนติเมตร สำหรับใช้เป็นแผ่นรอง
- 3.1.13 กาวนำความร้อน (heat conductive glue)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

ในงานวิจัยนี้ใช้อุปกรณ์การทดลองทั้งในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวอย่าง และส่วนที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า ดังนี้

- 3.2.1 เครื่องขึ้นรูปแบบหมุน (SPIN-COATER) CHEMET TECHNOLOGY รุ่น kw – 4A
- 3.2.2 เครื่องกวนสาร (Ultrasonic cleaner) Brason ULTRASONICS CORPORATION รุ่น 1510 J – MTH
- 3.2.3 หัวกวนสาร (Stepped Titanium Micro-Tip) 5/32" (39 mm) Diameter Biologics.Inc
- 3.2.4 ที่ตัดกระจก (Glass - Cutter)

- 3.2.5 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (high voltage power supply) Pasco Scientific รุ่น SF – 9586
- 3.2.6 เครื่องวัดกระแสไฟฟ้าแหล่งจ่ายไฟตรง (pA meter/DC voltage source) Hewlett Packard รุ่น 6451B
- 3.2.7 ชุดอุปกรณ์โคโรนาโพลิง (corona poling setup)
- 3.2.8 หัวแร้งบัดกรี (soldering iron) HISATOMI รุ่น OP 60L
- 3.2.9 เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer) HANNA instrument รุ่น HI 8757
- 3.2.10 เตาให้ความร้อน (heat - stir) รุ่น CB 162 ใช้สำหรับให้ความร้อนและแท่งแม่เหล็ก กวนสาร (magnetic stirrer)
- 3.2.11 เตาไฟฟ้า (hot plate) CHEMAT รุ่น KW-4AH ใช้สำหรับอบสารตัวอย่าง
- 3.2.12 เครื่องระเหยสารในสุญญากาศ (vacuum evaporation) JEOL รุ่น JEE – 400 ใช้สำหรับอบและระเหยสารตัวอย่าง
- 3.2.13 บีกเกอร์แก้วขนาด 50 และ 150 ml ใช้สำหรับเป็นภาชนะเตรียมสารตัวอย่าง
- 3.2.14 เครื่องชั่งแบบดิจิตอล 4 ตำแหน่ง (digital electronic balance) CAHN รุ่น 7550
- 3.2.15 มัลติมิเตอร์ (multimeter) Fluke รุ่น 8840A
- 3.2.16 ช้อนตักสารแบบเหล็ก
- 3.2.17 ปากคีบสำหรับจับตัวอย่าง
- 3.2.18 เครื่องฉาบแบบหมุน (spin coater) CHEMAT รุ่น KW– 4A
- 3.2.19 เครื่องวัด LCR meter Hewlett Packard รุ่น HP 4263B
- 3.2.20 อิเล็กโตรมิเตอร์ (electrometer) KEITHLEY รุ่น 6514
- 3.2.21 เครื่องกำเนิดสัญญาณไฟฟ้า (function generator) Stanford Research Systems รุ่น DS 345
- 3.2.22 เครื่องขยายสัญญาณล็อกอิน (lock-in amplifier) STANFORD Research systems รุ่น SR 530
- 3.2.23 เลเซอร์ไดโอด (laser diode) LISA รุ่น HL25
- 3.2.24 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope : SEM) JEOL JSM รุ่น 5800LV
- 3.2.25 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer) Philips รุ่น X'Pert MPD
- 3.2.26 หัวแร้งบัดกรี (soldering iron) HISATOMI รุ่น OP 60L
- 3.2.27 อุปกรณ์เพลเตียร์ (Peltier device) Duratec รุ่น DT 12 – 6
- 3.2.28 หัววัดอุณหภูมิ (temperature sensor) LABFACILITY LIMITED รุ่น DM-503 (Pt100)

- 3.2.29 ตัวต้านทาน (rheostat 11 ohms. 6.2 Amps.)
- 3.2.30 ตัวต้านทาน $5 \text{ } \Omega \pm 10\%$
- 3.2.31 บั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) Welch Director รุ่น 8915
- 3.2.32 อุปกรณ์เปลี่ยนทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า
- 3.2.33 เครื่องวัดความหนา Thickness Gauge Handling Precautions for the Digimatic Thickness Gage Mitutoyo Crop ความละเอียด 0.001–12.7mm ความผิดพลาด 0.003 mm

3.3 วิธีดำเนินการ

3.3.1 กำหนดความหนาแน่น ปริมาณการเติมสารตั้งต้น(ผงทางการค้าพอลิไวนิลดีน ฟลูออไรด์ สารละลายเอ็นเมธิลทุไฟโรลิโดน ผลโลหะทองแดง) ด้วยสมการ

$$\rho = \phi \rho^m + (1 - \phi) \rho^p \quad 3.1$$

$$M^p = M^m \frac{\rho^p}{\rho^m} \left(\frac{1 - \phi}{\phi} \right) \quad 3.2$$

เมื่อ

ρ แทน ความหนาแน่นของคอมโพสิต (g/cm^3)

ρ^m แทน ความหนาแน่นของโลหะทองแดง (g/cm^3)

ρ^p แทน ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ (g/cm^3)

M^p แทน มวลของพอลิเมอร์ (g)

M^m แทน มวลของโลหะทองแดง (g)

ϕ แทน สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง

3.3.2 การเตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์

ลำดับการเตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์แสดงได้ดังรูปที่ 3.1

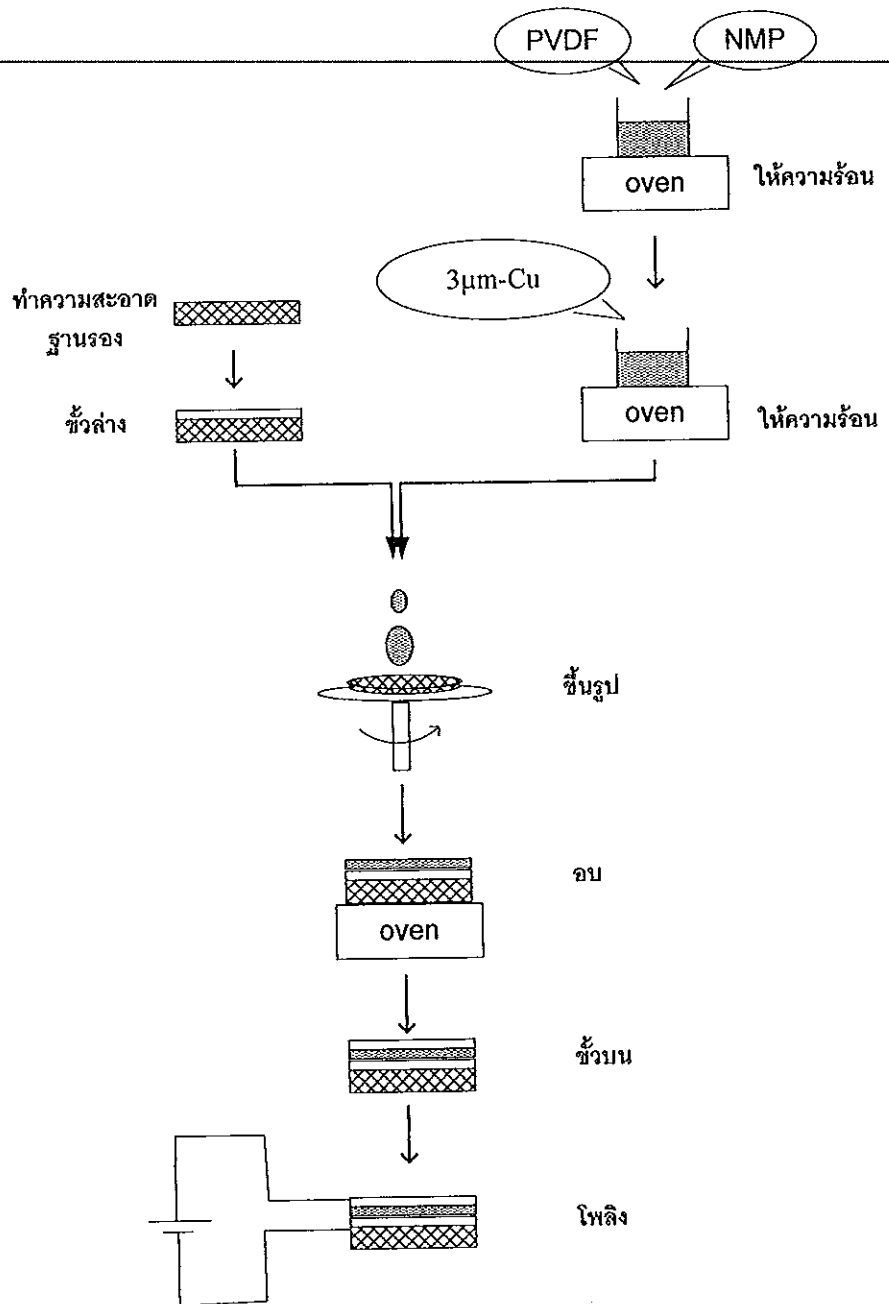
3.3.2.1 การเตรียมแผ่นรอง (Substrate Preparation)

เลือกใช้ กระจกสไลด์ และกระจกสไลด์ที่มีอลูมิเนียมเคลือบผิวบนใช้เป็นแผ่นรอง เพื่อศึกษาผลของชนิดของฐานรองที่มีต่อความหนา และลักษณะของคอมโพสิตพอลิเมอร์ เริ่มด้วยการตัดแก้วกระจกให้มีขนาด $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ทำความสะอาดด้วย ultrasonic bath เป็นเวลา 5 นาที อบให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ ด้วยเตาหน้าดำ

สำหรับฐานรองที่เคลือบอลูมิเนียมเตรียมโดยใช้เทคนิคการระเหิดสารในสุญญากาศ (Vacuum evaporation) ที่ความดัน 4×10^{-4} Pa กระแส 20 A นาน 25 วินาที ได้ความหนา 20 μm

3.3.2.2 การเตรียมสารละลายคอมโพลีเมอร์ PVDF/Cu

ในงานวิจัยฉบับนี้ เตรียมคอมโพลีเมอร์ระหว่าง พอลิเมอร์ PVDF กับโลหะทองแดง ในสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงในปริมาณที่น้อยนั้นคือ 0.02 – 0.10 %wt เพื่อให้โลหะทองแดง กระจายอย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 3.1 แสดงลำดับการเตรียมคอมโพลีเมอร์

เริ่มด้วยการเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ PVDF โดย ผสมผงทางการค้าพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ PVDF กับสารละลายเอ็นเมทิลทูไพโรลิโดน (N – methyl – 2 pyrrolidone, NMF₂, C₅H₉NO ที่มีจุดเดือด 202 – 204 °C ในสัดส่วน 10:90 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นำสารซึ่งอยู่ในบีกเกอร์ไปวางบนเตาให้ความร้อนอย่างคงที่อุณหภูมิ 60 °C ใส่แท่งแม่เหล็กลงไปในบีกเกอร์เพื่อช่วยในการคนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยให้ความร้อนแก่สารละลายเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อได้สารละลาย พอลิเมอร์ PVDF เดิมโลหะทองแดงขนาดอนุภาค 3 µm ลงในสารละลายพอลิเมอร์ ในสัดส่วน 0.02 – 0.10 %wt โดยยังคงให้ความร้อน และมีแท่งแม่เหล็กอยู่ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้น ทำให้โลหะทองแดงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกมิกเซอร์

3.3.2.3 ขึ้นรูปคอมโพสิตพอลิเมอร์



รูปที่ 3.2 แสดงการขึ้นรูปบนกระจกด้วยเครื่องฉาบแบบหมุน

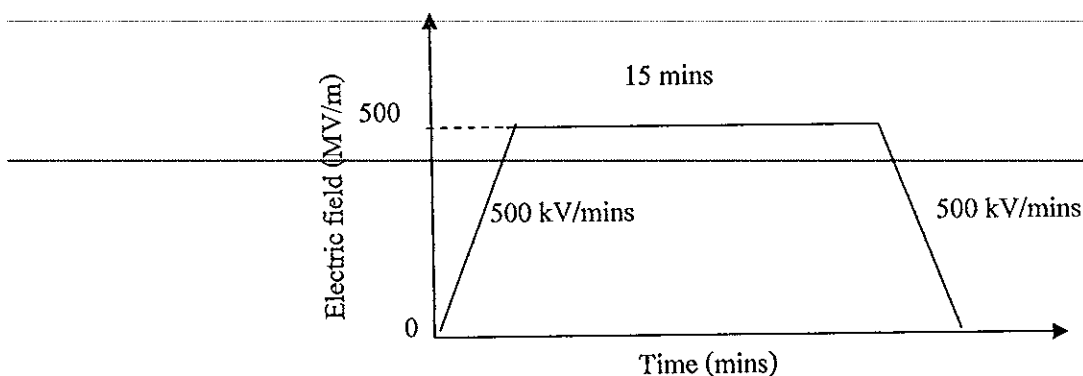
ขึ้นรูปด้วยเครื่องฉาบ แบบหมุน ศึกษาผลของอัตราเร็วของการขึ้นรูปที่มีต่อความหนา โดยกำหนดเวลาในการขึ้นรูปคงที่ที่ 30 วินาที แล้วอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 80 °C นาน 10 – 15 นาทีเพื่อให้ตัวทำละลายระเหยออก

3.3.2.4 การอบอ่อน (Annealing)

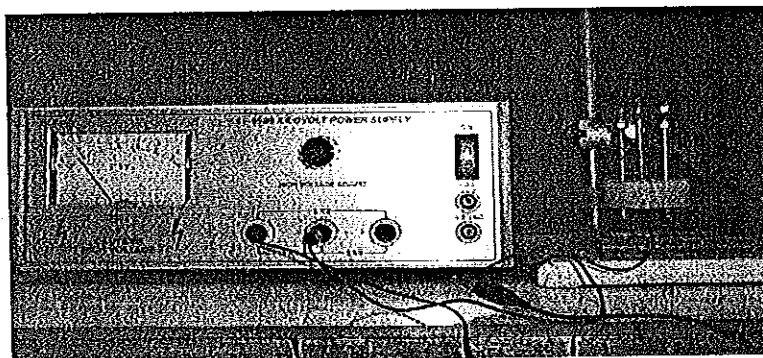
ทำการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 120 °C (T_c ของพอลิเมอร์ PVDF) นาน 6 ชั่วโมงเพื่อเพิ่มความเป็นผลึกของพอลิเมอร์

3.3.2.5 การโพลิง (poling)

ทำการจัดเรียงโมเมนต์ขั้วคู่ของพอลิเมอร์เพื่อให้ได้ความเป็นผลึกสูงและแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้ดี โดยการนำพอลิเมอร์มาผ่านกระบวนการโพลิง ด้วยวิธีโครโนโพลิง ตามขั้นตอนดังนี้



รูปที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสนามไฟฟ้ากับเวลาในกระบวนการโพลิงคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.4 แสดงรูปการจัดชุดทดลองการโครโนโพลิง

1. นำคอมโพสิตพอลิเมอร์มาประกอบกับชุดการทดลอง ดังรูป 3.4
2. ปรับระยะห่างของเข็มให้ห่างจากผิวหน้าของสารประมาณ 0.5 cm
3. จ่ายสนามไฟฟ้า 500 MV/m (David, 1978) เป็นเวลานาน 15 นาที เพื่อให้พอลิเมอร์เปลี่ยนเป็นเฟสบีตา

3.3.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพ

3.3.3.1 ความหนา

วัดความหนาด้วย Thickness Gauge Handing

3.3.3.2 ตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะทองแดง

ตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะทองแดง โดยการอาศัยภาพถ่าย SEM เพื่อดูลักษณะการกระจายตัวว่ามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอหรือไม่ โดยใช้กำลังขยาย 100 และ 1000 เท่า

3.3.3.3 ตรวจสอบความเป็นผลึก

ตรวจสอบความเป็นผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ XRD ทำการวัดโดยเลือกใช้โหมดการสะท้อน (refraction scan) เพื่อเปรียบเทียบมุมแบรกก์ (Bragg angle) (Kittel, 1988) ในการศึกษาโครงสร้างผลึกมุมแบรกก์มีค่าอยู่ระหว่าง 10 ถึง 50 องศา ความเร็วของการวัด (scan speed) 0.08 องศาต่อวินาที นำข้อมูลมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเฟสของสารตัวอย่างสัมพันธ์กับอัตราการเติมโลหะ

3.3.4 การตรวจสอบลักษณะทางความร้อน

3.3.4.1 จุดหลอมเหลว ความจุความร้อน

ศึกษาผลของการเติมโลหะทองแดงที่มีต่อจุดหลอมเหลวของคอมโพลีโพลีเมอร์ ความเป็นผลึกของคอมโพลีโพลีเมอร์ และค่าความจุความร้อนของคอมโพลีโพลีเมอร์ ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) ศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 20 – 200 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C / min โดยเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของคอมโพลีโพลีเมอร์สามารถหาได้จาก (Xu and Dang, 2007)

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad 3.3$$

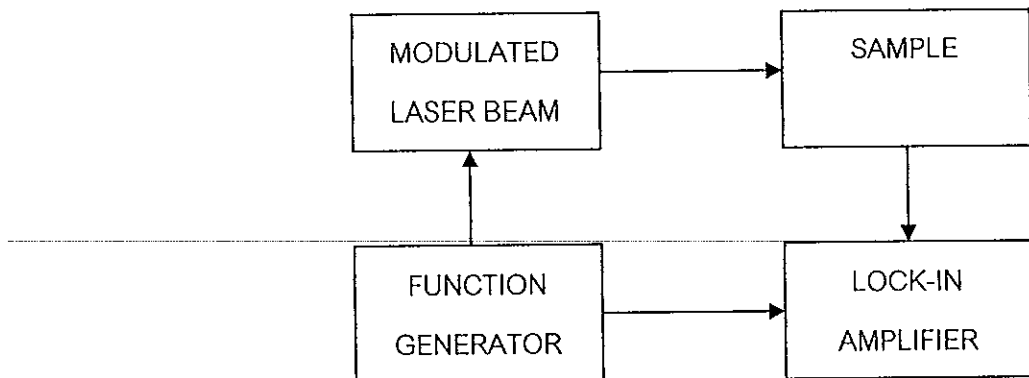
เมื่อ

ΔH_f แทน เอนทัลปีของคอมโพลีโพลีเมอร์

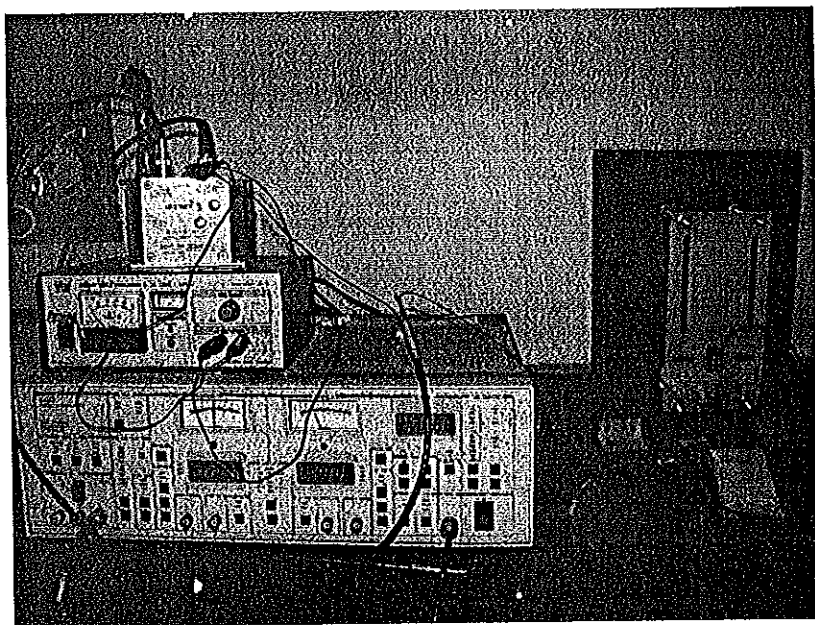
ΔH_f^0 แทน เอนทัลปีของโพลีเมอร์ PVDF ซึ่งมีค่าเท่ากับ 104.7 J /g

3.3.4.2 สภาพการแพร่ทางความร้อนและสภาพการนำทางความร้อน

สภาพการแพร่ทางความร้อนของสารตัวอย่าง ทำการศึกษาโดยการวัดความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังสารตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.5



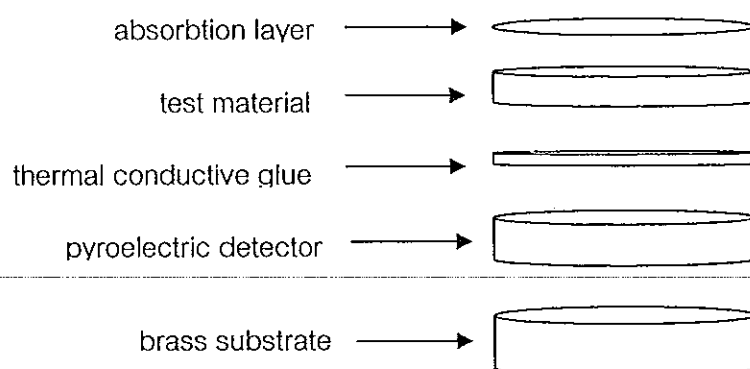
รูปที่ 3.5 แสดงหลักการวัดค่าสภาพการแพร่ทางความร้อน



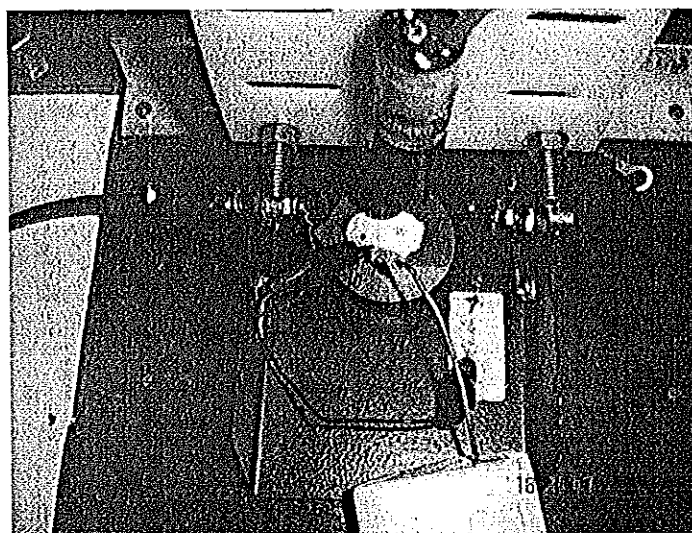
รูปที่ 3.6 แสดงการจัดเครื่องมือการทดลองเพื่อวัดสภาพการแพร่ทางความร้อน

โดยตัวหัววัดจะใช้เลเซอร์โคเนตโททานด์ (PZT) ที่ผ่านการทำซ้ำไฟฟ้าด้วยการฉาบทอง กระบวนการทดลอง จะสามารถอธิบายได้ดังนี้

1. นำคอมโพสิทพอลิเมอร์ที่ต้องการทดลองมาทาสีดำบริเวณผิวด้านบน เพื่อดูดกลืนความร้อนที่มาจากแสงเลเซอร์
2. ติดคอมโพสิทพอลิเมอร์เข้ากับหัววัดด้วยกาวนำความร้อนบางๆ
3. นำหัววัดติดกับแท่นทองแดงซึ่งทำหน้าที่เป็นฉนวนทางความร้อน (thermal insulator) โดยที่หัววัดต่อเข้ากับเครื่องขยายสัญญาณลือคอิน



รูปที่ 3.7 แสดงลำดับการติดคอมโพสิตพอลิเมอร์สำหรับการทดลองสภาพการแพร่ทางความร้อน



รูปที่ 3.8 แสดงตำแหน่งของอุปกรณ์ที่ใช้ทดลองสภาพการแพร่ทางความร้อน

4. ใช้ความต่างศักย์ $V_{\text{rms}} = 2 \text{ V}$ และช่วงความถี่ของการมอดูเลตจากสมการ

$$X_r = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} \quad 3.4$$

เมื่อ

X_r แทนระยะทะลุผ่านของคลื่นความร้อน

α แทนสภาพการแพร่ทางความร้อน (m^2s^{-1})

ω แทนความถี่เชิงมุม = $2\pi f$

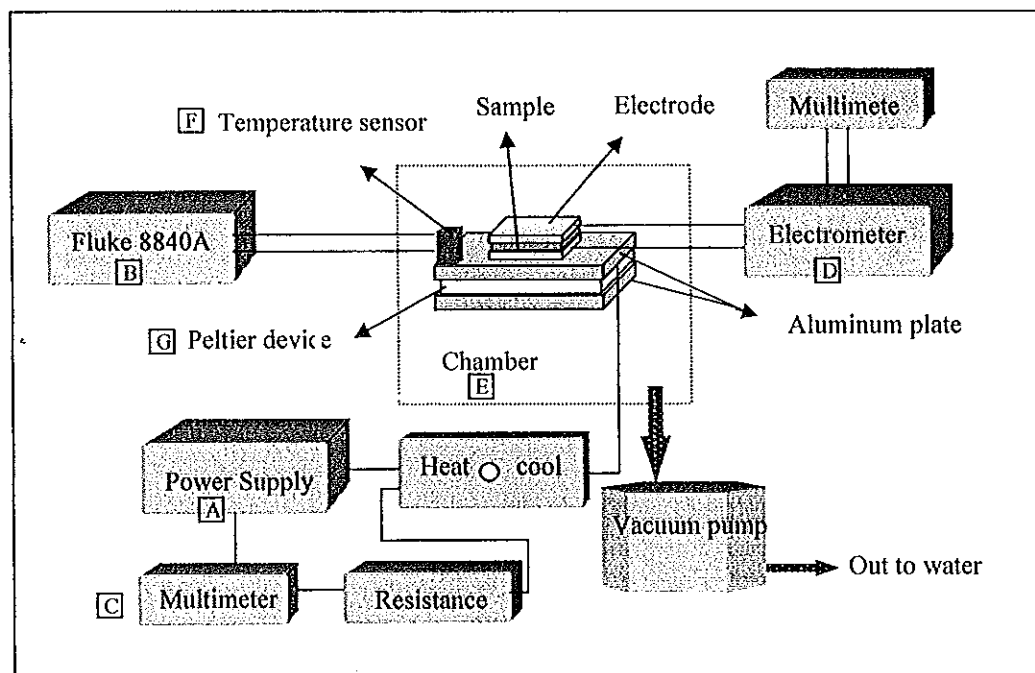
5. อ่านค่ากระแสไฟโรอิเล็กตริก (pyroelectric current) และความล่าช้าของเฟส (phase lag) จากเครื่องขยายสัญญาณเคลื่อนที่

6. นำความล้าของเฟสที่ได้นำมาวิเคราะห์หาค่าสภาพการแพร่ทางความร้อน ด้วยโปรแกรม Mathematica

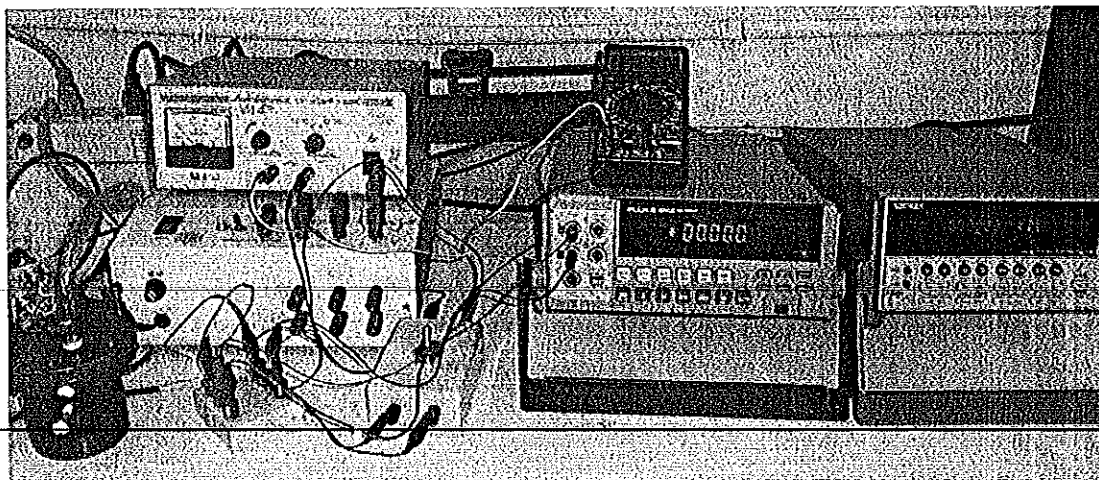
จากค่าสมการการแพร่ทางความร้อนที่ได้นำมาคำนวณค่าการนำทางความร้อน จากสมการที่ 2.5

3.3.5 ค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริก

การหาสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริกของคอมโพสิทพอลิเมอร์ ใช้วิธีการวัดแบบตรง โดยคอมโพสิทพอลิเมอร์จะได้รับการเพิ่มอุณหภูมิและลดอุณหภูมิ ที่เวลาเท่ากันและศึกษาผลของกระแสไพโรอิเล็กทริก ในการวัดนี้จะได้สัมประสิทธิ์โดยตรง โดยในการศึกษาสมบัติไพโรอิเล็กทริกของพอลิเมอร์นั้นให้จัดชุดเครื่องมือและอุปกรณ์ ดังรูปที่ 3.9



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.9 (ก) ไดอะแกรม และ (ข) ภาพแสดงชุดการทดลองสำหรับวัดสัมประสิทธิ์ไฟโรอิเล็กตริก

ขั้นตอนการวัดค่าคงที่ไฟโรอิเล็กตริกทำได้ดังนี้

1. เปิดอิเล็กทรอนิกส์ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง
2. วางคอมโพสิตพอลิเมอร์บนแผ่นอลูมิเนียม
3. เปิดระบบสุญญากาศ
4. จ่ายศักย์ไฟฟ้าให้แก่อุปกรณ์เพลเดียร์ เพื่อจะให้มีการเสไฟฟ้าไหลผ่านเพลเดียร์ 1mA
5. เปลี่ยนทิศการไหลของกระแสไฟฟ้าเป็น heat เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเปลี่ยนเป็น cool 3 นาที บันทึกจำนวนประจุไฟฟ้า ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าจากเครื่องอิเล็กทรอนิกส์ และจากมัลติมิเตอร์ ตามลำดับ
6. ทำการเปลี่ยนทิศของอุณหภูมิ
7. คำนวณค่าอุณหภูมิจากสมการ 3.5 และค่าโพลาริเซชันจากสมการ 3.6 ตามลำดับ

$$T = \frac{V(\text{mV}) - 100}{0.385} \quad 3.5$$

$$P = \frac{\Delta Q}{A} \quad 3.6$$

8. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับอุณหภูมิ
9. หาค่าคงที่ไฟโรอิเล็กตริกจากความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างโพลาริเซชันกับอุณหภูมิ

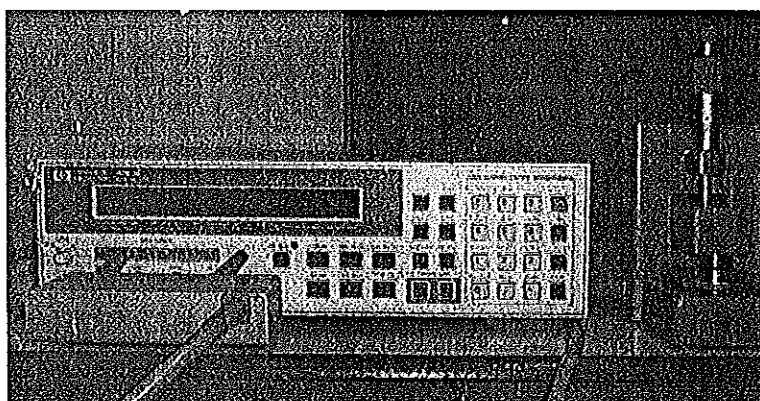
3.3.6 การตรวจสอบลักษณะทางไฟฟ้า

3.3.6.1 สมบัติไดอิเล็กตริก

ในการศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกนั้นทำได้โดยการวัดค่าความจุไฟฟ้าและค่าสูญเสียไดอิเล็กตริก แล้วนำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าความสูญเสียไดอิเล็กตริกในวงจร ตามลำดับ ด้วยเครื่อง LCR meter

ก่อนการใช้เครื่อง LCR meter จะต้องทำการกำจัดความนำและความต้านทานตกค้างโดย

1. กดปุ่ม blue – open (ให้กด Enter ทุกครั้งหลังจากกดปุ่มป้อนข้อมูลแต่ละครั้ง) รอจนเครื่องแสดง "open correction complete"
2. นำตัวอย่างจำลอง (dummy sample) มาวางระหว่างหัววัด ของเครื่อง HP1641B ทำการ short correction โดยการกดปุ่ม blue – short และ enter รอจนเครื่องแสดง "short correction complete"



รูปที่ 3.10 แสดงเครื่อง LCR meter

สำหรับขั้นตอนการวัดสามารถทำได้ดังนี้

1. นำแผ่นคอมโพสิตพอลิเมอร์ผ่านการโพลิง วางระหว่างหัววัด ดังรูปที่ 3.10 ปรับค่าความต่างศักย์ให้คงที่ที่ 1.0 V
2. เลือกโหมดการวัด ความจุไฟฟ้า (C_p) และค่า การสูญเสียไดอิเล็กตริก(D)
3. อ่านค่า C_p และ D ที่ความถี่ 100Hz 1 kHz 10 kHz และ 100 kHz
4. คำนวณค่าความจุไฟฟ้ามาคำนวณคงที่ไดอิเล็กตริก โดยใช้สมการ

$$\epsilon_r = \frac{IC}{\epsilon_0 A} \quad 3.7$$

เมื่อ

ϵ_r แทน ค่าสภาพยอมรับได้ทางไฟฟ้าสัมพัทธ์หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ϵ_0 แทน สภาพยอมรับได้ทางไฟฟ้าของสุญญากาศ (8.854×10^{-12} F/m)

C แทน ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็น F

t แทน ความหนาของสารตัวอย่าง มีหน่วยเป็น m

A แทน พื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า มีหน่วยเป็น m^2

5. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ต่าง ๆ

3.3.6.2 สภาพการนำไฟฟ้า

วัดค่ากระแสไฟฟ้าที่สอดคล้องกับความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วง 0 – 2 Volt ด้วยเครื่อง pA meter/Dc voltage source

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้าสามารถหาค่าสภาพการนำไฟฟ้า (G) ได้จากความชัน ตามสมการ

$$G = \frac{I}{R} = \frac{I}{V} \quad 3.8$$

วัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับความถี่ ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่อง LCR meter โดยเริ่มต้นทำการกำจัดความนำและความต้านทานตกค้างตามวิธีในหัวข้อที่ผ่านมา

1. นำแผ่นคอมโพสิตพอลิเมอร์ผ่านการโพลิง วางระหว่างหัววัด ปรับค่าความต่างศักย์ให้คงที่ที่ 1.0 V

2. เลือกโหมดการวัด ความนำไฟฟ้า (G)

3. อ่านค่า G ที่ความถี่ 100Hz 1 kHz 10 kHz และ 100 kHz

4. จากค่าความนำไฟฟ้าคำนวณค่าการนำเชิงปริมาตร

(volume conductivity : γ) ด้วยสมการ

$$\gamma = \frac{t}{A} G \quad 3.9$$

เมื่อ

γ แทน การนำเชิงปริมาตร

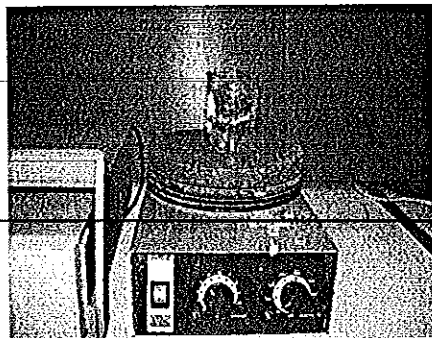
t แทน ความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์ (m)

A แทน พื้นที่ผิวของคอมโพสิตพอลิเมอร์ (m^2)

5. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง การนำเชิงปริมาตร กับความถี่

3.3.7 การประยุกต์ใช้งาน

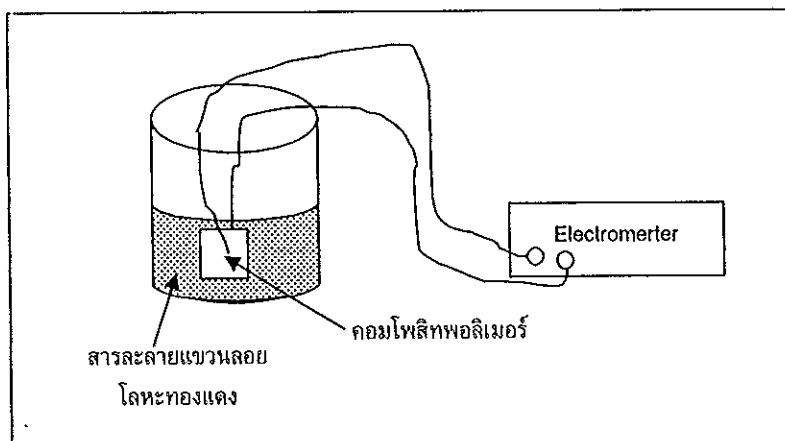
ประยุกต์ใช้คอมโพสิตพอลิเมอร์เป็นไดอิเล็กทริกโพลีเมอร์ โดยวิธีการทดสอบสามารถทดลองได้ดังนี้



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 3.11 (ก) แสดงชุดการทดสอบเป็นโพลีเมอร์การวัดค่ากระแส

(ข) สารละลายโลหะทองแดง (ค) ไดอะแกรมของการทดลอง

1. เตรียมสารละลายแขวนลอยของโลหะทองแดงใน DI-water จาก CuSO_4 ด้วยความเข้มข้นของโลหะทองแดง 0.1 1 และ 10 ppm ตามลำดับ
2. ให้ความร้อนกับสารละลายแขวนลอยของโลหะตั้งอุณหภูมิของเตาที่ 50°C บนเตาหน้าดำ เป็นเวลา 25 นาที
3. ยกบีกเกอร์ลงจากเตาให้ความร้อน นำคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่ทำขึ้นเรียบร้อยแล้วแล้วต่อเข้ากับเครื่อง Electrometer ตั้งเวลาไว้ 5 นาทีวัดกระแสที่เครื่องวัดได้ โดยปรับปุ่มที่เครื่องเพื่อวัดกระแสไฟฟ้เล็กตริก บันทึกผล

4. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟโรอิเล็กทรอนิกส์กับความเข้มข้นของโลหะทองแดง

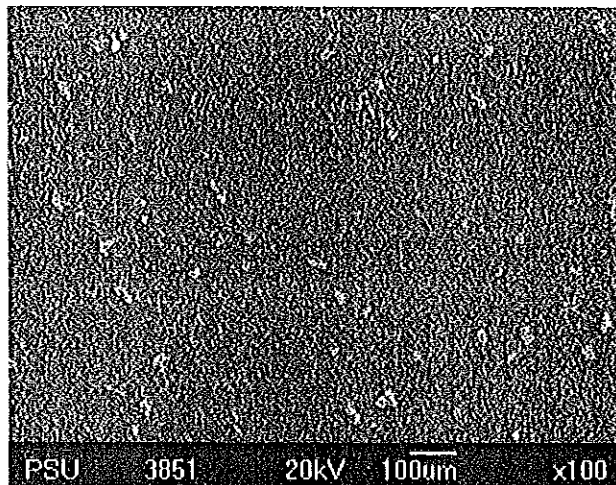
บทที่ 4

ผลการวิจัย

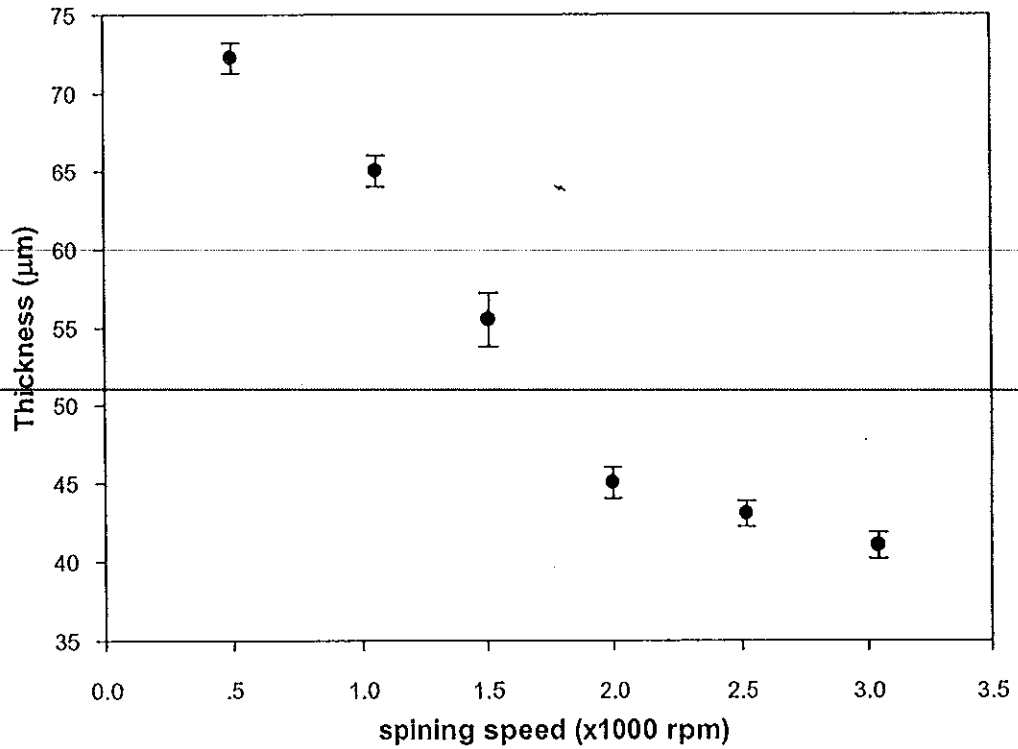
ในบทนี้จะนำเสนอผลที่ได้จากการวิจัยซึ่งประกอบด้วย การเตรียมคอมโพลีโพลีเมอร์ การศึกษาสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไพโรอิเล็กทริก สมบัติไดอิเล็กทริก และสุดท้ายการประยุกต์คอมโพลีโพลีเมอร์เป็นไดอิเล็กทริกโพลีเมอร์ โดยในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาโลหะตัวเติม 2 ชนิด คือ โลหะทองแดง (Cu) และโลหะนิกเกิล (Ni)

คอมโพลีโพลีเมอร์ที่มีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเติม

โดยเริ่มต้นของการวิจัยได้ศึกษาคอมโพลีโพลีเมอร์ที่มีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเติมที่สัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt ขนาดอนุภาค 17 μm

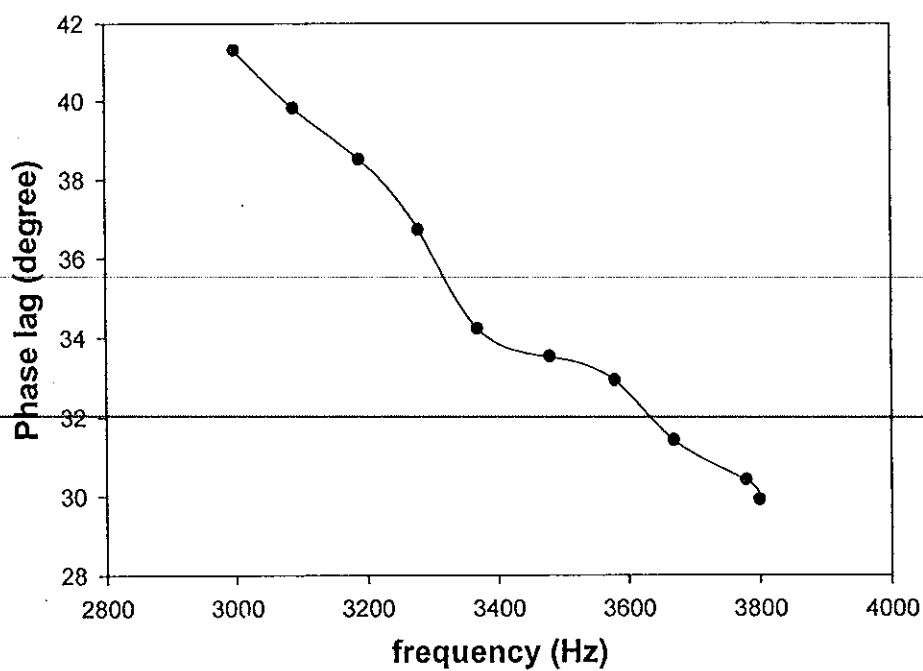


รูปที่ 4.1 แสดงภาพ SEM แสดงการกระจายตัวของโลหะนิกเกิล ในพอลิเมอร์ PVDF สัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt

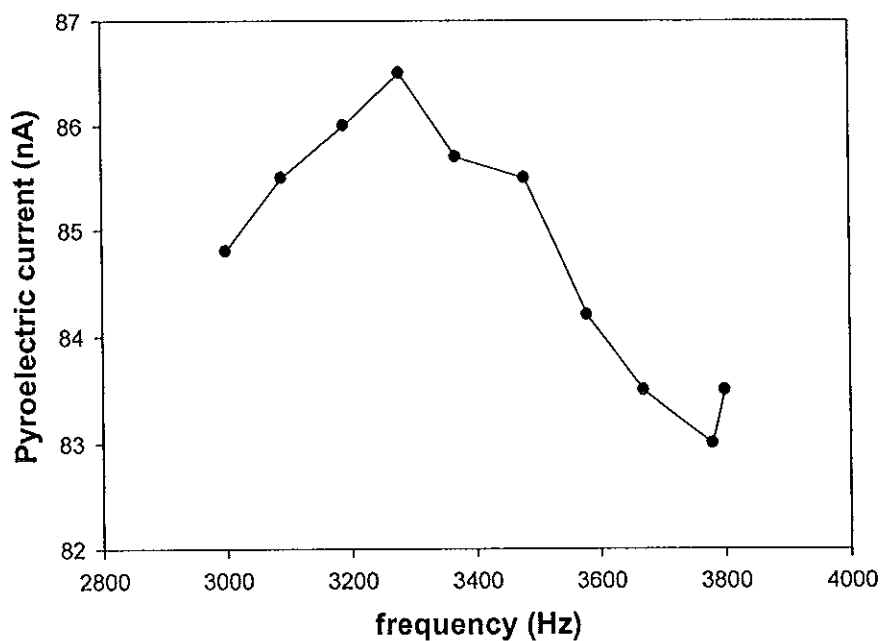


รูปที่ 4.2 แสดงความหนาที่ขึ้นกับความเร็วของการขึ้นรูป ของคอมโพลีทพอลิเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt เวลาในการขึ้นรูป 30 วินาที

จากรูปที่ 4.1 แสดงการกระจายตัวของโลหะนิกเกิลในพอลิเมอร์ PVDF โดยโลหะนิกเกิลเกาะกันไม่กระจายตัว และเมื่อพิจารณาผลของการเติมโลหะนิกเกิลที่มีต่อความหนาของการขึ้นรูป (รูปที่ 4.2) พบว่า คอมโพลีทพอลิเมอร์มีความหนาลดลงเมื่อความเร็วของการขึ้นรูปเพิ่มขึ้น เมื่อใช้เวลาในการขึ้นรูปที่เท่ากัน 30 วินาที และเริ่มมีความหนาที่สม่ำเสมอเมื่อความเร็วของการหมุน 2000 rpm



(ก)



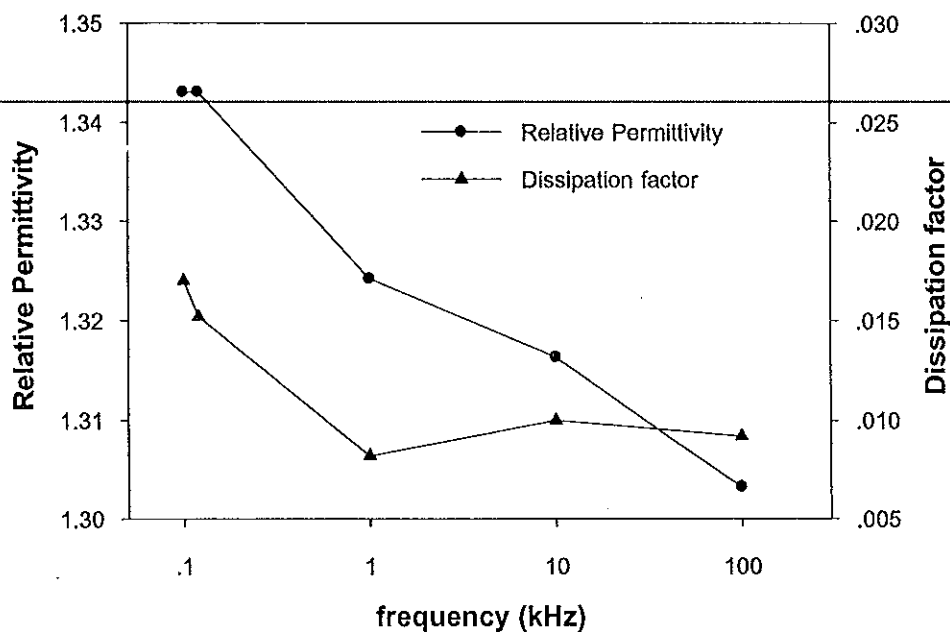
(ข)

รูปที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะนิกเกิล 0.02 %wt

วัดค่าสภาพการแพร่ทางความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีโลหะนิกเกิลเป็นตัวเติม โดยช่วงของความถี่ที่ใช้ในการมอดูเลต อยู่ในช่วง 3000 -3800 Hz ซึ่งความถี่ของการ

มอดูลสัมพันธ์กับความต่างเฟส (phase lag) แสดงได้ดังรูปที่ 4.3 (ก) และจากการทดลองพบว่าค่ากระแสไฟโรอิเล็กทริกอยู่ในระดับนาโนแอมแปร์ (รูปที่ 4.3 (ข))

เมื่อนำความต่างเฟสไปคำนวณด้วยโปรแกรมทางคณิตศาสตร์ Mathematica ได้ค่าสภาพการแพร่ทางความร้อนเท่ากับ $0.85 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ และเมื่อคำนวณค่าสภาพการนำความร้อนด้วยสมการ 2.5 ค่าสภาพการแพร่ทางความร้อนของคอมโพลีมีค่า $36 \text{ W/m}^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่ของคอมโพลีเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะนาโนทิว 0.02 %wt

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (relative permittivity) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก (dissipation factor) ของคอมโพลีเมอร์ที่มีโลหะนาโนทิวเป็นตัวเติม แสดงได้ดังรูปที่ 4.4 โดย ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น

คอมโพลีทพอลิเมอร์ที่มีโลหะทองแดงเป็นตัวเติม

4.1 ความหนาแน่น

คำนวณความหนาแน่นของคอมโพลีทพอลิเมอร์ด้วยสมการ 3.1 โดยความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงกับความหนาแน่นแสดงได้ตารางที่ 4.1

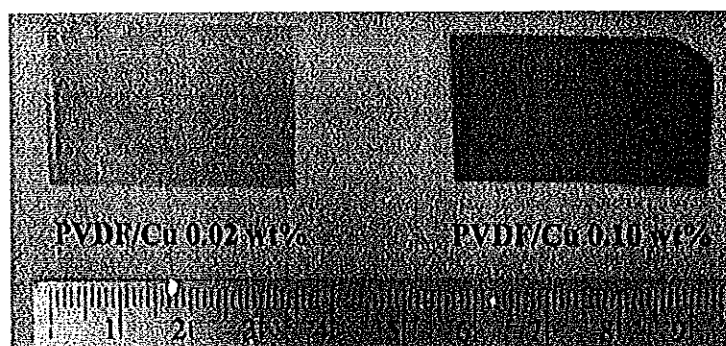
ตารางที่ 4.1 แสดงความหนาแน่น คอมโพลีทพอลิเมอร์อัตราการเติมโลหะทองแดง

0.02 – 0.10 %wt

อัตราการเติม โลหะทองแดง	ความหนาแน่น (g/cm ³)	ที่มา
Copper	8.90	(Turton, 2000)
PVDF	1.79	(Xu and Dang, 2007)
0.02	1.88	
0.04	2.02	
0.06	2.16	
0.08	2.31	
0.10	2.45	

พิจารณาค่าความหนาแน่นของโลหะทองแดงกับพอลิเมอร์ PVDF มีค่าที่แตกต่างมาก ดังนั้นความหนาแน่นเฉลี่ยของคอมโพลีทพอลิเมอร์จึงมีค่าระหว่างความหนาแน่นของพอลิเมอร์ กับโลหะทองแดงและเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง

4.2 ลักษณะทางกายภาพ

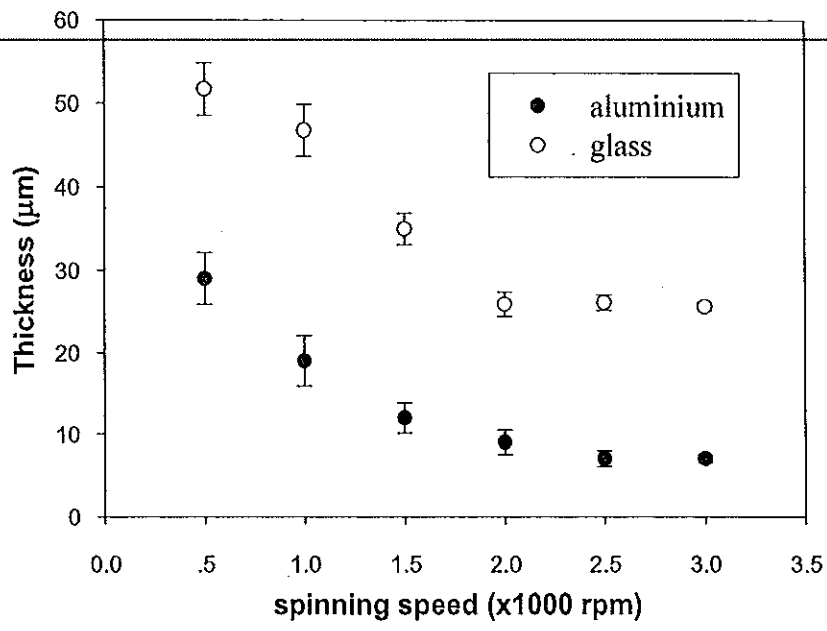


รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะทางกายภาพภายนอกของคอมโพลีทพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt และ 0.10 %wt

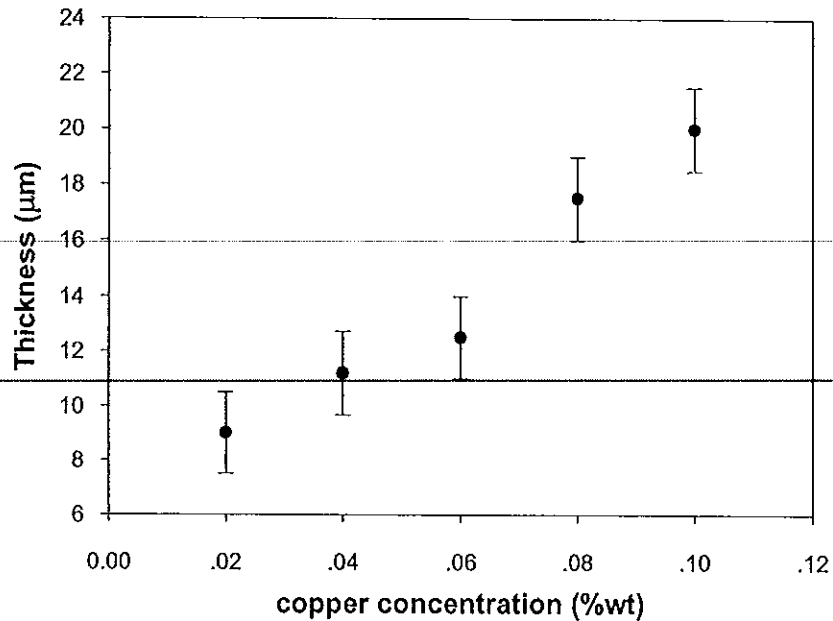
จากรูปที่ 4.5 แสดงลักษณะทางกายภาพภายนอกของคอมโพลีโพลีเมอร์ พบว่าสีของคอมโพลีโพลีเมอร์มีสีแดงและจะมีสีที่เข้มขึ้นตามสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง

4.2.1 ความหนา

ศึกษาผลของชนิดของฐานรองและอัตราการเติมโลหะทองแดงที่มีความหนาของคอมโพลีโพลีเมอร์ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังกราฟที่ 4.6 และ 4.7



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของคอมโพลีโพลีเมอร์กับความเร็วของการหมุนโดยใช้เวลาในการหมุน 30 วินาที บนฐานรอง แก้วกระจกสไลด์ และแก้วกระจกสไลด์ที่ฉาบด้วยยอลูมิเนียมของคอมโพลีโพลีเมอร์ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt



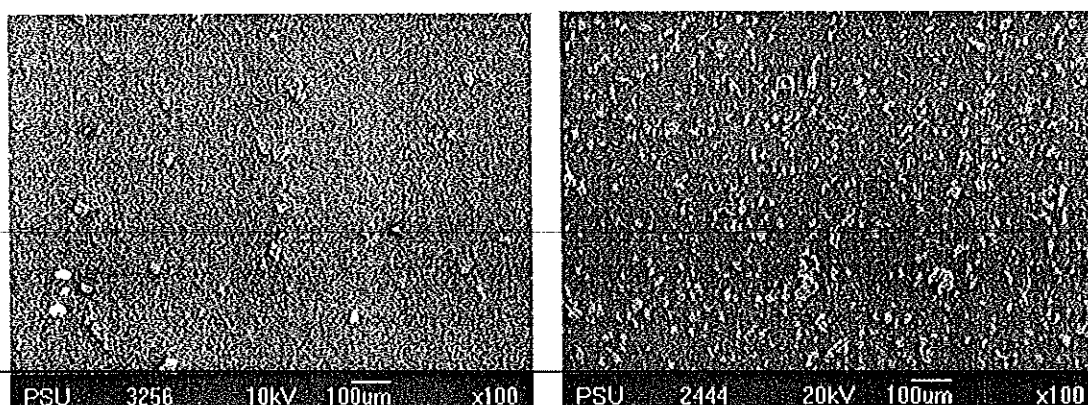
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์กับอัตราการเติมโลหะทองแดงโดยใช้เวลาในการหมุน 30 วินาที อัตราการหมุน 1500 รอบต่อนาที บนฐานรอง แก้วกระจกสไลด์

จากรูปที่ 4.6 แสดงผลของฐานรองที่มีต่อความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์ โดยพบว่าความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์บนฐานรองทั้งสองชนิดมีค่าลดลงเมื่อจำนวนรอบของการขึ้นรูปมีค่าเพิ่มขึ้น และความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่ขึ้นรูปบนฐานรองกระจกสไลด์ จะมีความหนาที่มากกว่าคอมโพสิตที่ขึ้นรูปบนฐานรองที่เป็นแก้วสไลด์ที่ฉาบด้วยอลูมิเนียม ทั้งนี้เนื่องมาจาก การยึดเกาะของสารละลายคอมโพสิตพอลิเมอร์บนวัสดุที่เป็นฐานรองกระจกสไลด์สามารถยึดเกาะได้ดีกว่าบนฐานรองแก้วสไลด์ที่ฉาบด้วยอลูมิเนียม

เมื่อพิจารณาผลของการเติมโลหะทองแดงที่มีผลต่อความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์ (รูป 4.7) พบว่าความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มโลหะทองแดงจะทำให้ความหนืดของสารละลายคอมโพสิตมีค่ามากขึ้นทำให้ความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเติมโลหะทองแดง

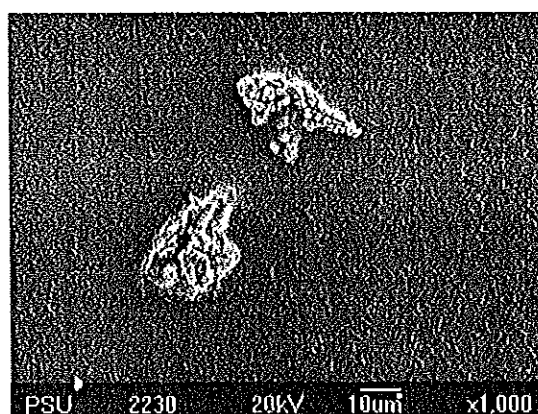
4.2.2 การกระจายตัวของอนุภาคตัวเติม

ตรวจสอบการกระจายตัวของโลหะทองแดงในพอลิเมอร์ด้วยภาพถ่าย SEM ดังแสดงได้ดังรูปที่ 4.8



(ก)

(ข)

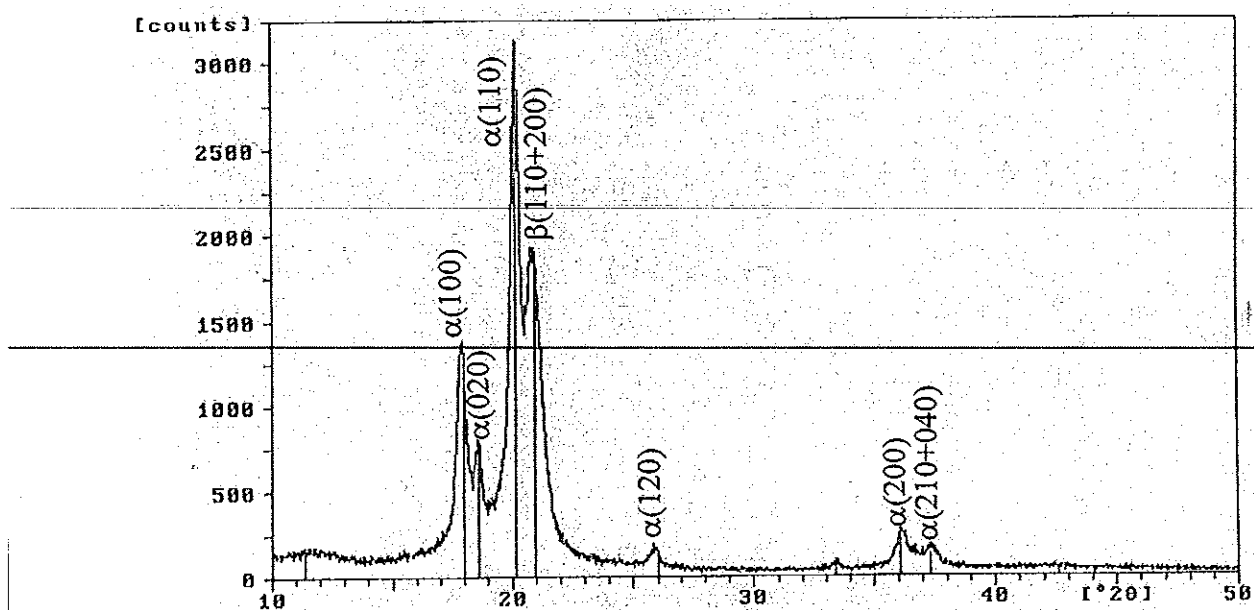


(ค)

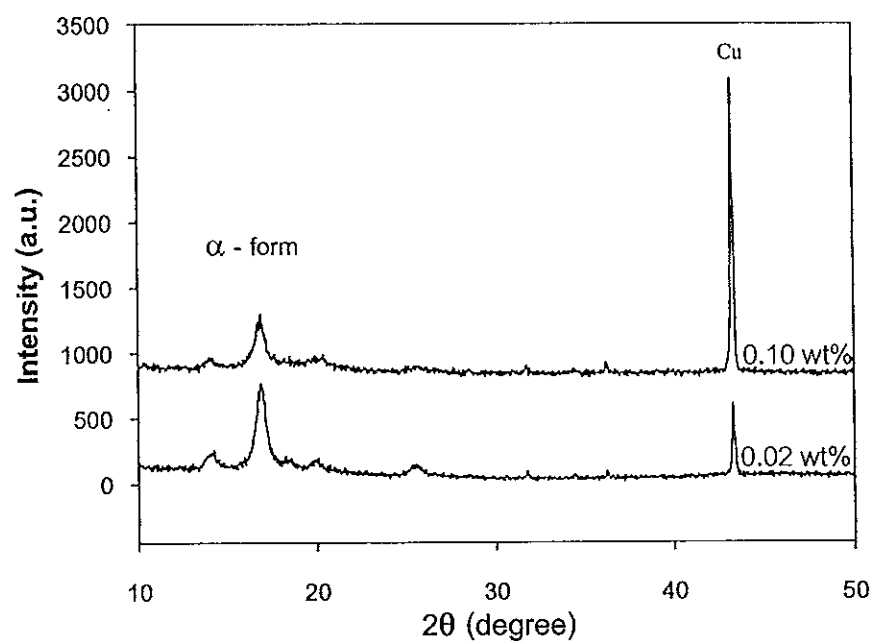
รูปที่ 4.8 ภาพ SEM แสดงการกระจายตัวของโลหะทองแดง ในพอลิเมอร์ PVDF (ก) สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt (ข) สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.10 %wt (ค) แสดงการเกาะกลุ่มของโลหะทองแดงในพอลิเมอร์ PVDF ที่สัดส่วนการเติมทองแดง 0.10 %wt

จากรูปที่ 4.8 (ก) และ (ข) แสดงโครงสร้างจุลภาคของ คอมโพสิต 2 ระบบระหว่าง โลหะทองแดงที่กระจายตัวในพอลิเมอร์ PVDF พบว่าโลหะทองแดงมีการเกาะกลุ่มกัน และกระจายอย่างสม่ำเสมอในพอลิเมอร์ PVDF และเมื่อพิจารณาลักษณะเกาะกลุ่มกันของโลหะทองแดง พบว่าทั้งสองสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงที่น้อยคือ 0.02 %wt และ 0.10 %wt มีการเกาะกันของโลหะทองแดงขนาดประมาณ 10 μm

4.2.3 โครงสร้างผลึก



รูปที่ 4.9 แสดงผลลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพอลิเมอร์ PVDF เซิงการค้า



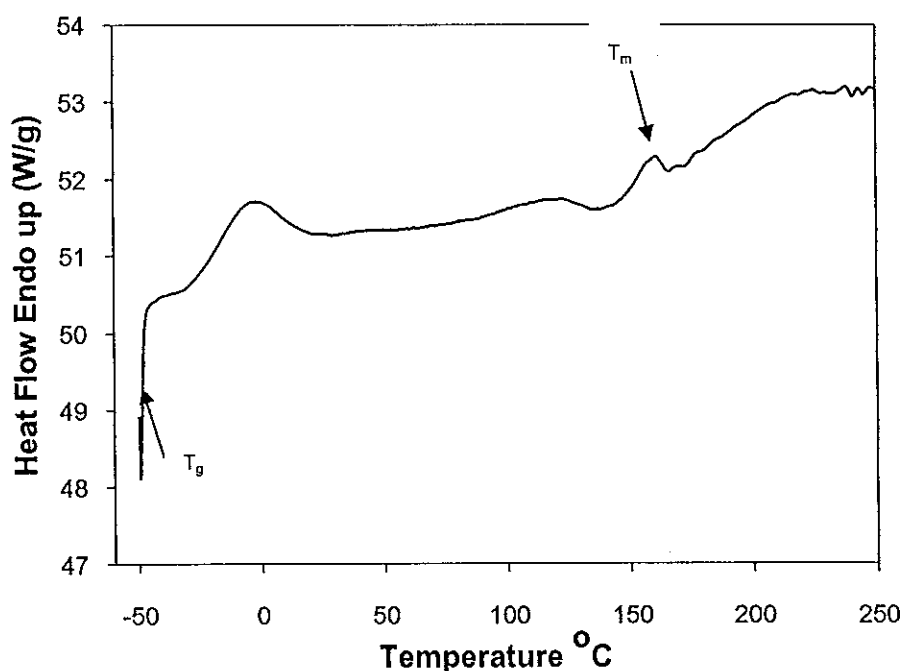
รูปที่ 4.10 แสดงผลลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของคอมพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 และ 0.10 %wt

จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของคอมพอสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt และ 0.10 %wt (รูป 4.10) พบว่าคอมพอสิตพอลิเมอร์มีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่มุม $2\theta = 16.9^\circ$ และ 43.3° ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของพอลิเมอร์ PVDF (รูป 4.9) พบว่าที่มุมการเลี้ยวเบน $2\theta = 16.9^\circ$ คอมพอสิตพอลิเมอร์มีโครงสร้างผลึกแบบแอลฟา (α) และ ที่มุมการเลี้ยวเบน $2\theta = 43.3^\circ$ แสดงโครงสร้างผลึกของทองแดงตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบความเข้มของผลของการเลี้ยวเบนทั้งสองสัดส่วนพบว่าความเข้มผลึกของคอมพอสิตพอลิเมอร์มีค่าลดลง และความเข้มของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโลหะทองแดงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงมีค่าเพิ่มขึ้น

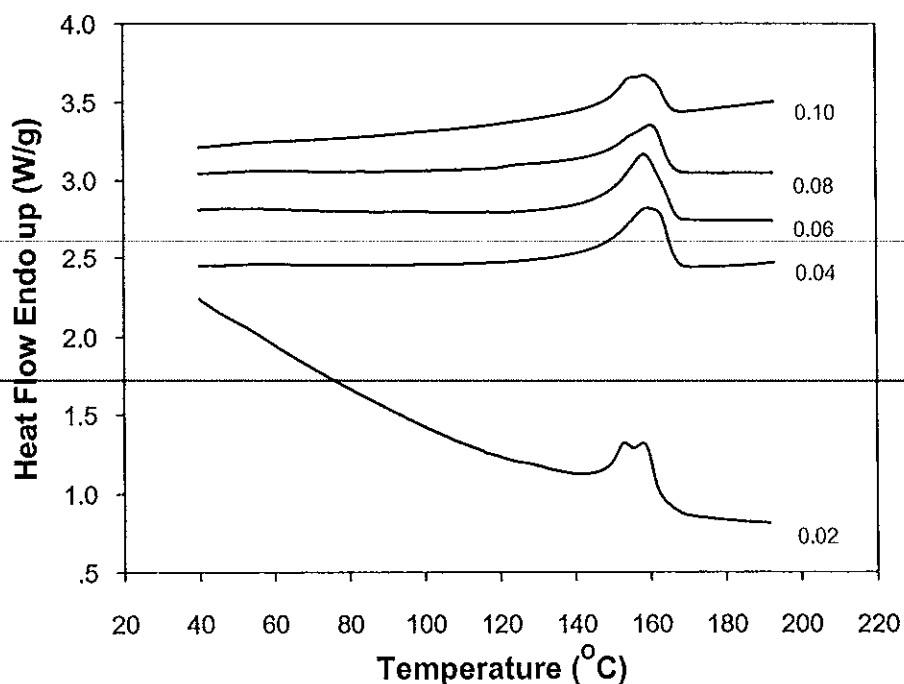
4.3 สมบัติทางความร้อน

4.3.1 จุดหลอมเหลว ความจุความร้อน

ตรวจสอบลักษณะทางความร้อนของคอมพอสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt ด้วยเทคนิค DSC



รูปที่ 4.11 แสดงกราฟ DSC ของพอลิเมอร์ PVDF ซึ่งแสดงอุณหภูมิ T_g และ T_m



รูปที่ 4.12 กราฟแสดง DSC ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 - 0.10 %wt

จากรูปที่ 4.12 แสดงกราฟ DSC ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02-0.10 %wt โดยกราฟมีลักษณะเดียวกันคือจะมียอดพีคของการดูดความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 160 °C แต่สำหรับคอมโพสิตที่มีสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 จะปรากฏพีคบริเวณอุณหภูมิ 160 °C 2 พีค

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าทางความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่ได้จากกราฟ DSC

สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง	จุดหลอมเหลว (°C)	เอนทัลปี (J/g)	ความเป็นผลึกสัมพัทธ์	ความจุความร้อน (J/kg°C)
0.00	163.5 *	-	100 *	120 *
0.02	158.0	26.0	25.3	28.6
0.04	159.5	42.7	40.7	92.2
0.06	158.6	38.7	36.9	83.9
0.08	160.5	27.3	26.0	76.0
0.10	158.5	26.5	25.3	27.0

* (Xu et. al, 2007)

เมื่อพิจารณาจุดหลอมเหลวโดยพิจารณาพีคการดูดความร้อนจากกราฟ DSC พบว่าจุดหลอมเหลวของคอมโพลีเมอร์ใกล้เคียงกันและใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ PVDF คือ 163.5 °C ซึ่งสรุปได้ว่าการเติมโลหะทองแดงไม่ทำให้สมบัติของจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ PVDF เปลี่ยนแปลง

เมื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของคอมโพลีเมอร์โดยคำนวณเปรียบเทียบกับเอทิลีน พบว่า ความเป็นผลึกของคอมโพลีเมอร์มีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงมีค่าเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากจากอันตรกิริยาระหว่าง พอลิเมอร์ PVDF กับโลหะทองแดง (Hai-Ping and Zhi-Min, 2007)

เมื่อพิจารณาค่าความจุความร้อนของคอมโพลีเมอร์ พบว่ามีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบสมการความจุความร้อนจำเพาะของโลหะกับความจุความร้อนจำเพาะของพอลิเมอร์ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนอิสระภายในสารในบทที่ 2 พบว่าค่าความจุความร้อนจำเพาะของโลหะมีค่าน้อยกว่าของพอลิเมอร์ ดังนั้นค่าความจุความร้อนของคอมโพลีเมอร์จึงขึ้นอยู่กับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ นั่นคือเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงมีค่าเพิ่มขึ้นความเป็นผลึกของคอมโพลีเมอร์มีค่าลดลงทำให้ค่าความจุความร้อนของคอมโพลีเมอร์มีค่าลดลง

4.3.2 สภาพการแพร่ทางความร้อน และสภาพการนำทางความร้อน

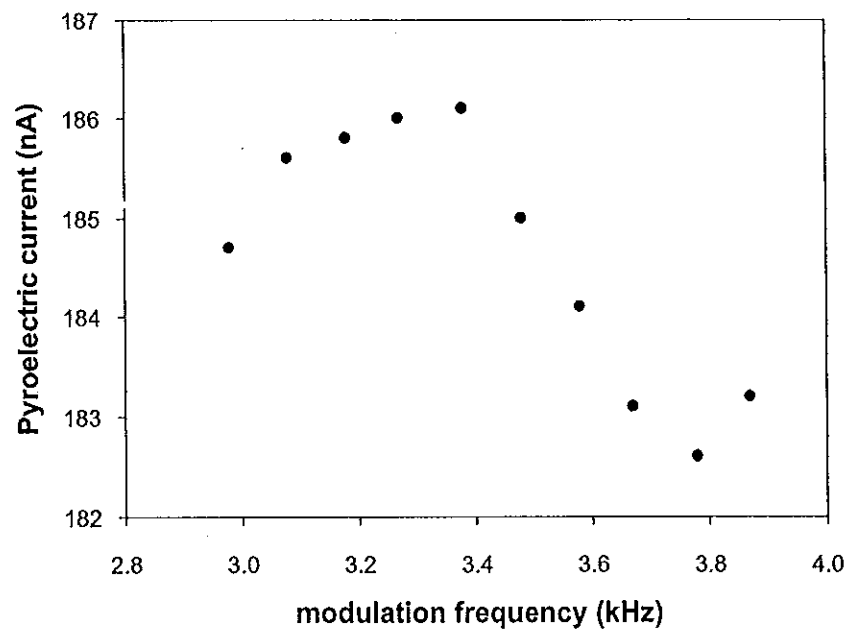
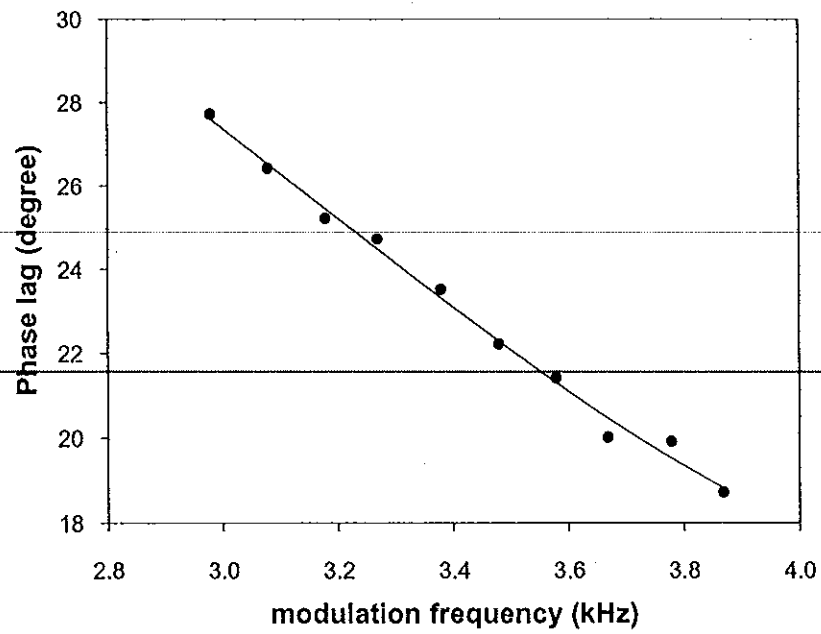
วัดสภาพการแพร่ทางความร้อน และ สภาพการนำทางความร้อน ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ได้ดังนี้

วัดค่าสภาพการแพร่ทางความร้อน ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ เริ่มด้วยการเลือก ช่วงของความถี่ที่ใช้ในการมอดูเลตความถี่ ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่สามารถทะลุผ่านตัวอย่างตลอดทั้งเนื้อสาร โดยค่าของช่วงความถี่ที่เหมาะสมที่สัมพันธ์กับสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง และความหนาแสดงได้ดังตารางที่ 4.3

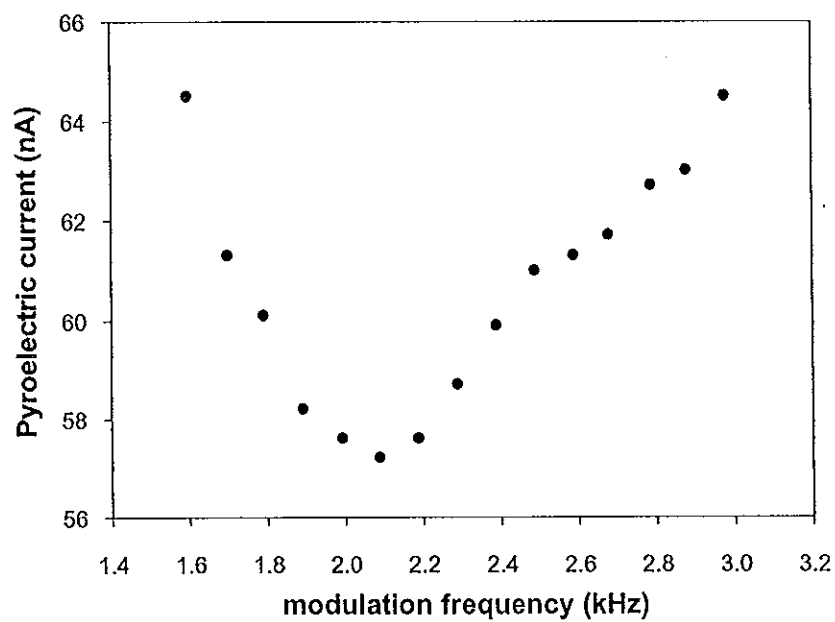
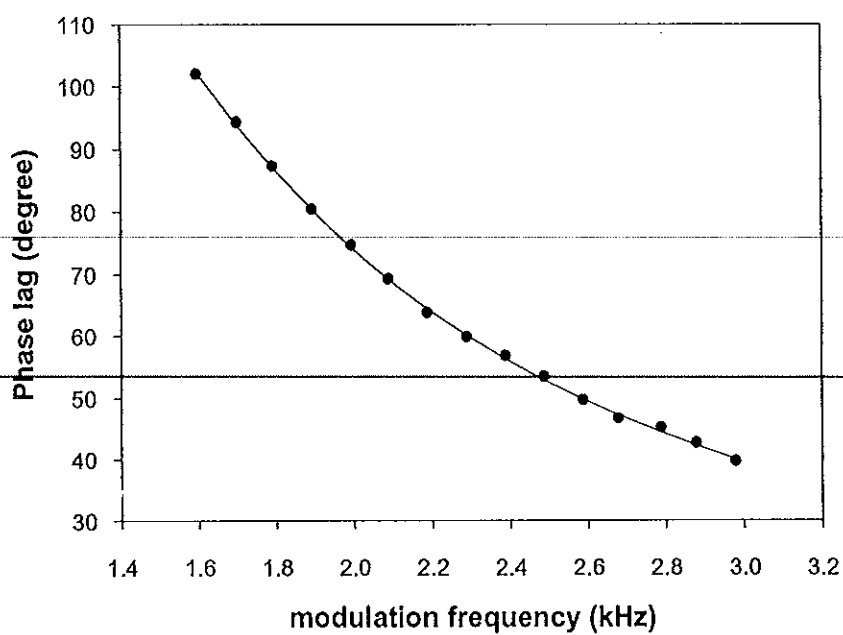
ตารางที่ 4.3 แสดงช่วงความถี่ที่เหมาะสมที่ใช้ในการมอดูเลตความถี่ที่สัมพันธ์กับความหนา และสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง

สัดส่วนการเติม โลหะทองแดง	ความหนา (μm)	$C \times \rho$ ($\times 10^6 \text{ J/m}^3\text{ }^\circ\text{C}$)	ช่วงความถี่ (Hz)	
			ต่ำสุด	สูงสุด
0.02	25 ± 0.5	53	3000	3900
0.04	60 ± 0.5	186	1600	3000
0.06	20 ± 0.5	182	2500	3900
0.08	45 ± 0.5	175	2100	3000
0.10	50 ± 0.5	66	2100	3700

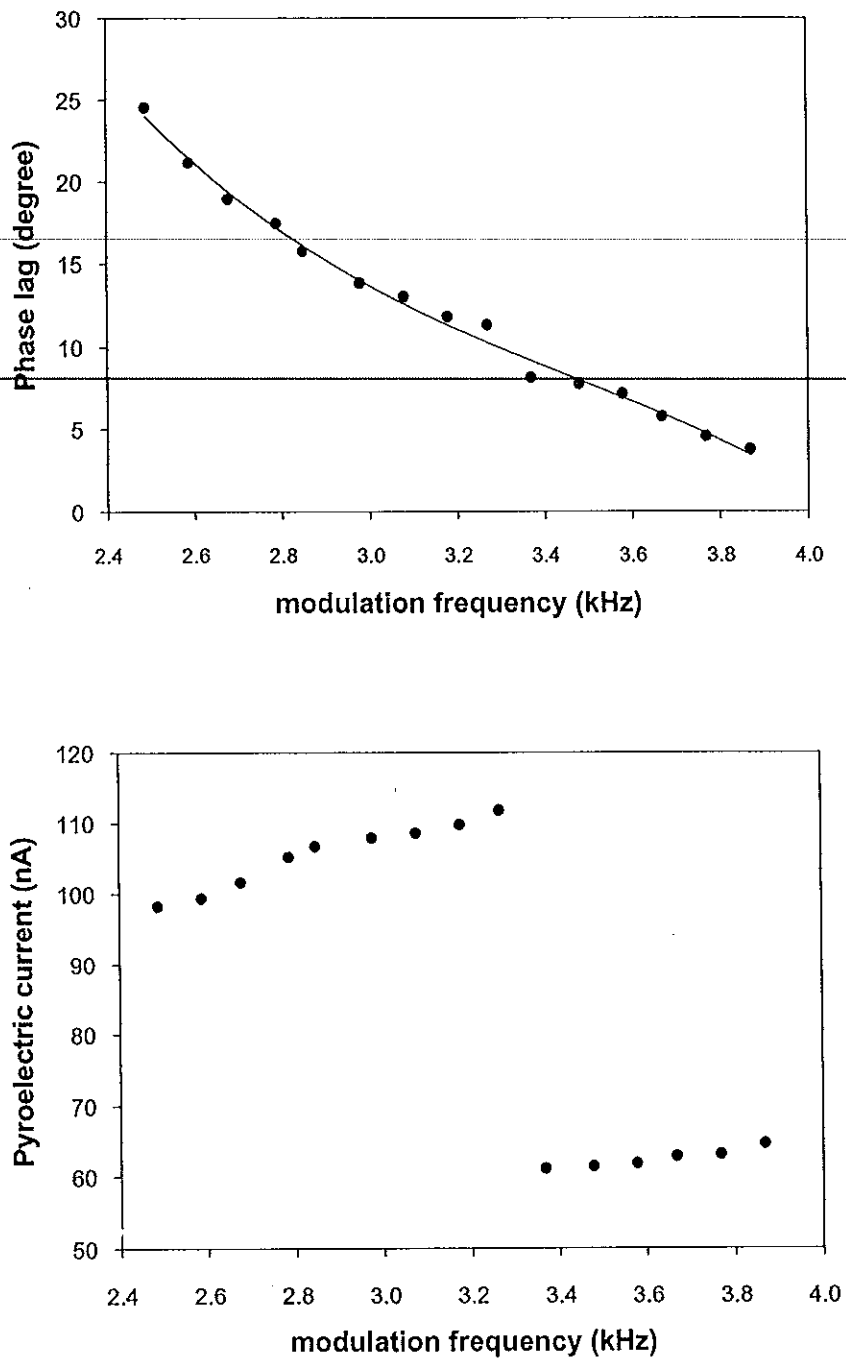
จากตารางที่ 4.3 พบว่า ช่วงความถี่ที่เหมาะสมของการมอดูเลตความถี่ จะขึ้นกับความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์ โดยที่คอมโพสิตพอลิเมอร์ที่หนาจะมีช่วงความถี่ของการมอดูเลตที่ต่ำเมื่อเทียบกับคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่บางกว่าทั้งนี้เนื่องจากที่ความถี่สูงความยาวของคลื่นความร้อนมีค่าสั้นสอดคล้องกับความหนาของคอมโพสิตพอลิเมอร์จึงทำให้คลื่นความร้อนไม่สามารถทะลุผ่านตลอดทั้งสารได้



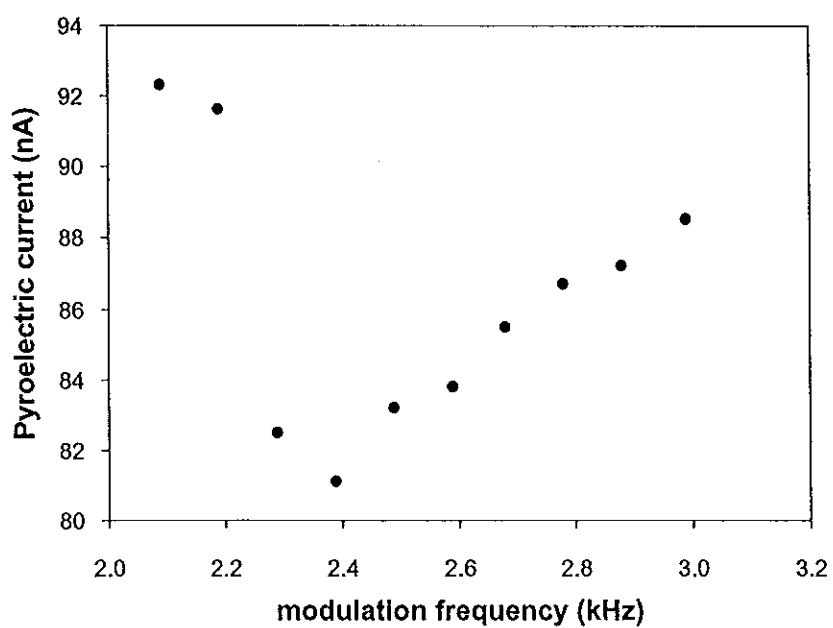
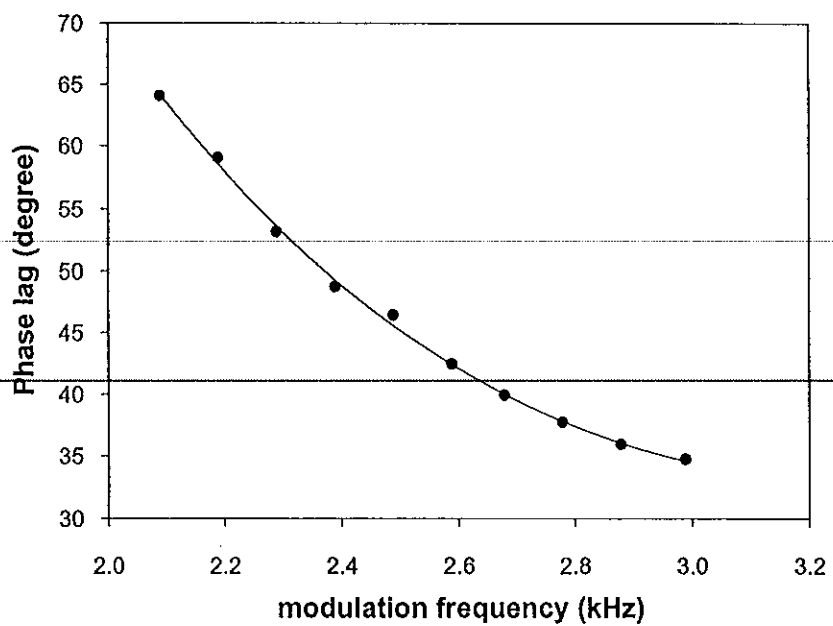
รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิทพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt



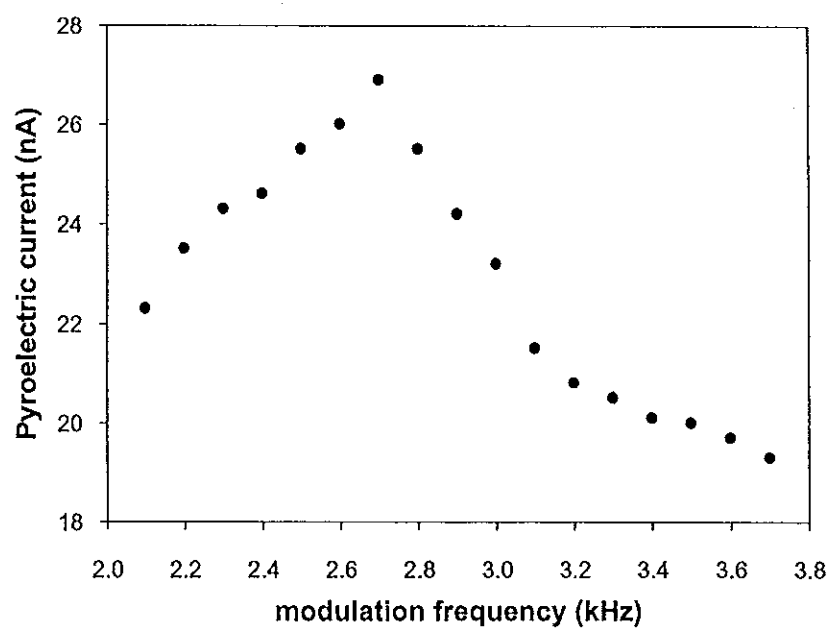
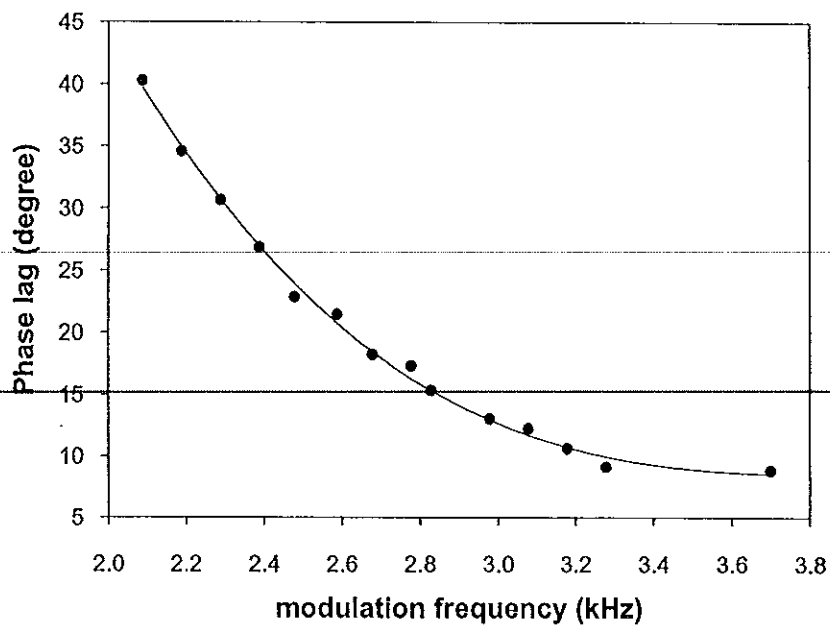
รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt



รูปที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.06 %wt



รูปที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.08 %wt



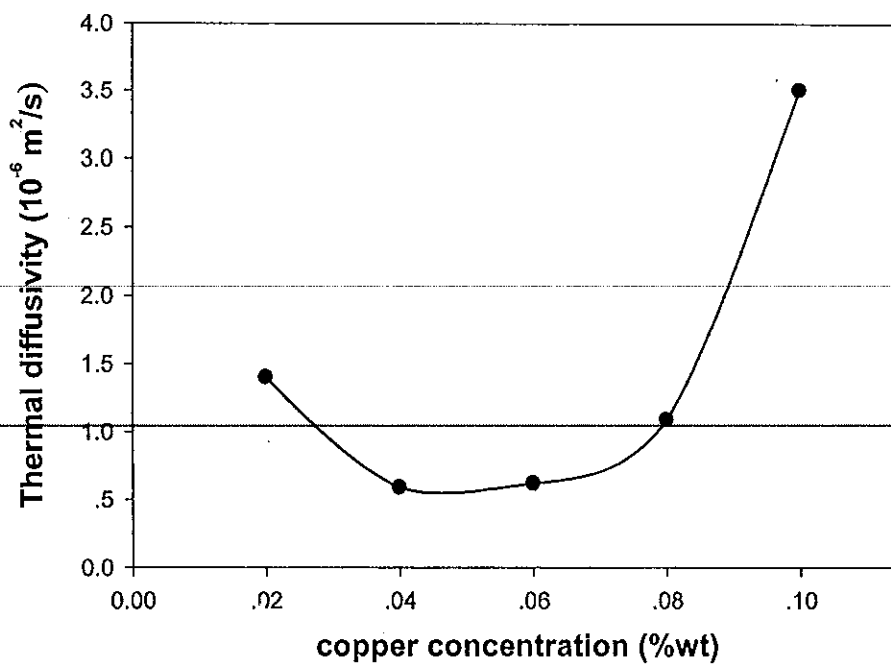
รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหน่วงเฟสของคลื่นความร้อนผ่านไปยังเซรามิก PZT กับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.10 %wt

ตารางที่ 4.4 แสดงสมการแทนความสัมพันธ์ของความต่างเฟส ที่ขึ้นกับความถี่

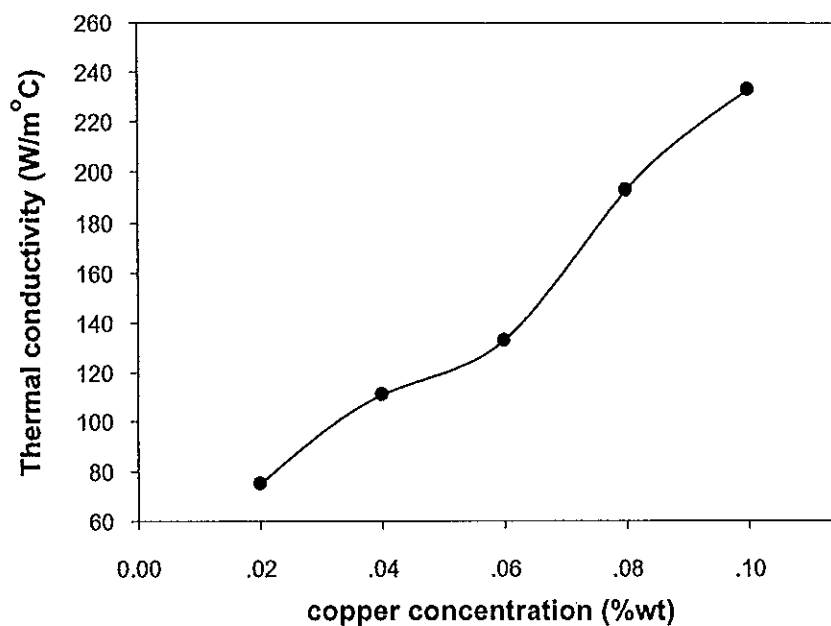
สัดส่วนการเติม โลหะทองแดง	สมการแสดงความสัมพันธ์	R ²
0.02	$\theta(f) = 2.131f^3 - 20.09f^2 + 52.31f - 6.296$	0.993
0.04	$\theta(f) = -9.753f^3 + 89.95f^2 - 298.9f + 390.0$	0.999
0.06	$\theta(f) = 4.969f^2 - 45.63f + 106.2$	0.990
0.08	$\theta(f) = -5.935f^3 + 72.08f^2 - 282.8f + 394.6$	0.998
0.10	$\theta(f) = -4.814f^3 + 57.08f^2 - 225.6f + 305.8$	0.996

จากตารางที่ 4.4 พบว่าความต่างเฟสของคลื่นความร้อนที่ผ่านจากคอมโพสิตพอลิเมอร์ผ่านไปยังเซรามิกซ์ PZT ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 - 0.10 %wt ลดลงตามความถี่ของการมอดูเลต ซึ่งสอดคล้องตามความสัมพันธ์แบบโพลิโนเมียล (polynomial) และจากการทดลองพบว่ากระแสไพโรอิเล็กทริกที่ได้เนื่องจากปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกอยู่ในระดับ นาโนแอมแปร์ ซึ่งมีความเหมาะสมนำไปออกแบบเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ที่แสดงผลในรูปของกระแสไฟฟ้า

จากความล่าช้าของเฟสคำนวณหาสภาพการแพร่ทางความร้อนด้วยโปรแกรมคณิตศาสตร์ Mathematica และจากค่าสภาพการแพร่ทางความร้อนคำนวณหาค่าสภาพการนำความร้อนด้วยสมการ 2.5 ค่าสภาพการแพร่ทางความร้อน และสภาพการนำความร้อนสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.18 และ 4.19 ตามลำดับ



รูปที่ 4.18 แสดงสภาพการแพร่ผ่านทางความร้อนที่ขึ้นกับสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.19 แสดงสภาพการนำความร้อนที่ขึ้นกับสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงที่อุณหภูมิห้อง

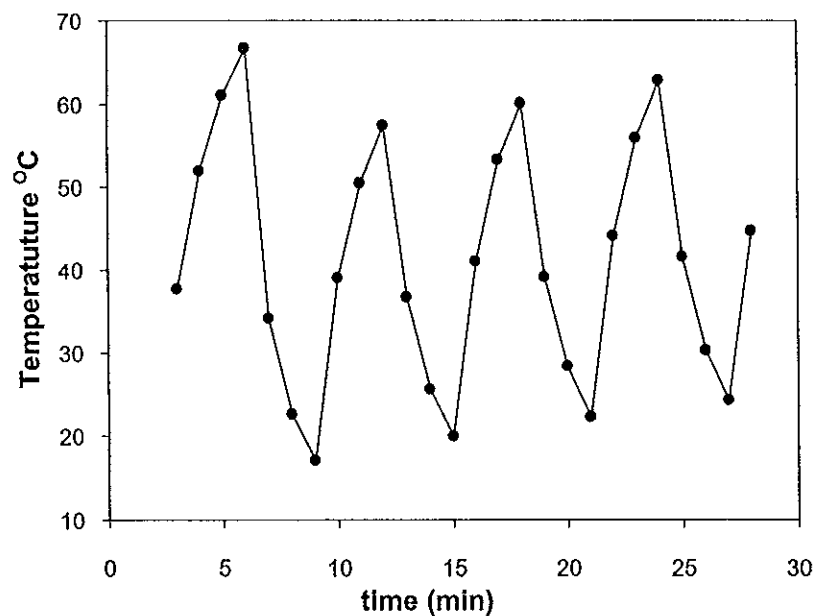
จากรูปที่ 4.18 สภาพการแพร่ทางความร้อนจะมีค่าลดลงที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt และหลังจากนั้นสภาพการแพร่ทางความร้อนจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการ

เติมโลหะทองแดง ในขณะที่สภาพการนำความร้อนจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการอัตราเติมโลหะทองแดง

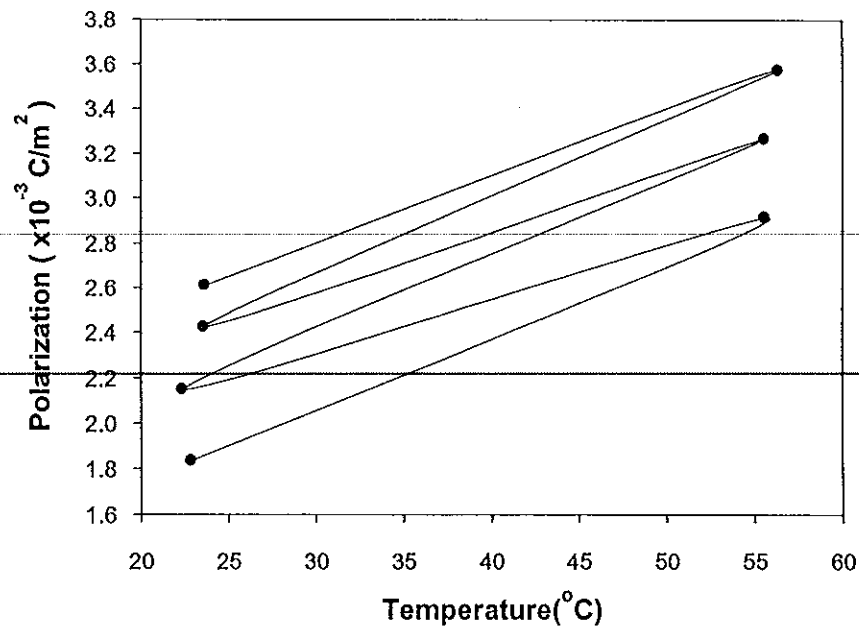
ดังที่กล่าวในบทที่ 2 สมบัติทางความร้อนโดยเฉพาะสมบัติการนำความร้อนของคอมโพสิตที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ กับโลหะซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระจะขึ้นอยู่กับอนุภาค 2 ชนิดคือ อิเล็กตรอนอิสระจากโลหะ และการสั่นของโครงผลึกหรือโฟนอน โดยที่การนำความร้อนของคอมโพสิตจะขึ้นอยู่กับพฤติกรรมของอิเล็กตรอนอิสระมากกว่าโฟนอน (Turton, 2000) ดังนั้นการเติมโลหะทองแดงในพอลิเมอร์ PVDF จะเป็นการเพิ่มปริมาณของอิเล็กตรอนอิสระ และถ้าปริมาณการเติมโลหะทองแดงเพิ่มขึ้นจะเป็นการสร้างทางเชื่อมของการนำ ทำให้ทางเดินเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอิสระ (electron mean free path) มีค่าเพิ่มขึ้น ความต้านทานทางความร้อน (thermal resistance) ลดลง ทำให้สามารถนำความร้อนได้มากเป็นไปตามสมการ 2.8

4.4 ค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริก

ศึกษาค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริกของคอมโพสิตพอลิเมอร์ โดยวิธีของ Byer และ Roundy (Byer and Roundy, 1972) ซึ่งหาได้จากสมการที่ 2.4 หรือจากความชันของกราฟระหว่างการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและโพลาริเซชัน



รูปที่ 4.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเพลตเตียที่ขึ้นกับเวลา โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิและลดอุณหภูมิเวลาเท่ากัน 3 นาที ของคอมโพสิตพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt



รูปที่ 4.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชันกับอุณหภูมิของคอมโพลีเมอร์ที่ สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt ค่าความชันของกราฟ เท่ากับ $30 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{ }^\circ\text{C}$

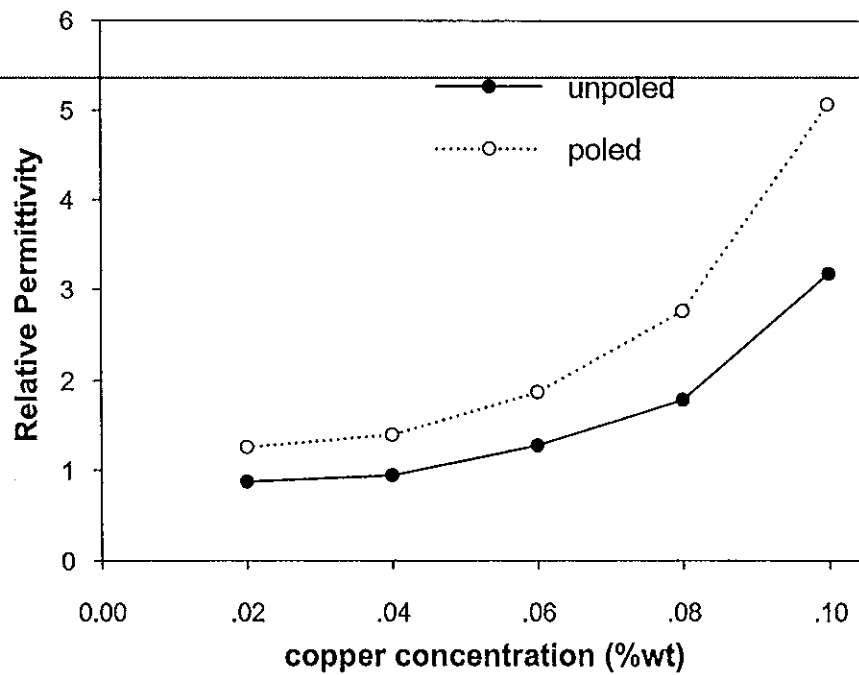
และเมื่อพิจารณากราฟระหว่างปริมาณการเปลี่ยนแปลงของประจุกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของคอมโพลีเมอร์ในอัตราคงที่ และหาค่าคงที่ไฟโรอิเล็กตริก ได้จาก ค่าความชันของกราฟพบว่า ค่าคงที่ไฟโรอิเล็กตริกของคอมโพลีเมอร์ที่อัตราการเติม โลหะทองแดง 0.02 มี เท่ากับ $30 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งน้อยกว่า พอลิเมอร์ PVDF คือ $40 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{ }^\circ\text{C}$ (Limbong, 2000) ซึ่งสอดคล้องกับความเป็นผลึกของคอมโพลีเมอร์นั้นคือเมื่อเติม โลหะทองแดงจะทำให้ความเป็นผลึกมีค่าลดลง

เมื่อพิจารณา กราฟค่าโพลาริเซชันกับอุณหภูมิของคอมโพลีเมอร์ที่ สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt พบว่าค่าโพลาริเซชันของคอมโพลีเมอร์ไม่มีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิ ซึ่งอธิบายได้ว่าโลหะทองแดงที่เติมในปริมาณ 0.04 %wt มีผลการเก็บความร้อนจึงทำให้การเปลี่ยนแปลงโพลาริเซชันในสารเปลี่ยนแปลงไม่ สม่าเสมอเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

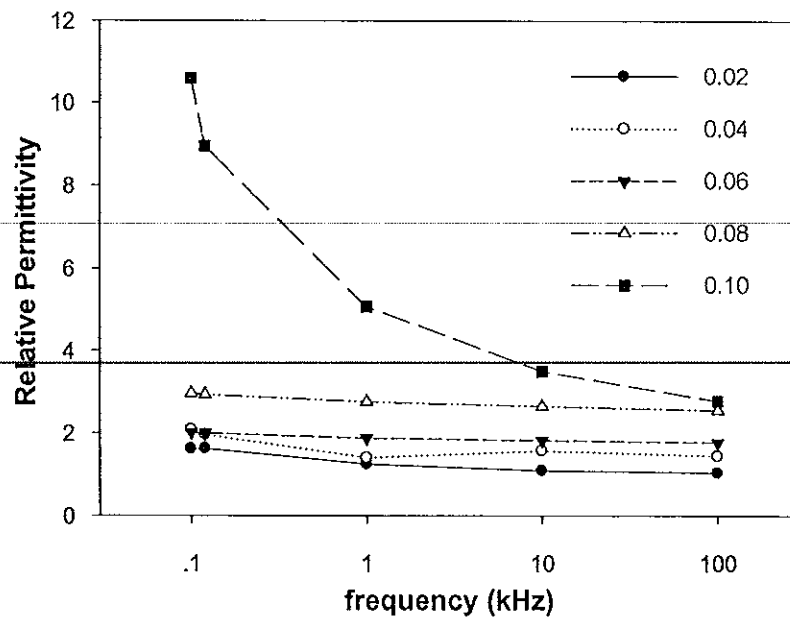
4.5 สมบัติทางไฟฟ้า

4.5.1 สมบัติไดอิเล็กตริก

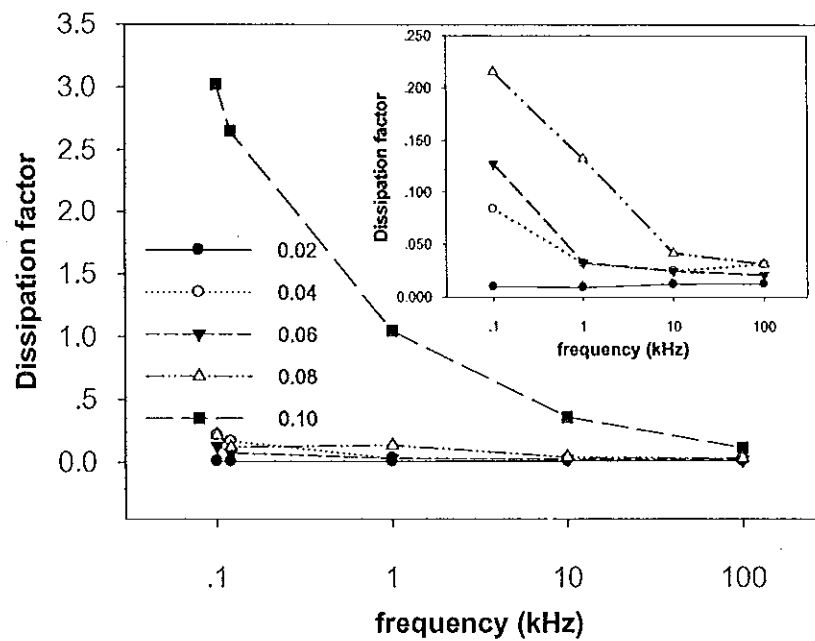
ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กตริกของคอมโพลีเมอร์ที่อุณหภูมิห้องด้วย LCR meter กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.22 – 4.25



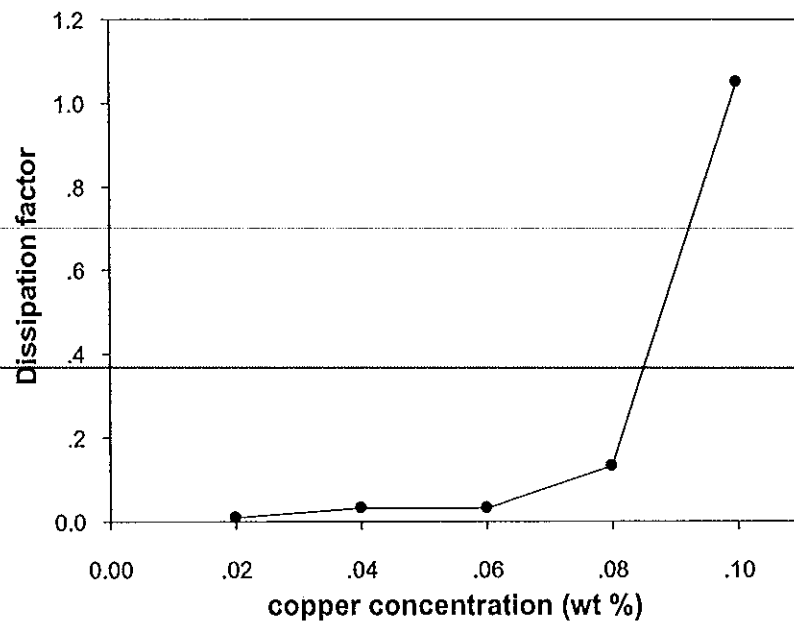
รูปที่ 4.22 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของคอมโพลีเมอร์ที่มีอัตราการเติมโลหะทองแดง 0.02 %wt เปรียบเทียบก่อนและหลังการโพลิงที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.23 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับความถี่ของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.24 แสดงค่าการสูญเสียพลังงานของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่ขึ้นกับความถี่ที่อุณหภูมิห้อง กรอบเล็กแสดงผลการทดลองของทุกสัดส่วนยกเว้น 0.10 %wt



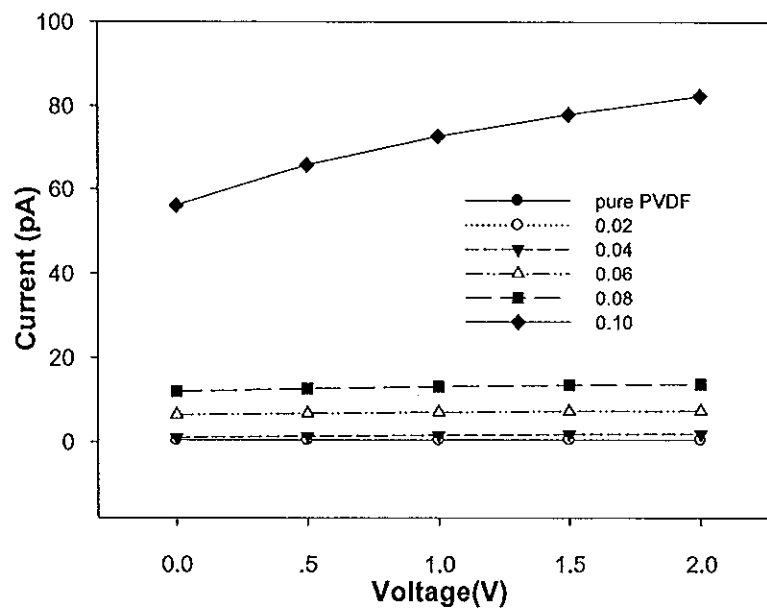
รูปที่ 4.25 แสดงค่าการสูญเสียพลังงาน ที่ความถี่ 1 kHz อุณหภูมิห้อง ของคอมโพลีเมอร์ที่ขึ้นกับสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง

รูปที่ 4.22 แสดงผลของการโพลิงที่มีต่อคอมโพลีเมอร์ จากกราฟพบว่าทุกสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของคอมโพลีเมอร์ที่ผ่านกระบวนการโพลิงจะมีค่ามากกว่าคอมโพลีเมอร์ที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการโพลิง ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการโพลิงเป็นกระบวนการให้สนามไฟฟ้าภายนอกให้กับสารทำให้ภายในสารมีการจัดเรียงโพลาริเซชันในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของคอมโพลีเมอร์ที่ผ่านการโพลิงแล้ว (รูปที่ 4.23) พบว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของทุกสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง มีค่าลดลงเมื่อค่าความถี่เพิ่มขึ้น และถ้าพิจารณาที่ค่าความถี่ 1 kHz พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มตามสัดส่วนเติมโลหะทองแดง ทั้งนี้เนื่องมาจาก ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเก็บพลังงานภายในสาร ดังนั้น การเติมโลหะทองแดงภายในโพลีเมอร์ ทำให้มีปริมาณอิเล็กตรอนอิสระภายในคอมโพลีเมอร์มากขึ้น และเมื่อคอมโพลีเมอร์อยู่ในสนามไฟฟ้า ทำให้อิเล็กตรอนอิสระเหล่านั้นสามารถเคลื่อนที่ไปในคอมโพลีเมอร์ได้ ทำให้เกิดอันตรกิริยาสองชนิด ได้แก่ อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน - อิเล็กตรอน อิเล็กตรอน - โฟนอน ซึ่งทั้งสองอันตรกิริยาจะมีพลังงานเกิดขึ้น ดังนั้นการเติมโลหะทองแดงจะทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มขึ้น และสามารถเกิดอันตรกิริยาได้มากขึ้น ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้น

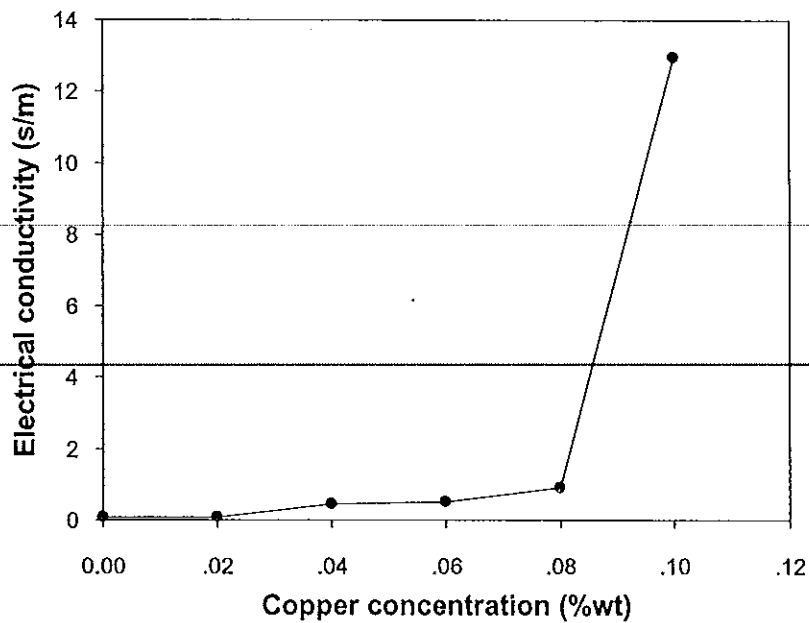
เมื่อพิจารณาอัตราการสูญเสียพลังงานของคอมโพลีเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 - 0.10 %wt (รูป 4.24 และรูปที่ 25) พบว่า ค่าการสูญเสียพลังงานมีค่าลดลงเมื่อความถี่เพิ่มขึ้น และที่ค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มโลหะทองแดงเป็นการเพิ่มอิเล็กตรอนอิสระภายในคอมโพลีเมอร์ ทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระบริเวณขอบของไอออนภายในคอมโพลีเมอร์เคลื่อนที่ได้ช้าลง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอนอิสระให้กับพอลิเมอร์มากขึ้น ประกอบกับที่ความถี่ต่ำโมเลกุลของพอลิเมอร์ PVDF มีการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าได้ช้าจึงมีการสูญเสียพลังงานมากทำให้ที่ความถี่ต่ำมีการสูญเสียพลังงานที่สูงกว่าที่ความถี่สูง

4.5.2 สภาพการนำไฟฟ้า



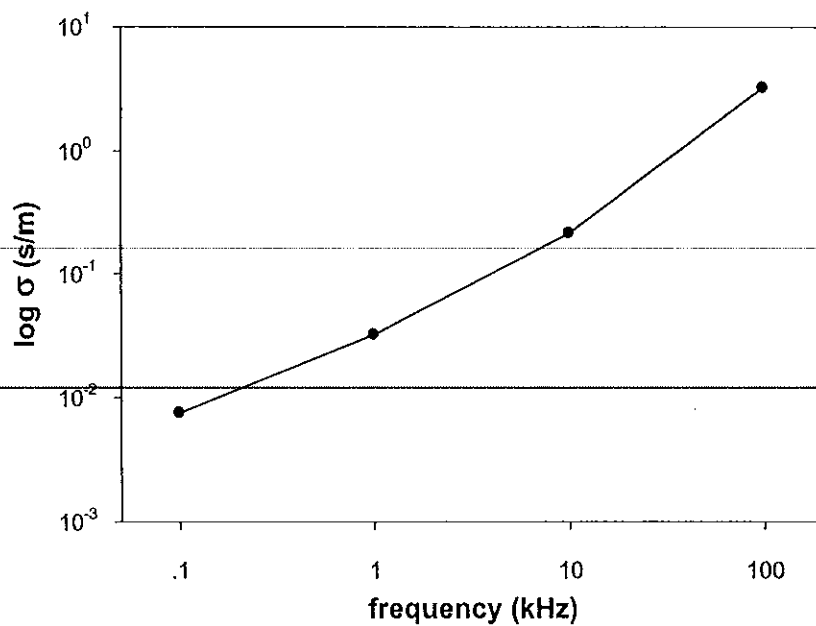
รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสที่สัมพันธ์กับความต่างศักย์ไฟฟ้าของคอมโพลีเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt

จากรูปที่ 4.26 แสดงกระแสไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับความต่างศักย์ไฟฟ้าของคอมโพลีเมอร์จากกราฟพบว่า ทุกสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง กระแสไฟฟ้าของคอมโพลีเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความต่างศักย์ไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามกฎของโอห์ม

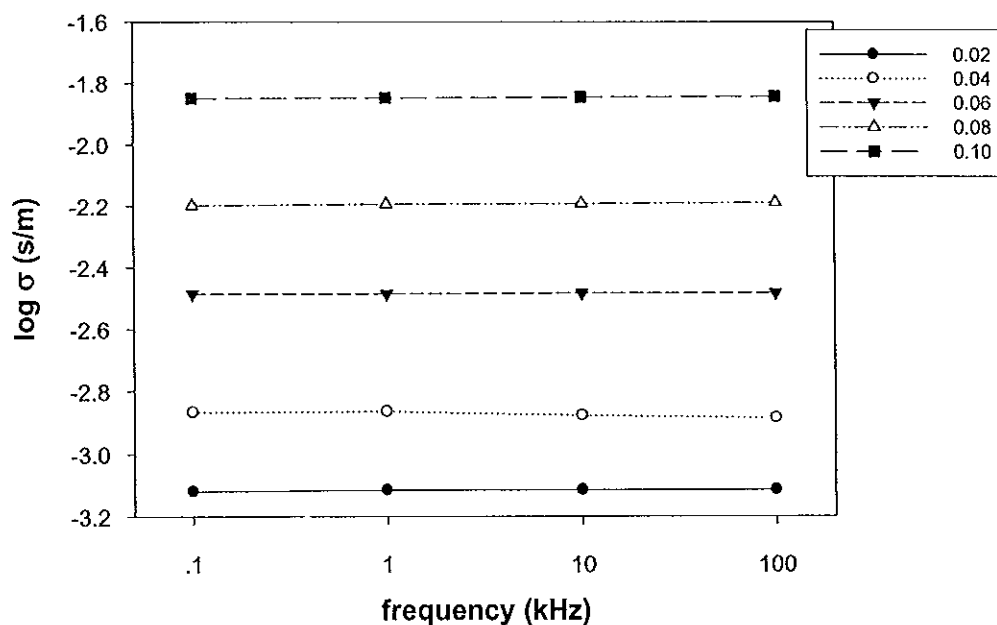


รูปที่ 4.27 สภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพลีทพอลิเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง
0.02 – 0.10 %wt

จากความสัมพันธ์ของโอห์ม หาค่าสภาพการนำไฟฟ้าจากความชันของกราฟระหว่าง กระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ไฟฟ้า โดยสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพลีทพอลิเมอร์สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.27 พบว่าสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพลีทพอลิเมอร์ มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง เนื่องจากเมื่อเพิ่มโลหะทองแดงจะเพิ่มเส้นทางการนำ (conducting path) ภายในคอมโพลีท ซึ่งทำให้สภาพการนำของคอมโพลีทมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.28 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ PVDF ที่อุณหภูมิห้อง



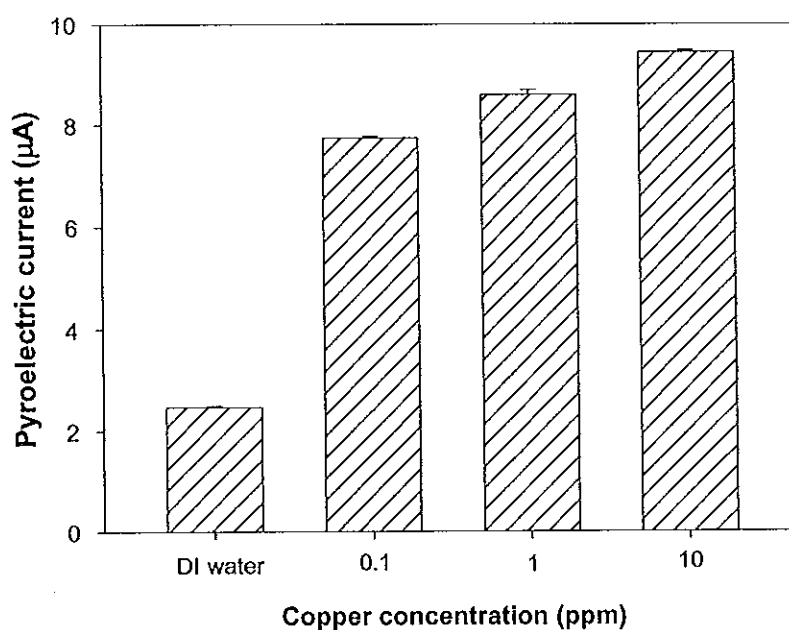
รูปที่ 4.29 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของคอมพอสิตพอลิเมอร์ ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 - 0.10 %wt ที่อุณหภูมิห้อง

จากรูปที่ 4.29 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าของคอมโพลีทพอลิเมอร์ที่ขึ้นกับความถี่ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt พบว่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าคงที่ตลอดช่วงความถี่ 0.1 -100 kHz และมีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการเติมโลหะทองแดง ซึ่งลักษณะที่ต่างจากพอลิเมอร์ PVDF (รูปที่ 4.28)คือมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นตามความถี่ โดยสภาพการนำไฟฟ้าที่คงที่เป็นของการเติมโลหะทองแดง

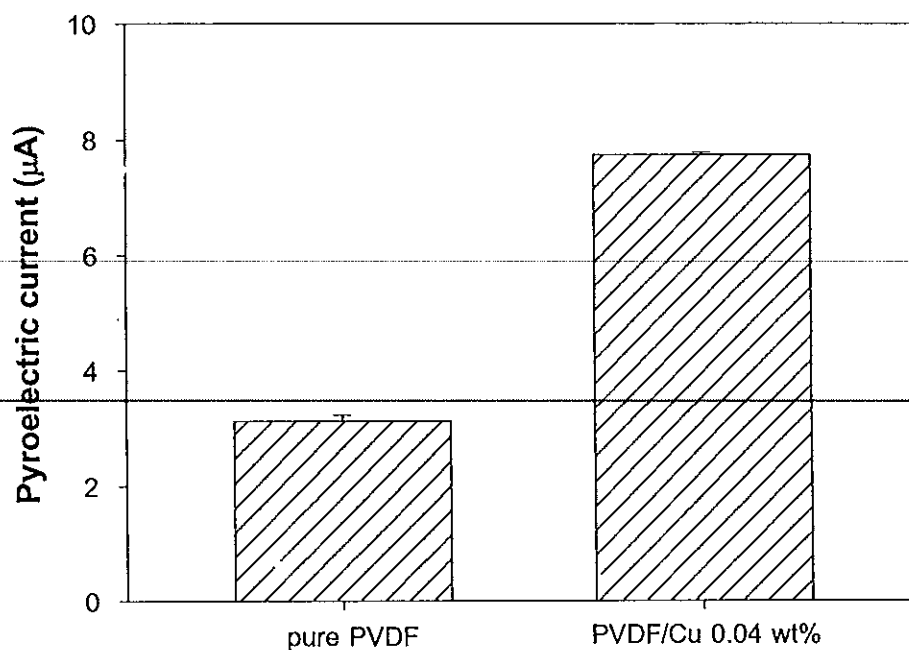
ซึ่งเมื่อพิจารณาสมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติไดอิเล็กตริกโดยรวมแล้วพบว่า สมบัติทั้งหมดของคอมโพลีทพอลิเมอร์ที่โลหะทองแดงเป็นตัวเติม จะมีค่าขีดเริ่ม (threshold) ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.08 %wt

4.6 ทดสอบเป็นไดอิเล็กตริกโพลีเมอร์

จากหัวข้อการทดสอบทางความร้อนด้วย DSC เลือกคอมโพลีทพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงนั้นคือคอมโพลีทพอลิเมอร์ที่มีอัตราการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt เพื่อออกแบบเป็นไดอิเล็กตริกโพลีเมอร์ที่ใช้สมบัติไพโรอิเล็กตริกของพอลิเมอร์ PVDF ในการตรวจสอบปริมาณของโลหะทองแดงในสารละลาย



รูปที่ 4.30 แสดงปริมาณกระแสไพโรอิเล็กตริกของคอมโพลีทพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt



รูปที่ 4.31 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณกระแสไฟโรอิเล็กตริกของ พอลิเมอร์ PVDF และ คอมโพสิตพอลิเมอร์สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt

จากรูปที่ 4.30 เมื่อพิจารณาปริมาณกระแสไฟโรอิเล็กตริกที่เกิดจาก คอมโพสิตพอลิเมอร์ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.04 %wt ที่นำไปทดสอบในสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารละลาย 0.1 1 และ 10 ppm พบว่าปริมาณกระแสไฟโรอิเล็กตริกมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายที่ทดสอบ และกระแสไฟโรอิเล็กตริกที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายที่ทดสอบสอดคล้องกับสมการ $I = 0.85\phi + 6.89$ เมื่อ ϕ คือความเข้มข้นของโลหะทองแดง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

จากการถ่ายภาพ SEM ของคอมโพลีโทลิมเมอร์ที่มีผงโลหะ निकเกิล และ ผงโลหะทองแดงเป็นตัวเติม พบว่าคอมโพลีโทลิมเมอร์ที่เติมผงโลหะทองแดงมีการกระจายตัวของโลหะดีกว่า มีการเกาะกลุ่มน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการเติมผง निकเกิล จึงนำ PVDF/Cu มาศึกษาสมบัติต่างๆ ซึ่งสรุปได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สมบัติทางกายภาพ

- คอมโพลีโทลิมเมอร์ที่เตรียมได้มีลักษณะสีแดง โดยความหนาของคอมโพลีโทลิมเมอร์ ขึ้นกับความหนืดของสารละลายคอมโพลีโทลิมเมอร์ และฐานรองที่ใช้ในการขึ้นรูป
- โลหะทองแดงมีการกระจายตัวอย่างเกาะกลุ่ม (cluster) ภายในคอมโพลีโทลิมเมอร์
- โครงสร้างผลึกของคอมโพลีโทลิมเมอร์มีค่าลดลงเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงเพิ่มขึ้น
- ความเป็นผลึกของคอมโพลีโทลิมเมอร์มีค่าลดลงตามสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง

5.1.2 สมบัติทางไฟฟ้า ความร้อน ของคอมโพลีโทลิมเมอร์แสดงได้ดังตารางที่ 5.1 และ

5.2

ตารางที่ 5.1 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt

สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง	สภาพการนำไฟฟ้า σ (s/m)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ϵ_r) ที่ 1kHz	ค่าการสูญเสียพลังงาน ที่ 1 kHz	ค่าคงที่ไพโรอิเล็กตริก (p) ($\mu\text{C}/\text{m}^2\text{C}$)
0.00	0.07 ^[1]	8 ^[2]	0.015 ^[2]	40 ^[2]
0.02	0.08	1.25	0.008	30
0.04	0.45	1.39	0.031	-
0.06	0.51	1.87	0.032	-
0.08	0.92	2.76	0.132	-
0.10	12.96	5.07	1.050	-
Copper	59.6×10^6	-	-	-

^[1] (Xu et. al, 2007)

^[2] (Limbong, 2000)

ตารางที่ 5.2 แสดงสมบัติทางความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่มีสัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.02 – 0.10 %wt

สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง	จุดหลอมเหลว ($^{\circ}\text{C}$)	ความจุความร้อน ($\text{J}/\text{kg}^{\circ}\text{C}$)	สภาพการแพร่ทางความร้อน ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	สภาพการนำความร้อน κ ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$)
0.00	163.5 ^[1]	120 ^[1]	0.11 ^[1]	0.26 ^[2]
0.02	158.0	28.6	1.40	75
0.04	159.5	92.2	0.59	111
0.06	158.6	83.9	0.62	133
0.08	160.5	76.0	1.09	193
0.10	158.5	27.0	3.50	233
Copper	1084 ^[2]	-	-	400 ^[2]

^[1] (Xu et. al, 2007)

^[2] (Turton, 2000)

- สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์ มีค่าขีดเริ่ม (threshold) ที่สัดส่วนการเติมโลหะทองแดง 0.08 %wt

- สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนการเติมโลหะทองแดงเพิ่มขึ้น เนื่องจากการสร้างเส้นทางการนำ (conducting path) ภายในคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มากขึ้นเมื่อสัดส่วนของการเติมโลหะทองแดงเพิ่มขึ้น

- ค่าคงที่ไพโรอิเล็กทริกของคอมโพสิตพอลิเมอร์ ที่มีโลหะทองแดงเป็นตัวเติมในสัดส่วน 0.02 %wt เท่านั้นที่สามารถวัดค่าได้ด้วยวิธีของ Byer และ Roundy เนื่องจากที่สัดส่วนสูงกว่า 0.02 %wt คอมโพสิตพอลิเมอร์มีการเก็บความร้อนภายในสารจึงทำให้การเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันในสารไม่สม่ำเสมอจึงไม่สามารถวัดค่าได้

5.1.3 ไดอิเล็กทริกโบลิมิเตอร์

- ไดอิเล็กทริกโบลิมิเตอร์มีค่ากระแสไพโรอิเล็กทริกสอดคล้องกับปริมาณความเข้มข้นของโลหะทองแดง ตามสมการ $I = 0.85\phi + 6.89$

- ไดอิเล็กทริกโบลิมิเตอร์สามารถตรวจสอบความเข้มข้นของสารละลายทองแดงที่มีความเข้มข้นน้อย (0.1 1 และ 1 ppm)

- ไดอิเล็กทริกโบลิมิเตอร์ที่ได้ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ (50 °C)

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ขั้นตอนการเตรียมคอมโพสิตพอลิเมอร์ การทำให้โลหะกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอจะทำให้สมบัติทางไฟฟ้า ความร้อนมีค่าที่ดีขึ้น

5.2.2 ในทดลองเพื่อหาค่าสภาพการแพร่ทางความร้อนต้องควบคุมผลของแสงที่มาจากภายนอก

5.3 งานวิจัยต่อเนื่องในอนาคต

5.3.1 สมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนของคอมโพสิตพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นตัวเติม

- ศึกษาผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อน
- ศึกษาผลของรูปร่าง (shape) ของอนุภาคที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อน

ร้อน

5.3.2 ไดอิเล็กทริกโบลิมิเตอร์

ทดสอบโบลิมิเตอร์กับสารละลายของโลหะชนิดอื่น เช่น นิกเกิล (Ni)

บรรณานุกรม

นุชลี ทิพย์มณฑา, ไพโรธสทอริซึสสำหรับพอลิเมอร์เฟร์โรอิเล็กตริก, ฟิสิกส์, สงขลานครินทร์, หาดใหญ่, 2548.

ศุภสโรช หมื่นสิทธิ์, ฟิสิกส์สถานะของแข็ง 1, 2545.

ดลิต เครื่องงาม, โพลีคริสตัลฟิสิกส์, ซีเอ็ดยูเคชั่น จำกัด, กรุงเทพฯ, 2521.

W. N. dos Santos, C. Y. Iguchi, R. Gregorio Jr, Polymer Testing 27 (2008) 204-208.

H.-P. Xu, Z.-M. Dang, Chemical Physics Letters 438 (2007) 196-202.

M. Y. Razzaq, M. Anhalt, L. Fromann, B. Weidenfeller, Materials Science and Engineering: A 444 (2007) 227-235.

C. Y. Iguchi, W. N. dos Santos, R. Gregorio Jr, Polymer Testing 26 (2007) 788-792.

G. Boiteux, Y. P. Mamunya, E. V. Lebedev, A. Adamczewski, C. Boullanger, P. Cassagnau, G. Seytre, Synthetic Metals 157 (2007) 1071-1073.

V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, J. F. Mano, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 5376-5381.

G. C. Psarras, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 37 (2006) 545-1553.

V. P. Privalko, S. M. Ponomarenko, E. G. Privalko, S. V. Lobkov, N. A. Rekheta, A. A. Pud, A. S. Bandurenko, G. S. Shapoval, Journal of Macromolecular Science: Physics 44 (2005) 749-759.

E. Fukada, Recent developments of piezoelectric polymers - polyurea, odd-nylon, vinylidenecyanide copolymer, and polylactic acid, in: *Electrets*, 2005. ISE-12. 2005 12th International Symposium on, 2005, pp. 106-112.

H. M. G. Correia, M. M. D. Ramos, *Computational Materials Science* 33 (2005) 224-229.

B. Weidenfeller, M. Hofer, F. R. Schilling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 35 (2004) 423-429.

Y. Phempornsakul, S. Muensit, I. L. Guy, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on [see also *Electrical Insulation*, IEEE Transactions on] 11 (2004) 280-285.

Y. P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis, E. V. Lebedev, *Powder Technology* 140 (2004) 49-55.

A. Maaroufi, K. Haboubi, A. EL Amarti, F. Carmona, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 265 - 270.

B. S. Lang, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on [see also *Electrical Insulation*, IEEE Transactions on] 11 (2004) 3-12.

Z.-M. Dang, Y.-H. Zhang, S. C. Tjong, *Synthetic Metals* 146 (2004) 79-84.

B. Weidenfeller, M. Hofer, F. Schilling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33 (2002) 1041-1053.

Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, *European Polymer Journal* 38 (2002) 1887-1897.

Y. Xu, D. D. L. Chung, C. Mroz, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32 (2001) 1749-1757.

R. Turton, *The Physics of Solids*, Oxford University Press Inc., New York, 2000.

A. Limbong, *An Investigation of the Pyroelectric Properties of Ferroelectric Polymer Films.*, in: *School of Mathematics, Physics Computing and Electronics.*, vol Ph.D, 2000.

L. F. Brown, J. L. Mason, M. L. Klinkenborg, J. I. A. S. J. I. Scheinbeim, B. A. A. N. B. A. Newman, *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, IEEE Transactions on 44 (1997) 1049-1059.

C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Willey & Sons, New York, 1996.

G. Eberle, G. Eberle, H. Schmidt, W. Eisenmenger, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on [see also *Electrical Insulation*, IEEE Transactions on] 3 (1996) 624-646.

D. K. Das-Gupta, *Piezo- and pyroelectricity in polymer electrets and their applications*, in: *Electrets*, 1996. (ISE 9), 9th International Symposium on, 1996, pp. 807-812.

S. Bauer, S. B. Lang, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on [see also *Electrical Insulation*, IEEE Transactions on] 3 (1996) 647-676.

S. Afifuddin, *An Investigation of Fundamental Properties of Very Thin Ferroelectric Polymer Films.*, in: *School of Mathematics, Physics Computing and Electronics.*, vol Master, Macquarie University, Sydney, Australia, 1996.

V. Gelfandbin, M. M. Perlman, *Journal of Materials Science* 18 (1983) 3183-3189.

Ascroft Neil W, *Solid State Physics*, Holt Rinert and Winston, United states, 1976.

ภาคผนวก

ภาคผนวก (ก)

ตัวอย่างโปรแกรมทางคณิตศาสตร์ MATHEMATICA
ที่ใช้ในการคำนวณสภาพการแพร่ทางความร้อนของคอมโพลีพอลิเมอร์ที่มี
โลหะทองแดงเติมในสัดส่วนส่วน 0.02 %wt

LIMM-THERMAL DIFFUSIVITY DATA ANALYSIS
(MATHEMATICA VERSION 5.2)

Principle of technique

The LIMM-Thermal Diffusivity technique is a method for determining the thermal diffusivity of a material. The material can be either ferroelectric or non-ferroelectric. The method is based on the determination of the phase shift of temperature waves as they diffuse through the test sample.

Experimental technique: The test material is attached by means of cement to a pyroelectric detector, usually PZT. The pyroelectric detector is attached to a metal plate which acts as a substrate. A laser beam whose intensity is modulated sinusoidally is projected onto an absorbing layer on the top surface of the test material. The laser beam energy is absorbed and the heat diffuses into the test material in the form of thermal waves. The waves diminish in amplitude as they diffuse and they are also retarded in phase relative to the phase of the laser beam modulation. The PZT is a pyroelectric temperature detector. The phase retardation of the thermal waves in the sample is determined from the pyroelectric current of the detector. Because only the phase is of interest, it is not necessary to know either the intensity of the laser beam or the pyroelectric coefficient of the detector. In the experiment, the frequency and phase shift are measured at about 20 different frequencies using a lock-in amplifier. The data is analyzed by means of this Mathematica program.

Additional information required: It is necessary to know the thermal conductivity, density and heat capacity (or thermal diffusivity $\alpha =$) and thicknesses of each of the layers: top absorber of sample, bond between sample and detector, detector and substrate. In addition, the density and heat capacity of the test sample must be known. The thermal diffusivity of the test sample is determined in this analysis.

The only places where the user must input information are printed in red.

Instructions for the use of the program

The following are the instruction for the use of this program.

1. Go to section "Basic physical and geometrical parameters". Replace numbers in red with the values appropriate for your sample. Units are SI.
2. Go to section "Experimental data". Prepare your data set according to the instructions.
3. Execute the program by clicking on "Kernel". Move cursor to "Evaluation" and then move to "Evaluate Notebook" and click. The program will be executed. It will require several minutes. While the program is executing, the word "Running" will appear in the title bar.
4. In order to either stop the execution or prepare the program to run a new set of data, click on "Kernel". Go down to "Quit Kernel" and move cursor to "Local" and click. You will be asked if you want to quit the program, click "Quit".
5. When execution has been completed, the results will appear at the end of the program. Read the instructions for each item in order to understand the interpretation.

Basic physical and geometrical parameters

The known physical properties and the dimensions of the layers are inserted in this section by the user. Units are SI. In this program, the detector is PZT, and the bond layer has the thermal conductivity of silver divided by 5. Notice that the product of the density and heat capacity of the test material must be given. These values can usually be found easily.

\$TextStyle={FontFamily→"Helvetica",FontSize→20,FontWeight→"Bold"};

$$k_{\text{bond}} = \frac{429}{5}; \quad c\rho_{\text{detector}} = 2.75 \cdot 10^6; \quad c\rho_{\text{sample}} = 53.85 \cdot 10^6$$

$$5.385 \times 10^7$$

$$\alpha_{\text{bond}} = \frac{0.000174}{5}; \alpha_{\text{detector}} = 4.27 \cdot 10^{-7};$$

Any value can be entered for the pyroelectric coefficient because its value cancels out in the program. The value used here is::

$$p_{\text{detector}} = 230. \cdot 10^{-6};$$

The thicknesses of the layers are as follows:

$$\text{thick}_{\text{sample}} = 25 \cdot 10^{-6}; \text{thick}_{\text{bond}} = 2 \cdot 10^{-6}; \text{thick}_{\text{detector}} = 0.5 \cdot 10^{-3};$$

If real component > 0 at 10 Hz, set pos = True, otherwise pos=False. (If blue dot on ceramic is uppermost, real component < 0 and pos=False)

pos=True

True

blueDot=If[pos==True,1,-1]

1

k_{sample} = Cρ_{sample} α_{sample};

k_{detector} = Cρ_{detector} α_{detector};

<<Graphics`Graphics`

Experimental data

The experimental data is read into the program in this section. The user should prepare it as a text file with frequency (Hz) and phase angle (degrees) in separate columns. The number of frequency levels used can be varied. It should not be fewer than 10 and less than 25. Fifteen or twenty is a good compromise. The data must be written as a file "phasedata.txt" and stored in folder of your choice. Its location and the number of data points should be entered in this section. If you call the folder "Temp", then write "Temp" with a capital T as shown in the example. When the program is executed, the contents of the file will be written below.

SetDirectory["e:\Temp"]

e:\Temp

phasedata=Transpose[Import["phasedatacu_0.02_21_1.txt","CSV"]];

frequency=phasedata[[1]]

{2980,3080,3180,3270,3380,3480,3580,3670,3780,3870}

phase=phasedata[[2]]

{27.7,26.4,25.2,24.7,23.5,22.2,21.4,20.,19.9,18.7}

npoints=Length[frequency]

10

Mathematical description of problem

This section shows the derivation of the model describing the thermal behavior of the system. There are three layers: sample, bond and detector. The one-dimensional heat conduction partial differential equation is written for each of the three layers. Six boundary conditions are required. The first one describes the absorption of the laser beam in the top layer. The last one states that the bottom surface of the substrate is at ambient temperature. In addition, the temperature and the heat flux must be continuous at the interface between every pair of materials giving four more boundary conditions.

Consequently, by assuming that the temperatures vary sinusoidally in time, the partial differential equations are transformed into a set of ordinary differential equations. The boundary conditions are inserted into the set of differential equations to give the ten equations shown at the end of this section.

This program analyzes the thermal diffusivity experiment.

The experimental samples are composed as follows :

sample: Test material

bond: Bond between sample and detector

detector: Pyroelectric sensor

Null

The geometry of the samples is as follows :

sample : $0 \leq z \leq z_1$

bond: $z_1 \leq z \leq z_2$

detector: $z_2 \leq z \leq z_3$

This will require evaluation of u'.

$$u' = c_1 \beta \cosh[\beta z] + c_2 \beta \sinh[\beta z]$$

Three simultaneous equations must be solved to give the 6 constants (2 per layer).

$$\text{eqn6} = c_5$$

Calculations

The various parameters in the ten equations are evaluated in this section.

The layers are located as follows:

$$z_1 = 0;$$

$$z_2 = z_1 + \text{thick}_{\text{sample}};$$

$$z_3 = z_2 + \text{thick}_{\text{bond}};$$

$$z_4 = z_3 + \text{thick}_{\text{detector}};$$

The effective laser power is about 5 mW on a spot with dimensions, 0.5mm square.

$$f_0 = \frac{5. \times 10^{-3}}{0.0005^2};$$

$$\text{area} = 0.0005^2;$$

$$\omega = 2\pi \text{freq};;$$

We give the β terms:

$$\beta_{\text{bond}} = (1 + l) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_{\text{bond}}}};$$

$$\beta_{\text{detector}} = (1 + l) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_{\text{detector}}}};;$$

$$\beta_{\text{sample}} = (1 + l) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_{\text{sample}}}};$$

$$k_{\text{sample}} = c\rho_{\text{sample}} \alpha_{\text{sample}};$$

The coefficients in the equations are:

$$a11 = -k_{\text{sample}} \beta_{\text{sample}} \text{Cosh}[\beta_{\text{sample}} z1];$$

$$a12 = -k_{\text{sample}} \beta_{\text{sample}} \text{Sinh}[\beta_{\text{sample}} z1];$$

$$a21 = k_{\text{sample}} \beta_{\text{sample}} \text{Cosh}[\beta_{\text{sample}} z2];$$

$$a22 = k_{\text{sample}} \beta_{\text{sample}} \text{Sinh}[\beta_{\text{sample}} z2];$$

$$a23 = -k_{\text{bond}} \beta_{\text{bond}} \text{Cosh}[\beta_{\text{bond}} z2];$$

$$a24 = -k_{\text{bond}} \beta_{\text{bond}} \text{Sinh}[\beta_{\text{bond}} z2];$$

$$a31 = \text{Sinh}[\beta_{\text{sample}} z2];$$

$$a32 = \text{Cosh}[\beta_{\text{sample}} z2];$$

$$a33 = -\text{Sinh}[\beta_{\text{bond}} z2];$$

$$a34 = -\text{Cosh}[\beta_{\text{bond}} z2];$$

$$a43 = k_{\text{bond}} \beta_{\text{bond}} \text{Cosh}[\beta_{\text{bond}} z3];$$

$$a44 = k_{\text{bond}} \beta_{\text{bond}} \text{Sinh}[\beta_{\text{bond}} z3];$$

$$a45 = -k_{\text{detector}} \beta_{\text{detector}} \text{Cosh}[\beta_{\text{detector}} z3];$$

$$a46 = -k_{\text{detector}} \beta_{\text{detector}} \text{Sinh}[\beta_{\text{detector}} z3];$$

$$a53 = \text{Sinh}[\beta_{\text{bond}} z3];$$

$$a54 = \text{Cosh}[\beta_{\text{bond}} z3];$$

$$a55 = -\text{Sinh}[\beta_{\text{detector}} z3];$$

$$a56 = -\text{Cosh}[\beta_{\text{detector}} z3];$$

$$a65 = \text{Sinh}[\beta_{\text{detector}} z4];$$

$$a66 = \text{Cosh}[\beta_{\text{detector}} z4];$$

The minimization of the sum of squares is carried out in this section.

stdev[atrial_] :=

```

(
  difftable =
    Table[
      {
        amatrix0 = {{(a11, a12, 0, 0, 0, 0), (a21, a22, a23, a24, 0, 0), (a31, a32, a33, a34, 0, 0), (0, 0, a43, a44, a45, a46),
                    (0, 0, a53, a54, a55, a56), (0, 0, 0, 0, a65, a66)} /. (freq → frequency[[i]], αsample → αtrial, αdetector → αtrial);
        eqnrighside = {f0, 0, 0, 0, 0, 0};
        ps = Pseudoinverse[amatrix0]; coef = ps.eqnrighside; c70 = coef[[5]];
        c80 = coef[[6]];
        case0 = 
$$\frac{\text{Arg}\left[i \omega \left( c70 \left( \frac{1}{z4-z3} \right) \int_{z3}^{z4} \text{Sinh}[\beta_{\text{detector}} z] dz + c80 \left( \frac{1}{z4-z3} \right) \int_{z3}^{z4} \text{Cosh}[\beta_{\text{detector}} z] dz \right)}{\text{Degree}} \right]}{.}$$

      } /. (freq → frequency[[i]], αsample → αtrial, αdetector → αtrial); Cos[Degree case0]
    ], {i, 1, npoints}];

sumsq = 
$$\sum_{i=1}^{\text{npoints}} \left( \text{difftable}[[i]] - \text{blueDot Cos[Degree phase}[[i]] \right]^2; \text{Sqrt}\left[ \frac{\text{sumsq}}{\text{npoints} - 1} \right]$$


```

If may be necessary to change $\text{coarsemin}\alpha$ and $\text{coursemax}\alpha$ so as to bracket the correct thermal diffusivity. If the plot of COARSE FIT does not show a maximum, either the range of diffusivities does not include the correct value or the parameter pos is wrong.

```
coarsemin $\alpha$  = 9 10-8;
```

```
coursemax $\alpha$  = 1 10-5;
```

```
subdivisions=50
```

50

```
 $\alpha$ trialtable = Table[10( $\frac{\text{Log}[10,\text{coursemax}\alpha]-\text{Log}[10,\text{coarsemin}\alpha]}{\text{subdivisions}-1} + \text{Log}[10,\text{coarsemin}\alpha]$ ), {1, 1, subdivisions}] // N;
```

```
coarse $\alpha$ .table=Table[{ $\alpha$ trialtable[[j]],stdev[ $\alpha$ trialtable[[j]]]},{1,1,subdivisions}];
```

```
Arg::indet : Indeterminate expression Arg[0] encountered. More...
```

```
Arg::indet : Indeterminate expression Arg[0] encountered. More...
```

```
Arg::indet : Indeterminate expression Arg[0] encountered. More...
```

```
General::stop :
```

```
Further output of Arg::indet will be suppressed during this calculation. More...
```

```
LogLinearListPlot[coarse $\alpha$ .table,GridLines→Automatic,Frame→True,FrameLabel
```

```
→{"THERMAL DIFFUSIVITY","STANDARD
```

```
DEVIATION"}],RotateLabel→True,PlotLabel→"COARSE FIT"]
```

```
ScaledListPlot::sptn :
```

```
Coordinate {1.32815\10-6, Interval[{1.04705, 1.23191}]} is not a pair of numeric values.
```

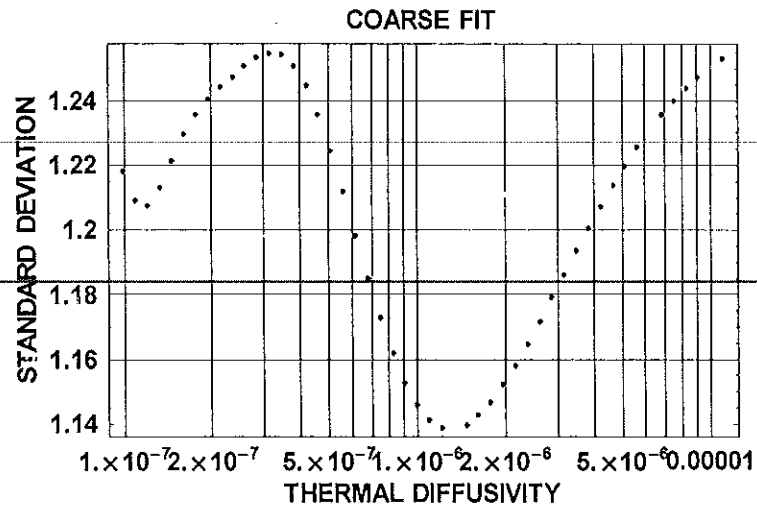
```
ScaledListPlot::sptn :
```

```
Coordinate {6.18371\10-6, Interval[{1.23077, 1.39036}]} is not a pair of numeric values.
```

```
ScaledListPlot::sptn: Coordinate {0.00001,Interval[{1.25055,1.40306}]} is not a pair of  
numeric values.
```

```
General::stop :
```

```
Further output of ScaledListPlot::sptn will be suppressed during this calculation. More...
```



Graphics

Graphics

```
coarsesmallstdev=Min[Transpose[coarse $\alpha$ table][[2]]
```

```
1.04705
```

```
coarsesmallLocation=Position[Transpose[coarse $\alpha$ table][[2]],coarsesmallstdev][[1,1]]
```

```
28
```

```
coarsebest $\alpha$ =coarse $\alpha$ table[[coarsesmallLocation,1]]//N
```

```
1.32815 x 10-6
```

```
finemin $\alpha$ =0.9 coarsebest $\alpha$ 
```

```
1.19533 x 10-6
```

```
finemax $\alpha$ =1.1 coarsebest $\alpha$ 
```

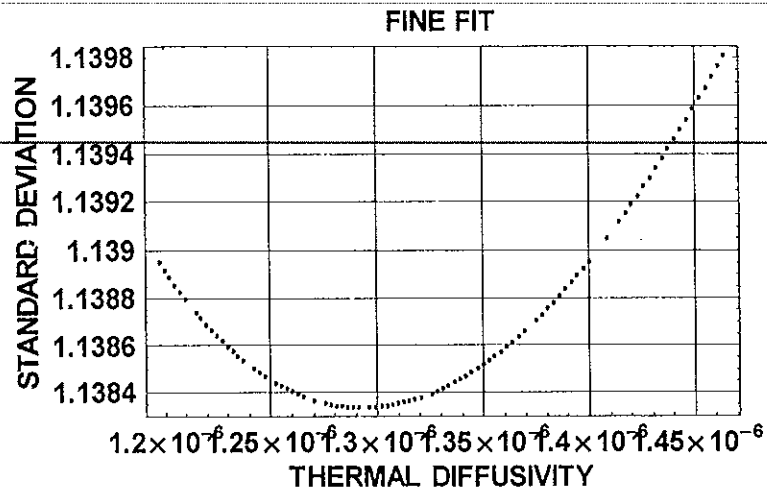
```
1.46096 x 10-6
```

```
subdivisions=100;
```

```
 $\alpha$ trialtable = Table[10( $\frac{\text{Log}[10,\text{finemax}\alpha]-\text{Log}[10,\text{finemin}\alpha]}{\text{subdivisions}-1} i + \text{Log}[10,\text{finemin}\alpha]$ ), {i, 1, subdivisions}] // N;
```

```
fine $\alpha$ table=Table[ $\{\{\alpha$ trialtable[[j]],stdev[ $\alpha$ trialtable[[j]]],{j,1,subdivisions}];
```

```
ListPlot[fine $\alpha$ table,FrameLabel→{"THERMAL DIFFUSIVITY","STANDARD DEVIATION"},GridLines→Automatic,Frame→True,PlotLabel→"FINE FIT"]
```



Graphics

Graphics

```
smallstdev=Min[Transpose[fine $\alpha$ table][[2]]]
```

0.885115

```
smallLocation=Position[Transpose[fine $\alpha$ table][[2]],smallstdev][[1,1]]
```

80

```
best $\alpha$ =fine $\alpha$ table[[smallLocation,1]]//N
```

1.40577×10^{-6}

bestfit =

{ fitlag =

Table[

{ amatrix0 = {{a11, a12, 0, 0, 0, 0}, {a21, a22, a23, a24, 0, 0}, {a31, a32, a33, a34, 0, 0},

{0, 0, a43, a44, a45, a46}, {0, 0, a53, a54, a55, a56}, {0, 0, 0, 0, a65, a66}} /.

{freq → frequency[[i]], α_{sample} → bestα, α_{detector} → bestα}; eqnrighside = {f0, 0, 0, 0, 0, 0};

ps = Pseudoinverse[amatrix0]; coef = ps.eqnrighside; c70 = coef[[5]];

c80 = coef[[6]];

case0 =
$$\frac{\text{Arg}\left[i \omega \left(\frac{1}{z_4 - z_3}\right) \int_{z_3}^{z_4} \text{Sinh}[\beta_{\text{detector}} z] dz + c80 \left(\frac{1}{z_4 - z_3}\right) \int_{z_3}^{z_4} \text{Cosh}[\beta_{\text{detector}} z] dz\right]}{\text{Degree}}$$
 /.

{freq → frequency[[i]], α_{sample} → bestα, α_{detector} → bestα}; Cos[Degree case0]} , {i, 1, npoints}];

stdev =
$$\sum_{i=1}^{\text{npoints}} \left(\text{fitlag}[[i]] - \text{blueDot Cos}[\text{Degree phase}[[i]]] \right)^2; \text{Sqrt}\left[\frac{\text{stdev}}{\text{npoints} - 1}\right]$$

Interval[{0.885115, 1.27007}]

Results

THERMAL DIFFUSIVITY OF SAMPLE

bestα

1.40577×10^{-6}

STANDARD DEVIATION OF FIT

bestfit

Interval[{0.885115, 1.27007}]

SAMPLE THICKNESS/THERMAL WAVE LENGTH (Results should be less than 2; if

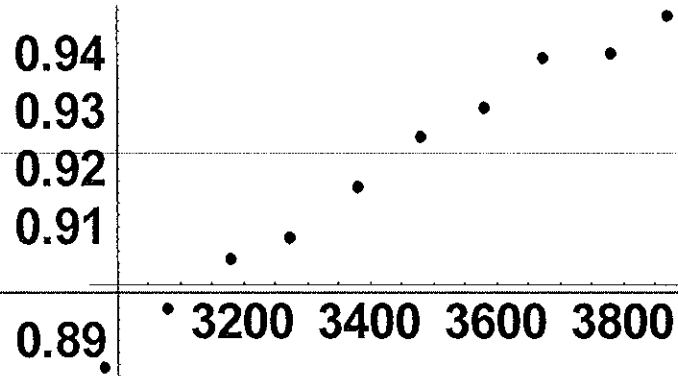
not change frequency range)

$$\left\{ \frac{\text{thick}_{\text{sample}}}{\sqrt{\frac{\text{best}\alpha}{\text{frequency}[[\text{npoints}]]\pi}}}, \frac{\text{thick}_{\text{sample}}}{\sqrt{\frac{\text{best}\alpha}{\text{frequency}[[1]]\pi}} \right\}$$

{2.32495, 2.04017}

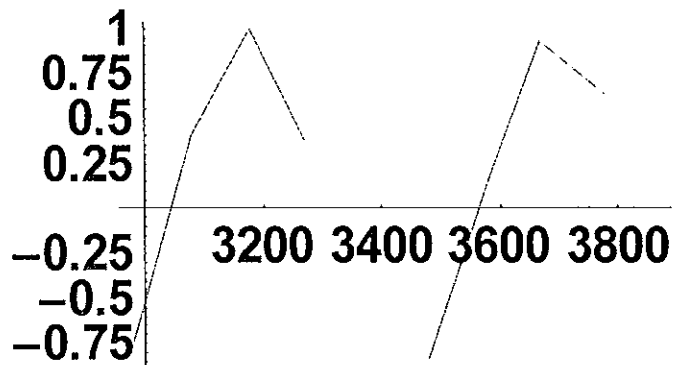
FIT OF EXPERIMENTAL DATA POINTS TO THEORY

```
rawdata=ListPlot[Transpose[{frequency,blueDot Cos[Degree
phase]}],PlotStyle→PointSize[0.02]]
```



Graphics

```
best=ListPlot[Transpose[{frequency,fitlag}],PlotJoined→True,PlotStyle→{RGBColor[1,0,0],Thickness[0.005]]}
```

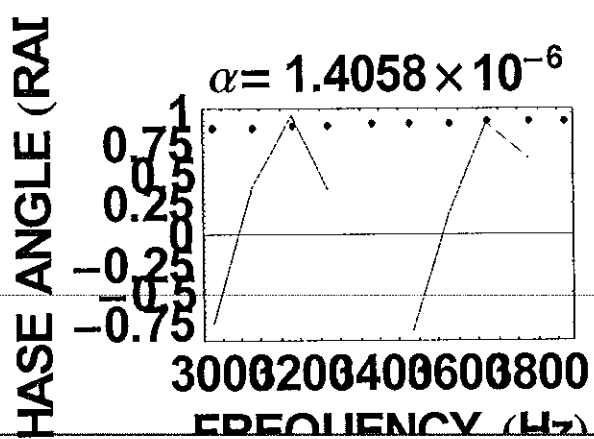


Graphics

```
labelplot=StringForm["α= `1`",ScientificForm[bestα,5]]
```

$\alpha = 1.4058 \times 10^{-6}$

```
Show[best,rawdata,Frame→True,FrameLabel→{"FREQUENCY (Hz)", "PHASE
ANGLE (RAD)"},PlotLabel→labelplot]
```

Graphics

thermalConductivity = best α $c\rho_{\text{sample}}$

75.7006

stdDeviation=bestfit

Interval{{0.885115,1.27007}}

ภาคผนวก (ข)

ผลงานตีพิมพ์เผยแพร่จากวิทยานิพนธ์

งานประชุมวิชาการ

International conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering,

The Frontiers of Technology 10th-12th May 2007

Phuket Graceland Resort and Spa, Phuket, Thailand

Spin coated polymer matrix with metallic fillers for electronic applications

Abideen Dasaesamoh and Supasarote Muensit*,
Materials Physics Research Unit, Department of Physics
Prince of Songkla University, Hatyai, 90112, Thailand
 E-mail: supasarote.m@psu.ac.th*

Abstract

The composites of a ferroelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) and metallic powders with low concentration were prepared using a spin coating technique. Microstructures of the composites were observed by a scanning electron microscope. The dielectric properties, electrical and thermal conductivity of the composites have been studied to clarify the appropriate process parameters such as type and particle size of the fillers, heat treatment and thickness of the composites. From the investigations, an improvement of the electrical properties, low dielectric constant and low thermal conductivity of the composite suggest that the material is attractive for electronic applications.

1. Introduction

Composites of polymer matrix filled with conducting particles are of interest for application in many fields of engineering (Dias and Das-Gupta, 1994). This interest arises from the fact that the electrical characteristics of such composites are close to the properties of metal. This work aims to fabricate the composites of a ferroelectric polyvinylidene fluoride (PVDF) with certain weight fraction of metal powders and studies the electrical, dielectric and thermal properties of the composites.

2. Experiments

2.1 sample preparation

A diagram summarizing the main steps involved in the preparation of sample is shown in *figure 1*. The PVDF powders (Fluka 81432) was mixed into 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Fluka 69120) with 10 : 90 %wt. at 60 °C and stirred 3 hours to obtain the PVDF solution. The polymer mixture filled with copper (Cu) (sigma-aldrich) and with nickel (Ni) (Merch) were prepared. The same weight fraction of 0.02 was used for both 3µm Cu and 17.8 µm Ni powders. This low concentration of the fillers was used in order to prevent the connectivity of the fillers in the matrix which possibly lead to the voltage breakdown of the material. Afterwards, the mixture was slowly warmed until it became viscous. The density and volume of the sample were calculated as (Lang and Das-Gupta, 2000):

$$M^p = M^m \frac{\rho^p}{\rho^m} \left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \quad (1)$$

Where M , ρ and ϕ are the mass, density and volume fractions respectively, and the superscripts P and m refer to

polymer and metal, respectively. The density, ρ of the composite is determined as:

$$\rho = \phi \rho^m + (1-\phi) \rho^p$$

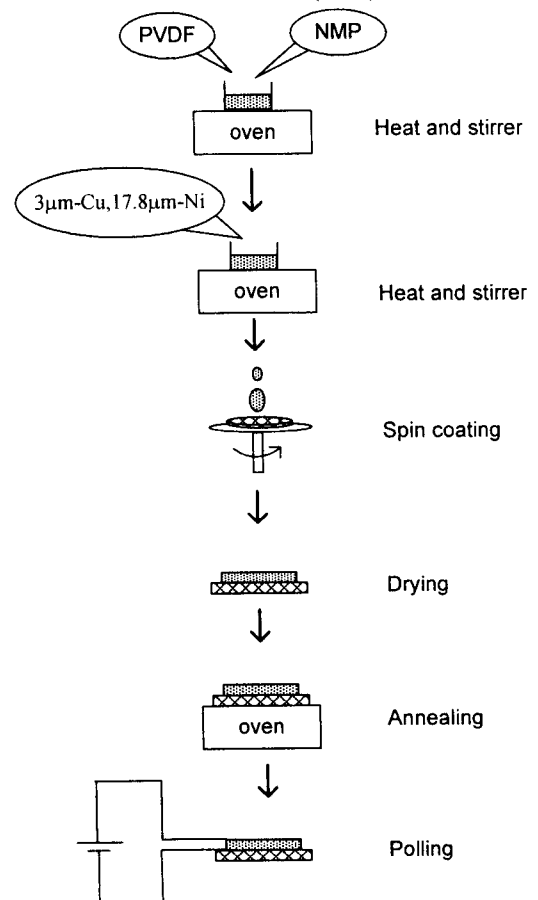


Figure 1: Diagram of polymer-matrix composites preparation.

A glass slide and a disk of lead zirconate titanate (PZT, Ferroperm) was used as the substrates. The solution of the composite was dropped on a substrate attached to a spin coater. The sample thickness was measured by a thickness gauge. A speed of the spin coater was varied and the sample thickness was plotted as a function of the spinning speed. The obtained samples were annealed at 120 °C (Curie temperature of PVDF) for 2 hours to increase the crystallinity of the polymer. The DC voltage of around 2.5 kV was applied to the sample via a corona poling method at room temperature (25 °C) for 15 mins. to generate an electric displacement in the PVDF matrix. The dispersion of the fillers was investigated by a scanning electron microscope (SEM).

2.2 Dielectric and Electrical Property

Measurements of the capacitance and the DC conductivity of the samples were performed using the LCR meter (HP 4263B) at room temperature.

The dielectric constant and the volume conductivity were then calculated from the measured thickness, capacitance, and conductance using equation (3) and (4)

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \tag{3}$$

$$\gamma = \frac{t}{A} G \tag{4}$$

Where ϵ_r is the relative permittivity or dielectric constant, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, γ is the volume conductivity, G is the conductivity, A is the electrode area and t is the film thickness.

2.3 Thermal Properties

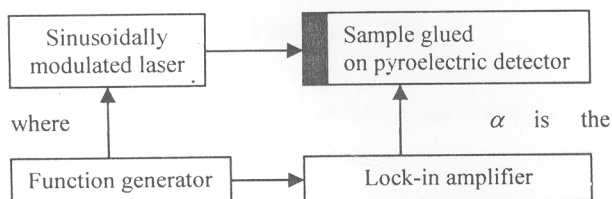
2.3.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Phase transition behavior of sample and heat capacity were DSC determined in a temperature range of 20 – 500 °C with heating rate 10 °C min⁻¹.

2.3.2 Thermal diffusivity measurement

A method for measuring thermal diffusivity of thin solid films has been developed by Muensit and Lang (2002). The sample spin coated on PZT was used in order that the PZT substrate could act as a pyroelectric detector while the sample was under periodic heating by a laser diode (figure 2). The pyroelectric activity of the detector was arised by the electric displacement of the poled PVDF matrix and the thermal property of the composite itself. From the detector responses at different modulating frequencies, the thermal diffusivity of the composite could be determined. A relationship between the thermal diffusivity and thermal conductivity was as followed :

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \tag{5}$$



thermal diffusivity, k is the thermal conductivity, ρ is density and c_p is heat capacity per unit mass.

Figure 2: Diagram of the thermal diffusivity measurement.

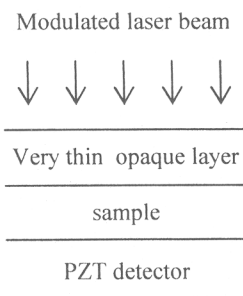


Figure 3: Schematic arrangement of the composite sample.

A temperature change in sample arranged as shown in figure 3 depends on the thermal capacitance, thermal conductivity and thickness of each layer.

3. Results and discussion

3.1 Structural characteristics of sample

The density of PVDF/Cu and PVDF/Ni were calculated using equation (2) to be 1883.60 and 1883.3 kg/m³, respectively. At the same spinning time the dependence of sample thickness on low spinning speed were found (figure 4). At high spinning speed (> 2000 rpm), the sample thickness is smaller and more uniform across the substrate area. As a result, the samples were produced using the spinning rate of 3000 rpm and 30 s spinning time. The SEM images of the composites were shown in figure 5 The metallic particles were randomly dispersed in the host polymer matrix. Similar texture was obtained for both PVDF/Ni and PVDF/Cu.

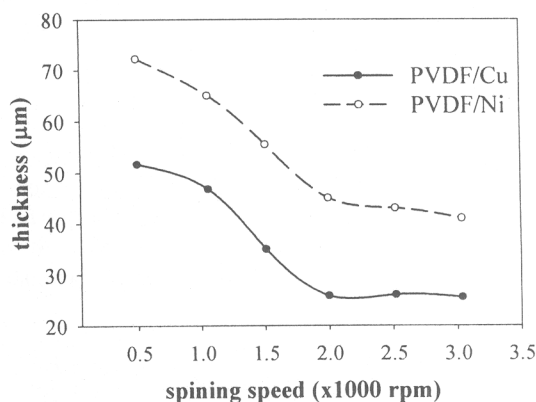


Figure 4: The spinning rate dependence of thickness for PVDF/Cu and PVDF/Ni with spinning time 30 seconds

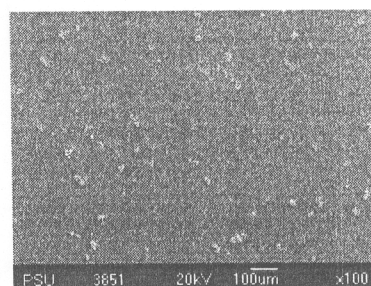


Figure 5 : SEM micrograph (× 100) of the composite with 0.02 weight fraction, showing the Nickel in white and the polymer matrix in black.

3.2 Dielectric and electrical properties

Figure 6 and 7 respectively show the frequency dependence of the relative permittivity and dissipation factor of the samples. Values of the 1 kHz relative permittivity of PVDF/Ni and PVDF/Cu are 1.32 and 1.87, respectively. These values are relatively low compared to a value of 10 of poled PVDF polymer. The smaller filler, i.e., Cu yielded the higher permittivity owing to the higher dipole moments in the matrix. However, both types of the fillers resulted in the dramatic decrease in the dielectric constant of the polymer.

Plots of the volume conductivity of the samples as a function of frequency are shown in figure 8. The volume conductivity decreased with increasing frequency. The electrical conductivity of PVDF/Cu was ten times higher than that of PVDF/Ni. This is because the electrical conductivity of the Cu is higher than that of Ni. In addition, at the same concentration, the smaller particle size of Cu powders leads to the higher surface area embedded in the matrix.

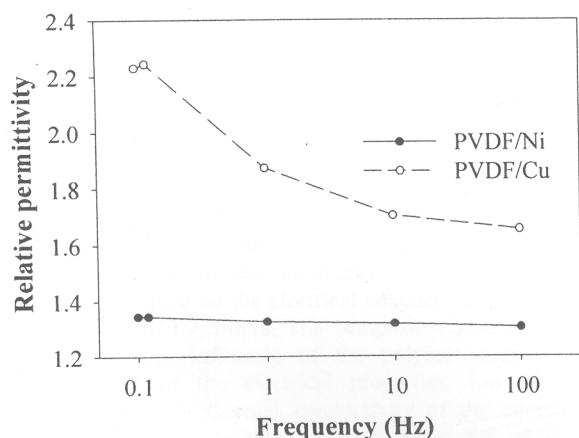


Figure 6: Relative permittivity of PVDF/Cu and PVDF/Ni versus frequency.

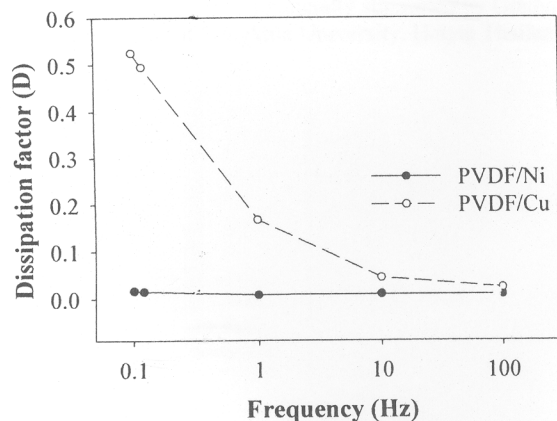
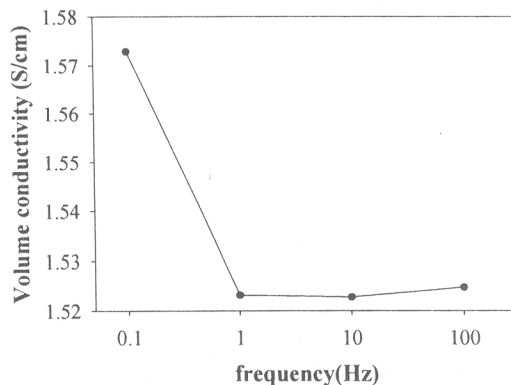
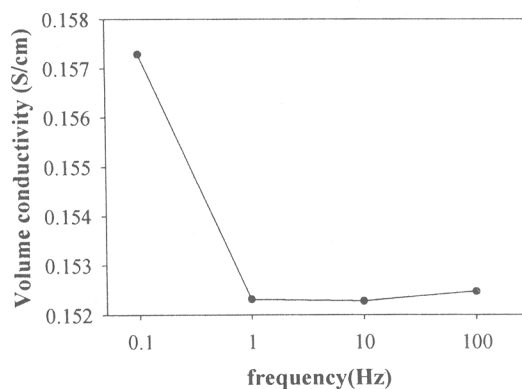


Figure 7: Dissipation factor of PVDF/Cu and PVDF/Ni versus frequency.



(a)



(b)

Figure 8: Volume conductivity of (a) PVDF/Cu and (b) PVDF/Ni with 0.02 weight fraction of fillers.

3.3 Thermal properties

Figure 9 shows the DSC traces for PVDF/Cu and PVDF/Ni composites. It was observed that both of the composites showed an endothermic melting peak around 158.0 °C, which was lower than that in pure PVDF (Limong, 2000). Values of the heat capacity of the composites were determined from the DSC data and listed in Table 1.

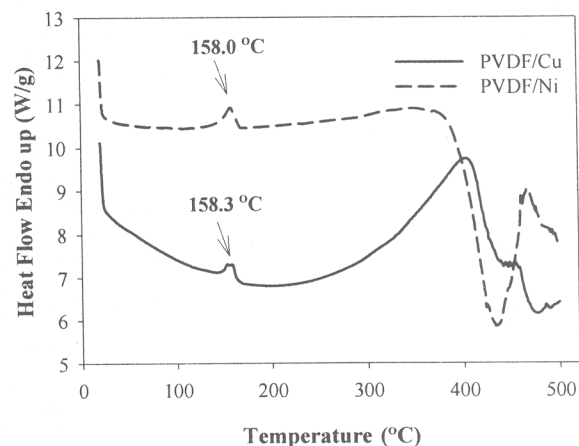


Figure 9: DSC trace of PVDF/Cu and PVDF/Ni with 0.02 weight fraction of fillers.

Values of the thermal diffusivity were determined to be $0.23 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ and $2.09 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, respectively for PVDF/Cu and PVDF/Ni. These values were used to calculate the thermal conductivity of the composites as listed in Table 1. Thermal properties of the composites are close to those of insulating materials (Muensit and Lang, 2000).

Table 1: Measured values of thermal properties of PVDF/Cu and PVDF/Ni with 0.02 weight fraction of fillers.

Composite	Heat capacity J/kg \times °C	Thermal conductivity W/m \times °C	Reference
PVDF	120	0.19	[3]
Cu	390	401	[8]
Ni	540	90.9	[8]
PVDF/Cu	30.7	1.33	-
PVDF/Ni	15.9	6.25	-

4. Conclusions

The PVDF polymer filled with different kinds and average particle sizes of the fillers at low concentration demonstrated a slightly different behavior in an applied AC field while a similar manner of the thermal property was obtained. The permittivity and volume conductivity of the composites strongly depended on the electrical conductivity and average particle size of the fillers. The composites became insulate because of the influence of the polymer matrix. An improvement of the electrical properties, low dielectric constant and low thermal conductivity of the composites suggest that the material is attractive for electronic applications.

5. Acknowledgements

This work was financially supported by Graduate School of Prince of Songkhla University, Hatyai Thailand.

- [1] Lang S. B., and Das-Gupta, D. K. "Pyroelectricity, Fundamentals and Application" :*Ferroelectrics Review*, 2 : 217-354. 2000.
- [2] Dias C.J. and Das-Gupta D.K., "Piezo- and pyroelectricity in ferroelectric ceramic/polymer composite", *Key Engineering Materials*, 92-93, 217-248 (1994).
- [3] Afifuddin, S. "An Investigation of Fundamental Properties of Very Thin Ferroelectric Polymer Films". *Master Thesis. School of Mathematics, Physics, Computing and Electronics. Macquarie University, Sydney, NSW, Australia. 1996.*
- [4] Limbong, A. "An Investigation of the Pyroelectric Properties of Ferroelectric Polymer Films. *Ph.D Thesis. School of Mathematics, Physics, Computing and Electronics. Macquarie University, Sydney, NSW, Australia. 2000.*
- [5] Mamuaya.Ye.P., Davydenko.V., Pissis.P and Lebedev. E.V, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders", *European Polymer journal*, volume 38 ,1887 -1897,2002,
- [6] Hatakeyama. T and Quinn. F.X, "Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science", 180 pp., *John wiley and sons, England.*
- [7] "Electrical insulation-test methods : solid and solidifying fluid", *Annual book of ASTM standards, Philadelphia, 1982.*
- [8] Kenneth. G. and Michael K., "Engineering materials properties and selection", *Pearson Education ,New Jersey.*

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายอาบีดิน ดะแซสาเมาะ

รหัสประจำตัวนักศึกษา 4910220105

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วท.บ. (ฟิสิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2548
ป.บัณฑิต (วิชาชีพอครู)	มหาวิทยาศรีนครินทร์วิโรฒ	2549

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

2544 – 2548 โครงการผลิตครูที่มีความสามารถพิเศษทางด้านวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ (สกวค.)

2549 – 2550 ทุนผู้ช่วยนักวิจัย (RA) คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Abideen dasaesamoh , Supasarote muensit. Spin coated polymer matrix with metallic filler for electronic applications. Songklanakarın J. Sci. Technol. (In press)