

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ความหมายของพลาสมา

พลาสมา คือ สภาวะที่ก๊าซเกิดการแตกตัว (ionized) ประกอบด้วย อิเล็กตรอน ไอออน และอนุภาคของก๊าซ ในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ ทำให้โดยรวมแล้วพลาสมายังคงสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า คำนี้ถูกบัญญัติโดย แลงมัวร์ (Irving Langmuir) ในปี 1928 ใช้เพื่อบรรยายสภาพก๊าซที่ถูกทำให้เป็นไอออนในการdishารัจด้วยไฟฟ้า (Chen, 1984) ดังนั้นจึงถือได้ว่าพลาสมาเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร เนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างไปจากสถานะอื่นอย่างชัดเจน หากพิจารณาช่วงเปลี่ยนสถานะ ของแข็ง - ของเหลว - ก๊าซ (solid-liquid-gas) ถ้าเราเพิ่มอุณหภูมิ (คือการให้พลังงานจนแก่นอนุภาคของก๊าซ) ให้กับก๊าซต่อไปเรื่อยๆ เช่นถึง 20,000 K เราจะได้พลาสมาของก๊าซนั้น (อุณหภูมิอาจต่ำกว่าก็ได้ แล้วแต่กลไกการทำให้เป็นไอออนของก๊าซ) พลาสมามีลักษณะพิเศษที่น่าสนใจ เพราะว่าแรงไฟฟ้า ถือเป็นแรงชนิดไกล (long range force) และอนุภาคของพลาสมาทุกตัวกระทำต่ออนุภาคซึ่งกันและกัน เรียกว่าเป็นพฤติกรรมรวม (collective behavior) พฤติกรรมรวมนี้หมายถึง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในพลาสมา ไม่เพียงแต่จะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในบริเวณนั้นๆ เท่านั้น แต่เป็นผลโดยรวมจากพลาสมาส่วนใหญ่ มากกว่าจะเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอนุภาคในพลาสมาที่สถานะสมดุล จะมีการสั่นด้วยความถี่ที่สูงกว่าความถี่ในการชนกันของอนุภาค 2 ตัวที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่า พฤติกรรมรวมนี้เป็นพฤติกรรมที่กลุ่มพลาสมาแสดงออกมาร่วมกัน พลาสมาสามารถเกิดได้โดยการให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่ก๊าซที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอ จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระชนกับอะตอม และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาเพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมากซึ่งจะทำให้ก๊าซแตกตัวและกลายเป็นพลาสมาในที่สุด (ธีรวรรณ, 2546)

2.2 กระบวนการเกิดพลาสมา

(1) Ionization

ในการเกิดปฏิกิริยาของพลาสมาในห้องสุญญากาศ ซึ่งมีก๊าซไหลผ่านในระดับคงที่และความดันต่ำมาก ๆ โมเลกุลหรืออะตอมของก๊าซในสุญญากาศ อาศัยการชนของอิเล็กตรอนกับโมเลกุลหรืออะตอมเป็นสำคัญ โดยคลื่นวิทยุหรือคลื่นไมโครเวฟทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานจนไปชนกับโมเลกุลหรืออะตอมดังสมการที่ (2.1) ซึ่งในกรณีนี้แสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนนั้นมีค่ามากกว่า ionization energy



(2) Excitation

พลังงานที่ส่งผ่านเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า ทำให้อะตอมนั้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งแสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยกว่า ionization energy ดังแสดงในสมการที่ (2.2) โดย $C_2H_2^*$ คืออะตอมของอะเซทิลีนที่อยู่ในสถานะกระตุ้น



(3) Dissociation

กระบวนการสุดท้ายที่สามารถเกิดขึ้นได้ โดยโมเลกุลเกิดการแตกตัว (dissociation) ซึ่งโมเลกุลของอะเซทิลีนสามารถเกิดการแตกตัวดังแสดงในสมการ (2.3) – (2.7)

(<http://www.eirene.de/eigen/index.html>, 2009)



ผลของการแตกตัวจะเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี คือ ผลผลิตที่ได้จะมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าตอนที่ที่อะตอมยังไม่แตกตัว การแตกตัว (dissociation) อาจเกิดควบคู่กับ ionization หรือไม่ก็ได้ ถ้าเกิดคู่กันจะเรียกว่า dissociative ionization ซึ่งโมเลกุลของอะเซทิลีนสามารถเกิดการ dissociative ionization ได้ดังสมการ (2.8) – (2.13) (Loeth et al, 1995)

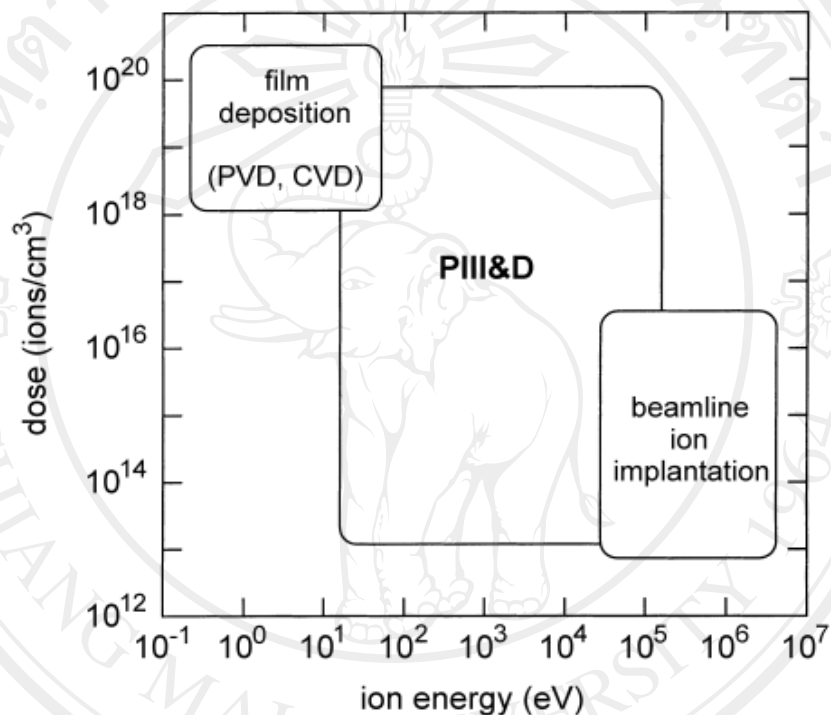


เมื่อก๊าซได้รับพลังงานจากคลื่นวิทยุ (RF) หรือคลื่นไมโครเวฟ ที่ความดันต่ำ เราจะมองเห็นพลาสมาที่เปล่งแสงออกมา เนื่องมาจากพลังงานภายนอกทำให้เวเลนซ์อิเล็กตรอนเปลี่ยนจากสถานะพื้นไปอยู่ในสถานะถูกกระตุ้น โดยธรรมชาติอิเล็กตรอนจะอยู่ในสถานะกระตุ้นได้เพียงประมาณ 10^{-18} s (Lieberman, 1994) หลังจากนั้นเวเลนซ์อิเล็กตรอนจะกลับคืนสู่สถานะพื้นพร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่ตาสามารถเห็นได้ (visible light) การเปล่งแสงของพลาสมาสามารถบ่งถึงลักษณะของก๊าซที่แตกตัวได้ เช่น ก๊าซอาร์กอนจะเปล่งแสงสีม่วง อากาศและก๊าซไนโตรเจนจะเปล่งแสงเป็นสีชมพูซึ่งบ่งบอกถึงสภาวะกระตุ้นโมเลกุลของไนโตรเจน

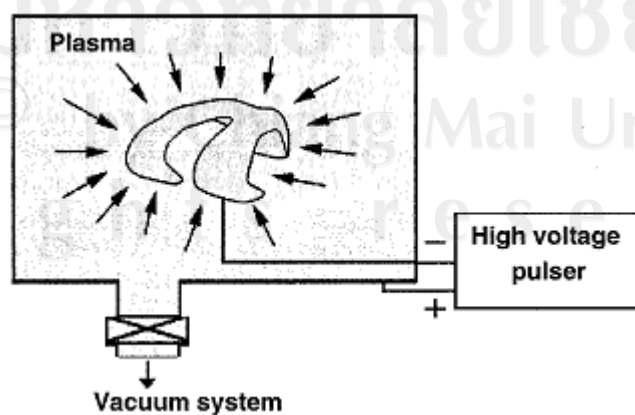
2.3 Plasma immersion ion implantation deposition (PIII-D)

เป็นกระบวนการปลูกฝังไอออนเพื่อสังเคราะห์ฟิล์ม โดยค่าพลังงานของไอออน และปริมาณความหนาแน่นของไอออนแสดงดังรูปที่ 2.1 ซึ่งมีพลังงานของไอออนอยู่ในช่วง $10 - 10^5$ eV และความหนาแน่นของไอออนอยู่ในช่วง $10^{12} - 10^{20}$ ion/cm³ ซึ่งจุดเด่นของ PIII-D คือ ให้พลังงานของไอออนสูงกว่า PVD และ CVD ทำให้ไอออนฝังลงไปในเนื้อของวัสดุที่เป็นเป้าได้ดี ทำให้ฟิล์มที่ได้มีการยึดเกาะที่ดี ถึงแม้ว่า PIII-D จะมีพลังงานของไอออนที่ต่ำกว่า beamline ion implantation แต่ข้อได้เปรียบของ PIII-D ที่มีต่อ beamline ion implantation คือ ทิศทางของการปลูกฝังไอออน กล่าวคือ

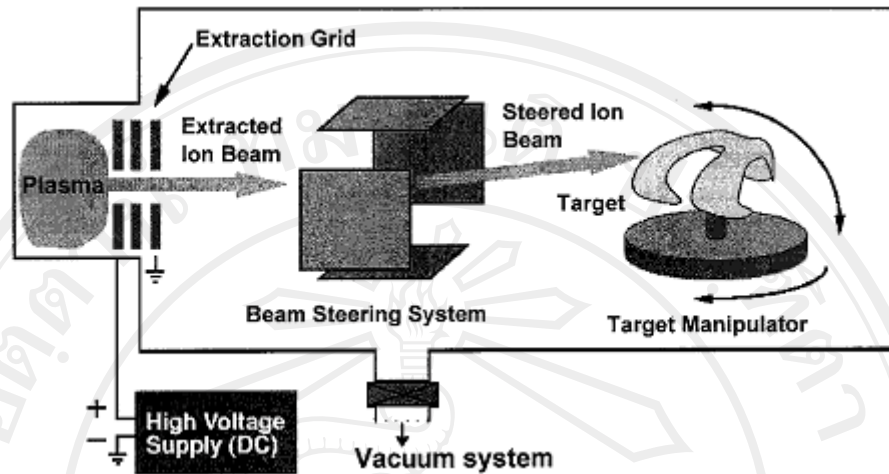
PIII-D สามารถปลูกฝังไอออนได้ทุกทิศทาง และทุกรูปทรงของวัสดุ เพราะวัสดุที่เป็นเป้าจะวางอยู่ในพลาสมา และมีการไบแอสศักย์ไฟฟ้าลบเข้าไปเพื่อดึงดูดไอออน ซึ่งได้แสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งในกรณีของ beamline ion implantation นั้นจะสามารถปลูกฝังได้เพียงด้านเดียว หรือหากต้องการให้ครบทุกด้านต้องทำการหมุนวัสดุที่เป็นเป้าดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.1 พลังงานของไอออนและความหนาแน่นของไอออนในการปลูกฝังไอออนแต่ละเทคนิค
(Anders, 2000)

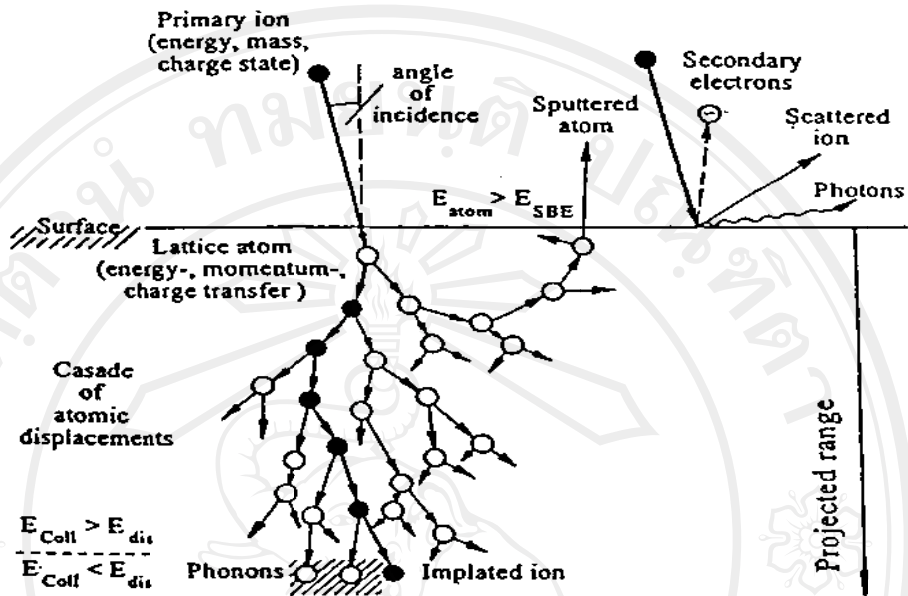


รูปที่ 2.2 การปลูกฝังไอออนแบบ PIII-D (Anders, 2000)



รูปที่ 2.3 การปลูกฝังไอออนแบบ beamline ion implantation (Anders, 2000)

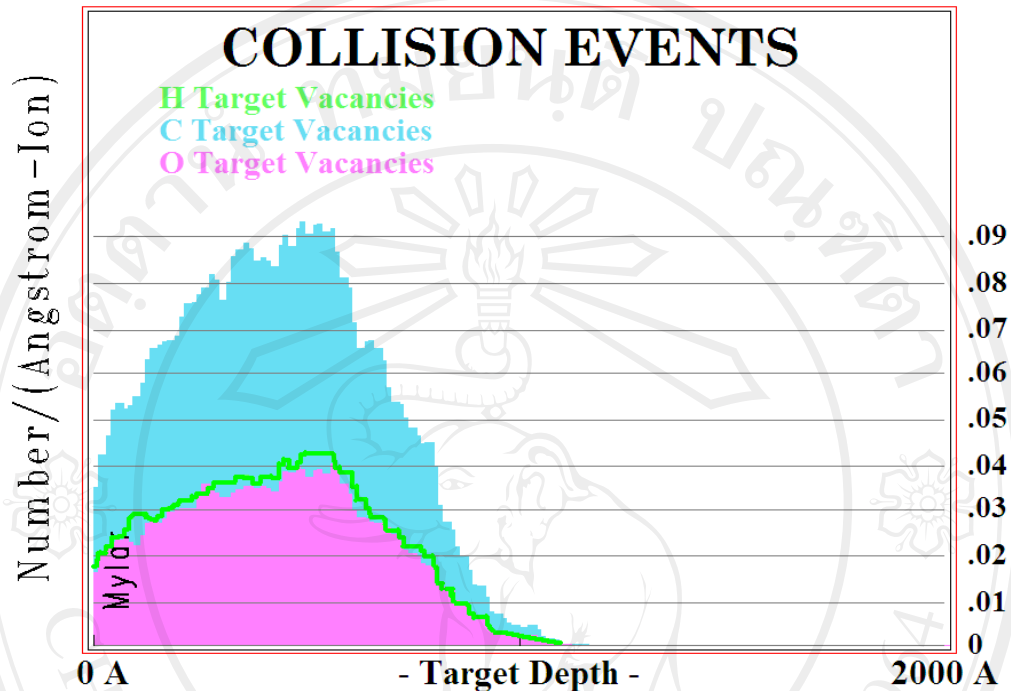
เมื่อไอออนวิ่งเข้าชนผิวของวัสดุที่เป็นเป้าบางส่วนจะกระเจิงออกมา บางส่วนที่วิ่งเข้าไปได้ก็ไปชนกับอะตอมของเป้า เกิดอันตรกิริยาคลอสมป์ ระหว่างไอออนและอะตอมตามรายทางที่เคลื่อนที่ มีผลทำให้อะตอมกระดอนออกจากตำแหน่งเดิม อะตอมเหล่านี้ก็เคลื่อนที่ไปชนอะตอมตัวอื่นๆ เป็นผลให้อะตอมตัวที่ถูกชนกระเด็นออกไปจากตำแหน่งเดิมด้วยเช่นกัน กระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นในช่วงเวลาประมาณ 10^{-11} s ทำให้เกิดบริเวณภายในวัสดุที่เป็นเป้า ที่เต็มไปด้วย interstitials (การแทรกอยู่ผิดตำแหน่งของอะตอม) และ vacancies (ตำแหน่งที่อนุภาคหายไปจากที่ควรมี) นับร้อยละ จุดกระบวนการนี้เรียกว่า collision cascade ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.4 โดยไอออนจะเคลื่อนที่ไปจนกว่าพลังงานที่พุ่งชนน้อยกว่า solid-atom-displacement energy ($E_{\text{call}} < E_{\text{dis}}$) จากนั้นก็จะปล่อยพลังงานความร้อนออกมาแทน ซึ่งเกิดจากการสั่นหรือการหมุนของตัวมันเอง และถ้าอะตอมได้รับพลังงานจากการชนมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่ผิว (surface binding energy) ($E_{\text{atom}} < E_{\text{SBE}}$) อะตอมที่ผิวก็จะหลุดออกไปเป็น sputtered atom แล้วถ้าหากไอออนไปชนและถ่ายเทพลังงานบริเวณผิวของของวัสดุที่เป็นเป้า จนทำให้อิเล็กตรอนของอะตอมเป้าหมายหลุดออกมาจะเรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาใหม่ว่า secondary electrons ส่วนระยะทางที่วัดจากผิวบนสุดลากเส้นตรงไปจนถึงระยะความลึกที่ไอออนหยุดเรียกว่า R_p (projected range) และระยะทางที่ไอออนเคลื่อนที่ทั้งหมดเรียกว่า R (total path length)



รูปที่ 2.4 กระบวนการเคลื่อนที่ของไอออนผ่านผิวโลหะ (Nastasi, 1997)

2.4 อันตรกิริยาระหว่างไอออนกับพอลิเมอร์

พอลิเมอร์จะมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นไฮโดรเจน และคาร์บอน เมื่อไอออนผ่านเข้าไปในเนื้อของพอลิเมอร์ จะทำการสร้าง vacancies ของไฮโดรเจนและคาร์บอนขึ้นโดยมีการกระจายดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดงแบบจำลองจำนวน vacancies ของฟิล์ม PET ซึ่งประกอบด้วยไฮโดรเจน คาร์บอน และออกซิเจนที่ความลึกต่างๆ ที่ไอออนได้วิ่งผ่าน อะตอมที่เกิด vacancies นี้จะเป็นอะตอมที่ไม่เสถียรซึ่งจะพร้อมที่จะรวมตัวกับอะตอมของไอออนที่วิ่งมาจนเกิดโครงสร้างใหม่ภายในพอลิเมอร์ หรืออาจจะรวมกับอะตอมของอื่นของตัวมันเองก็ได้เป็นการ cross-link ระหว่างชั้นของพอลิเมอร์ทำให้สมบัติบางอย่างของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป



รูปที่ 2.5 แบบจำลองจากโปรแกรม SRIM แสดงจำนวน vacancies ของ PET ซึ่งมีใช้เงื่อนไขคือใช้ไอออนของคาร์บอน 1000 ไอออนพลังงาน -15 kV

2.5 ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร (Diamond-like Carbon Film)

ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรเป็นวัสดุที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ในสภาวะกึ่งสถานะ (metastable) ของโครงสร้างออสันฐานของคาร์บอน (amorphous carbon, a-C) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างพันธะ sp^2 และ sp^3 ของอะตอมคาร์บอน (Robertson, 2002)

หากแบ่งตามปริมาณธาตุและโครงสร้าง แบ่งได้ดังนี้

- i) a-C:H (amorphous hydrogenated carbon films)
 - 30-40% Hydrogen เรียก a-C:H hard (sp^3 40%)
 - 40-50% Hydrogen เรียก a-C:H soft (sp^3 60%)
- ii) คาร์บอนอสันฐาน ที่มีปริมาณ sp^3 สูงกว่า 70%
 - 0 % Hydrogen เรียก ta-C (tetrahedral amorphous carbon)
 - 30 % Hydrogen เรียก ta-C:H (tetrahedral amorphous hydrogenate carbon)
- iii) 100 % sp^3 เรียก diamond-like carbon

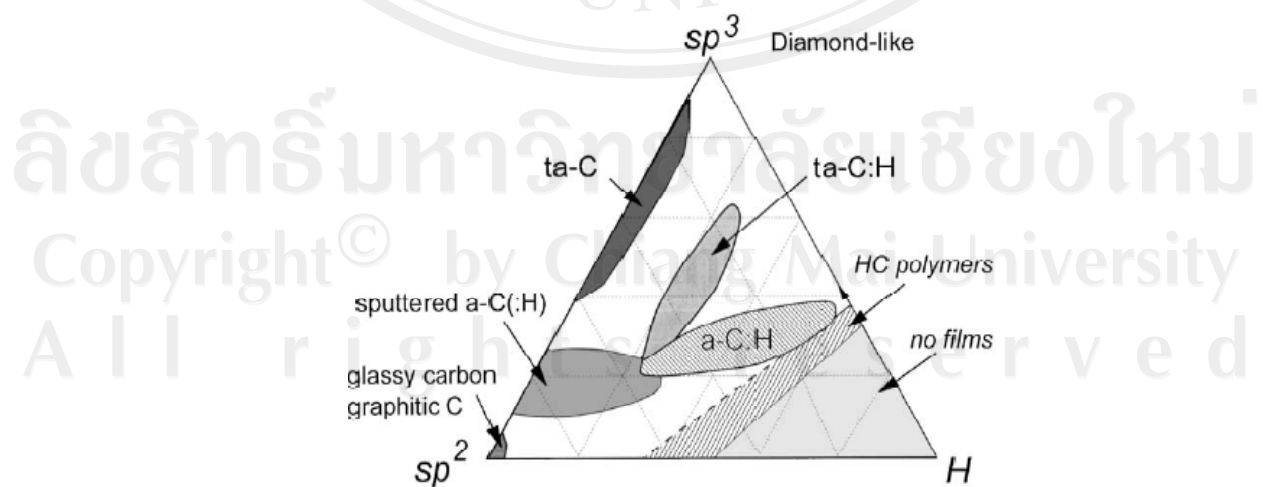
ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรมีโครงสร้างผสมระหว่างพันธะ sp^2 (graphitically bond) และ sp^3 (diamond-bond) ของอะตอมคาร์บอนและลักษณะความคล้ายเพชรขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนของปริมาณ sp^3 ต่อ sp^2 โดยถ้ามีปริมาณ sp^3 มาก ก็จะมี ความคล้ายเพชรมากขึ้น และในแต่ละเฟสจะมีสมบัติแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งเปรียบเทียบสมบัติของของคาร์บอน

อสังฐานต่าง ๆ เมื่อเทียบกับเพชร (diamond), graphite, C_{60} และ polyethylene โดยหากคาร์บอนอสังฐานที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเป็น sp^3 ทั้งหมดจะได้เพชร (diamond) ซึ่งมีความหนาแน่นและความแข็งสูงที่สุดในบรรดาโครงสร้างของคาร์บอนอสังฐานทั้งหมด แต่ถ้าหากโครงสร้างที่ได้ไม่มีโครงสร้างที่เป็น sp^3 อยู่เลยก็จะได้ graphite, C_{60} , glassy C, evaporated C, และ sputter C ในส่วนของค่า energy gap หากมีค่ามากแสดงว่าโครงสร้างนั้นมีความเป็นฉนวนมาก ซึ่งจากตารางจะเห็นว่า graphite เป็นโครงสร้างแบบเดียวที่นำไฟฟ้า แต่ถ้าหากอัตราส่วนของ sp^3 อยู่ที่ 80-88 % จะได้โครงสร้างที่เรียกว่า ta-C (tetrahedral amorphous carbon) หากมีโครงสร้างของไฮโดรเจนผสมลงไป โดยอัตราส่วนของไฮโดรเจนมีต่อ sp^3 ส่งผลต่อความแข็งและความหนาแน่นของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ โดยหากมีปริมาณของไฮโดรเจนมากจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความแข็งและความหนาแน่นลดลง และจากรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงเฟสไดอะแกรมของคาร์บอน หากสังเคราะห์ฟิล์มจากธาตุคาร์บอนอย่างเดียวนั้น เช่น คาร์บอนิก อาร์ค คือ การสร้างพลาสมาจากแก๊สคาร์บอนโดยการอาร์คทำให้คาร์บอนจากสถานะของแข็งไปอยู่ในสถานะพลาสมาแล้วสร้างฟิล์มบนวัสดุที่ต้องการฟิล์มที่ได้คือฟิล์มที่อยู่บริเวณทางด้านซ้ายของเฟสไดอะแกรม ก็จะมีเพียงโครงสร้างของ sp^2 และ sp^3 เท่านั้น โดยอัตราส่วนของ sp^2 และ sp^3 ที่แตกต่างกันก็จะทำให้ได้สมบัติของฟิล์มที่แตกต่างกันดังตารางที่ 2.1 แต่ถ้าหากฟิล์มที่สังเคราะห์ได้เกิดจากพลาสมาของแก๊สไฮโดรคาร์บอน จะทำให้มีองค์ประกอบของไฮโดรเจนผสมเข้ามาทำให้ได้ฟิล์มที่เป็น ta-C:H และ a-C:H ซึ่งจะอยู่บริเวณตรงกลางของเฟสไดอะแกรม ถ้าหากมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนประมาณ 60-70 % ก็จะเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์ เช่น polyethylene แต่ถ้าหากมีอัตราส่วนของไฮโดรเจนมากกว่า 70 % ไปก็

จะไม่เกิดฟิล์ม

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติของโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous carbons) กับเพชร (diamond), graphite, C₆₀ และ Polyethylene (Robertson, 2002)

	sp ³ (%)	H (%)	Density (g cm ⁻³)	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	55	100
Graphite	0	0	2.267	0	-
C ₆₀	0	0	-	1.6	-
Glassy C	0	0	1.3-1.55	0.01	3
Evaporated C	0	0	1.9	0.4-0.7	3
Sputter C	5	0	2.2	0.5	-
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H hard	40	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H soft	60	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0-2.5	50
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01



รูปที่ 2.6 เฟสไดอะแกรมของคาร์บอน (Xu, 1997)

2.6 พลังงานของไอออนกับการเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร (Robertson, 2002)

การเกิดฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรจะเริ่มเกิดที่บริเวณชั้นรองของผิว (sub-surface) จึงเรียกกระบวนการที่ไอออนวิ่งเข้าสู่ผิวของวัสดุเป็นว่า subplantation โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 stage คือ

- collisional stage ในกรณีที่ไอออนมีพลังงานต่ำจนไม่สามารถวิ่งทะลุผ่านชั้นผิวของของวัสดุที่เป็นเป้าไปได้ ไอออนจะเกาะอยู่ที่บริเวณผิวและอยู่ในสถานะพลังงานที่ต่ำที่สุดคือ sp^2 และถ้าไอออนมีพลังงานมากพอที่จะทะลุผ่านผิวไปได้แล้วเข้าแทรกอยู่ภายในเนื้อของวัสดุ (interstitials) ที่เป็นเป้าและเป็นการเพิ่มความหนาแน่นให้กับวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยในขั้นตอนนี้จะใช้เวลาประมาณ 10^{-13} s

- thermalisation stage เมื่อไอออนผ่านเข้าสู่ผิวแล้วจะเสียพลังงานส่วนใหญ่ไปกับการชนแบบยืดหยุ่นกับอะตอมของเป้าหมาย (nuclear stopping) เป็นการถ่ายเทพลังงานสู่อะตอมของเป้าหมายและเมื่อไอออน หรืออะตอมที่ถูกชนหยุดเคลื่อนที่ และยังมีพลังงานเหลืออยู่ก็จะปล่อยพลังงานออกมาในรูปของความร้อน (thermal spike) โดยในขั้นตอนนี้จะใช้เวลาประมาณ 10^{-12} s

- relaxation stage เป็นขั้นตอนที่ไอออนหรืออะตอมเคลื่อนที่ไปหาตำแหน่งที่เสถียรที่สุด ซึ่งในขั้นตอนนี้อะตอมที่มีพลังงานมาก ไอออนจะเลือกกระโดดพลังงานที่ sp^2 โดยจำนวนไอออนที่เลือกไปอยู่ที่ระดับพลังงาน sp^2 หาได้จากสมการที่ (2.14) ส่วนไอออนที่เหลือจากการย้ายระดับพลังงานไป sp^2 จะเลือกกระโดดพลังงานเป็น sp^3 ซึ่งจะเห็นว่าหากพลังงานไอออน (E_i) ยิ่งมีค่ามากจะทำให้จำนวนของไอออนที่ย้ายไปอยู่ที่ระดับพลังงาน sp^2 มีค่ามากขึ้น

$$\beta = 0.016p \left(\frac{E_i}{E_0} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (2.14)$$

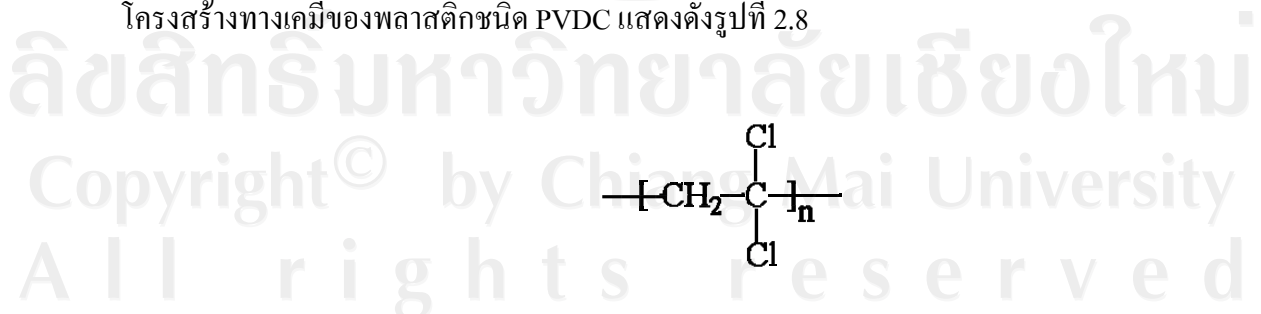
โดยที่ β คือ จำนวนของไอออนที่ย้ายไปอยู่ที่ระดับพลังงาน sp^2

p คือ ค่าคงที่มีค่าประมาณ 1

E_i คือ พลังงานของไอออน

E_0 คือ activation energy of atomic diffusion

ฟิล์ม PVDC หรือมีชื่อทางการค้าว่า Saran ซึ่งคิดค้นโดยบริษัท Dow Chemical ซึ่งในช่วงแรกได้นำมาใช้เคลือบบนเครื่องมือทางทหารเพื่อป้องกันการกัดกร่อนเมื่อสัมผัสกับไอเกลือจากทะเล ผลิตรโดยนำ vinylidene chloride (VDC) ผสมกับ โคลโมโนเมอร์เช่น vinyl chloride (VC) , acrylates (methyl acrylate) และ vinyl nitrile โดยปัจจุบันนี้นิยมใช้กับอาหารทุกชนิดที่ต้องการฟิล์มที่ป้องกันการซึมผ่านของก๊าซและไอน้ำได้ดี รวมทั้งนำไปเคลือบฟิล์มชนิดอื่นๆ เพื่อเพิ่มการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซและไอน้ำ ทั้งยังช่วยให้ฟิล์มหลักนั้นปิดผนึกด้วยความร้อนได้ด้วย โดยโครงสร้างทางเคมีของพลาสติกชนิด PVDC แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของ PVDC (<http://pslc.ws/macrog/kidsmac/saran.htm>, 2008)

จากตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติทั่วไปของ PVDC ซึ่งมีความหนาแน่น 1.60-1.75 g/cm³ จุดหลอมเหลวที่ 160-172 °C, อุณหภูมิการเปลี่ยนเนื้อแก้ว (glass transition temperature, T_g) อยู่ที่

-15 °C ซึ่งก็คืออุณหภูมิที่เฟสอสัณฐานของวัสดุพอลิเมอร์เปลี่ยนไปมาระหว่างสถานะที่ยืดหยุ่น คล้ายยางกับสถานะที่แข็งแบบเนื้อแก้ว (http://en.wikipedia.org/wiki/Glass_transition_temperature, 2008) มีค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength) ค่ามอดุลัสแรงดึง (tensile modulus) และค่าความต้านทานแรงฉีกขาด (tear strength) ประมาณ 19.3-34.5 MPa , 344-551 Mpa และ 10-30 g/25µm ตามลำดับ สามารถยืดออกได้สูงสุดประมาณ 160-400 % มีความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำที่อุณหภูมิ 37.8 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 90 % อยู่ที่ประมาณ 7.9-240 g µm/m² โดยแผ่น PVDC สามารถดูดซับน้ำได้ 0.1 % และมีค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 25 °C ประมาณ 7.9-2,700 cm³ µm/m² d atm และ 1,250-17,300 cm³ µm/m² d atm ตามลำดับ

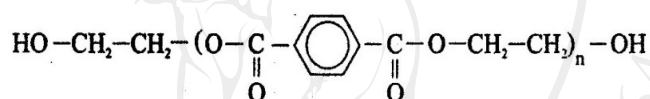
ตารางที่ 2.2 สมบัติทั่วไปของ PVDC (Brody et al, 1997)

Density	1.60-1.75 g/cm ³
T _g	-15 to +2 °C
T _m	160-172 °C
Tensile strength	19.3-34.5 MPa (2,800-5,000 psi)
Tensile modulus	344-551 MPa (50,000-80,000 psi)
Elongation at break	160-400 %
Tear strength	10-30 g/25µm
WVTR	7.9-240 g µm/ m ² d at 37.8 °C, 90% RH (0.02-0.61 g mil/100 in ² d at 95 °F, 90%RH)
O ₂ permeability, 25°C	7.9-2,700 cm ³ µm/ m ² d atm (0.02-6.9 cm ³ mil/100 in ² d atm)
CO ₂ permeability, 25°C	1,250-17,300 cm ³ µm/ m ² d atm (3.2-44 cm ³ mil/100 in ² d atm)
Water absorption	0.1%

2.8 พลาสติก PET (PolyethylenecTerephthalate) (Brody et al, 1997)

PET เป็นพลาสติกที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีประเภทกรดกับแอลกอฮอล์ เช่น กรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid) หรือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate) กับ เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ได้เป็นพอลิเมอร์โซ่ยาว หรือเทอร์มอพลาสติก หลังจากนั้นนำมาบีบอัดเป็นฟิล์มด้วยเครื่องอัดรีด หรือเป่าเป็นฟิล์ม หรือเป่าเป็นรูปร่างต่างๆ ตามต้องการ

ฟิล์ม PET ที่ผลิตมักเป็นฟิล์มที่มีการปรับการจัดเรียงตัวกันของโมเลกุลทั้งสองทิศทาง คือ ทั้งแนวตั้งและแนวนอนเพื่อให้มีความคงรูป ทนต่อสารเคมีและความชื้น มีความใส และสกัดกันก๊าซได้ดี นิยมใช้ทำขวดที่ต้องการความใสและป้องกันการซึมผ่านของก๊าซได้ดี เช่น ขวดน้ำอัดลม ขวดน้ำมัน และขวดน้ำดื่ม เป็นต้น โดยโครงสร้างทางเคมีของ PET แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ PET (Brody et al, 1997)

จากตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติทั่วไปของ PET ซึ่งมีความหนาแน่น 1.29-1.40 g/cm³ จุดหลอมเหลวที่ 254-265 °C, อุณหภูมิการเปลี่ยนเนื้อแก้ว (glass transition temperature, T_g) อยู่ที่ 73-80 °C มีค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength) , ค่ามอดุลัสแรงดึง (tensile modulus) และค่าความต้านทานแรงฉีกขาด (tear strength) ประมาณ 48.2-72.3 MPa , 2,756-4,135 Mpa และ 30 g/25µm ตามลำดับสามารถยืดออกได้สูงสุดประมาณ 30-3000 % มีความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำที่อุณหภูมิ 37.8 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 90 % อยู่ที่ประมาณ 390-510 g µm/m² โดยแผ่น PET สามารถดูดซับน้ำได้ 0.1-0.2 % และมีค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 25 °C ประมาณ 1.2-2.4 x 10³ cm³ µm/m² d atm และ 5.9-9.8 x 10³ cm³ µm/m² d atm ตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 สมบัติทั่วไปของ PET (Brody et al, 1997)

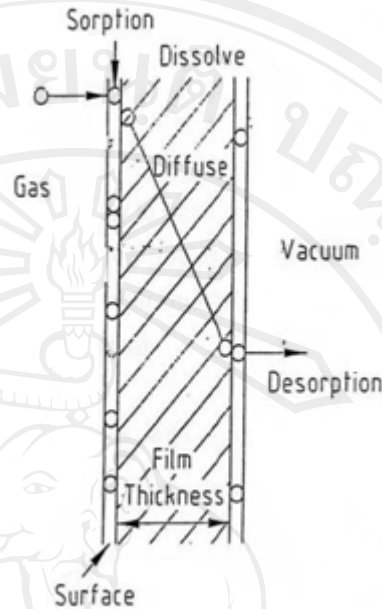
T_g	73-80°C (163-176°F)
T_m	245-256°C (473-509°F)
Density	1.29-1.40 g/cm ³
Typical yield, 25 µm (1mil) film	30 m ² /kg (21,100 in ² /lb)
Tensile strength	48.2-72.3 mPa (7.0-10.5 x 10 ³ psi)
Tensile modulus	2,756-4,135 mPa (4-6 x 10 ⁵ psi)
Elongation at break	30-3,000 %
Tear strength	30 g/25µm (0.066 lb/mil)
WVTR	390-510 g µm/ m ² day at 37.8 °C, 90% RH (1.0-1.3 g mil/100 in ² 24 h at 100 °F, 90%RH)
O ₂ permeability, 25°C	1.2-2.4 x 10 ³ cm ³ µm/ m ² d atm (3.0-6.1 cm ³ mil/100 in ² 24 h atm)
CO ₂ permeability, 25°C	5.9-9.8 x 10 ³ cm ³ µm/ m ² d atm (15-25 cm ³ mil/100 in ² 24 h atm)
Water absorption, 0.32 cm thick, 24 h	0.1-0.2%

2.9 กระบวนการการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์มบรรจุภัณฑ์

เนื่องจากมีความแตกต่างกันของความดันทั้งสองด้านของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ทำให้ก๊าซสามารถผ่านฟิล์มไปได้ไม่มากนัก โดยขึ้นตอนดังนี้ (ดูรูปที่ 2.10 ประกอบ)

- อะตอมและโมเลกุลของก๊าซชนเข้ากับผิวหน้าของฟิล์มบรรจุภัณฑ์
- เกิดการดูดซับ (sorption)
- ระหว่างเกิดการดูดซับ ก๊าซบางโมเลกุลอาจมีการแตกตัว (dissociation) กลายเป็นอะตอมได้
- ก๊าซเข้าสู่สมดุลการละลายที่ผิวของฟิล์มบรรจุภัณฑ์
- ก๊าซทำการแพร่ไปยังอีกด้านของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ตามเกรเดียนต์ของความเข้มข้น
- อะตอมของก๊าซรวมตัวกันเป็นโมเลกุลที่ผิวอีกด้านของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ (ถ้าเกิดการแตกตัวในขั้นตอนที่ 3)

- ก๊าซจะถูกคายออก (desorption) หรือปล่อยออก (release)



รูปที่ 2.10 กระบวนการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์ม (Brody et al, 1997)

2.10 สัมประสิทธิ์การแพร่ สัมประสิทธิ์การละลาย และสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Brody et al, 1997)

สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) หมายถึงความสามารถในการส่งผ่านของโมเลกุลผ่านฟิล์ม ด้วยการเคลื่อนที่เนื่องจากอุณหภูมิ (thermal motion) ของโมเลกุล โดยค่าของสัมประสิทธิ์การแพร่ที่มีค่ามากจะหมายถึงโมเลกุลจะสามารถแพร่ผ่านได้ดี ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จะขึ้นกับขนาดของโมเลกุล และอุณหภูมิ โดยค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นหรือมีขนาดโมเลกุลของก๊าซที่เล็ก และจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลงหรือโมเลกุลของก๊าซมีขนาดใหญ่ โดยสัมประสิทธิ์การแพร่หาได้จาก Fick's First law ใน 1 มิติ

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.6)$$

เมื่อ F คือ อัตราการไหลหรือฟลักซ์ของการแพร่

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่

c คือ ความเข้มข้นของของไหลที่จะแพร่ผ่านตัวกลาง

x คือ ระยะที่ก๊าซหรือของไหลแพร่ผ่านตัวกลาง

พิจารณาแผ่นพลาสติกความหนา l กั้นระหว่างบริเวณความเข้มข้นที่ต่างกัน 2 แห่งดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยที่ตำแหน่ง $x = 0$ มีความเข้มข้น $c = c_2$ และที่ $x = l$, $c = c_1$ เมื่อนำมาแทนในสมการ (2.6) จะได้

$$F = D \frac{c_2 - c_1}{l} \quad (2.7)$$

$$D = \frac{Fl}{c_2 - c_1} \quad (2.8)$$

สัมประสิทธิ์การละลาย (solubility coefficient) หมายถึงความสามารถในการละลายของตัวทำละลายกับตัวถูกละลาย ซึ่งในกรณีของงานวิจัยนี้จะหมายถึงก๊าซกับแผ่นฟิล์ม โดยค่าของสัมประสิทธิ์การละลายจะขึ้นอยู่กับ ชนิดของแผ่นฟิล์ม และชนิดของก๊าซโดยก๊าซที่มีจุดเดือดสูงและสามารถกลายเป็นของเหลวได้ง่ายจะสามารถละลายเข้ากับฟิล์มได้ดี ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การละลายมีค่ามาก โดยค่าสัมประสิทธิ์การละลายจะมาจาก Henry's law คือ

$$p = kc \quad (2.9)$$

ให้ $S = 1/k$ จะได้

$$c = Sp \quad (2.10)$$

$$S = \frac{c}{p} \quad (2.11)$$

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์การละลาย

c คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย

p คือ partial pressure ของตัวถูกละลาย

สัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeability coefficient) คือค่าที่บอกถึงความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซผ่านฟิล์ม โดยค่าของสัมประสิทธิ์การซึมผ่านที่มีค่ามากจะหมายถึงก๊าซจะมีการซึมผ่านฟิล์มได้ดี ซึ่งค่านี้ได้มาจากผลคูณกันระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่กับสัมประสิทธิ์การละลาย

$$P = DS \quad (2.12)$$

จากสมการ (2.7) เนื่องจากการวัดความดันนั้นวัดได้ง่ายกว่าความเข้มข้น จึงสามารถแทนความเข้มข้นจากสมการ (2.10) ลงใน (2.7) จะได้

$$F = DS \frac{p_2 - p_1}{l} \quad (2.13)$$

แทนสมการ (2.12) ลงใน (2.13) จะได้

$$F = P \frac{p_2 - p_1}{l} \quad (2.14)$$

เนื่องจาก F คืออัตราการไหลต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่สามารถเขียนได้เป็น

$$F = \frac{q}{At} \quad (2.15)$$

แทนสมการ (2.15) ลงใน (2.14) จะได้

$$\frac{q}{At} = P \frac{p_2 - p_1}{l} \quad (2.16)$$

$$P = \frac{ql}{At\Delta p} \quad (2.17)$$

เมื่อ P คือ สัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeability coefficient) $\left(\frac{\text{kg m}}{\text{m}^2 \text{s Pa}}\right)$

q คือ ปริมาณก๊าซที่ไหลผ่านฟิล์ม (kg)

l คือ ความหนาของฟิล์ม (m)

A คือ พื้นที่หน้าตัดที่ก๊าซไหลผ่าน (m^2)

t คือ เวลาที่ก๊าซใช้ในการไหลผ่านฟิล์ม (s)

Δp คือความแตกต่าง partial pressure ระหว่างฟิล์มทั้งสองด้าน (Pa)