
การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ Dielectric Relaxations of Polymers

พรเพ็ญ อาทรงกิจวัฒน์*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Pornpen Atorngitjwat*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

บทคัดย่อ

การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกเป็นการตอบสนองของโมเลกุลที่มีประจุต่อสนามไฟฟ้า การเคลื่อนไหวของโมเลกุลที่มีประจุขึ้นอยู่กับช่วงความถี่ และช่วงอุณหภูมิที่สามารถทดสอบได้ การผ่อนคลายของพอลิเมอร์ที่สามารถสังเกตได้จะเกี่ยวข้องกับควมมีขั้วและการเคลื่อนไหวของไอออน โดยทั่วไปปรากฏการณ์ของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์จะแสดงในรูปของคอมเพลกซ์ไดอิเล็กทริกเปอร์มีทิวิตี ซึ่งประกอบด้วยส่วนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และส่วนอุดมคติของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก การผ่อนคลายของโพลาริเซชันโมเลกุลในพอลิเมอร์ที่สามารถวัดได้โดยทั่วไปมีอยู่ด้วยกัน 2 กระบวนการคือ การผ่อนคลายในขอบเขตจำกัดซึ่งจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ เรียกว่าการผ่อนคลายแบบโลคอล และการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์แบบไมโครบราวเนียน ซึ่งจะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์เรียกว่าการผ่อนคลายแบบเซ็กเมนทอล นอกจากนี้ในทางปฏิบัติที่ความถี่ต่ำและอุณหภูมิสูงการเคลื่อนที่ของไอออนในวัสดุพอลิเมอร์จะรบกวนค่าคงที่ของการสูญเสียพลังงาน ดังนั้นโมเดลที่ใช้อธิบายลักษณะการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์อย่างสมบูรณ์คือ Havriliak and Negami โมเดล

คำสำคัญ : การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก เปอร์มีทิวิตี คอมเพลกซ์ไดอิเล็กทริก โพลาริเซชัน

Abstract

Dielectric relaxation is based on analysis of the response of charged species to an electric field. The motions of charged species depend on the accessible frequency and temperature windows. The motions visible for polymers involve dipole and ion motions. Dielectric relaxations of polymeric materials are most common to analyze data in the complex dielectric which contains two terms of the real and imaginary part permittivity. The real and imaginary part permittivities are called the dielectric constant and dielectric loss respectively. There are two dipolar relaxations that are frequently observed in polymers; the local relaxation, due to rotation of dipole side-chains and dipole-caged motion and the segmental relaxation, arising from micro-Brownian motion of molecular chains. Both relaxation processes are observed below and above the glass transition temperature of polymers, respectively. In addition to relaxation peaks, a contribution of an ionic conductivity to the loss is often observed in the dielectric spectra of polymers at low frequencies and high temperatures. Therefore experimentally, the complete dielectric spectrum is analyzed by Havriliak and Negami model.

Keywords : dielectric relaxation, permittivity, complex dielectric, polarization

*E-mail: pornpena@buu.ac.th

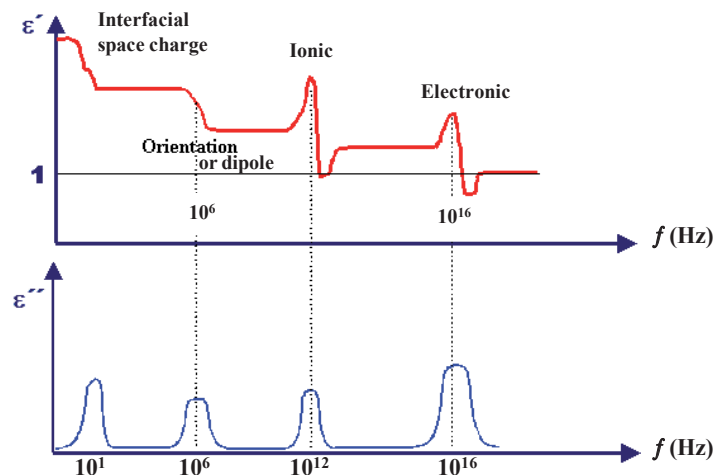
บทนำ

การศึกษาการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ (dielectric relaxations of polymers) เป็นแนวทางใหม่ที่ทำให้ นักพอลิเมอร์สามารถเข้าถึงโครงสร้างและเข้าใจสมบัติของพอลิเมอร์ ในระดับโมเลกุล การผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ อาศัยหลักการพื้นฐานของไดอิเล็กทริกสเปกโทรสโคปี (dielectric spectroscopy) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงกระทำต่อกันระหว่างสนามแม่เหล็กไฟฟ้ากับความถี่ของวัสดุในช่วงความถี่ 10^6 ถึง 10^{12} เฮิรตซ์ และในช่วงอุณหภูมิระหว่าง -200 ถึง 350 องศาเซลเซียส การผ่อนคลายของวัสดุที่สามารถวัดได้ในช่วงความถี่และอุณหภูมิ ดังกล่าวนี้เกี่ยวข้องกับความถี่ของวัสดุและการเคลื่อนไหวของ ไอออน (Kasap, 2002; Solymar & Walsh, 1998; William & Callister, 2000) เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุกับประจุ วัสดุ จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดพฤติกรรมที่เรียกว่าโพลาริเซชัน โดยทั่วไป โพลาริเซชันในวัสดุสามารถเกิดได้ 4 แบบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ (Kasap, 2002) ดังแสดงในภาพที่ 1 คือ อิเล็กทรอนิกส์ (electronic) อะตอมมิก (atomic polarization) โอเรียนเทชัน หรือไดโพล (orientation or dipole) และอินเทอร์เฟซเชียล หรือสเปซชาร์จ โพลาริเซชัน (interfacial or space charge polarizations) (1) อิเล็กทรอนิกส์โพลาริเซชันเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งศูนย์กลางของอิเล็กตรอนจากนิวเคลียส เมื่อได้รับสนามไฟฟ้า (2) อะตอมมิกโพลาริเซชัน เกิดจากพันธะระหว่างอะตอมถูกยืดออก หรือมีการเปลี่ยนแปลงการเรียงตัวของ อะตอมมิกนิวคลีโอไอในโมเลกุลเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า (3) โอเรียนเทชันหรือไดโพลโพลาริเซชันเกิดเนื่องจากโมเลกุลมีขั้วเกิดการหมุน

สั้นหรือเคลื่อนที่เพื่อเรียงตัวในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ และ (4) อินเทอร์เฟซเชียลหรือสเปซชาร์จโพลาริเซชัน เป็นกระบวนการที่เกิดจากการสะสมของไอออนที่พื้นผิวของวัสดุ กับพื้นผิวของอิเล็กโทรด หรือระหว่างพื้นผิวของวัสดุที่มีความต่างของความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งโดยทั่วไปจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง และความถี่ต่ำ โดยทั่วไปสำหรับวัสดุพอลิเมอร์การเกิดโพลาริเซชันแบบโอเรียนเทชัน หรือไดโพล โพลาริเซชัน จะมีความสำคัญมากที่สุดเพราะจะแสดงถึงการเคลื่อนไหวในระดับโมเลกุล ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ และความสามารถในการนำไปใช้งาน ในด้านต่างๆ เพื่อความเข้าใจของผู้อ่านก่อนที่กล่าวถึงการศึกษา ทางพลวัตโดยไดอิเล็กทริกสเปกโทรสโคปีของพอลิเมอร์ใน บทความต่อไป บทความนี้จะกล่าวถึงหลักการพื้นฐานของ ไดอิเล็กทริกสเปกโทรสโคปี กระบวนการต่างๆ ที่เกี่ยวกับการผ่อนคลายของพอลิเมอร์ การวัดค่าการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก ของพอลิเมอร์และลักษณะของกราฟที่ได้จากการวัดค่าการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกตามลำดับ

หลักการพื้นฐานของไดอิเล็กทริกสเปกโทรสโคปี

หลักการพื้นฐานของไดอิเล็กทริกสเปกโทรสโคปีเริ่มจากการให้สนามไฟฟ้ากับตัวเก็บประจุ หรือเรียกว่าคาปาซิเตอร์ (capacitor) ที่อยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กโทรด 2 แผ่น สิ่งที่เกิดขึ้นคือ ประจุบวกถูกเก็บไว้ที่แผ่นอิเล็กโทรดแผ่นหนึ่ง ส่วนประจุลบ ถูกเก็บไว้ในแผ่นอิเล็กโทรดอีกแผ่นที่ขนานกัน (เห็นได้จากภาพที่ 2) ความจุไฟฟ้า (capacitance) ที่ปราศจากวัสดุที่เป็นตัวเก็บ ประจุและอยู่ในระบบสุญญากาศ (C_0) มีความสัมพันธ์กับ ปริมาณประจุที่เก็บในแผ่นอิเล็กโทรดคู่ขนานทั้ง 2 แผ่น (Q_0)



ภาพที่ 1 กราฟแสดงโพลาริเซชันของวัสดุในช่วงความถี่ต่างๆ (ปรับปรุงจาก Kasap, 2002)

และความต่างศักย์ของแผ่นคู่ขนาน (V_0) ดังสมการที่ (1) (Blythe, 1979; Daniel, 1967; Hedvig, 1977; Kasap, 2002; Solymar & Walsh, 1998; William & Callister, 2000)

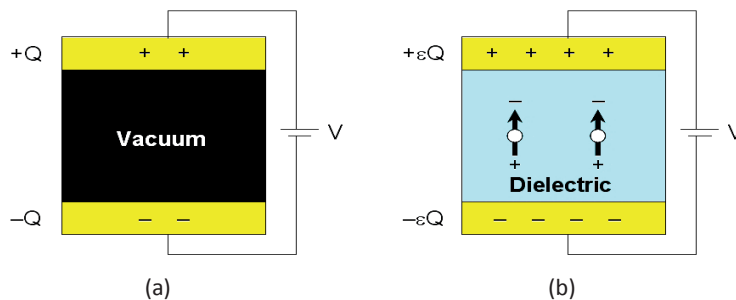
$$C_0 = \frac{Q_0}{V_0} \quad (1)$$

เมื่อใส่แผ่นวัสดุที่เป็นตัวเก็บประจุเข้าไประหว่างแผ่นอิเล็กโทรดคู่ขนานดังกล่าว ความจุไฟฟ้าบนแผ่นอิเล็กโทรดจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากความสามารถของวัสดุเก็บประจุในการปรับสนามไฟฟ้าให้เป็นกลางซึ่งจะทำให้แผ่นคู่ขนานสามารถเก็บประจุได้เพิ่มขึ้น ประจุบนแผ่นอิเล็กโทรดทั้งสองจึงเพิ่มจาก Q_0 เป็น Q และค่าความจุไฟฟ้าจาก C_0 เพิ่มขึ้นเป็น C การเพิ่มของประจุ Q เกี่ยวข้องกับการเกิดโพลาริเซชัน (polarization, P) ที่เหนี่ยวนำในวัสดุไดอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้า (ดังภาพที่ 2) ส่งผลให้อัตราส่วนของ C ต่อ C_0 มีความสัมพันธ์กับ Q และ P เป็นดังสมการที่ (2)

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q + P}{Q} \quad (2)$$

อัตราส่วนของ C ต่อ C_0 เรียกว่า เรเลทีฟ เพอร์มิททิวิตี (relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เนื่องจากความจุไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันกับพื้นที่ A และระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรดหรือความหนาของวัสดุเก็บประจุ l ดังนั้นจึงสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พื้นที่ และระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรด ดังแสดงในสมการที่ (3) เมื่อ ϵ_0 เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสภาวะสุญญากาศ (vacuum permittivity) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.85×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (3)$$



ภาพที่ 2 แผนภาพของแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรดที่ได้รับสนามไฟฟ้าใน (a) สภาวะสุญญากาศ และ (b) วัสดุเก็บประจุ

จากทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้า ความหนาแน่นของฟลักซ์ไฟฟ้าหรือค่าการแทนที่ ไดอิเล็กทริก (dielectric displacement) K มีค่าเท่ากับปริมาณประจุที่เก็บอยู่ในแผ่นอิเล็กโทรด และผลของการเกิดโพลาริเซชัน P ต่อสนามไฟฟ้าที่ได้รับ E สำหรับวัสดุใดๆ ที่วางอยู่ระหว่างแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรดเรียกว่า ไดอิเล็กทริกซ์เซพทิบิลิตี (dielectric susceptibility) χ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\epsilon - 1$ ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่าง P , K , χ , E , ϵ จึงแสดงได้ดังสมการที่ (4)

$$P = \chi \epsilon_0 E = K - \epsilon_0 E \quad (4)$$

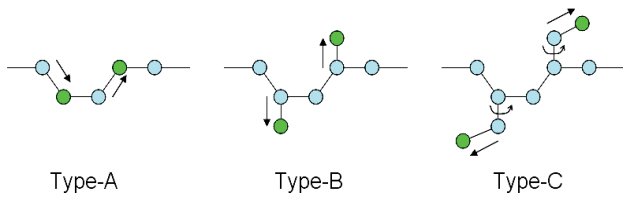
เมื่อพิจารณาในระดับโมเลกุลสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อวัสดุได้รับสนามไฟฟ้า ประจุที่อยู่ศูนย์กลางในโมเลกุลมีการขยับเคลื่อนที่ซึ่งจะทำให้ค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่นกรณีของการเกิดไดอิเล็กทริกโพลาริเซชัน ถ้าศูนย์กลางของประจุไฟฟ้าขยับเคลื่อนด้วยปริมาณ δ และมีประจุทั้งหมดเป็นจำนวน e โมเลกุลจะมีค่าไดโพลโมเมนต์ μ เท่ากับ $e\delta$ (Exner, 1975) ค่าไดโพลโมเมนต์ถือเป็นปริมาณเวกเตอร์ชนิดหนึ่ง เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าในปริมาณน้อย ค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเดี่ยวจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าสนามไฟฟ้าที่ตั้งต้น ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่างค่าโพลาริเซชัน ไดโพลโมเมนต์ และจำนวนไดโพลต่อหน่วยปริมาตร N_m สามารถเขียนได้ดังแสดงในสมการที่ (5)

$$P = N_m \mu \quad (5)$$

การผ่อนคลายของโพลาริเซชันพอลิเมออร์

โพลาริเซชันพอลิเมออร์จำแนกได้เป็น 3 ประเภทหลักตามทิศทางการเกิดโพลาริเซชันของโมเลกุลในโครงสร้างของพอลิเมออร์ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 3 ได้แก่ ประเภทที่ 1 เรียกว่า Type A เป็น

พอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการโพลาริซชันนานกับสายโซ่หลัก ตัวอย่างเช่น poly(cis-1,4-isoprene) ประเภทที่ 2 เรียกว่า Type B เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการโพลาริซตั้งฉากกับสายโซ่หลัก ตัวอย่างเช่น poly(vinyl-chloride) และประเภทที่สามคือ Type C เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการโพลาริซอยู่ที่หัวของหมู่แทนที่ ซึ่งต่ออยู่บนสายโซ่หลัก และมีการหมุนในช่วงเวลาที่สั้นกว่าการเคลื่อนไหวของสายโซ่หลัก (Schonhals, 2003; Stockmayer, 1967)



ภาพที่ 3 การผ่อนคลายของโพลาริเซเบิลพอลิเมอร์แบบต่างๆ (ปรับปรุงจาก Schonhals, 2003)

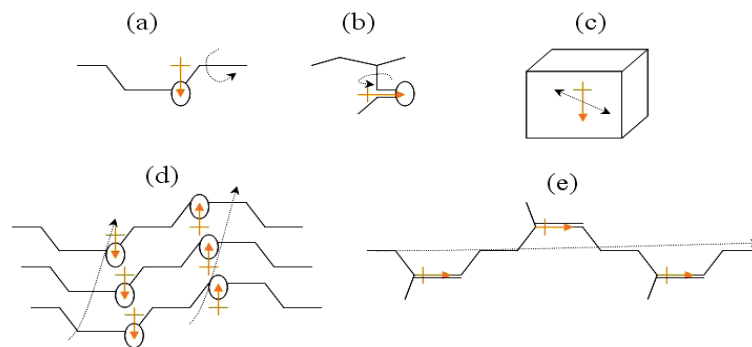
โดยทั่วไปการผ่อนคลายที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของโมเลกุลพอลิเมอร์ แบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลักคือ มีการผ่อนคลายบางส่วนภายในขอบเขตเนื้อที่จำกัด และการผ่อนคลายของสายโซ่พอลิเมอร์ (แสดงในภาพที่ 4) การผ่อนคลายภายในขอบเขตที่จำกัดจะเกิดขึ้นในเวลาสั้น คือใช้เวลาประมาณ 10^{-10} ถึง 10^{-12} วินาที (Kremer & Schonhals, 2003) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ โดยจะเรียกพฤติกรรมนี้ว่า การผ่อนคลายแบบโลคอล (local relaxation) และโดยทั่วไปจะใช้แทนด้วยสัญลักษณ์เบต้า (β) การผ่อนคลายของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งจะใช้เวลาในการผ่อนคลายนานกว่าการผ่อนคลายแบบโลคอล (ประมาณ 10^{-4} ถึง 10^{-2} วินาที) ที่อุณหภูมิซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ ซึ่งจะ

เรียกว่าการผ่อนคลายแบบเซ็กเมนทอล (segmental relaxation) โดยทั่วไปจะใช้แทนด้วยสัญลักษณ์แอลฟา (α) ภาพที่ 4 แสดงการผ่อนคลายของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ในแบบต่างๆ ได้แก่ (a) การผ่อนคลายของสายโซ่หลักแบบเพลาข้อเหวี่ยง เช่น poly(ethylene oxide) (b) การผ่อนคลายของสายโซ่รองที่ต่อกับสายโซ่หลัก เช่น poly(methyl-methacrylate) (c) การผ่อนคลายภายในเนื้อที่จำกัด (d) การผ่อนคลายของส่วนย่อยของสายโซ่พอลิเมอร์ทั้งหมดที่อยู่ในบริเวณเดียวกัน เช่น poly(ethylene oxide) และ (e) การผ่อนคลายของสายโซ่หลักทั้งสายซึ่งขนานกับความสามารถในการโพลาริซของโมเลกุล เช่น poly(cis-1,4-isoprene) การผ่อนคลายแบบ (a) ถึง (c) จัดเป็นการผ่อนคลายแบบโลคอล ส่วนการผ่อนคลายแบบ (d) และ (e) เป็นการผ่อนคลายแบบเซ็กเมนทอล

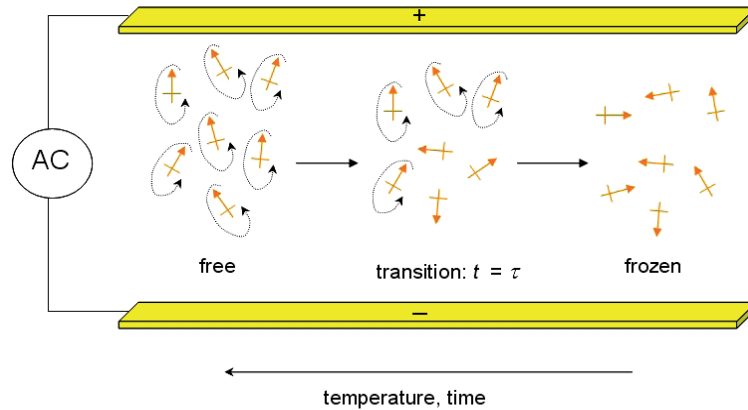
พฤติกรรมของการผ่อนคลายของโพลาริเซเบิลโมเลกุลจะได้รับอิทธิพลจากทั้งอุณหภูมิและเวลาดังแสดงในภาพที่ 5 ซึ่งอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิสูงและระยะเวลาในระดับหนึ่งภายใต้สนามไฟฟ้า โพลาริเซเบิลโมเลกุลมีการเรียงตัวอย่างอิสระตามเฟสสนามไฟฟ้าที่ให้ และที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาด้าน พลังงานไฟฟ้าที่ไม่เพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลมีชั่วเรียงตัวตามเฟสของสนามไฟฟ้า แต่ที่ระยะเวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สามารถทำให้โมเลกุลเปลี่ยนจากสถานะจากหยุดนิ่งเข้าสู่สภาวะการเคลื่อนที่เพื่อจัดเรียงตัวที่จะนำไปสู่การเกิดโพลาริเซชันของโมเลกุลเวลาดังกล่าวเรียกว่าเวลาของการผ่อนคลาย (relaxation time, τ)

การวัดค่าการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์

ปรากฏการณ์ของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกสะท้อนถึงการหน่วงที่เกิดขึ้นจากผลตอบรับความถี่ของโพลาริเซเบิลโมเลกุลเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า แต่การจัดเรียงตัวของโมเลกุลพอลิเมอร์ไม่สามารถดำเนินไปตามการผันแปรของสนามไฟฟ้าได้ในทันที



ภาพที่ 4 การผ่อนคลายที่เกิดขึ้นได้ในพอลิเมอร์ (ปรับปรุงจาก Kremer & Schonhals, 2003)



ภาพที่ 5 อิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาต่อการเปลี่ยนจากสถานะหยุดนิ่งเข้าสู่สถานะเคลื่อนที่ภายใต้สนามไฟฟ้า (Schonhals & Kremer, 2003)

จึงมักแสดงผลตอบรับความถี่ในรูปแบบของคอมเพลกซ์ไดอิเล็กทริกเพอร์มิททิวิตี (complex dielectric permittivity, ϵ^*) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และเป็นฟังก์ชันกับเวลา $\epsilon(t)$ ดังแสดงในสมการที่ (6) (Schonhals & Kremer, 2003)

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\epsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (6)$$

เมื่อ ω เป็นความถี่เชิงมุม ($\omega = 2\pi f$) $\epsilon'(\omega)$ เป็นส่วนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (real part the permittivity) ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพลังงานที่ผันกลับซึ่งสะสมไว้ในระบบต่อเวลา $\epsilon''(\omega)$ เป็นส่วนอุดมคติของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับการสูญเสียพลังงานในรูปแบบต่างๆ ต่อเวลา จึงนิยมเรียกว่าค่าคงที่

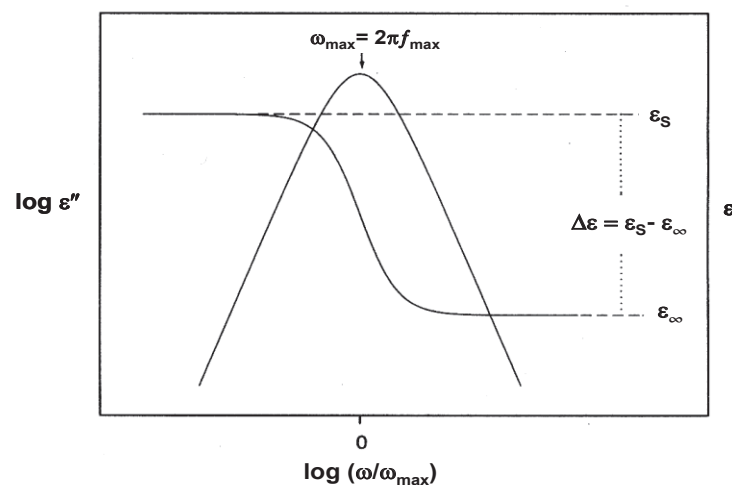
ของการสูญเสียพลังงาน (dielectric loss) และ ϵ_∞ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่สูง หรือเรียกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ไม่เกิดการผ่อนคลาย (unrelaxed dielectric constant)

ลักษณะกราฟที่ได้จากการวัดค่าการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก

ค่าการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกในอุดมคติจะอยู่ในรูปของเดอบายฟังก์ชัน (Debye function) (สมการที่ (7)) คือ กราฟของค่าคงที่ของการสูญเสียพลังงาน (ϵ'') จะเป็นรูปสมมาตรระฆังคว่ำ (แสดงในภาพที่ 6) (Hedvig, 1977; Schonhals & Kremer, 2003)

สมการเดอบายฟังก์ชัน เขียนได้ดังสมการที่ (7)

$$\epsilon_D^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1+i\omega\tau_D} \quad (7)$$



ภาพที่ 6 ลักษณะกราฟในอุดมคติแบบเดอบายฟังก์ชันของ ϵ' และ ϵ'' ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ปกติ (Schonhals & Kremer, 2003)

เมื่อ τ_D = the Debye relaxation time ซึ่งสัมพันธ์กับ $\omega_{max} = 2\pi f_{max} = 1/\tau_D$

$\Delta\varepsilon$ เป็นค่าผลต่างของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำ (ε_s) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่ความถี่สูง (ε_∞) เรียกว่า ความแรงของการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก (dielectric relaxation strength) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่าไดโพลโมเมนต์ตามทฤษฎีของ Frohlich-Kirkwood (Hedvig, 1977) ดังสมการ (8)

$$\Delta\varepsilon = \frac{3\varepsilon_s}{3\varepsilon_s + \varepsilon_\infty} \frac{4\pi N_r}{3kT} \left(\frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 g_r \mu^2 \quad (8)$$

N_r = ความเข้มข้นของหน่วยซ้ำ, k = ค่าคงที่โบลซ์มานน์ และ g_r = Kirkwood reduction factor ซึ่งเกี่ยวข้องกับค่าเฉลี่ยการจัดเรียงตัวของขั้วโมเลกุล

ในทางปฏิบัติค่าผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกสำหรับพอลิเมอร์มักแสดงลักษณะของกราฟค่าคงที่ของการสูญเสียพลังงานที่กว้างกว่าที่ได้จากกราฟในอุดมคติ และรูปร่างของกราฟค่าคงที่ของการสูญเสียพลังงาน เป็นแบบไม่สมมาตร ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงโมเดลของเดอบายครั้งแรกเป็นดังสมการที่ (9) ซึ่งเรียกว่า Cole-Cole relation (Hedvig, 1977)

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^m} \quad (9)$$

เมื่อ τ_{CC} = Cole - Cole relaxation time, m = ค่าคงที่ ($0 < m \leq 1$) ในการปรับสมมาตรของความกว้าง (symmetric broadening parameter)

ต่อมาได้มีการปรับปรุงสมการของ Cole - Cole ที่มีความไม่สมมาตรของกราฟค่าคงที่ของการสูญเสียพลังงานที่ความถี่สูง เป็นดังสมการที่ (10) ซึ่งเรียกว่า Cole - Davidson (Blythe, 1979; Hedvig, 1977)

$$\varepsilon_{CD}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau_{CD})^n} \quad (10)$$

เมื่อ τ_{CD} = Cole - Davidson relaxation time, n = ค่าคงที่ ($0 < n \leq 1$) ปรับความไม่สมมาตรของกราฟที่ความถี่สูง (asymmetric broadening parameter)

ต่อมา Havriliak and Negami (HN) ได้รวมความสัมพันธ์ของ Debye, Cole-Cole และ Cole - Davidson ดังสมการที่ (11)

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^m]^n} \quad (11)$$

เมื่อ $0 < m, mn \leq 1$

นอกจากนี้ในทางปฏิบัติยังพบว่าที่ความถี่ต่ำและอุณหภูมิสูง การเคลื่อนที่ของไอออนในพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นและรบกวนลักษณะกราฟ

ค่าคงที่ของการสูญเสียพลังงาน ($\varepsilon'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 + \omega^s}$) ซึ่ง s แสดง

ลักษณะของการเคลื่อนที่ของไอออน ($s \leq 1$) แต่การเคลื่อนที่ของไอออนในวัสดุพอลิเมอร์ไม่รบกวนกราฟของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังนั้นในทางปฏิบัติสมการ complex dielectric permittivity ที่ใช้จะอยู่รูปดังสมการที่ (12) (Blythe, 1979; Hedvig, 1977; Schonhals & Kremer, 2003)

$$\varepsilon^*(\omega) = i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} + \sum_i \varepsilon_{HN,i}^*(\omega) \quad (12)$$

บทสรุป

การเคลื่อนไหวในเชิงพลวัตของพอลิเมอร์เรียกว่าการผ่อนคลายซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ ส่วนการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก เป็นการผ่อนคลายภายใต้สนามไฟฟ้าของโพลาริเซชันไดโพลโมเลกุลในโครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยทั่วไปการเคลื่อนไหวของพอลิเมอร์อยู่ในช่วงความถี่ 10^{-6} ถึง 10^{12} เฮิร์ตซ์ และที่ช่วงอุณหภูมิมะหว่าง -200 ถึง 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากไดโพล และอินเทอร์เฟซัลโพลาริเซชัน การผ่อนคลายภายในขอบเขตจำกัดจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ ส่วนการผ่อนคลายของสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ ปรัชญาการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริกจะแสดงในรูปของคอมเพลกซ์ไดอิเล็กทริกเปอร์มิททิวิตี ซึ่งประกอบด้วยส่วนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และส่วนอุดมคติของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และในทางปฏิบัติที่ความถี่ต่ำ และอุณหภูมิสูง การเคลื่อนที่ของไอออนในวัสดุพอลิเมอร์จะรบกวนการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นโมเดลที่เหมาะสมที่ใช้อธิบายลักษณะการผ่อนคลายทางไดอิเล็กทริก จะเกี่ยวข้องกับการนำไฟฟ้าเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออนในพอลิเมอร์ซึ่งเรียกว่า Havriliak and Negami โมเดล

- Blythe, A. R. (1979). *Electrical properties of polymers*. London, New York, Australia: Cambridge University Press.
- Daniel, V. V. (1967). *Dielectric relaxation*. London & New York: Academic Press.
- Exner, O. (1975). *Dipole moments in organic chemistry*. Germany: Georg Thieme Publishers Stuttgart.
- Hedvig, P. (1977). *Dielectric spectroscopy of polymers*. New York: John Wiley & Sons.
- Kasap, S. O. (2002). *Principles of electronic materials and devices* (p. 507). New York: McGraw-Hill.
- Kremer, F. & Schonhals, A. (2003). *The scaling of the dynamics of glasses and supercooled liquids*. In F. Kremer & A. Schonhals (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy* (pp. 99-130). New York: Springer-Verlag.
- Schonhals, A. & Kremer, F. (2003). *Theory of dielectric relaxation*. In F. Kremer & A. Schonhals (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy* (pp. 1-33). New York: Springer-Verlag.
- Schonhals, A. (2003). *Molecular Dynamics in Polymer Model Systems*. In F. Kremer & A. Schonhals (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy* (pp. 225-294). New York: Springer-Verlag.
- Solymar, L., Walsh, D. (1998). *Electrical properties of materials* (p. 213). New York: Oxford University Press.
- Stockmayer, W. H. (1967). Dielectric Dispersion in Solutions of Flexible Polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 15(3-4), 539-554.
- William, D., Callister, Jr. (2000). *Materials science and engineering* (p. 639). New York: John Wiley & Sons.