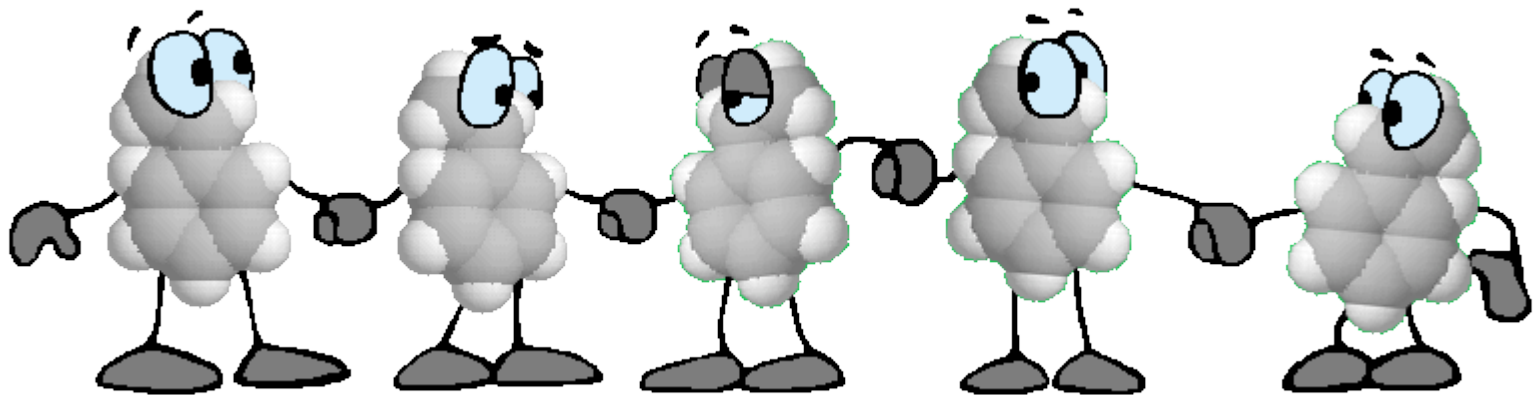


วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์เบื้องต้น

บทที่ 2 โครงสร้างและสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์



<http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/basics.htm>

โครงสร้างมีผลต่อสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์

โครงสร้างทางเคมี ขึ้นอยู่กับ:

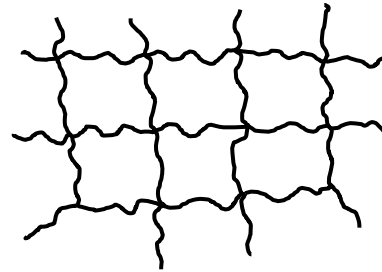
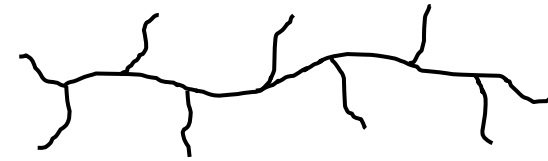
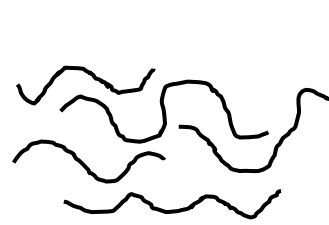
- โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ

โครงสร้างทางกายภาพ ขึ้นอยู่กับ:

- ความสม่ำเสมอในโครงสร้างทางกายภาพของพอลิเมอร์
- การจัดเรียงตัวกันของมอนอเมอร์
- ทิศทางการจัดเรียงตัวกันของหมู่แทนที่
- ความเป็นผลึก

2.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์

- พอลิเมอร์แบบเส้นตรง(เชิงเส้น)
- พอลิเมอร์แบบกิ่งก้าน
- พอลิเมอร์แบบร่างแห
- พอลิเมอร์แบบชั้นบันได



พอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน แต่มีโครงสร้างโมเลกุลต่างกัน สมบัติของพอลิเมอร์ก็จะต่างกันด้วย เช่น

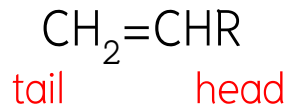
พอลิเอทิลีน	
<p>แบบเส้นตรง</p> <ul style="list-style-type: none"> • โมเลกุลเรียงตัวใกล้ชิดกัน • ความหนาแน่นสูง • ความเป็นผลึกสูง • จุดหลอมเหลวสูง 	<p>แบบกิ่งก้าน</p> <ul style="list-style-type: none"> • กิ่งก้านมีเกิดความเกะกะทำให้โมเลกุลเรียงตัวห่างกัน • ความหนาแน่นต่ำ • ความเป็นผลึกต่ำ • จุดหลอมเหลวต่ำ

2.2 ไอโซเมอร์ (Isomer)

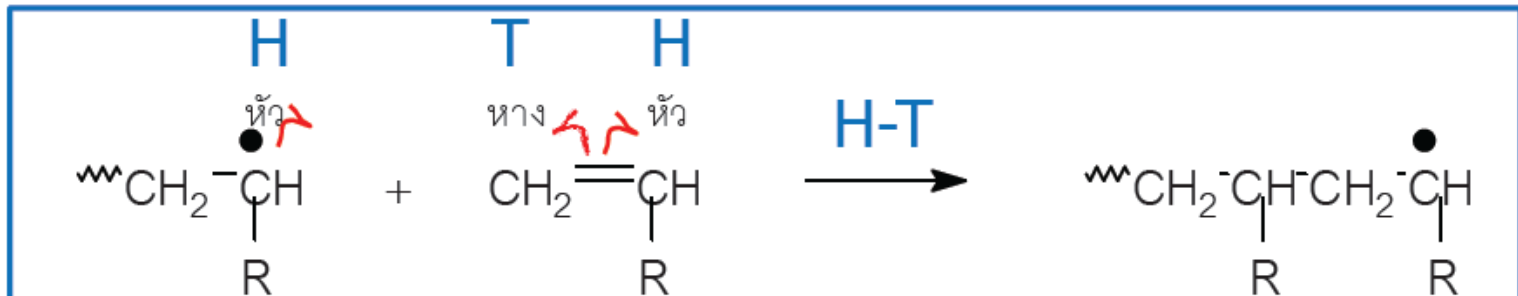
พอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบเหมือนกัน แต่มีโครงสร้างโมเลกุลต่างกัน จะเรียกว่าเป็น isomer ซึ่งมีชนิดต่าง ๆ ดังนี้

2.2.1 ไอโซเมอร์ชนิดตำแหน่ง (Position isomers)

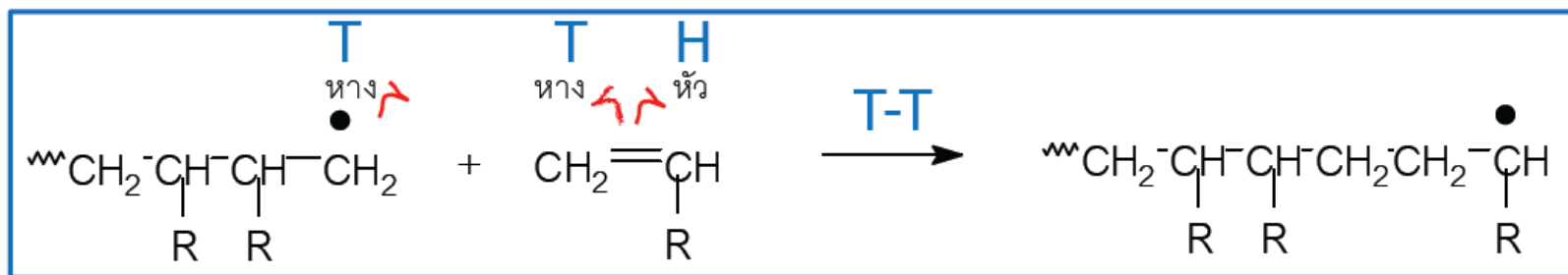
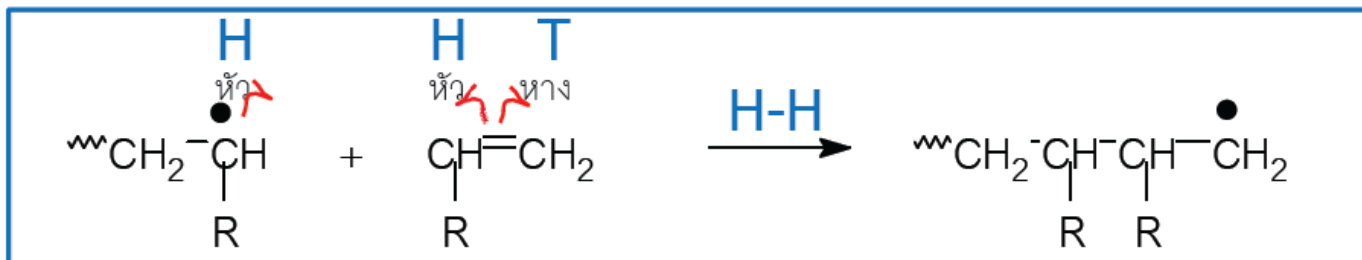
เกิดจากการเชื่อมต่อในตำแหน่งที่แตกต่างกันของมอนอเมอร์ ซึ่งพบในมอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ที่ปลายโมเลกุล (vinyl polymer)



การเชื่อมต่อแบบ head-to-tail

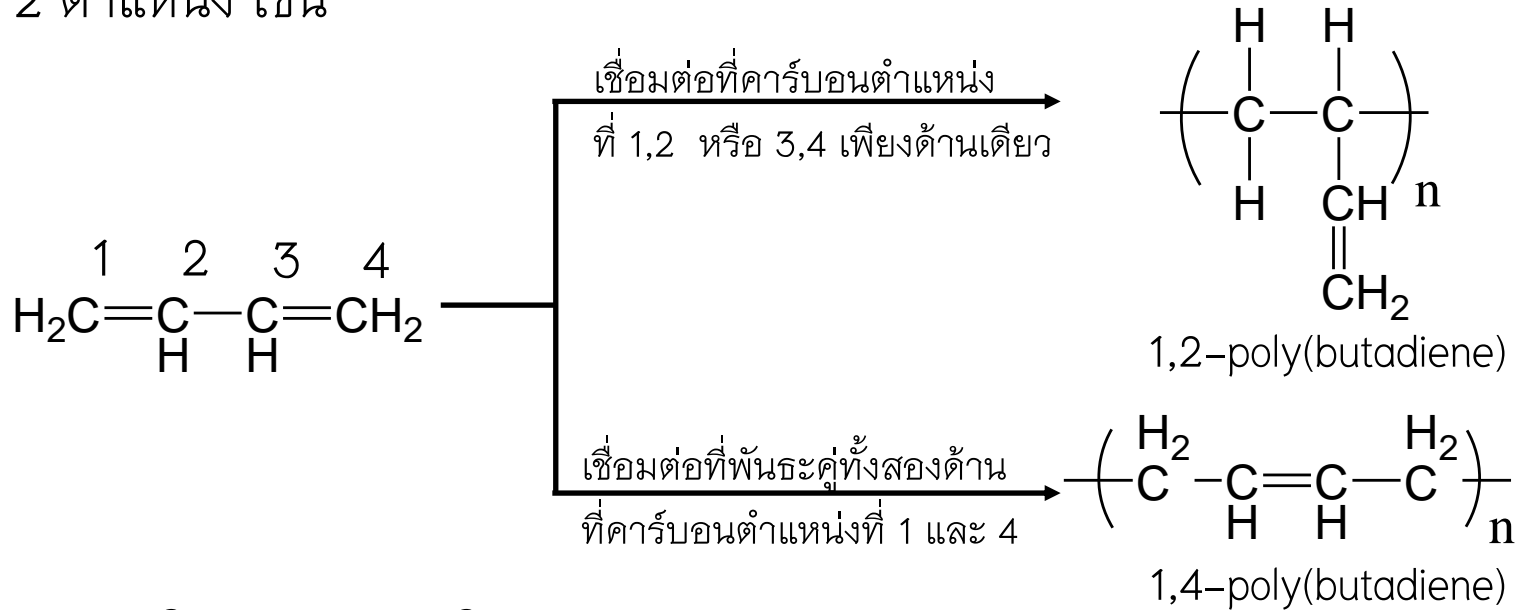


การเชื่อมต่อแบบ head-to-head หรือ tail-to-tail



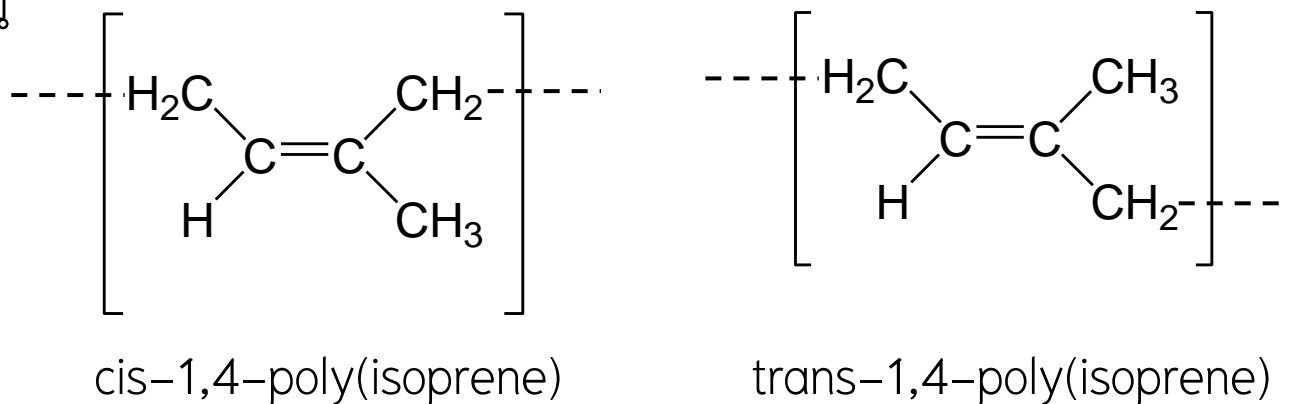
การเชื่อมต่อของมอนอเมอร์อาจเกิดแบบผสมของการเชื่อมต่อแบบ head-to-head หรือ tail-to-tail กับแบบ head-to-tail พอลิเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ (head) ขนาดใหญ่ ทำให้เกิดการกีดขวาง (steric effect) การเชื่อมต่อจึงมักเกิดแบบ head-to-tail

พอลิเมอร์ชนิดไดอีน (diene polymer) สามารถเกิดการเชื่อมต่อของมอนอเมอร์ได้ที่พันธะคู่ทั้ง 2 ตำแหน่ง เช่น



2.2.2 จีโเมทริกัลไอโซเมอร์ (Geometrical isomers)

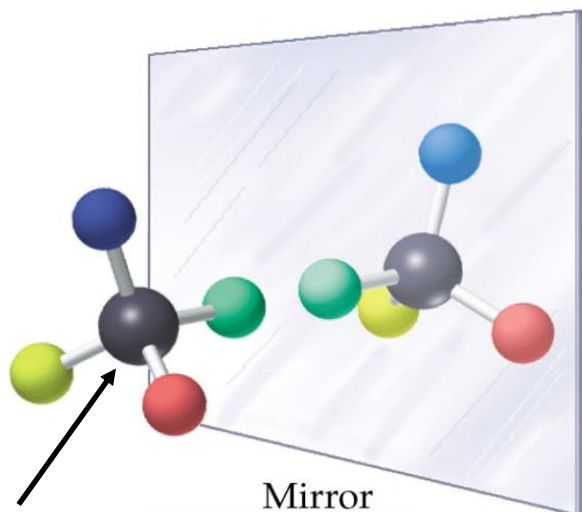
ในสายโซ่หลักของโมเลกุลพอลิเมอร์มีพันธะคู่อยู่ ทำให้เกิดโครงสร้างเป็น cis- และ trans- เช่น



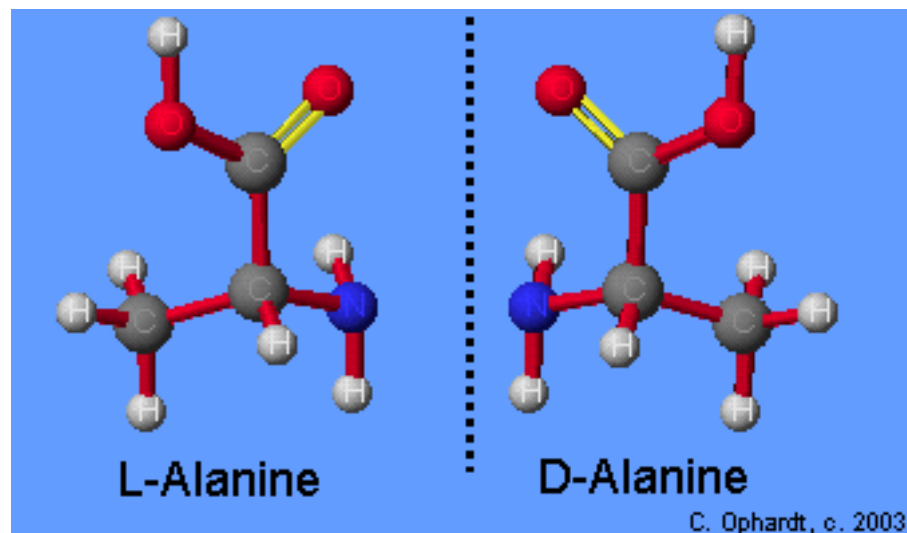
2.2.3 สเตอริโอไอโซเมอร์ (Stereo isomers)

Stereo isomers: Two molecules with the same structural formula (same connectivity) but different three-dimensional arrangements of atoms.

ในสายโซ่ของ **vinyllic polymers** มักมีการจัดทิศทางของหมู่แทนที่ในลักษณะที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับทิศทางการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ การจัดเรียงตัวของหมู่แทนที่ในโมเลกุลของพอลิเมอร์นี้เรียกว่า **แทกติซิตี (tacticity)** ถ้าพิจารณาสเตอริโอไอโซเมอร์ของทิศทางของหมู่แทนที่เหล่านี้จะแยกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบ levorotatory (l) (left, counterclockwise) และ แบบ dextrorotatory (d) (right, clockwise)

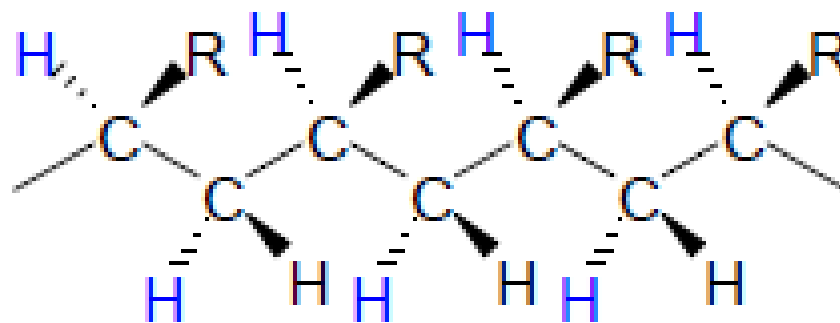
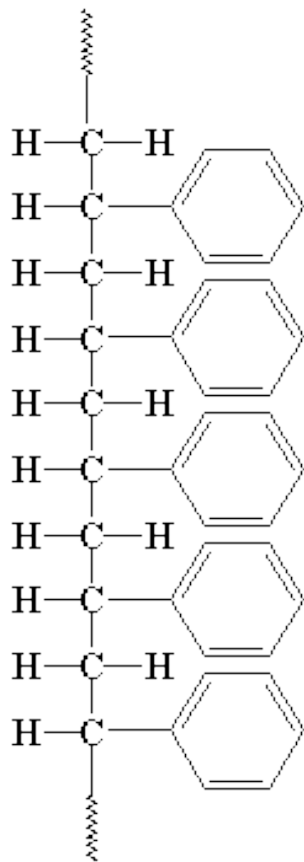


Chiral center

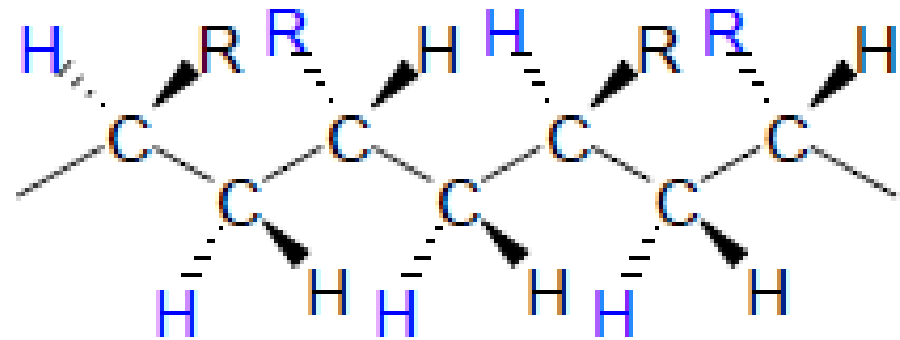
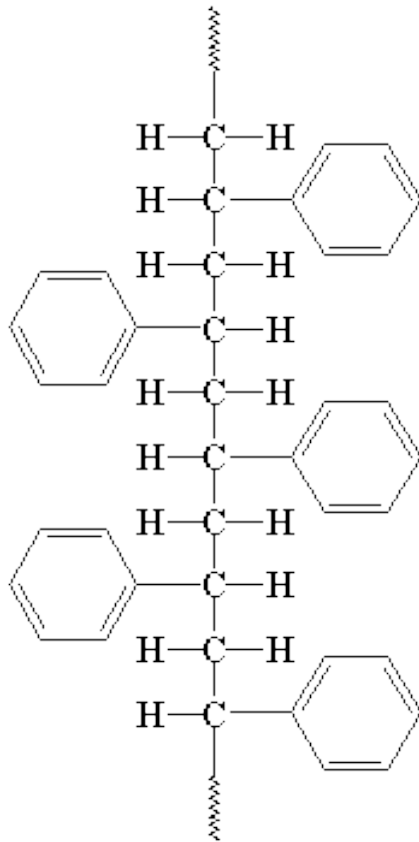


แทกติซิตี (tacticity) มีลักษณะที่แตกต่างกัน 3 แบบ

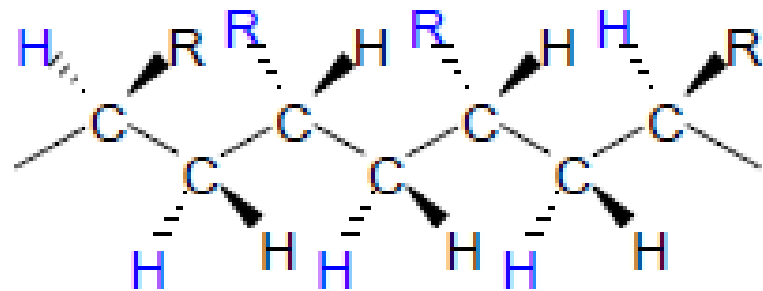
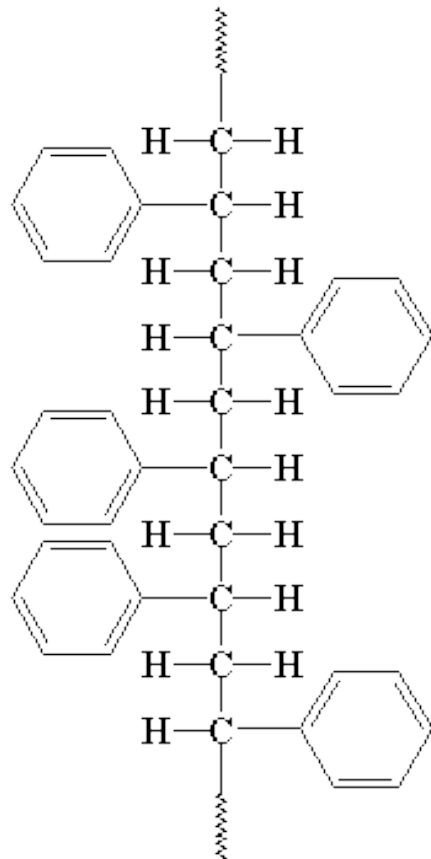
ไอโซแทกติก (Isotactic) หมู่แทนที่ที่เกาะอยู่บนอะตอมของคาร์บอนที่ไม่สมมาตรจัดเรียงตัวอยู่ด้านเดียวกันของระนาบสมมาตร การจัดตัวแบบนี้เกิดจากการที่มอนอเมอร์เข้าเชื่อมต่อกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังขยายตัว แบบ head-to-tail



ซินดิโอแทกติก (Syndiotactic) หมู่แทนที่ที่เกาะอยู่บนอะตอมของคาร์บอนที่ไม่สมมาตรจัดเรียงตัวอยู่คนละด้านของระนาบสมมาตร สลับกันอย่างเป็นระเบียบซึ่งเกิดจากการที่มอนอเมอร์ เข้าเชื่อมต่อกับสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังขยายตัว แบบ head-to-tail เช่นเดียวกับแบบ isotactic



อะแทกติก (Atactic) หมู่แทนที่ที่เกาะอยู่บนอะตอมของคาร์บอนที่ไม่สมมาตร
จัดเรียงตัวอยู่ทั้งสองด้านของระนาบ สลับเป็นกันแบบสุ่ม (random) การเชื่อมต่อ
ของมอนอเมอร์เข้ากับสายโซ่พอลิเมอร์เกิดได้ทั้งแบบ head-to-tail และ head-to-
head หรือ tail-to-tail



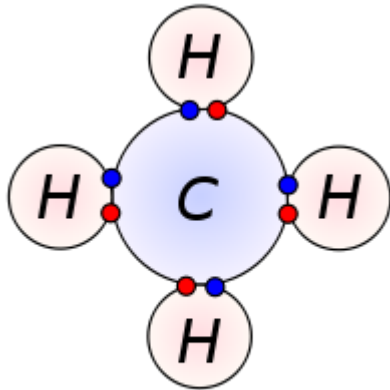
ความเป็นระเบียบของโครงสร้าง : isotactic และ syndiotactic เป็นระเบียบมากกว่า atactic

➤ isotactic และ syndiotactic เป็นพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของหมู่แทนที่อย่างเป็นระเบียบและสม่ำเสมอทั้งโมเลกุล จัดได้ว่าเป็นพอลิเมอร์ที่มีความจำเพาะทางสเตอริโอ (stereospecific) ซึ่งเราอาจเรียกพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวทั้งสองแบบนี้ว่า **stereoregular polymers**

➤ stereoregular polymers มีความหนาแน่น, ความเป็นผลึก, จุดหลอมเหลว สูงกว่า พอลิเมอร์แบบ atactic

2.3 พันธะเคมีของพอลิเมอร์

พันธะปฐมภูมิ (primary bond): เป็นพันธะที่เกิดภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์ พันธะที่

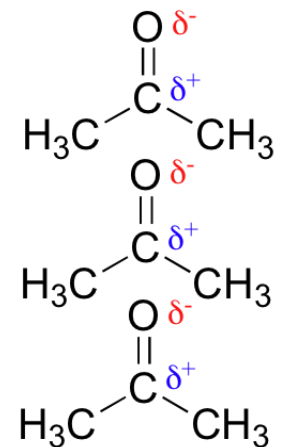


● Electron from hydrogen
● Electron from carbon

สำคัญที่สุดคือ **พันธะโควาเลนต์ (covalent bond)** เกิดจากการใช้วาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) ของอะตอมภายในโมเลกุล

พันธะทุติยภูมิ (secondary bond): อาจเกิดภายในหรือระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ก็ได้ ได้แก่

- พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond): **F O N S** กับ H
- แรงดึงดูดไดโพล (dipole-dipole interaction): เกิดระหว่างอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพขั้วต่างกัน
- แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van de Waals force): เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน ๆ



ความยาวพันธะและพลังงานในการสลายพันธะชนิดต่างๆ ของพอลิเมอร์

ชนิดพันธะ	ความยาวพันธะ (Å)	พลังงานในการสลาย พันธะ (kcal / mol)
Covalent bond	1-2	50-200
Hydrogen bond	2-3	3-7
Dipole-dipole interaction	2-3	1.5-3
Van de Waals force	3-5	0.5-2

2.4 ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ (Crystallinity of polymers)

สารโมเลกุลเล็ก – น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

– เกิดการตกผลึกได้ง่ายเมื่อลดอุณหภูมิลงถึงจุดหนึ่ง

– ได้ผลึกที่สมบูรณ์

– มีอุณหภูมิหลอมตัว (melting point) ชัดเจน ช่วงการหลอมเหลวแคบ

พอลิเมอร์ – น้ำหนักโมเลกุลมาก

– สายโซ่โมเลกุลยาว

– โอกาสเกิดเป็นผลึกยาก

– มีทั้ง พอลิเมอร์ที่เป็น**ผลึกสมบูรณ์** (perfectly crystalline polymers) (พบได้

ยากมาก), **พอลิเมอร์กึ่งผลึก** (semi-crystalline polymers) ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็น

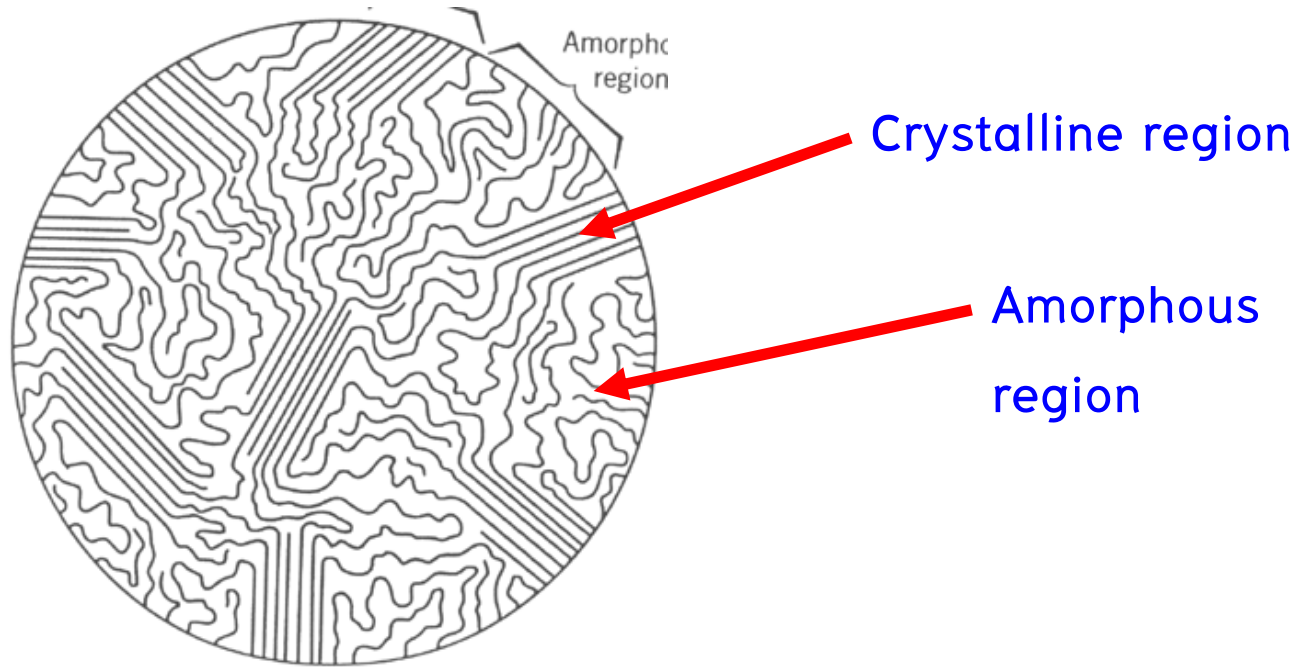
‘ผลึก’ (crystalline region) และส่วน ‘อสัณฐาน’ (amorphous region) และ **พอลิเมอร์**

อสัณฐาน (amorphous polymers) ที่ไม่เกิดผลึกเลย

– ดัชนีของความเป็นผลึก (degree of crystallinity, 0–100) ของพอลิเมอร์

ขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างของโมเลกุล

โอกาสพบสูง: semi-crystalline polymers และ amorphous polymers



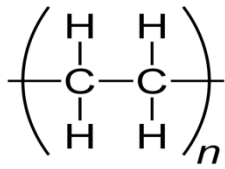
semi-crystalline polymers

- Crystalline region เป็นส่วนที่โมเลกุลเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ
- Amorphous region เป็นส่วนที่โมเลกุลเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ

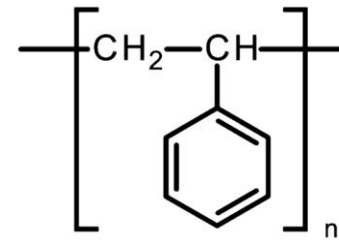
โอกาสการเกิดผลึกของพอลิเมอร์: แบบเส้นตรง > แบบกิ่งก้าน > แบบร่างแห
: stereoregular polymers > atactic polymers

ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์บางชนิด

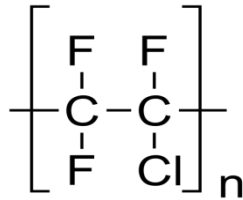
พอลิเมอร์	Degree of crystallinity
Polyethylene (linear)	95 – 98
Polychlorotrifluoroethylene	90
Polytetrafluoroethylene	88
Polypropylene	80
Polystyrene	50
Nylon 6	50
Polyisoprene	30
Polyisobutylene	20



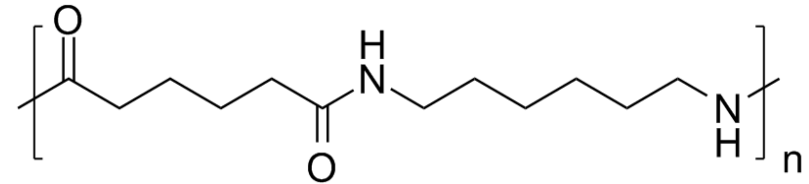
Polyethylene (linear)



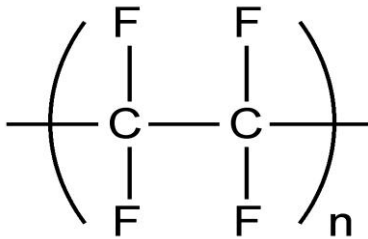
Polystyrene



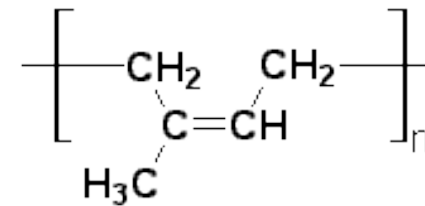
Polychlorotrifluoroethylene



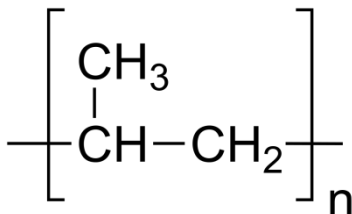
Nylon 6



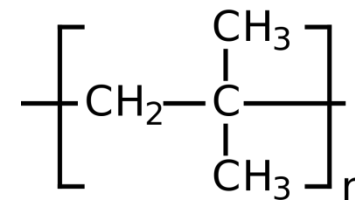
Polytetrafluoroethylene



Polyisoprene



Polypropylene



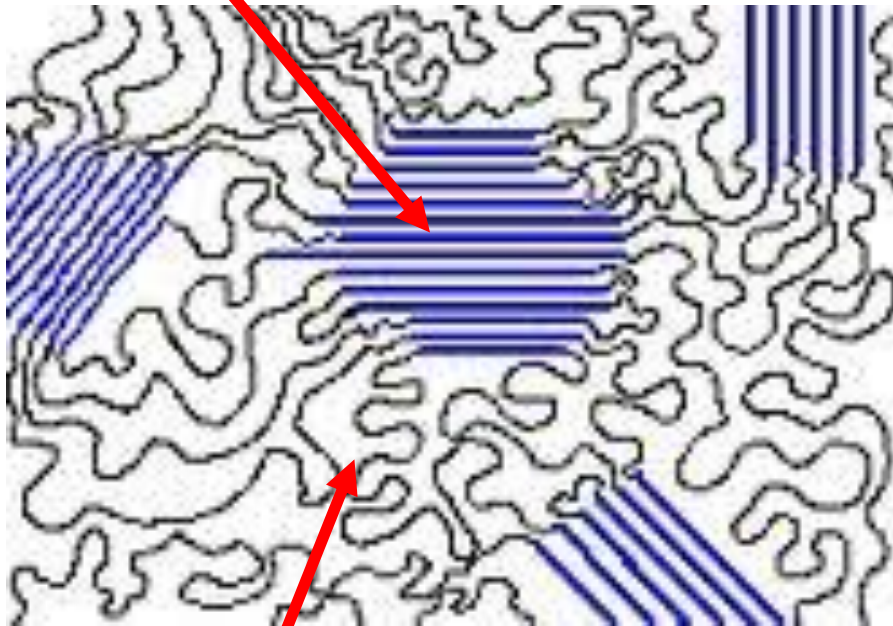
Polyisobutylene

ทฤษฎีเกี่ยวกับการเกิดผลึกของพอลิเมอร์มี 2 ทฤษฎี คือ

1. ทฤษฎีฟรินจ์-ไมเซลล์ (Fringed-micelle theory)

อธิบายว่าโมเลกุลพอลิเมอร์มีทั้งส่วนที่เป็นผลึกกระจายตัวแทรกอยู่ในส่วนที่เป็น ออสัญฐาน (amorphous matrix) โดยเรียกส่วนที่เป็นผลึกว่า 'crystallite' ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดจากส่วนเล็ก ๆ ของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ

Crystallite

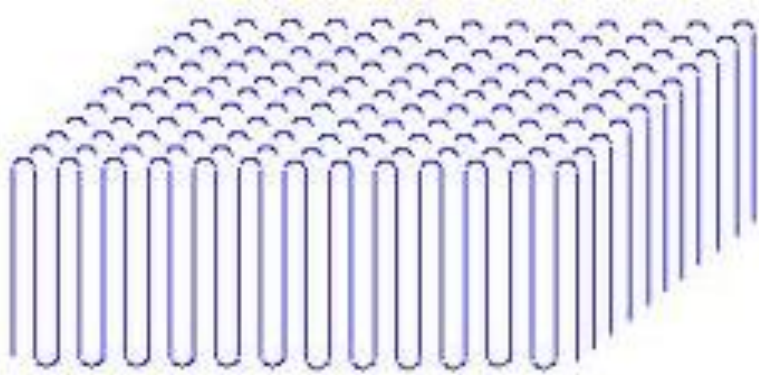


Amorphous matrix

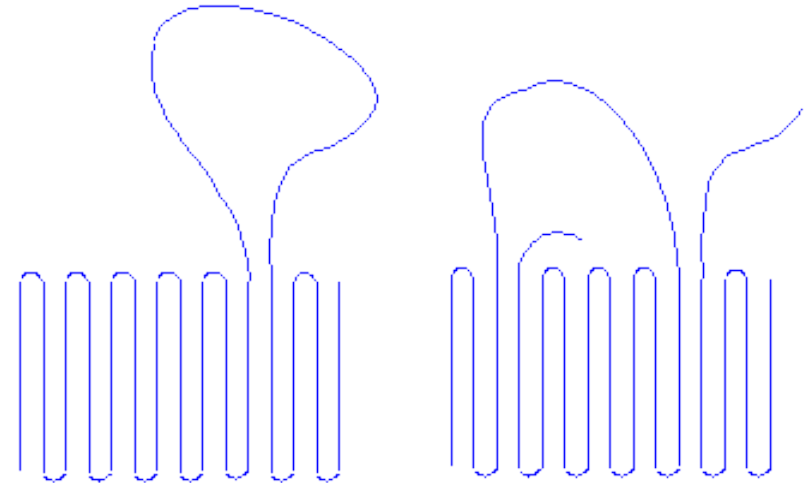
ทฤษฎีนี้เหมาะกับการอธิบายพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกปานกลางถึงต่ำ แต่ไม่เหมาะที่จะใช้อธิบายพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง และไม่สามารถอธิบายการยึดตัวออกของโมเลกุลพอลิเมอร์เมื่อถูกดึงได้

2. ทฤษฎีโฟลด์ - เซน ลามেলা (Folded-chain lamella theory)

อธิบายการพับงอไปมาของโมเลกุลขนานกันออกไปด้านข้างเรื่อยๆ เท่าๆ กันอย่างเป็นระเบียบ และ สม่่าเสมอ ทำให้ได้ผลึกที่มีผิวหน้าเรียบ และมีลักษณะเป็นแผ่นแบน ๆ บางๆ อยู่เป็นชั้นๆ แต่ละชั้นเรียกว่า 'lamellae' ซึ่งมีความหนาประมาณ 100 Å

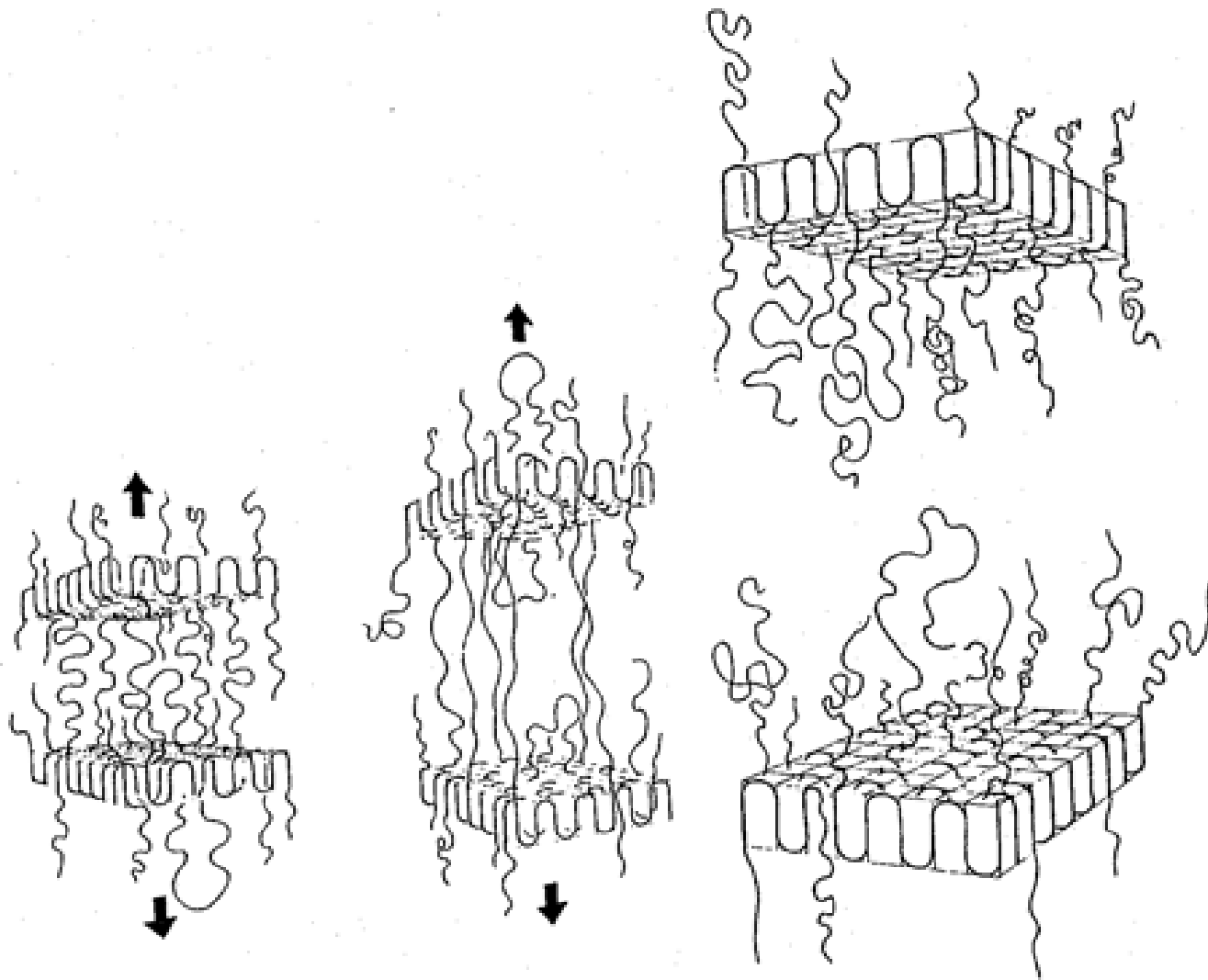


lamellae



switchboard

บางครั้งการพับงอของโมเลกุลพอลิเมอร์อาจไม่สม่่าเสมอ ส่วนไม่สม่่าเสมอที่ยื่นออกมาจะจัดตัวอยู่ในลักษณะอสัณฐาน การจัดตัวแบบนี้เรียกว่า switchboard model การเกิดผลึกแบบโฟลด์ - เซน ลามেলা นี้ส่วนใหญ่ได้จากสารละลายพอลิเมอร์ที่ถูกระเหยตัวทำละลายออก แต่ก็มีที่ได้จากการทำให้พอลิเมอร์ที่หลอมเย็นตัวลงอย่างช้าๆ



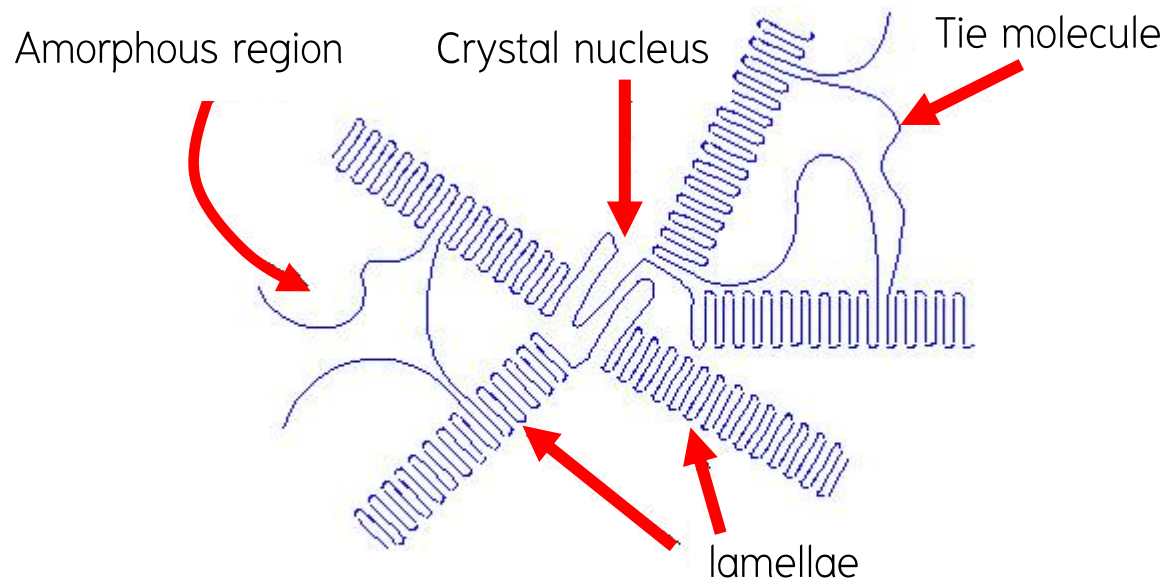
อธิบายการยืดตัวออกของโมเลกุลพอลิเมอร์เมื่อถูกดึง

ทฤษฎีโฟลด์ - เช่น ลามেলা ใช้อธิบายการเกิดผลึกแบบสเฟียรูไลต์ (Spherulite) ซึ่งเกิดจากผลึกของพอลิเมอร์เกิดกระบวนการนิวคลีเอชัน (nucleation)

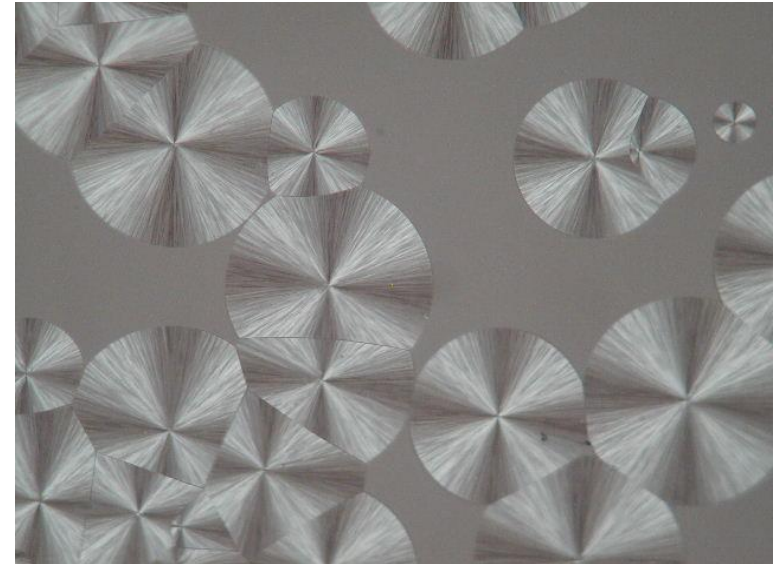
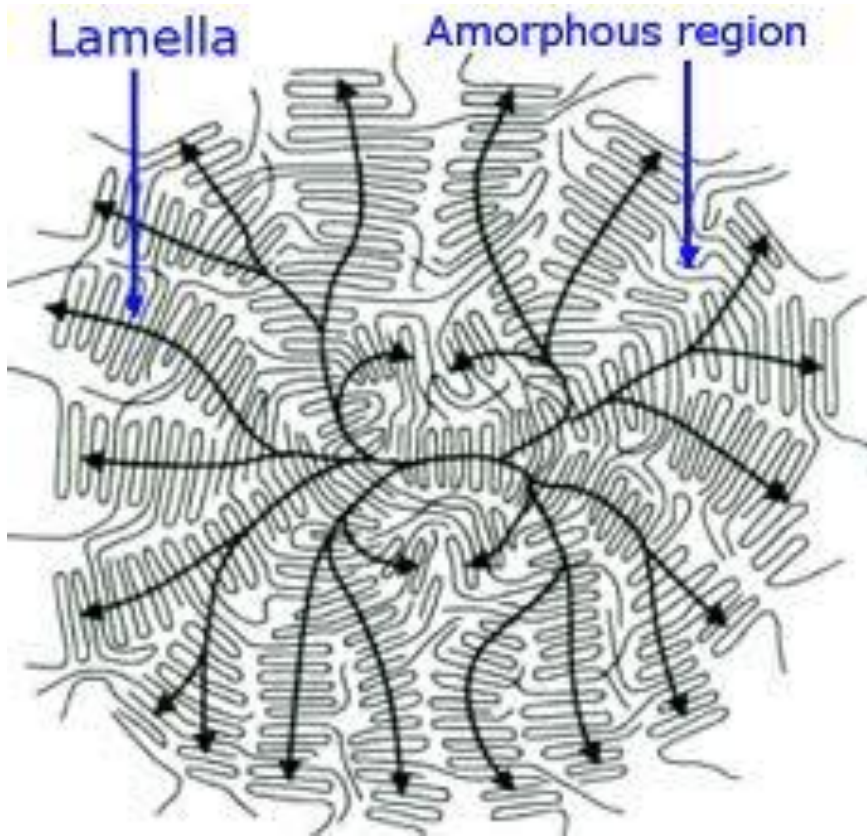
➤ นิวคลีเอชัน เกิดจากโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังหลอมเหลวเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันจนเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลขึ้น

➤ บริเวณเล็ก ๆ ที่มีการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบเรียกว่า นิวเคลียส (nucleus)

➤ แต่ละโมเลกุลพอลิเมอร์พับไปมาเกิดเป็น lamellae รวมตัวกัน จากนั้นขนาดของผลึกจะค่อยๆ โตขึ้นเป็นวงกลมกลายเป็นสเฟียรูไลต์ (spherulite)



A polymer crystalline spherulite

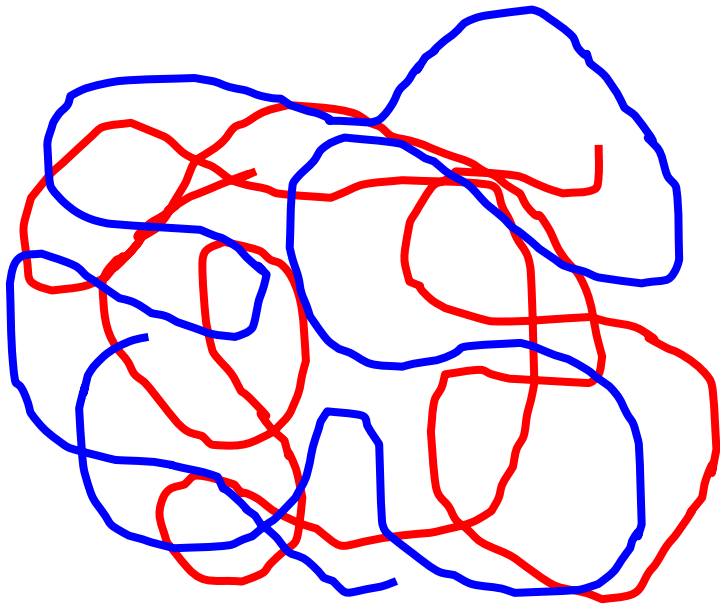


Crystal Growth of Poly(ethylene succinate) Spherulites

Source: http://www.op.titech.ac.jp/lab/okui/murayam/index_e.html

ส่วนอสัณฐาน (Amorphous region)

- โมเลกุลของพอลิเมอร์จัดตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ
- สายโซ่ของพอลิเมอร์เกี่ยวพันกันไปมา (chain entanglement)



Amorphous polymer



Spaghetti

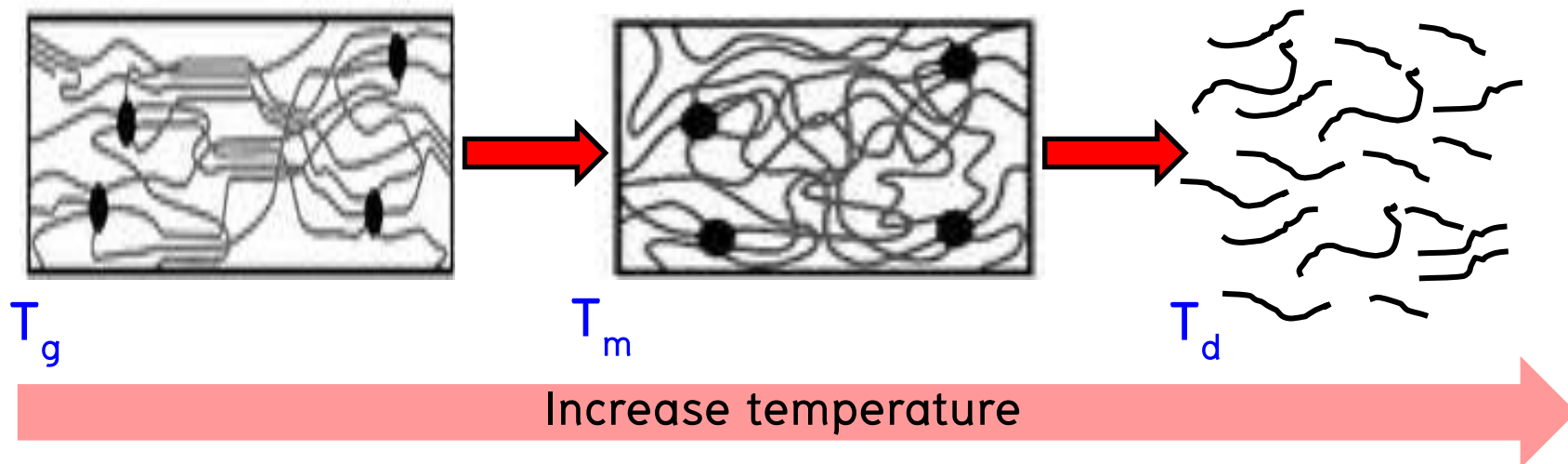
การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ (State Transition of Polymers)

เมื่อให้ความร้อนหรือทำให้เย็นตัวลง พอลิเมอร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพ ซึ่งเกิดได้ 3 สถานะ ได้แก่

สถานะคล้ายแก้ว (Glassy state): พอลิเมอร์แข็งตัวและเปราะคล้ายแก้ว

สถานะยาง (Rubbery state): พอลิเมอร์ยืดหยุ่นได้ คล้ายยาง

สถานะหลอมเหลว (Melting state): พอลิเมอร์เกิดการหลอมเหลว และไหลได้



อุณหภูมิสำคัญที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์ ได้แก่ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) และ อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature, T_m)

1. อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g)

มีช่วงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ค่อนข้างกว้าง ประมาณ 5–15 °C

ลดอุณหภูมิจนถึง T_g

- สายโซ่หลักเคลื่อนที่ไม่ได้
- ส่วนสั้นๆ ของโมเลกุลเท่านั้นที่ยังเคลื่อนที่ได้
- พอลิเมอร์เริ่มเปลี่ยนจากสถานะยางเป็นสถานะคล้ายแก้ว

เพิ่มอุณหภูมิจนถึง T_g

- โมเลกุลของพอลิเมอร์เริ่มเคลื่อนที่ได้เนื่องจากได้รับพลังงานความร้อน
- พอลิเมอร์เริ่มเปลี่ยนจากสถานะคล้ายแก้วเป็นสถานะยาง

2. อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature, T_m)

การเปลี่ยนสถานะแบบนี้เกิดขึ้นกับบริเวณที่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (ผลึก)

ช่วงการหลอมเหลวของผลึกกว้าง ~ 50 °C

อุณหภูมิต่ำกว่า T_m

- พอลิเมอร์มีลักษณะแข็งแต่ไม่เปราะ (คล้ายยาง) เนื่องจากมีผลึกอยู่

อุณหภูมิสูงกว่า T_m

- ผลึกถูกหลอมทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้
- เป็นของเหลวหนืด

Amorphous polymers: มีเฉพาะ T_g ไม่มี T_m อุณหภูมิที่ amorphous polymer เกิดการหลอมตัวจะเรียกว่า **อุณหภูมิหลอมไหล (melt flow temperature, T_f)**

Semi-crystalline polymers: มีทั้ง T_g และ T_m

ถ้ามีการให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จนมีพลังงานมากพอที่จะทำลายพันธะโควาเลนต์ ซึ่งก็หมายถึงการทำลายโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป เราเรียกอุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวนี้ว่า **‘อุณหภูมิสลายตัว’ (degradation temperature, T_d)**

ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์

- ถูกจำกัดการเคลื่อนไหว
- มีการสั่นของอะตอม
- มีการหมุนของหมู่แทนที่เล็ก (3–10 atoms)
- ของแข็ง เปราะ แตกหักง่าย

T_g

- มีอิสระในการเคลื่อนไหว
- มีการสั่นของอะตอมเพิ่มขึ้น
- มีการหมุนของ segments (40–50 atoms)
- ของแข็ง เหนียว ยืดหยุ่น บิดงอได้

T_m

- มีอิสระในการเคลื่อนไหวมาก
- มีการสั่นและการหมุนมาก
- สายโซ่หลักมีการเคลื่อนไหว
- ของเหลวหนืด

T_d

สลายตัว

Increase temperature

ปัจจัยที่มีผลต่อ T_g ของพอลิเมอร์

ปัจจัย	ลักษณะโมเลกุลของพอลิเมอร์	ค่า T_g
หมู่แทนที่ – แข็งเกร็ง (C_6H_6)	เคลื่อนไหวยาก	สูง
– เป็นสายยาว	ปริมาตรเพิ่มขึ้น, เคลื่อนไหวย่างาย	ต่ำ
– ใหญ่, เกะกะ	เคลื่อนไหวยาก	สูง
ความเป็นผลึกสูง	จัดเรียงตัวเป็นระเบียบ	สูง
ความมีขั้ว/แรงระหว่างโมเลกุลสูง	โมเลกุลอยู่ชิดกัน	สูง
การเชื่อมโยง (cross-link)	เคลื่อนไหวยาก	สูง
น้ำหนักโมเลกุลสูง	โมเลกุลใหญ่, เคลื่อนไหวยาก	สูง

Polymer	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
Poly(cis-Butadiene)	-102	1
Poly(trans-Butadiene)	-58	148
Poly(cis-Isoprene)	-63	128
Poly(trans-Isoprene)	-66	65
Poly(dimethylsiloxane)	-127	-40
Poly(ethyl acrylate)	-24	-
Poly(ethyl cellulose)	43	-
Poly(ethyl methacrylate)	65	-
Poly(formaldehyde)	-82	181
Nylon 6 (caprolactam)	52	225
Poly(methyl methacrylate), atactic	105	120
Poly(methyl methacrylate), syndiotactic	115	200

Source: <http://www.sigmaaldrich.com>

การหาค่า T_g และ T_m ของพอลิเมอร์

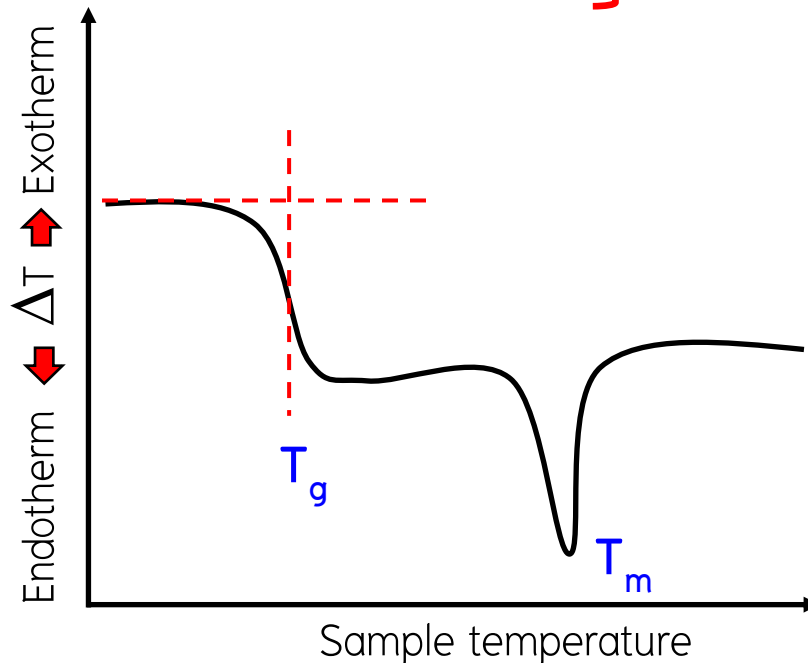
Dilatometry: อาศัยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะ (specific volume) ของพอลิเมอร์เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหา T_g และ T_m ได้

Differential Thermal Analysis (DTA): วัดผลต่างอุณหภูมิ (ΔT) ของพอลิเมอร์กับสารอ้างอิง การเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิขึ้น

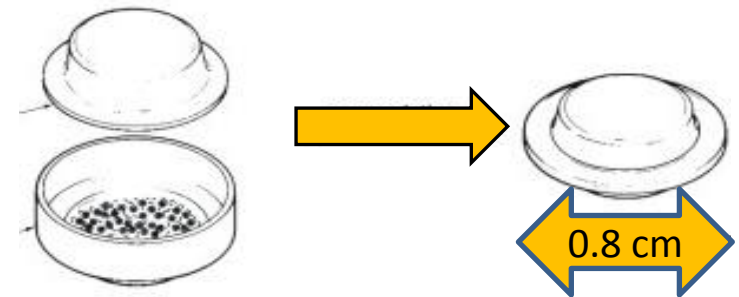
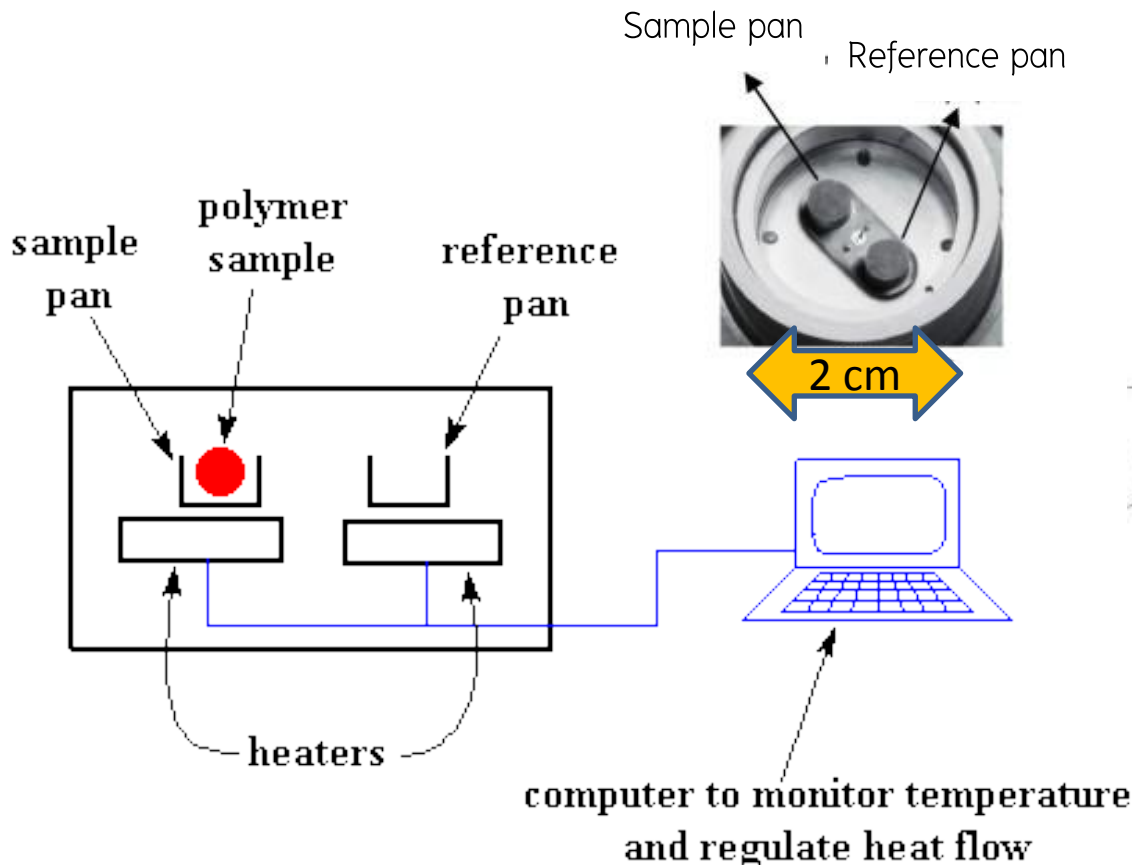
สถานะคล้ายแก้ว \rightarrow สถานะคล้ายยาง

ผลึก \rightarrow พอลิเมอร์เหลว

} Endothermic process

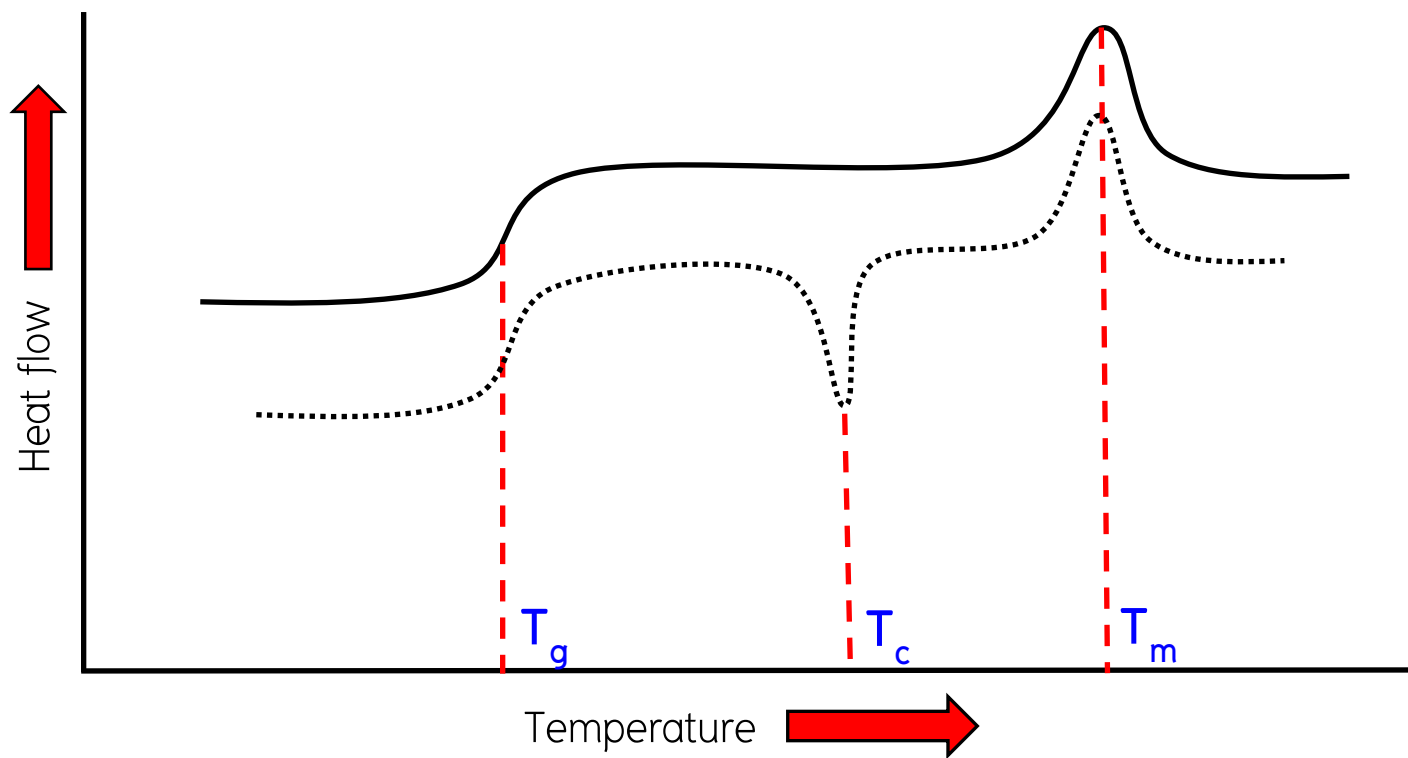


Differential Scanning Calorimetry (DSC): DSC consists of two pans, i.e. **sample pan** and the **reference pan**. These two pans are located on top of a heater. The computer assembly will turn on the heaters and the heating (about 10 °C per minute). The heating rate stays exactly the same through out the experiment. The DSC experiment is all about the measurement of **how much heat** that the sample pan heater has to put out as compared to the reference pan heater.



Standard DSC Pans: aluminium, copper, gold, platinum, graphite

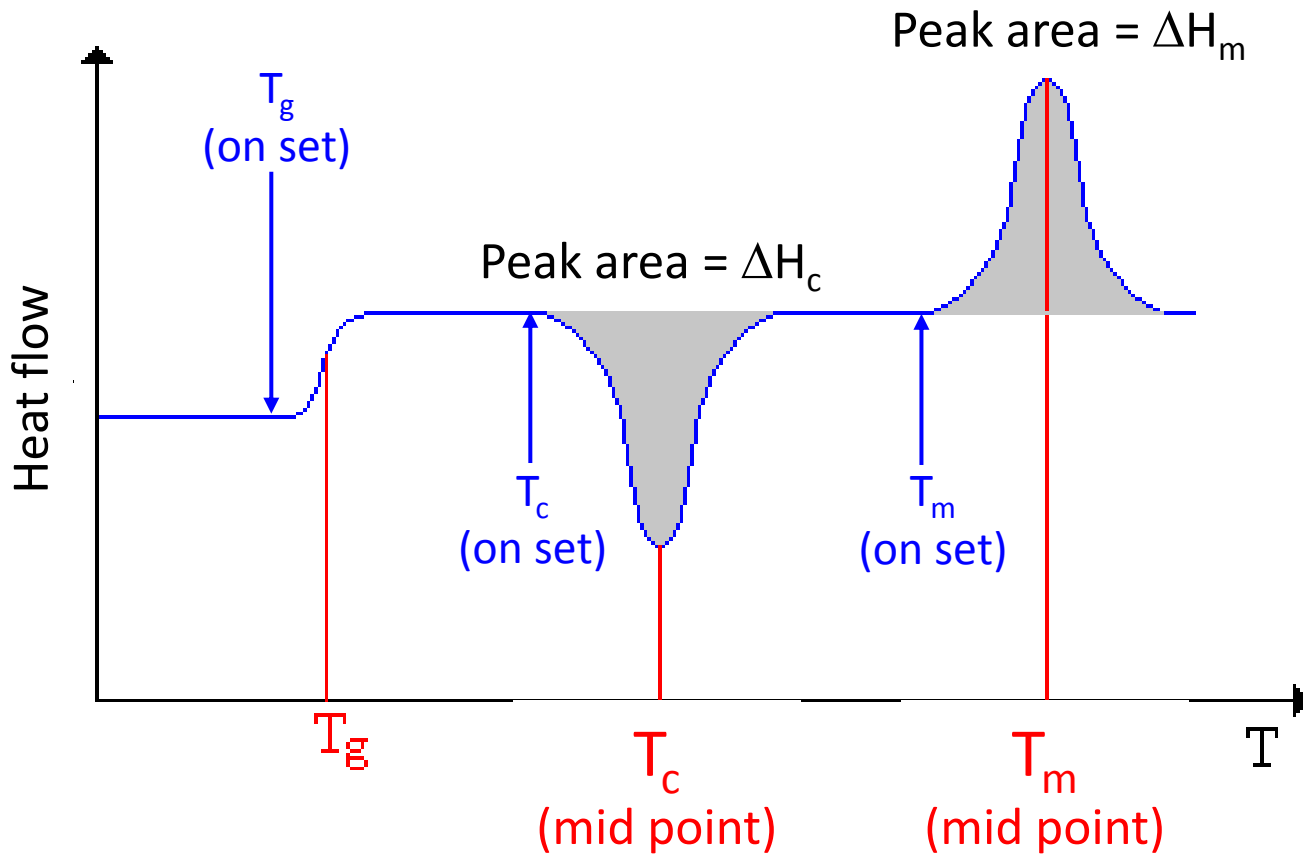
In DSC experiments, the data of **temperature increase** (T) are plotted against the difference in **heat output** of the two heaters at a given temperature.



Above T_g , polymers have a lot of mobility. When they reach the right temperature, they will have gained enough energy to move into very ordered arrangements, which we call crystals. When polymers fall into these crystalline arrangements, they **give off heat**. We can see this drop in the heat flow as a big dip in the plot of heat flow versus temperature. The temperature at the lowest point of the dip is called '**crystallization temperature (T_c)**'.

Experimental Conditions

- Start – end temperature
- Reference Pan: aluminium, copper, gold, platinum, graphite
- Heating Rate: 10[°]C/min, 20[°]C/min
- Sample size: 10 – 15 mg
- Experimental atmosphere: N₂, O₂, air

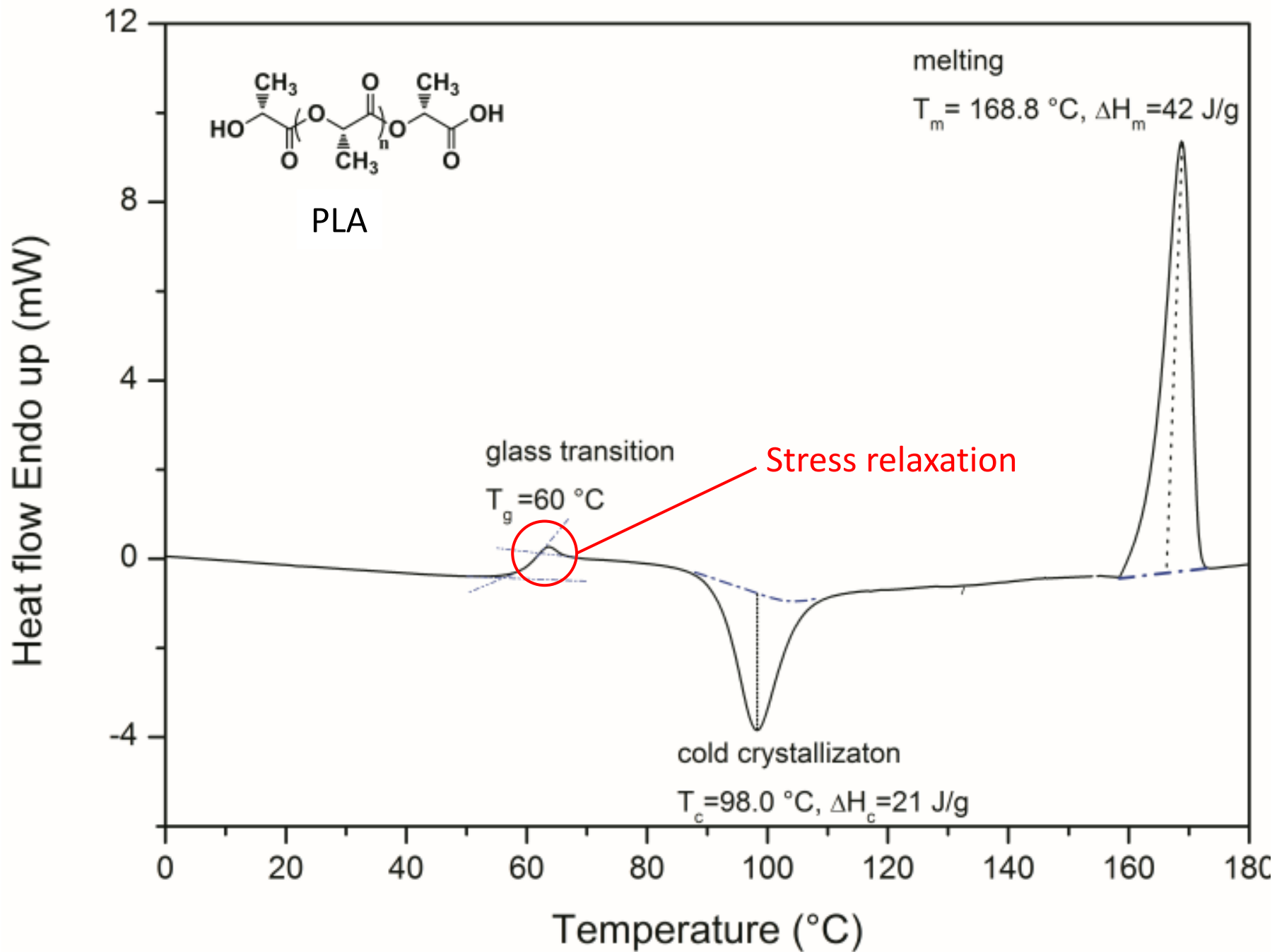


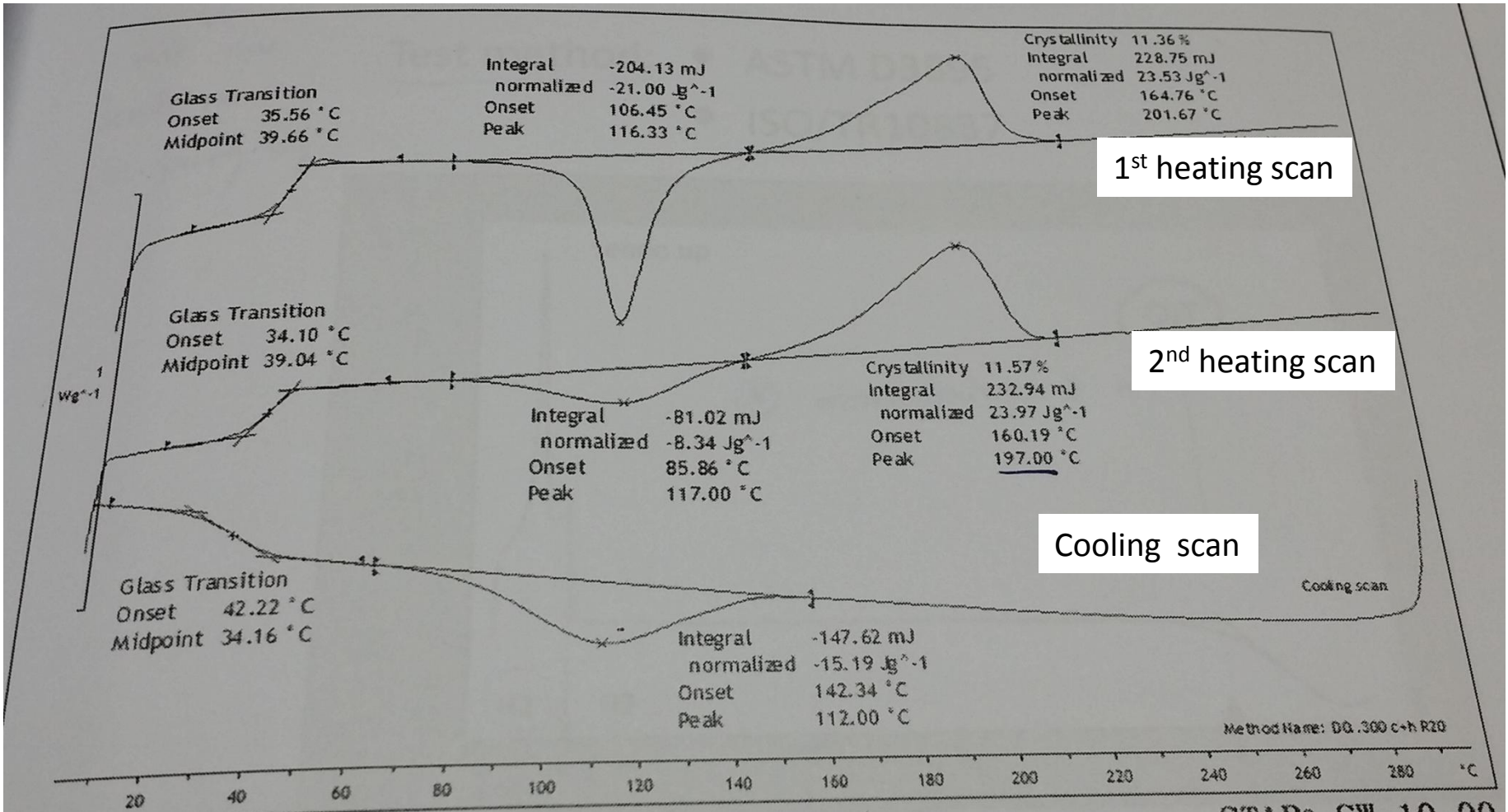
DSC thermogram

$\Delta H_m \propto \% \text{Crystallinity}$

$$\% \text{Crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100$$

ΔH_m^* is theoretical heat of melting of 100% crystalline sample.





DSC thermogram

$$PP (\Delta H_m^* = 207.1 \text{ J/g})$$

สมบัติการละลายของพอลิเมอร์

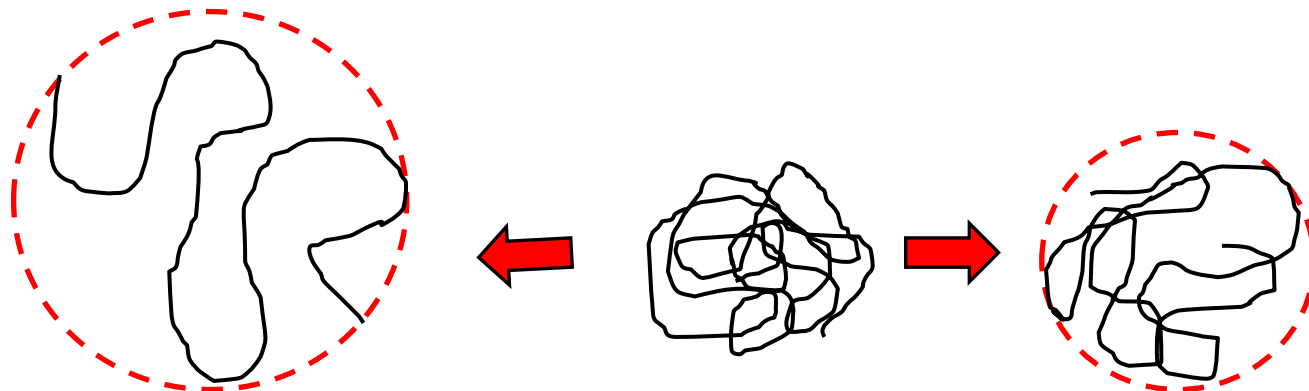
(Dissolution property of polymer)

พอลิเมอร์ละลายยากกว่าสารโมเลกุลเล็กเพราะ:

- โมเลกุลมีขนาดใหญ่ ยาว ขดไปมา
- บางชนิดมีโครงสร้างเป็นร่างแหหรือตาข่าย
- มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลสูง

} ทำให้โมเลกุลของตัวทำละลาย
แทรกตัวเข้าไปยาก

การละลายของพอลิเมอร์เกิดขึ้นเมื่อ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายกับพอลิเมอร์ มากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์



Good solvent

Poor solvent

สมบัติการละลายของพอลิเมอร์สำคัญอย่างไร?

- การศึกษาสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ เช่น การหาน้ำหนักโมเลกุล ต้องทำในรูปของสารละลาย
- การเลือกชนิดตัวทำละลายของสารเคลือบผิวและกาว
- การผสมพอลิเมอร์ 2 เข้าด้วยกัน (polymer blend)

การคำนวณค่าการละลายของพอลิเมอร์ (δ):

$$\delta_i = \frac{\sum_{i=1} F_i}{V_i}$$

เมื่อ δ_i = solubility parameter [(MPa)^{1/2}]

F_i = Molar interaction constant [(MPa)^{1/2}·cm³·mol⁻¹]

V_i = Molar volume [cm³·mol⁻¹]

ค่าการละลายของตัวทำละลายต้องใกล้เคียงกับค่าการละลายของพอลิเมอร์ จึงจะสามารถละลายกันได้

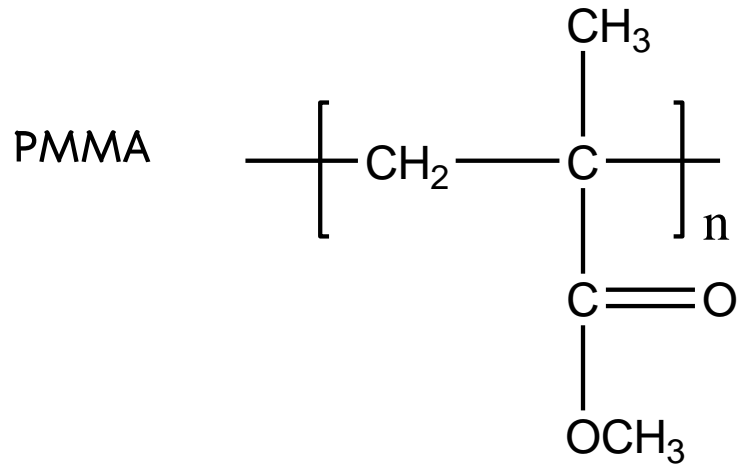
ค่า Molar interaction constant
ของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ

หมู่ฟังก์ชัน	Molar interaction constant, F_i [(MPa) ^{1/2} ·cm ³ ·mol ⁻¹]
-CH ₃	438
-CH ₂ -	272
>CH<	57
>C<	-190
-CH(CH ₃) ₂ -	495
-O-	149
-CO-(ether)	563
-COO- (ester)	634

ค่า Solubility parameter

พอลิเมอร์	solubility parameter (MPa) ^{1/2}
พอลิ(ไวนิลคลอไรด์)	20.3
พอลิสไตรีน	21.5
พอลิอะคริโลไนไทรล์	25.3
พอลิซัลโฟน	20.3
นอร์มอล-เฮกเซน	14.9
คาร์บอนเตตระคลอไรด์	17.8
เบนซีน	18.6
คลอโรฟอร์ม	19.0
เทตระไฮโดรฟิวแรน	19.4
อะซีโตน	20.1
เมทานอล	29.7
น้ำ	47.9

Example: จงหาค่า Solubility parameter ของ poly(methyl methacrylate) ที่ 25 °C
ถ้าความหนาแน่นของพอลิเมอร์มีค่าเท่ากับ 1.188 g/cm³ ที่ 25 °C



- หา V_i จากความหนาแน่น

เมื่อ D คือ ความหนาแน่นของ PMMA

T คือ มวลโมเลกุลของมอนอเมอร์

v คือ ปริมาตร

- หา δ_i

Questions: 1. PMMA ละลายได้ใน solvent ไตบ้าง

2. ปัจจัยใดบ้างที่มีผลต่อการละลายของพอลิเมอร์

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์

(Mechanical Properties of Polymers)

สมบัติเชิงกล หมายถึง ความสามารถต้านทานแรงดึง ความทนทานต่อแรงกระแทก และความแข็งหรือความนุ่มของวัสดุ โดยการวัดและรายงานผลของสมบัติเชิงกลเหล่านี้สามารถทำได้ในรูปแบบของ

- ความเค้น (stress)
- ความเครียด (strain)
- โมดูลัสของยัง (Young's modulus)

ความเค้น (Stress) หมายถึง แรงต้านทานภายในเนื้อวัสดุที่มีต่อแรงภายนอกที่มากระทำต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ แต่เนื่องจากความไม่เหมาะสมทางปฏิบัติ และความยากในการวัดค่านี้ เราจึงมักจะพูดถึงความเค้นในรูปของแรงภายนอกที่มากระทำต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ด้วยเหตุผลที่ว่า แรงกระทำภายนอกมีความสมดุลกับแรงต้านทานภายใน ความเค้น แบ่งได้เป็น 3 แบบ ตามชนิดของแรงที่มากระทำ ดังนี้

Tensile stress ความเค้นที่เกิดจากแรงดึง

Compressive stress ความเค้นที่เกิดจากแรงกดหรืออัด

Shear stress ความเครียดที่เกิดจากแรงเฉือน



Tensile stress



Compressive stress



Shear stress

$$\text{ความเค้น (stress, } \sigma) = \frac{F}{A}$$

เมื่อ $F =$ แรงกระทำ (N)

$A =$ พื้นที่ที่ได้รับแรงกระทำ (cm^2)

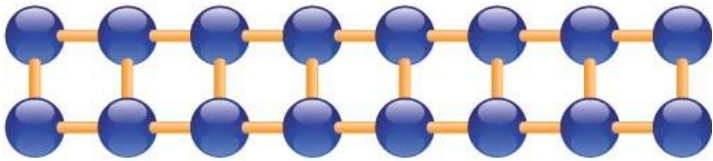
ความเครียด (Strain) คือการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ (Deformation) เมื่อมีแรงภายนอกกระทำ การเปลี่ยนรูปของวัสดุนี้เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ภายในเนื้อวัสดุ

การเปลี่ยนรูปของวัสดุแบ่งได้เป็น 2 ชนิด

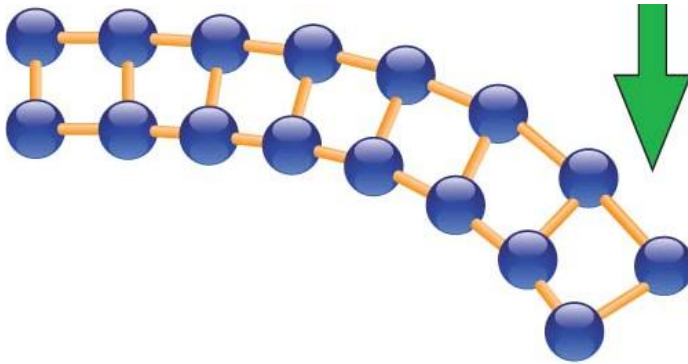
1. การเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่นหรือความเครียดแบบคืนรูป (Elastic deformation or elastic strain) เป็นการเปลี่ยนรูปในลักษณะที่เมื่อหยุดให้แรงกระทำ อะตอมซึ่งเคลื่อนไหวเนื่องจากผลของความเค้นจะเคลื่อนกลับเข้าตำแหน่งเดิม ทำให้วัสดุคงรูปร่างเดิมไว้ได้ ตัวอย่างเช่น ยางยืด, สปริง

2. การเปลี่ยนรูปแบบพลาสติกหรือความเครียดแบบคงรูป (Plastic deformation or plastic strain) เป็นการเปลี่ยนรูปที่ถึงแม้จะหยุดให้แรงกระทำนั้นออกแล้ววัสดุก็ยังคงรูปร่างตามที่ถูกเปลี่ยนไปนั้น โดยอะตอมที่เคลื่อนที่ไปแล้วจะไม่กลับไปตำแหน่งเดิม

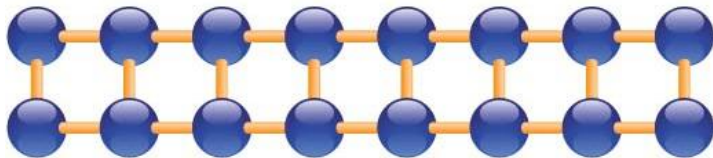
Original form...



Force applied...

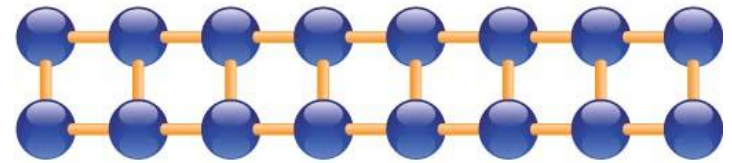


Return to original form after force removed...

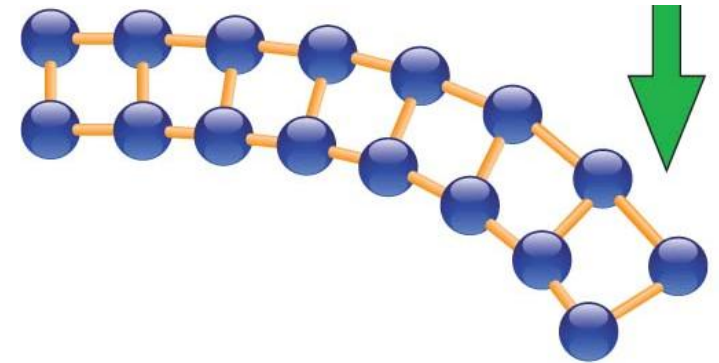


Elastic deformation

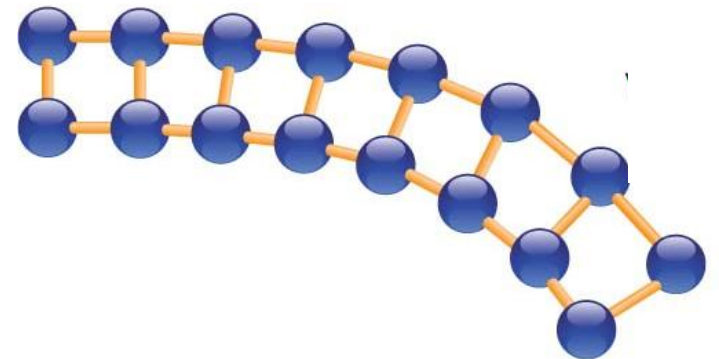
Original form...



Force applied...

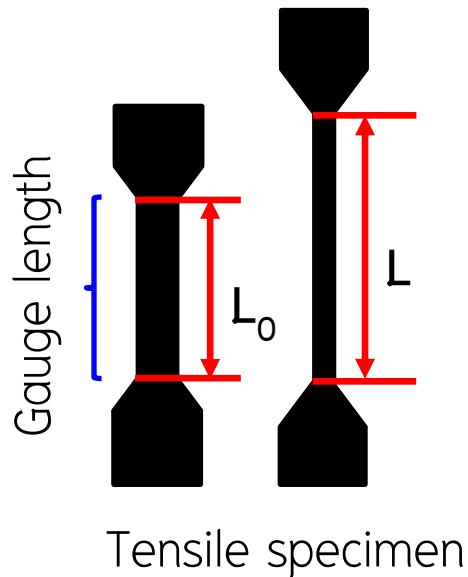


Deform after force removed...



Plastic deformation

ความเครียด (Strain):



$$\text{strain, } \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

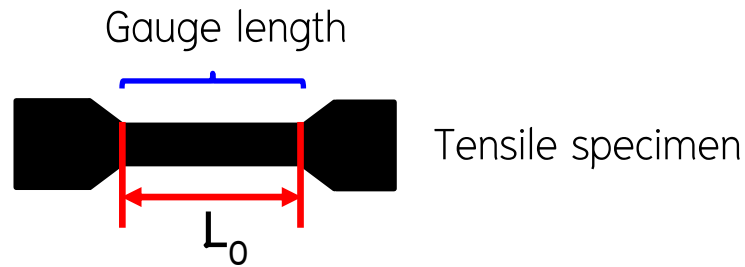
เมื่อ L_0 = ความยาวเริ่มต้น

L = ความยาวหลังได้รับแรงกระทำ

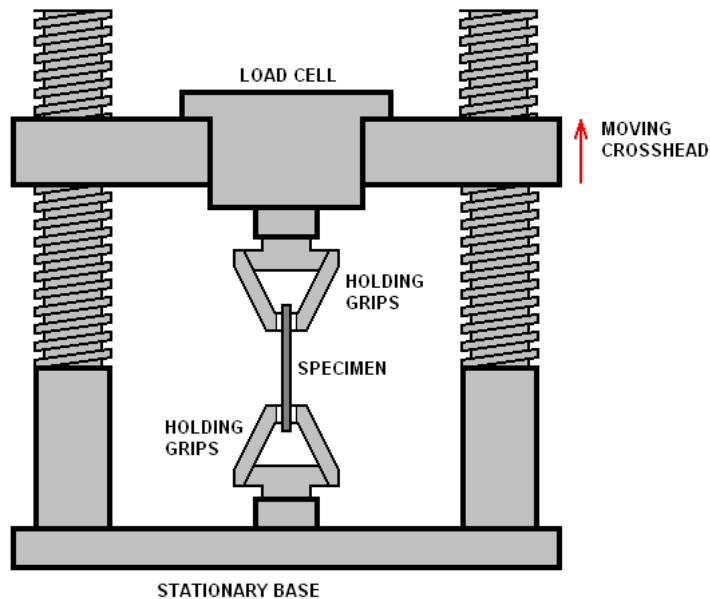
VDO: <http://www.youtube.com/watch?v=Oz8fW68RY6I>

วิธีวัดสมบัติเชิงกลเทนไซล์

➤ เตรียมชิ้นตัวอย่างวัสดุเป็นรูปร่างและขนาดมาตรฐาน



Gauge length: the distance along the specimen upon which extension calculations are made.

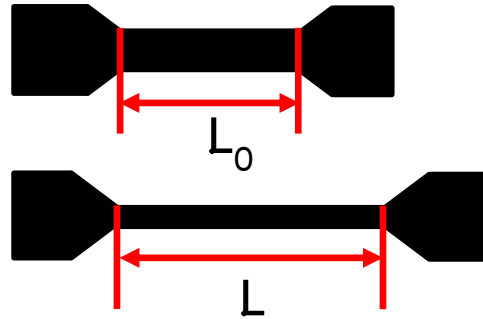


http://www.engineeringarchives.com/les_mom_tensiletest.html



วิธีวัดสมบัติเชิงกลเทนไซล์ (ต่อ)

- ดึงชิ้นตัวอย่าง (tensile experiment) โดยค่อยๆ เพิ่มค่าแรงดึงจากน้อยไปมาก
- วัดการยืดตัวของชิ้นตัวอย่างต่อขนาดของแรงที่ใช้ในการยืด

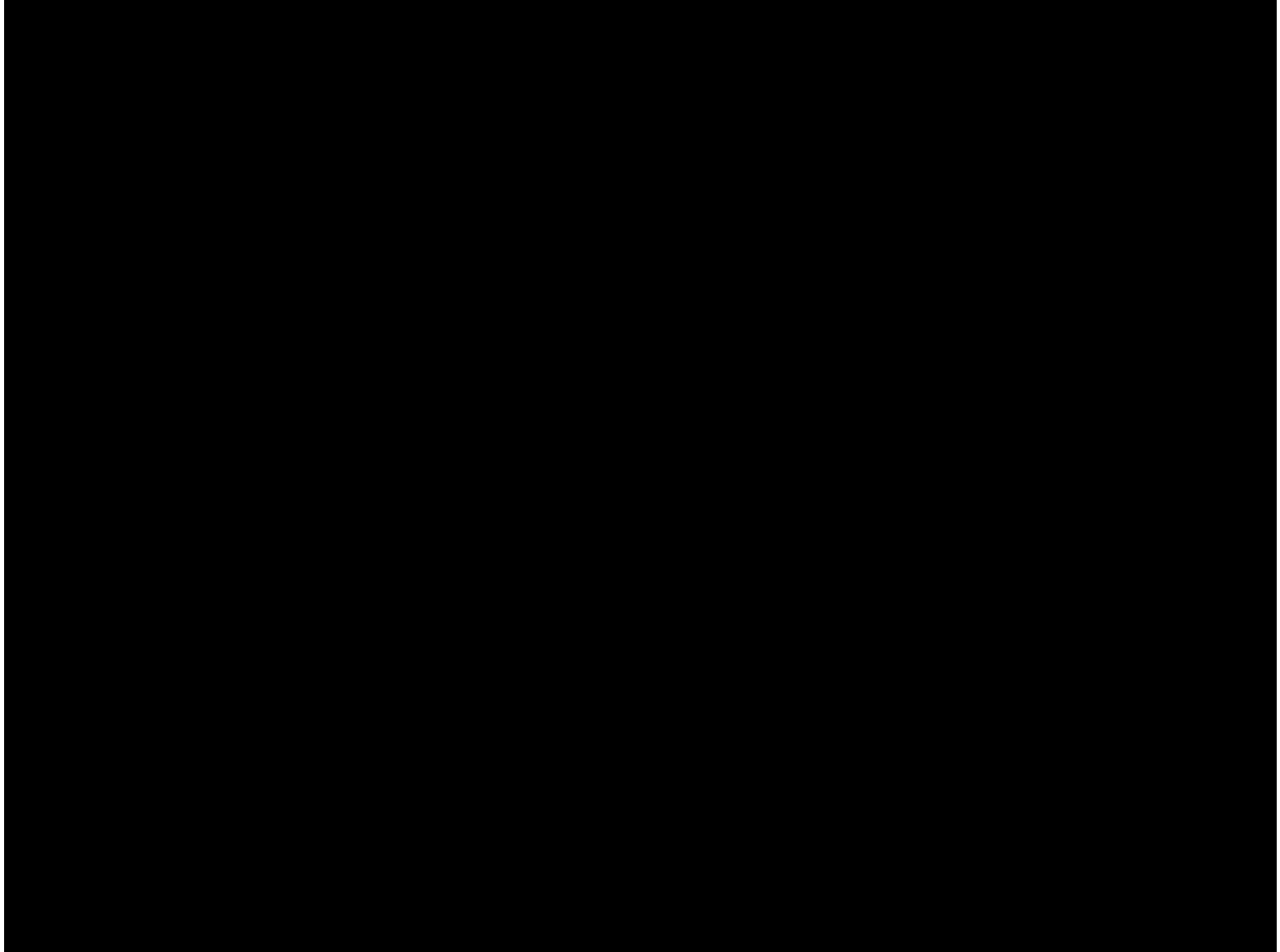


$$\text{Stress, } \sigma = \frac{F}{A}$$

$$\text{Strain, } \epsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

- วาดกราฟระหว่างความเค้น (stress, σ) และการยืดตัวของชิ้นตัวอย่างหรือที่เรียกว่า ความเครียด (strain, ϵ)
- อัตราส่วนระหว่าง σ และ ϵ เรียกว่า โมดูลัสของยัง (Young's modulus) ซึ่งหาได้จาก ค่าความชันของกราฟ

Tensile Testing of HDPE



<http://www.youtube.com/watch?v=l28m4FZzqro&feature=related>

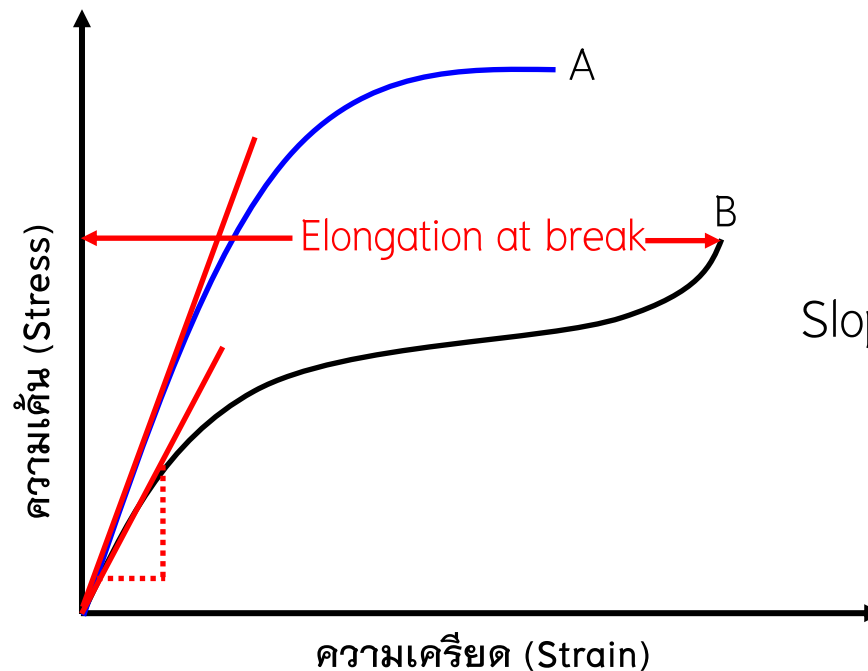
Hooke's Law: ในช่วงของวัสดุที่มีคุณสมบัติเป็น elastic ความเค้น (σ) จะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเครียด (ϵ)

ความเค้น (σ) \propto ความเครียด (ϵ)

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

$$E = \sigma / \epsilon$$

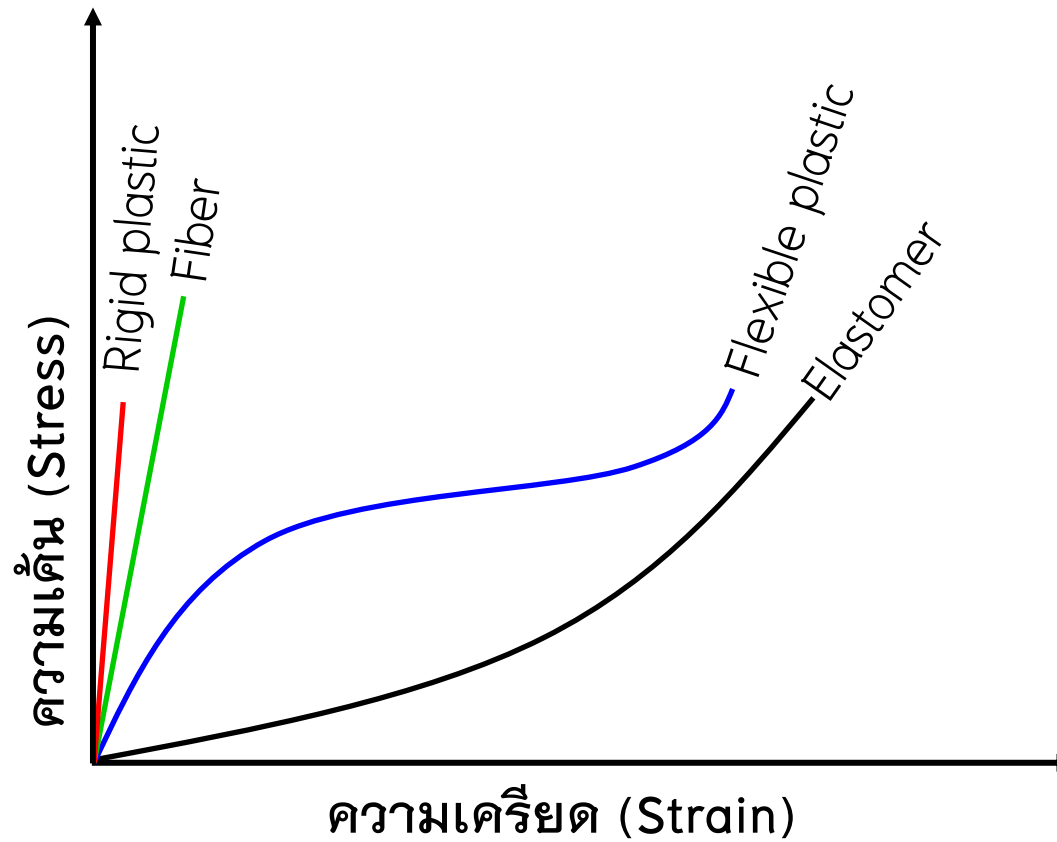
เมื่อ E เป็นค่าคงที่ ที่เรียกว่า **โมดูลัสความยืดหยุ่น (Elastic modulus)** หรือ **โมดูลัสของยัง (Young's modulus)** ซึ่งหาได้จากค่าความชันของกราฟระหว่างความเค้น (σ) กับความเครียด (ϵ) โดยการลากเส้นตรงสัมผัสจุดเริ่มแรกของเส้นโค้ง ซึ่งเรียกว่า **initial tangent modulus**



$$\begin{aligned} \text{Slope} &= \text{Young's modulus} \\ &= \Delta y / \Delta x \end{aligned}$$

จากค่าโมดูลัสและลักษณะของกราฟ สามารถจำแนกพอลิเมอร์เป็น 4 ชนิด ได้แก่

- **พลาสติกชนิดแข็งเกร็ง (Rigid plastic):** ยืดตัวได้น้อยเมื่อเพิ่มแรงเค้น และเมื่อเพิ่มแรงถึงค่าหนึ่งตัวอย่างจะขาด
- **เส้นใย (Fiber):** ยืดตัวได้น้อยเมื่อเพิ่มแรงเค้น แต่จะทนแรงเค้นได้มากกว่าวัสดุพลาสติกชนิดแข็งเกร็งทำให้กราฟที่ได้สูงกว่า
- **พลาสติกชนิดยืดหยุ่น (Flexible plastic):** ในช่วงแรกจะยืดตัวได้ค่อนข้างน้อยเมื่อเพิ่มแรงขึ้น จนถึงขณะหนึ่งจะเปลี่ยนเป็นยืดตัวอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับแรงเค้น แล้วกลับมายืดตัวได้อีกระยะหนึ่ง ก่อนที่ตัวอย่างจะขาด
- **วัสดุยืดหยุ่น (Elastomer):** ยืดตัวอย่างช้าๆ เมื่อเพิ่มแรงขึ้นไปเรื่อยๆ และจะยืดตัวได้มากที่สุดก่อนที่ชิ้นตัวอย่างจะขาด

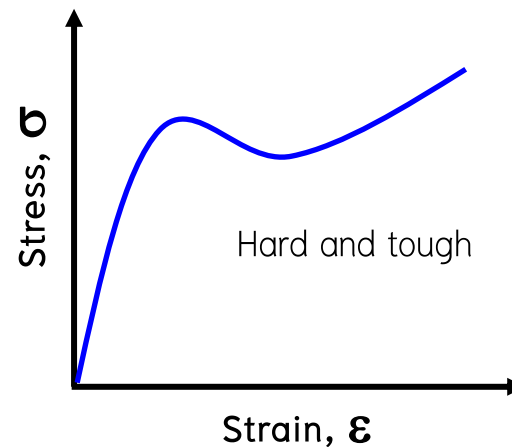
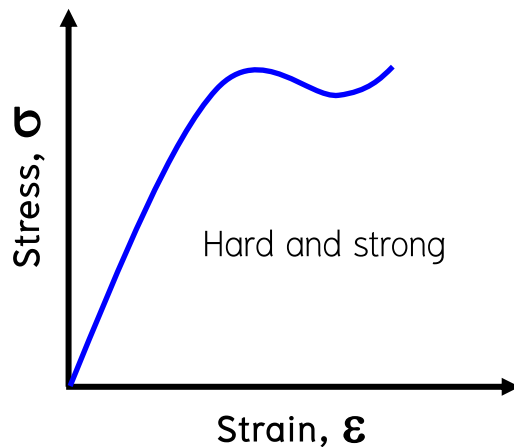
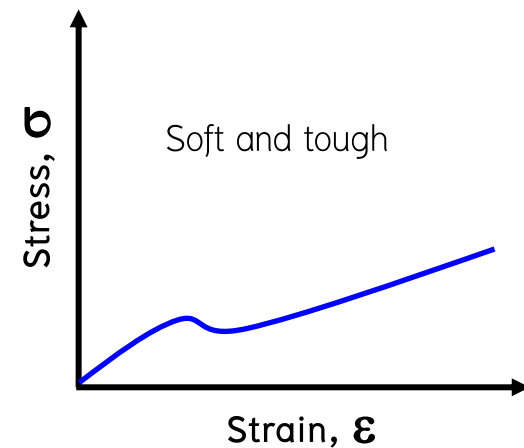
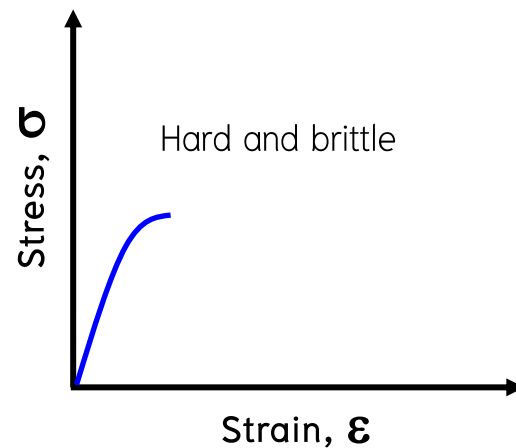
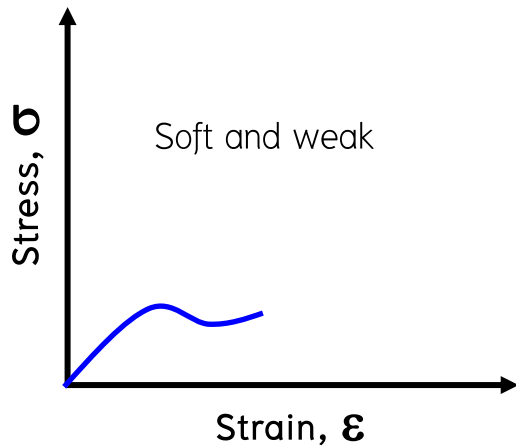


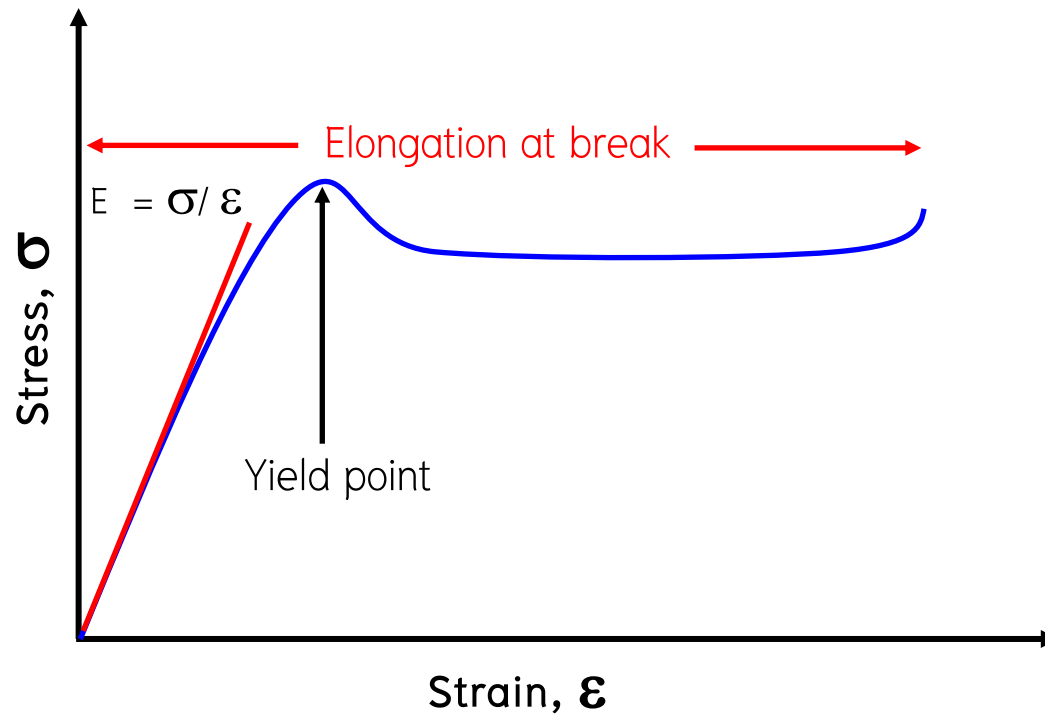
Stress = แรงกระทำ/พื้นที่ ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Strain = การยืดตัวของตัวอย่าง (ไม่มีหน่วย)

เส้นโค้ง ความเค้น (σ) – ความเครียด (ϵ)

ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นที่เกิดจากแรงดึง (tensile stress) กับการยืดตัว (elongation หรือ strain) ของพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ สามารถบอกถึงความแข็งแรงของวัสดุได้ ดังรูปต่อไปนี้





Yield point (จุดคราก) คือจุดที่พอลิเมอร์ถูกดึงจนยืดออกถึงจุดที่ การยืดตัว (ϵ) ไม่เป็นสัดส่วนกับความเค้นที่เกิดจากแรงดึง (σ) ณ จุดนี้ พอลิเมอร์จะมีความเครียด (ϵ) เพิ่มขึ้น แต่ค่าความเค้น (σ) ไม่เพิ่มขึ้น ถ้าเราหยุดให้การกระทำแก่พอลิเมอร์ที่จุดนี้ พอลิเมอร์จะสามารถหดตัวคืนสู่สภาพเดิมได้ แต่ถ้าให้แรงกระทำต่อไปพอลิเมอร์จะเกิดการยืดตัวอย่างถาวร

ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์

อุณหภูมิ: อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ ความเครียดเพิ่มขึ้น โมดูลัสลดลง

เวลา: ถ้าให้แรงกระทำในช่วงเวลาสั้น ๆ พอลิเมอร์จะมีความเครียดต่ำ ยืดตัวได้น้อย แต่ถ้าให้แรงกระทำนานขึ้น ความเครียดจะเพิ่มขึ้น

ความเป็นผลึก: ดีกรีความเป็นผลึกสูง จะแข็งแรงกว่า

มวลโมเลกุล: พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง จะมีความแข็งแรงมากกว่า

พลาสติกไซเซออร์: พอลิเมอร์ที่เติมพลาสติกไซเซออร์มาก ความแข็งแรงจะลดลง

เอกสารอ้างอิง

1. อโนดาษฐ์ รัชเวทย์. 2552. พอลิเมอร์ (พิมพ์ครั้งที่ 1). กรุงเทพฯ. ดวงกมล.
2. Malcolm P. Stevens. 1999. Polymer Chemistry: an introduction (3rd ed.). New York: Oxford University Press.
3. ปรีชา พหลเทพ. 2536. โพลีเมอร์ (พิมพ์ครั้งที่ 8). กรุงเทพฯ. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง.