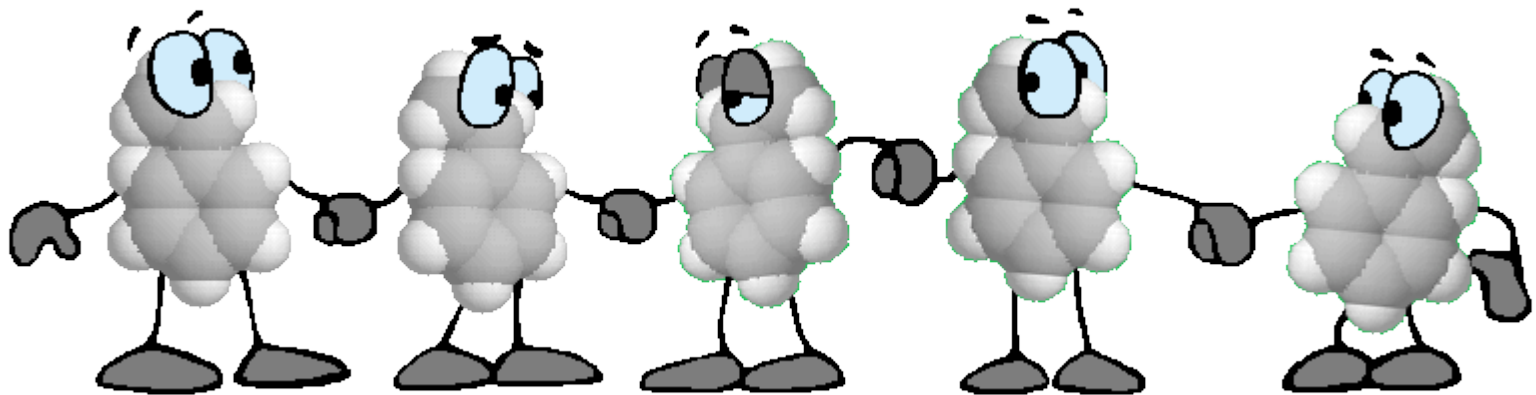


พอลิเมอร์

บทที่ 1 บทนำ

บทที่ 2 โครงสร้างและสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์



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

Polymer

หัวข้อ

1 บทนำ

- ประเภทของพอลิเมอร์
- แหล่งวัตถุดิบที่สำคัญของพอลิเมอร์
- การเรียกชื่อพอลิเมอร์ (Polymer nomenclature)
- น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

2 โครงสร้างและสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์

- โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์
- ไอโซเมอร์ (Isomer)
- พันธะเคมีของพอลิเมอร์
- การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์
- สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์
- ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์

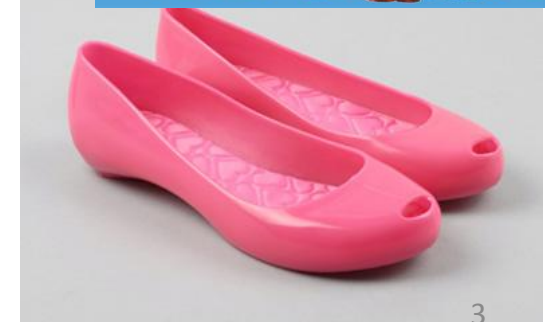
เอกสารอ้างอิง

1. อโนดาษ์ 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.

1 บทนำ

เมื่อพูดถึงพอลิเมอร์ คุณนึกถึงอะไร?

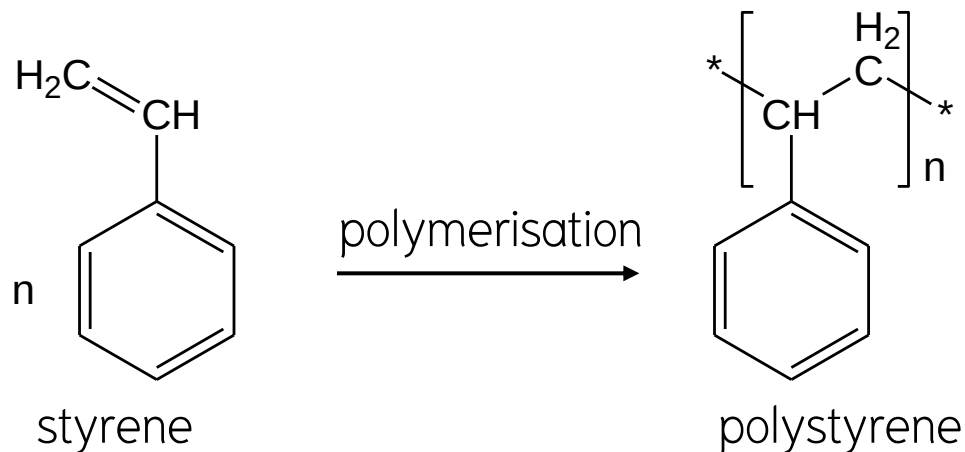
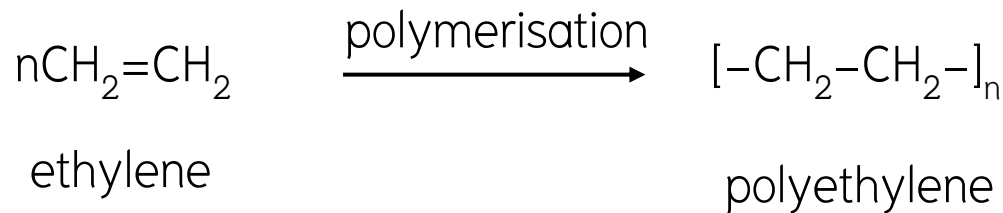
- พลาสติก
- โฟม
- ยางธรรมชาติ
- เส้นใยต่าง ๆ (cellulose), ใยไหม, ใยผ้า
- ขนสัตว์ เซลล์
- ครึ่ง



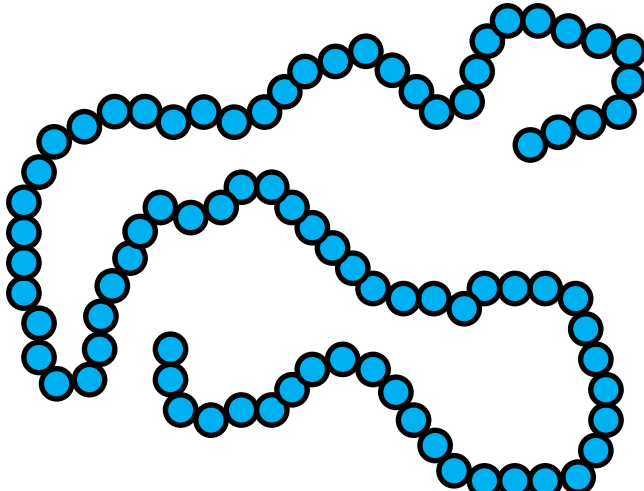
Polymer คืออะไร?

Polymer มาจากรากศัพท์ภาษากรีก poly = many และ meros = part

Polymer หมายถึง สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่มาก ที่ประกอบด้วยหน่วยของโมเลกุลเล็ก ๆ ที่ซ้ำ ๆ กัน (repeating unit หรือ monomer) ยึดเกาะกันด้วยพันธะทางเคมี (พันธะโคเวเลนต์)

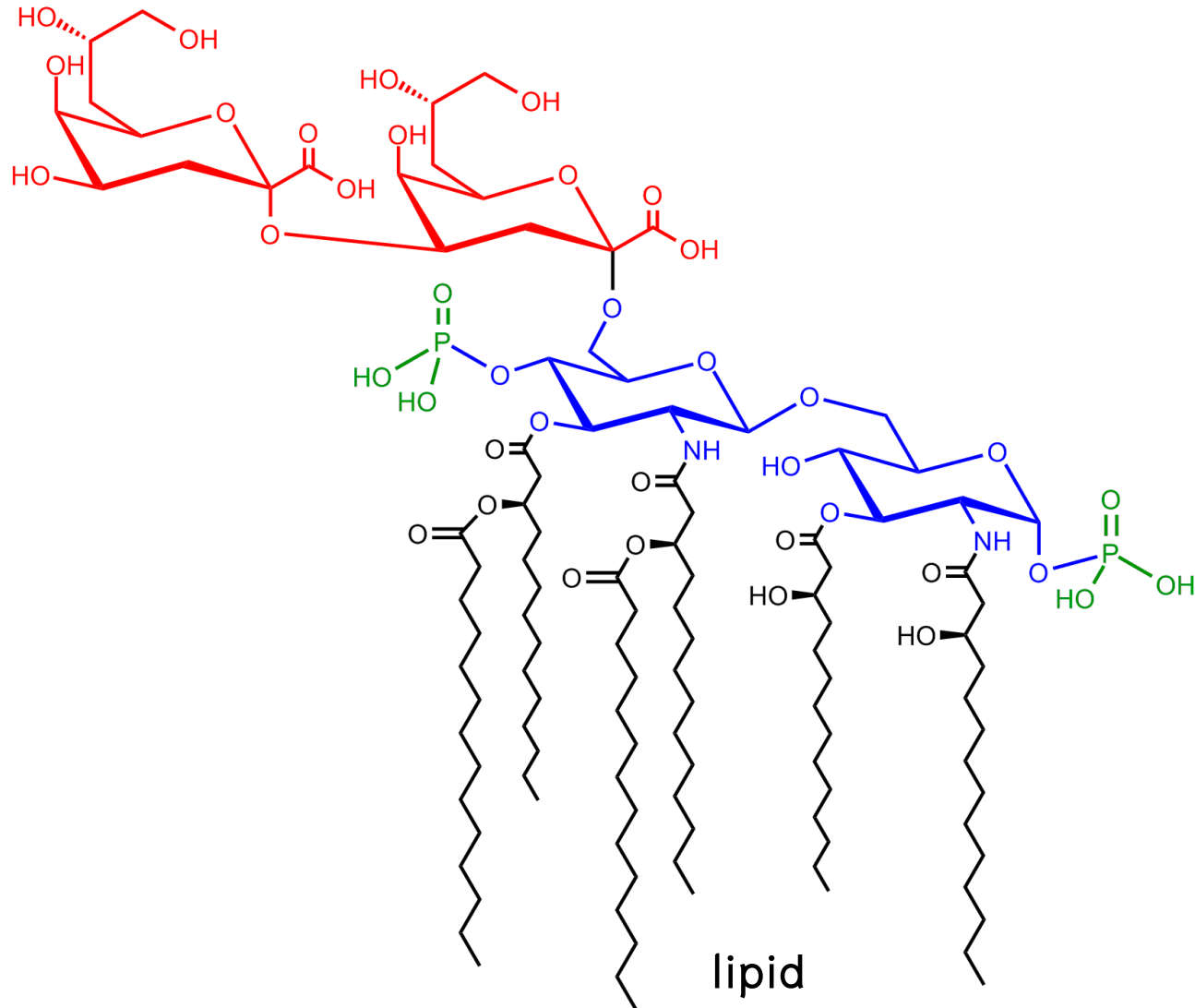



monomer


polymer

Macromolecule

Macromolecule คือสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ที่หมายรวมถึงพอลิเมอร์ด้วย แต่สารโมเลกุลใหญ่บางชนิด อาจไม่ใช่พอลิเมอร์ก็ได้



Deoxyribonucleic acid (DNA):

เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติชนิดหนึ่ง มอนอเมอร์ของ DNA คือ nucleotides ซึ่งแต่ละ nucleotide ประกอบด้วย น้ำตาล 5 คาร์บอน หรือ deoxyribose

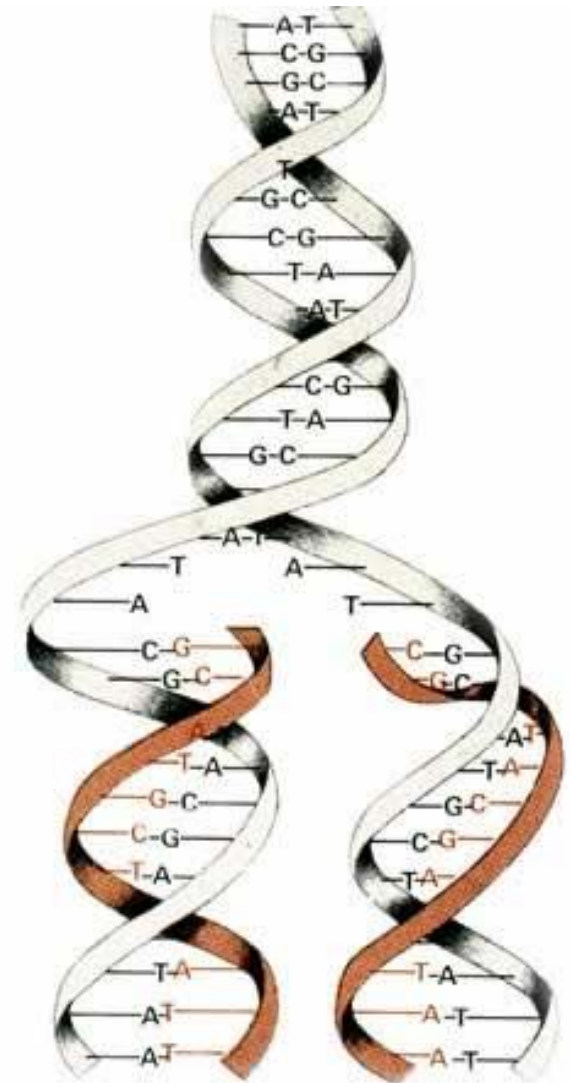
nucleotide ที่เป็นมอนอเมอร์ของ DNA มี 4 ชนิด ได้แก่

A = adenine

G = guanine

C = cytosine

T = thymine



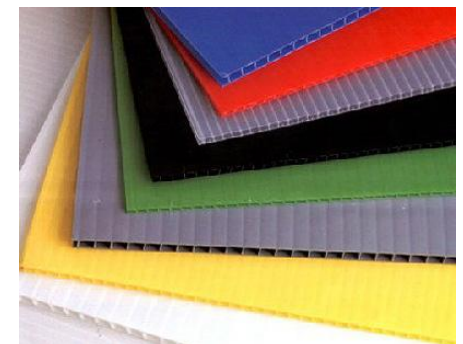
ประเภทของพอลิเมอร์

1. จำแนกตามแหล่งที่มา

1.1 พอลิเมอร์ธรรมชาติ (Natural polymers) เป็นพอลิเมอร์ที่พบตามธรรมชาติ มนุษย์ได้นำเอาพอลิเมอร์เหล่านี้มาดัดแปลงเพื่อใช้ประโยชน์ เช่น ไหม ฝ้าย ปอ ป่าน น้ำยางพารา ฯลฯ

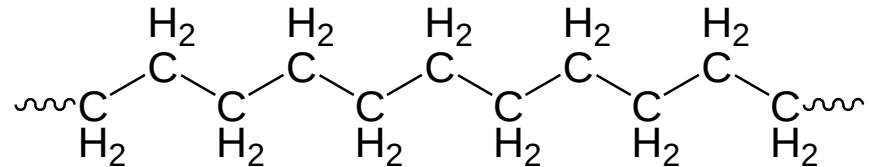
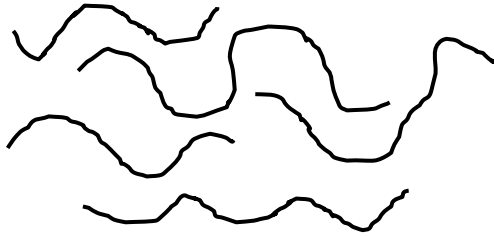


1.2 พอลิเมอร์สังเคราะห์ (Synthetic polymers) เนื่องจากพอลิเมอร์ธรรมชาติ มีปริมาณคุณสมบัติ และขอบเขตการใช้งานที่จำกัด ดังนั้นมนุษย์จึงได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ขึ้นมา เช่น polyvinylchloride (PVC), polystyrene (PS), polyethylene (PE), polypropylene (PP)

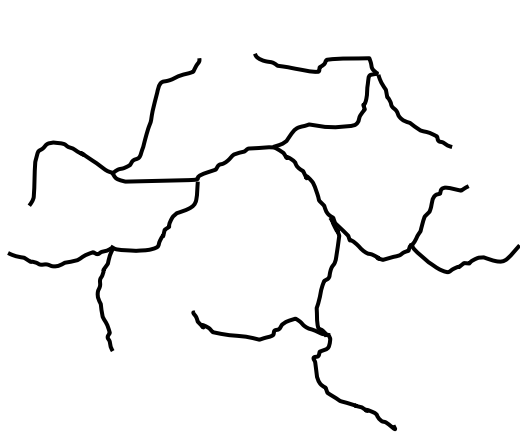


2. จำแนกตามลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล

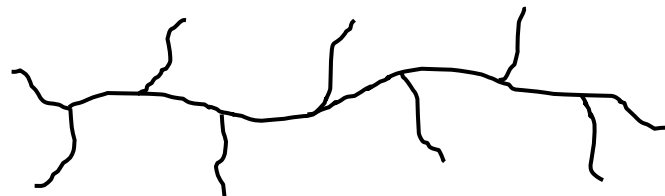
2.1 พอลิเมอร์แบบเส้นตรง (linear polymers) โมเลกุลของพอลิเมอร์ประเภทนี้เป็นสายโซ่ตรงยาว ไม่มีกิ่งก้านแยกออกไป ตัวอย่างเช่น linear polyethylene



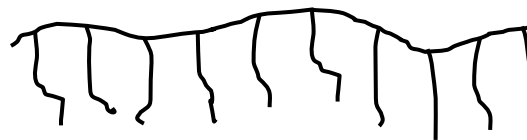
2.2 พอลิเมอร์แบบกิ่งก้าน (branched polymers) โมเลกุลของพอลิเมอร์มีกิ่งก้านแยกออกมาจากสายโซ่หลัก ตำแหน่งของสายโซ่ที่มีกิ่งก้านแยกออกมาเรียกว่า branch point
ข้อสังเกต : กิ่งก้านที่แยกออกมาจากสายโซ่หลักจะต้องมี monomer ชนิดเดียวกับสายโซ่หลัก ถ้าเป็น monomer ต่างชนิดกันไม่ถือว่าเป็นพอลิเมอร์แบบกิ่งก้าน แต่จะจัดว่าเป็นโคพอลิเมอร์



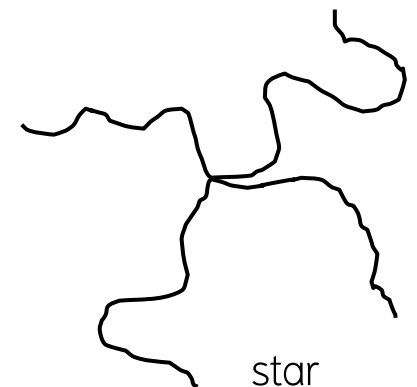
branch



branch



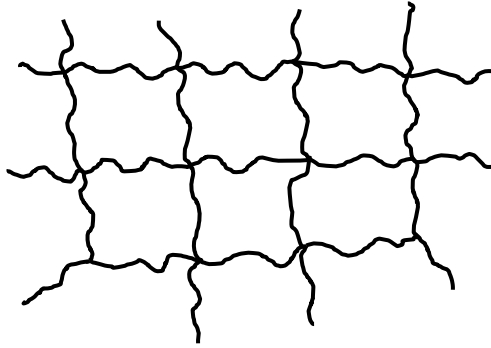
comb



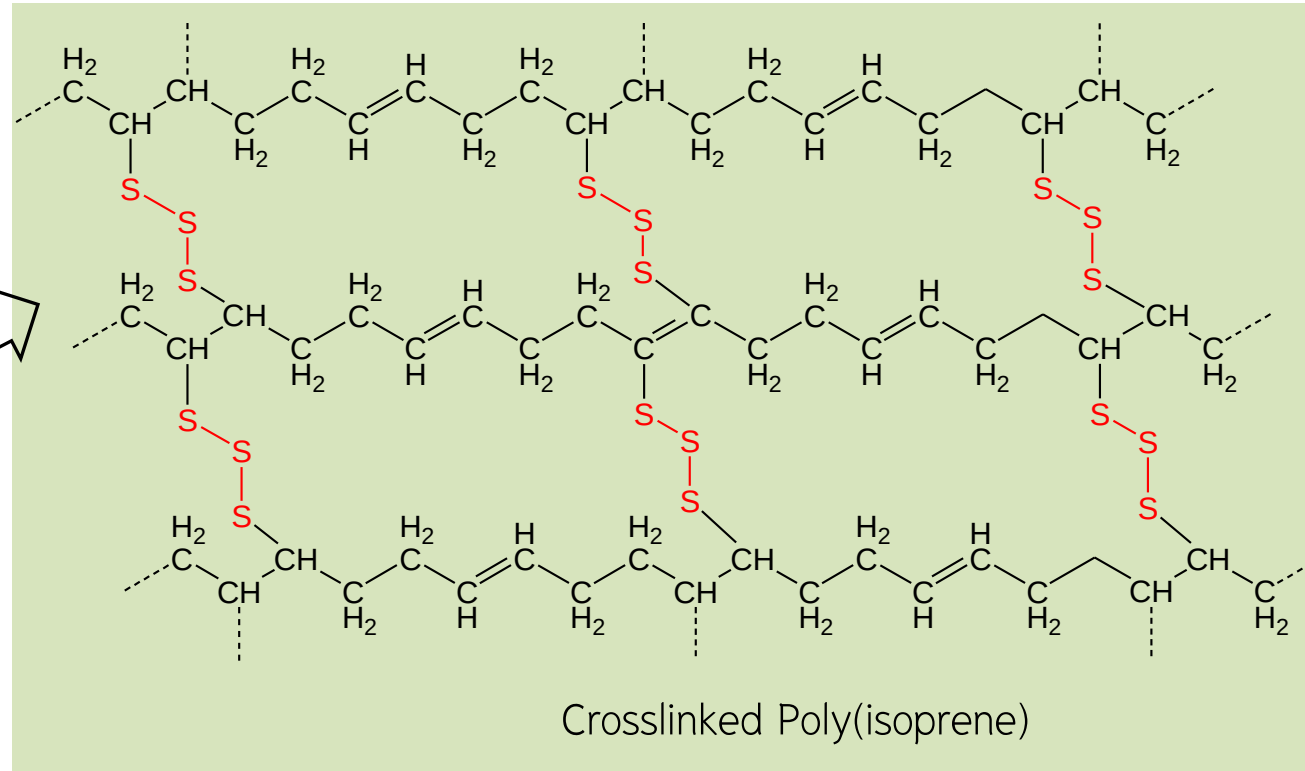
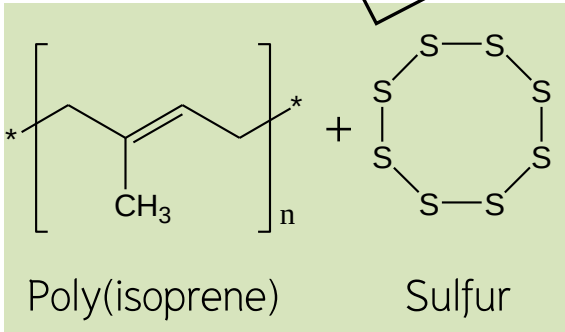
star

2.3 พอลิเมอร์แบบร่างแห (network or crosslinked polymers) โมเลกุลของพอลิเมอร์

ประเภทนี้จะเชื่อมต่อกันทำให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแห ดังรูป

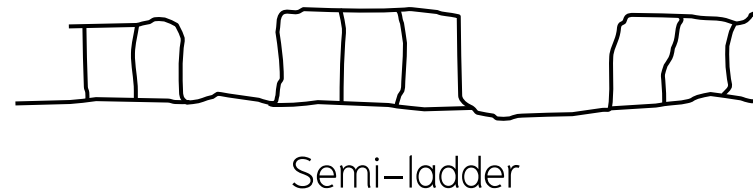
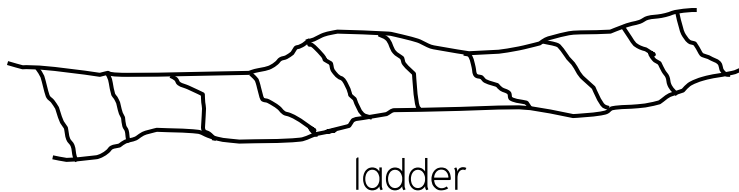


vulcanization



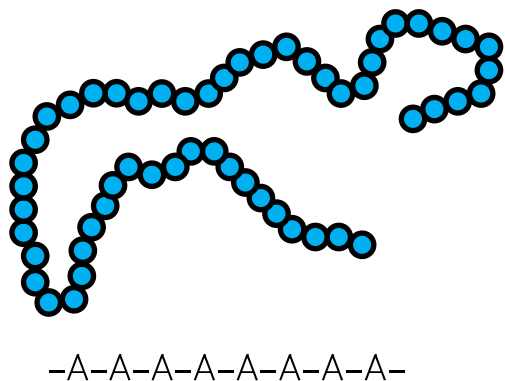
2.4 พอลิเมอร์แบบขั้นบันได (ladder polymers) ซึ่งมีการเชื่อมต่อเป็นวงอย่าง

สม่ำเสมอของสายโซ่หลัก ถ้าการปิดวงนั้นเกิดไม่สม่ำเสมอจะเรียกว่า พอลิเมอร์แบบกึ่งขั้นบันได (semi-ladder polymers)



3. จำแนกตามจำนวนชนิดของมอนอเมอร์

3.1 โฮโมพอลิเมอร์ (homopolymers) เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียว เช่น



Monomer	Polymer
Ethylene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylene $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$
Propylene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polypropylene $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$
Styrene	Polystyrene

3.2 โคพอลิเมอร์ (copolymers) ในสายโซ่โพลิเมอร์ของพอลิเมอร์ประเภทนี้จะประกอบด้วยมอนอเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โคพอลิเมอร์อาจแบ่งตามลักษณะการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์ได้หลายแบบ ดังนี้

3.2.1 โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymers) มอนอเมอร์ 2 ชนิด (สมมติเป็น A และ B) เรียงตัวสลับกันอย่างไม่เป็นระบบ สัญลักษณ์ที่ใช้แทนพอลิเมอร์ชนิดนี้อาจใช้เป็น $\text{poly}(\text{A-ran-B})$



3.2.2 โคพอลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymers) มอนอเมอร์เรียงตัวสลับกัน
 อย่างเป็นระเบียบ อาจใช้สัญลักษณ์แทนเป็น poly(A-alt-B) หรือ poly(A-co-B)



3.2.3 โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymers) ประกอบด้วยกลุ่มของมอนอเมอร์ 2
 (diblock) หรือ 3 (triblock) ชนิด เรียงตัวสลับกันอย่างเป็นระเบียบ

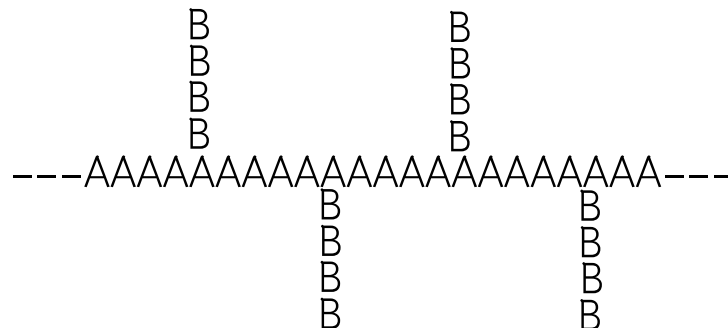


AB diblock copolymer



ABA triblock copolymer

3.2.4 โคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ (graft copolymers) ประกอบด้วยกลุ่มของมอนอเมอร์
 2 ชนิด ที่สายโซ่หลักจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียว และมีสายโซ่ของกลุ่มมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง
 แยกเป็นกิ่งก้านออกมา



4. จำแนกตามลักษณะการใช้งาน

4.1 พลาสติก (plastics) มีคุณสมบัติเป็นของไหลหนืด (viscous fluid) ขณะที่อยู่ในกระบวนการขึ้นรูป และจะอยู่ในรูปของแข็งที่คงรูปได้เมื่ออยู่เป็นผลิตภัณฑ์ที่พร้อมใช้งาน พลาสติกสามารถแบ่งเป็นประเภทย่อย ๆ ได้อีก 2 ชนิด ตามพฤติกรรมเมื่อได้รับความร้อน ได้แก่

4.1.1 เทอร์โมพลาสติก (thermoplastics) จะละลายได้ดีในตัวทำละลายบางชนิด เมื่อได้รับความร้อนจะหลอมตัวเป็นของเหลว สามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ตามต้องการ เมื่อเย็นลงจะกลายเป็นของแข็ง พลาสติกประเภทนี้สามารถนำกลับมาหลอมและแข็งตัวได้ใหม่ โดยไม่ทำให้สมบัติทางเคมีเปลี่ยนไป เช่น



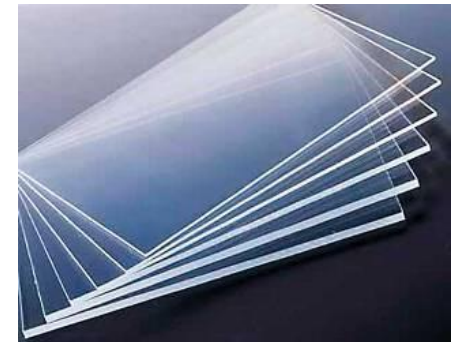
Polyethylene



Polystyrene



Polyvinylchloride



Poly(methyl methacrylate)
(transparent thermoplastic)

4.1.2 เทอร์โมเซตติ้งพลาสติก หรือ เทอร์โมเซต (thermosetting plastic or thermosets) พลาสติกประเภทนี้เมื่อขึ้นรูปแล้วจะไม่สามารถนำมาหลอมใหม่ได้เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนเข้าไปจะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุล (crosslinking reaction) ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความคงทน เมื่อได้รับความร้อนสูงอีกครั้งพลาสติกจะเสื่อมสภาพและสลายตัวไป



Melamine formaldehyde



Polyurethane



Polyimide

4.2 เส้นใย (fiber) พอลิเมอร์ที่เป็นเส้นใยจากธรรมชาติ เช่น ฝ้าย ไหม ปอ ขนสัตว์ เป็นต้น เส้นใยดัดแปลงจากธรรมชาติ เช่น เรยอน (rayon) ผลิตจากเซลลูโลส และเส้นใยสังเคราะห์ต่าง ๆ เช่น ไนลอน พอลิเอสเตอร์ พอลิพรอพิลีน เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะนำมาผลิตเป็นเครื่องนุ่งห่มและของใช้



ฝ้าย



ไหม



ปอ

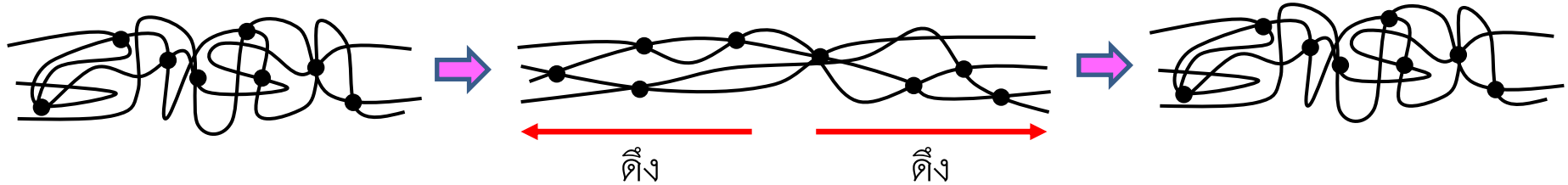


เรยอน



ไนลอน

4.3 อีลาสโตเมอร์ (elastomers) บางครั้งเรียกว่า rubber มีคุณสมบัติยืดหยุ่นหรือเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ตามแรงกระทำ และจะกลับสู่สภาพเดิมเมื่อหยุดให้แรงกระทำ



เช่น ยางสไตรีนบิวตาไดเอิน (styrene-butadiene rubber, SBR), ยางธรรมชาติ (polyisoprene)



SBR



Natural rubber



rubber band (ทำจาก natural rubber)

4.4 โฟม (foams) เป็นพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนสูง เนื่องจากการเติมสารที่ทำให้เกิดฟอง (foaming agents) ในกระบวนการผลิต ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักเบา

4.4 กาว (adhesives) มีความเหนียวเพื่อใช้ในการติดวัสดุเข้าด้วยกัน กาวธรรมชาติได้แก่ ยางเหนียวของต้นไม้ กาวที่ได้จากการเคี้ยวหนังหรือเอ็นของสัตว์ กาวแป้ง เป็นต้น กาวสังเคราะห์ เช่น cyanoacrylate หรือ superglue, กาว epoxy เป็นต้น

4.5 สารเคลือบผิว (surface coating agents) ซึ่งนับรวมถึงสี (paint) ด้วย เช่น Poly(vinyl acetate), poly(methylmethacrylate), Polyurethanes

แหล่งวัตถุดิบที่สำคัญของพอลิเมอร์

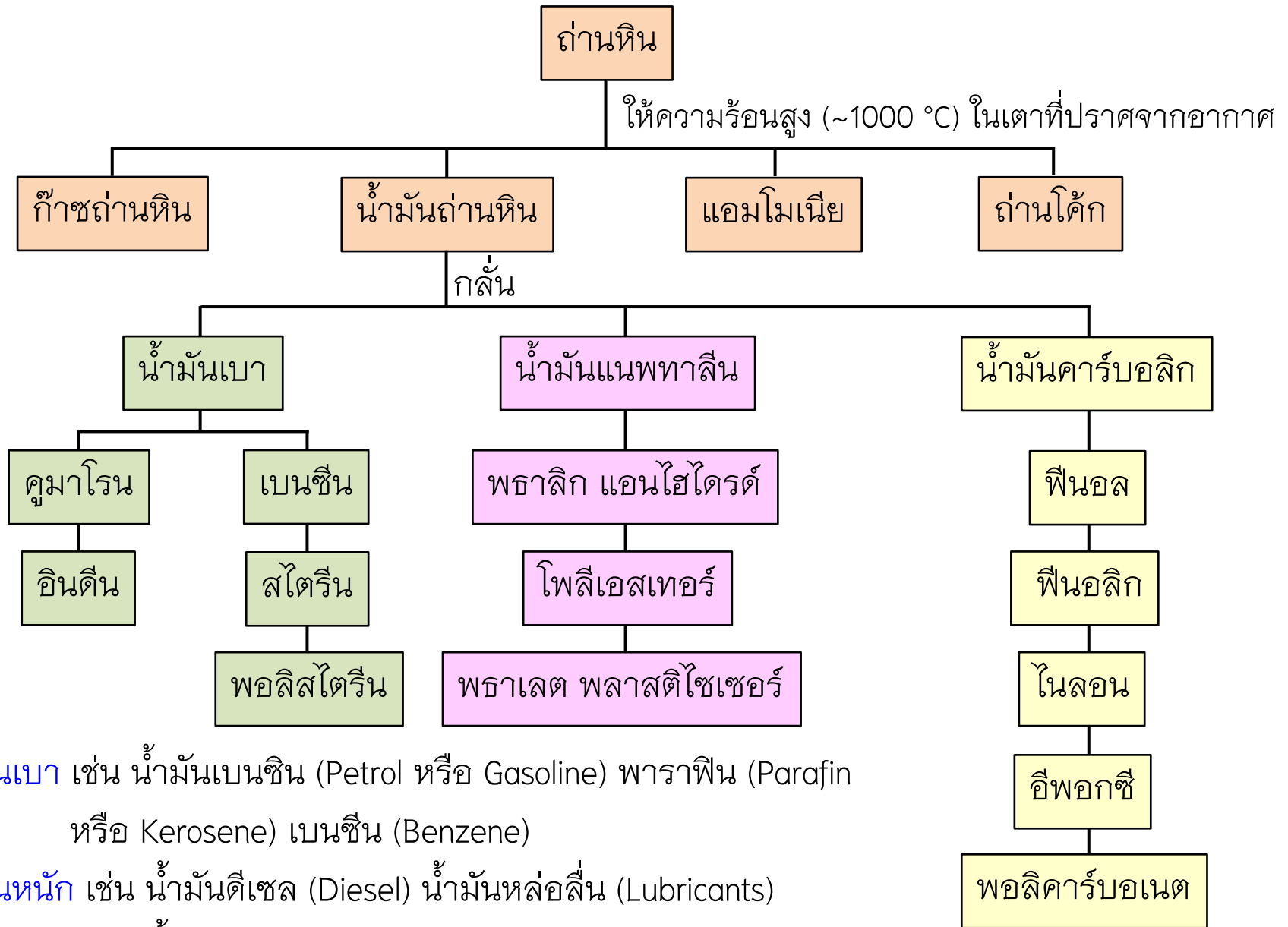
แหล่งวัตถุดิบหลักสำหรับการผลิตพอลิเมอร์มี 3 แหล่ง คือ พีช น้ำมัน (รวมถึงก๊าซธรรมชาติ) (petroleum) และ ถ่านหิน (coals)

1. พอลิเมอร์จากพีช เราสามารถเตรียมเอทิลีนจากเอทานอล ซึ่งเอทานอลได้จากการหมักพืชหรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่มีแป้งและน้ำตาลสูง เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด กากน้ำตาล สำหรับบางชนิด ฯลฯ ปัจจุบันยังพบว่าการพยายามนำวัตถุดิบที่มีเซลลูโลสสูง เช่น ฟางข้าว หญ้า มาผลิตเอทานอลด้วย เอทิลีนที่ได้สามารถนำไปเตรียมเป็นพอลิเอทิลีนต่อไปได้

เยื่อไม้ (เซลลูโลส) เป็นอีกวัตถุดิบหนึ่งที่ใช้ในการผลิตพอลิเมอร์บางชนิด เช่น เซลลูโลสอะซีเตต เซลลูโลสไนเตรต เป็นต้น

2. พอลิเมอร์จากถ่านหิน ถ่านหินเป็นแหล่งวัตถุดิบสำคัญในการเตรียมฟีนอล และน้ำมันเนฟทาซีน ซึ่งสามารถนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์อื่น ๆ อีกหลายชนิด เช่น พอลิเอสเทอร์ ไนลอน พีนอลิก พอลิคาร์บอเนต เป็นต้น

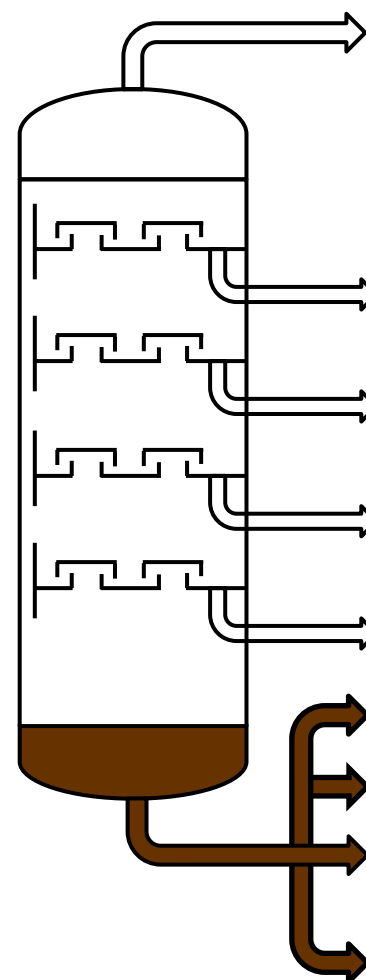
แผนผังแสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถ่านหิน



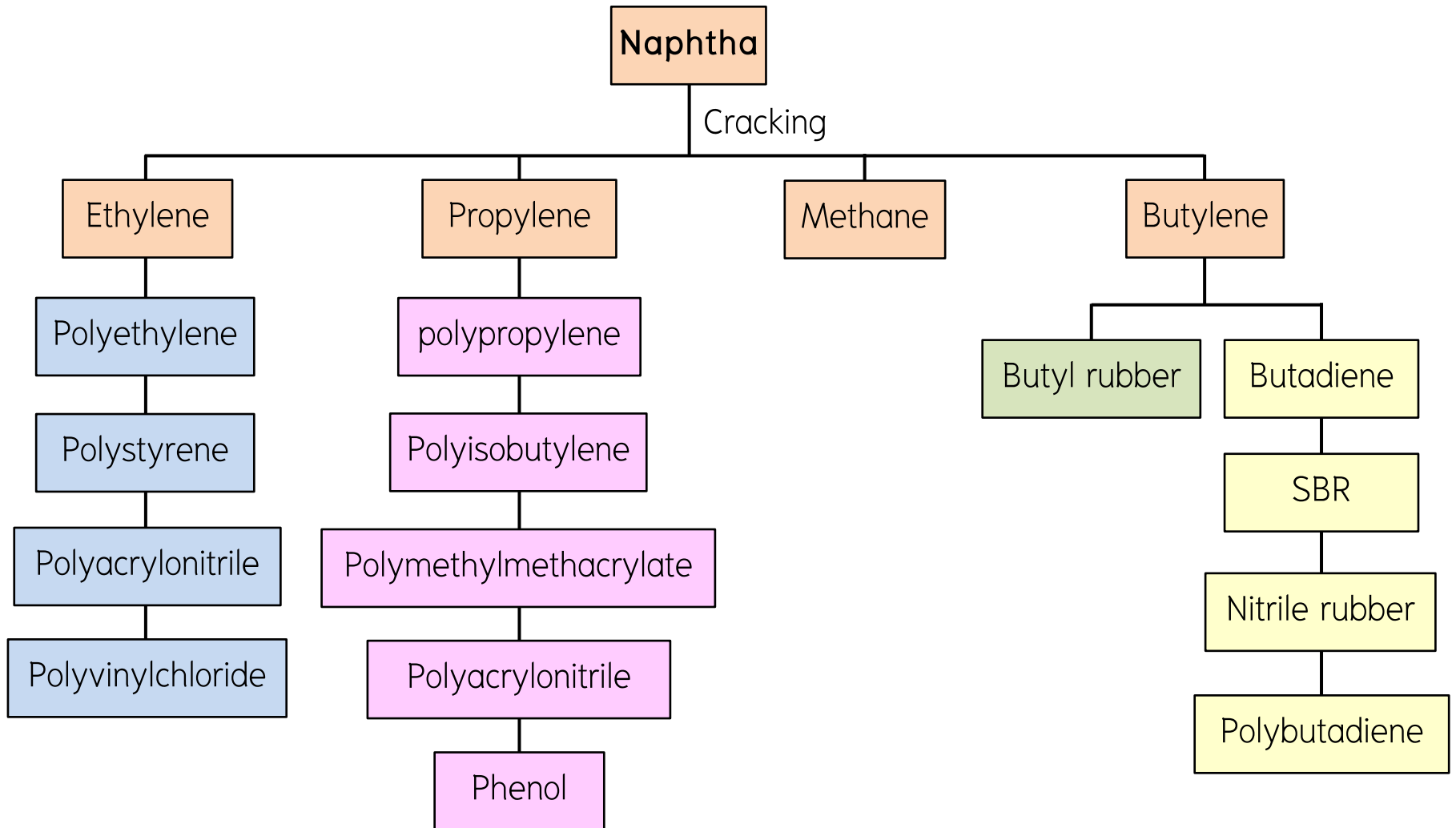
น้ำมันเบา เช่น น้ำมันเบนซิน (Petrol หรือ Gasoline) พาราฟิน (Paraffin หรือ Kerosene) เบนซีน (Benzene)

น้ำมันหนัก เช่น น้ำมันดีเซล (Diesel) น้ำมันหล่อลื่น (Lubricants) น้ำมันเตา (Fuel oils)

3. **พอลิเมอร์จากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ** เป็นแหล่งวัตถุดิบที่สำคัญและใหญ่ที่สุด เพราะน้ำมันและก๊าซธรรมชาติประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ มากมายซึ่งจะถูกแยกออกมาจากน้ำมันดิบ (crude oil) โดยการกลั่นลำดับส่วน (fractional distillation)

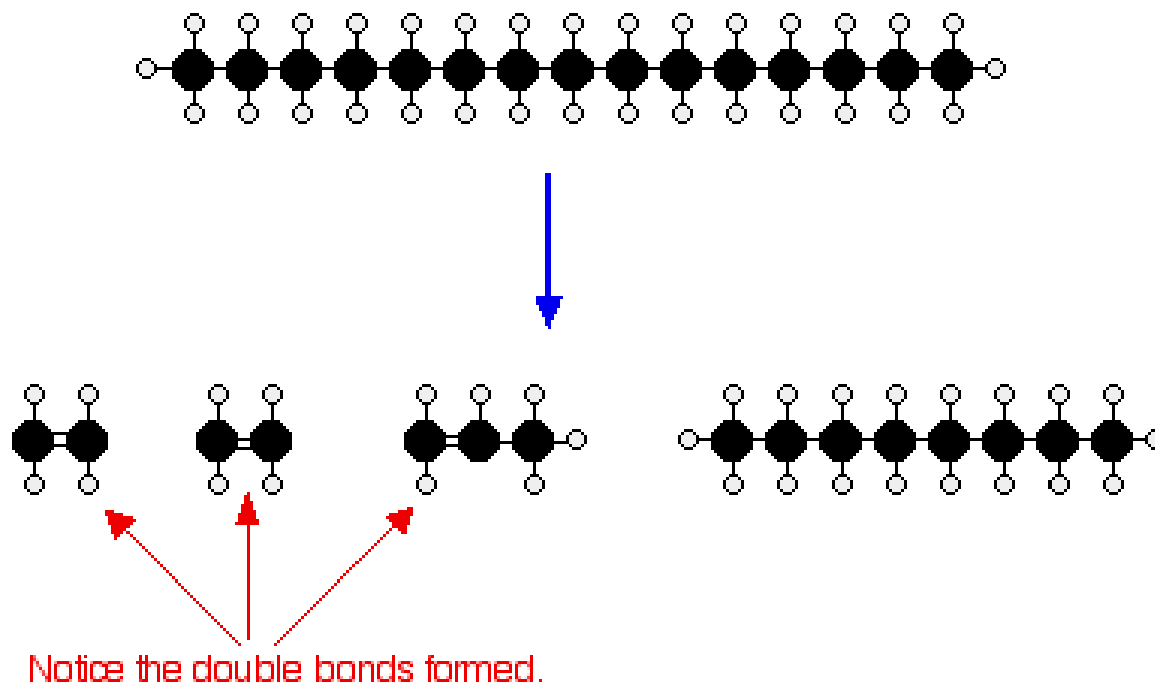


จุดเดือด (°C)	จำนวนคาร์บอน	สถานะ	การนำไปใช้
< 30	C1 – C4	ก๊าซ	ก๊าซหุงต้ม (LPG)
30 – 110	C5 – C7 (Naphtha)	ของเหลว	ตัวทำละลายในอุตสาหกรรมเคมี
65 – 170	C6 – C12	ของเหลว	น้ำมันเบนซิน (Gasoline)
170 – 250	C10 – C14	ของเหลว	น้ำมันก๊าด น้ำมันเครื่องบินไอพ่น (Kerosene or paraffin oil)
250 – 340	C14 – C19	ของเหลว	น้ำมันดีเซล (Diesel)
> 350	C19 – C35	ของเหลวข้น	น้ำมันหล่อลื่น
> 400	C35 – C40	ของเหลวหนืด	น้ำมันเตา (Fuel oil)
> 400	C40 – C50	กึ่งเหลวกึ่งแข็ง หรือแข็ง	เทียนไข จาระบี
> 400	> C50	กึ่งเหลวกึ่งแข็ง หรือแข็ง	ยางมะตอย



Cracking:

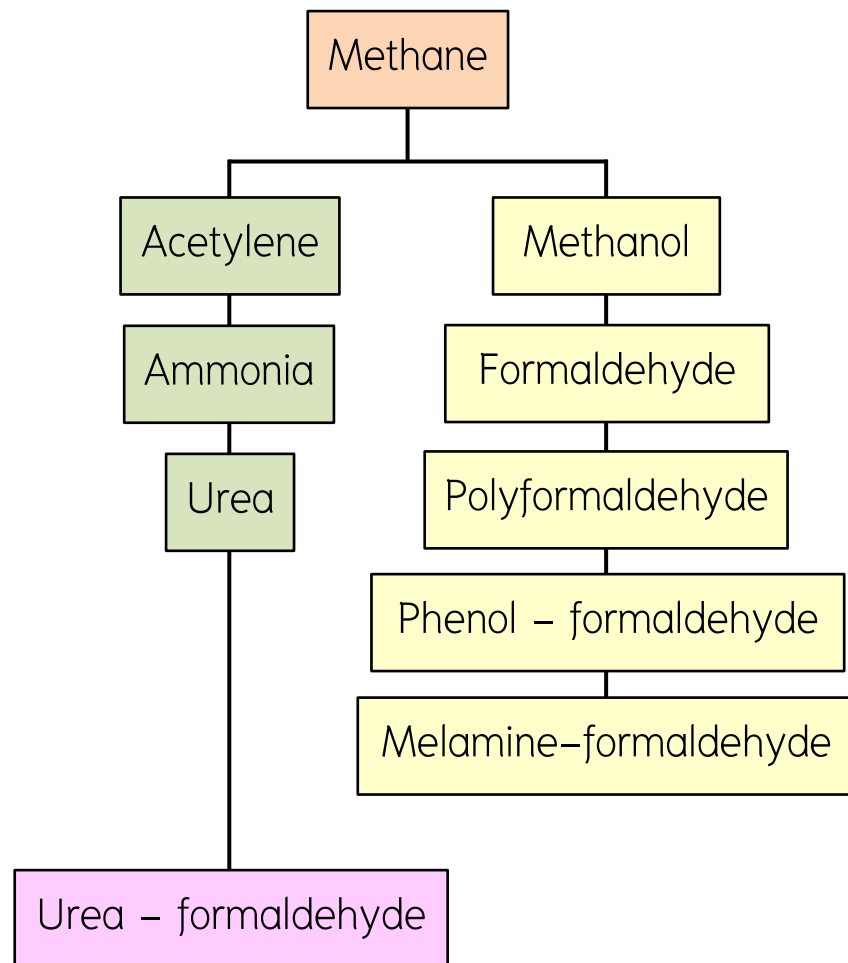
- breaking up large hydrocarbon molecules into smaller and more useful bits.
- achieved by using high pressures and temperatures without a catalyst, or lower temperatures and pressures in the presence of a catalyst.
- **Zeolites** are extensively used as the catalyst.
- The source of the large hydrocarbon molecules is often the naphtha fraction or the gas oil fraction from the fractional distillation of crude oil (petroleum).
- Fractions obtained from the distillation process as liquids are re-vaporised before cracking.



Natural Gas

Typical Composition of Natural Gas		
Methane	CH_4	70–90%
Ethane	C_2H_6	0–20%
Propane	C_3H_8	
Butane	C_4H_{10}	
Carbon Dioxide	CO_2	0–8%
Oxygen	O_2	0–0.2%
Nitrogen	N_2	0–5%
Hydrogen sulphide	H_2S	0–5%
Rare gases	A, He, Ne, Xe	trace

Source: www.naturalgas.org



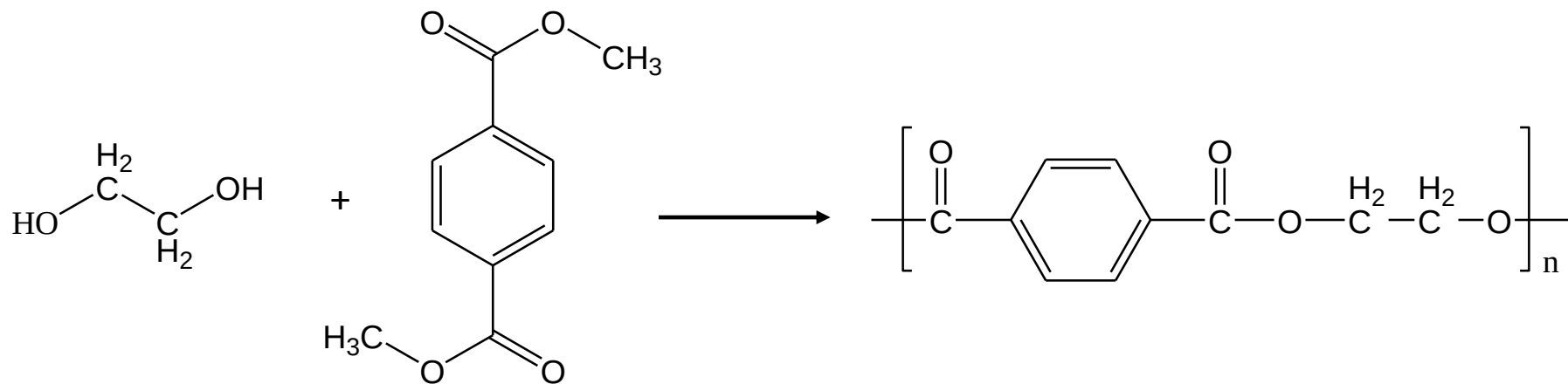
การเรียกชื่อพอลิเมอร์ (Polymer nomenclature)

1. เรียกตามมอนอเมอร์ที่เป็นส่วนประกอบ โดยเติมคำว่า 'poly' นำหน้าชื่อมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียม

monomer	polymer	Trade name
Ethylene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylene	–
Propylene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polypropylene	–
Amide $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{R}' \end{array} \end{array}$	Polyamide	Nylon, Nylon6
Vinyl chloride ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)	Polyvinylchloride	–
Styrene $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	Polystyrene	Styrofoam
Vinyl acetate $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Polyvinylacetate	–

2. เรียกตามโครงสร้างของโมเลกุลพอลิเมอร์ เช่น

Ethylene glycol + Dimethyl terephthalate ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Poly(ethylene terephthalate) (PET)



Ethylene glycol

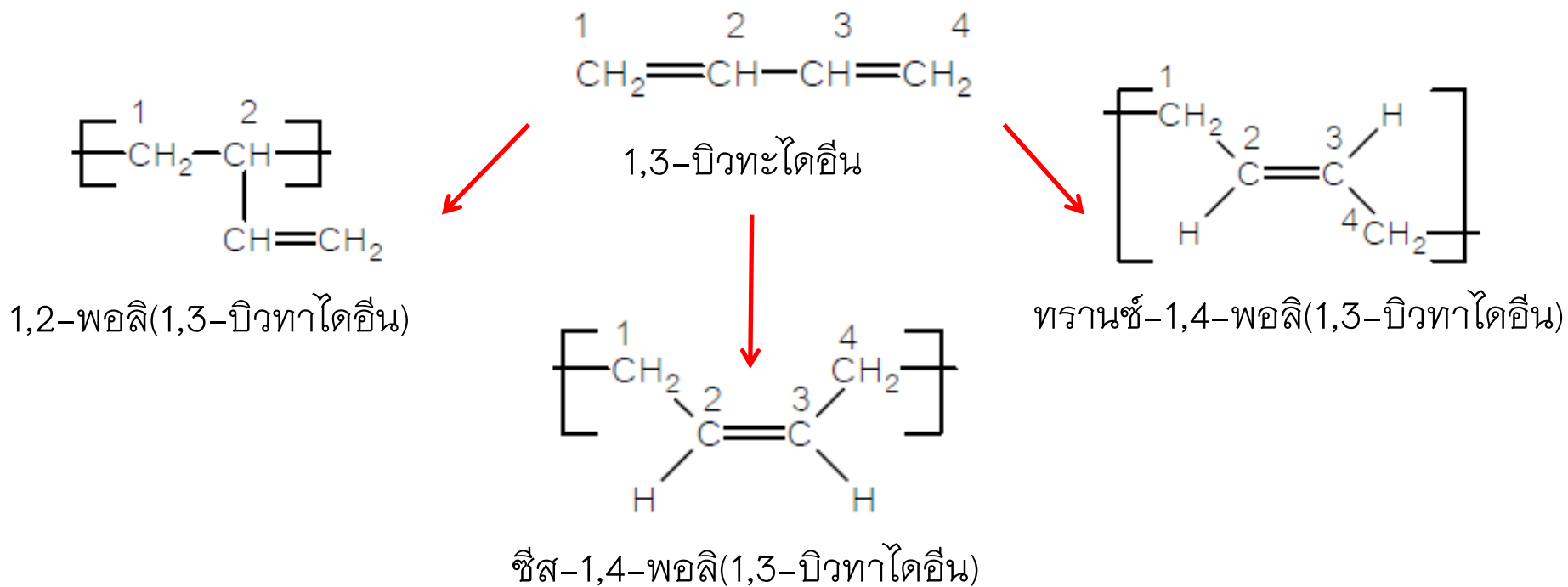
Dimethyl terephthalate

Poly(ethylene terephthalate) (PET)

3. เรียกตามระบบ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

monomer	polymer	IUPAC name
Ethylene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polyethylene	Polyethene or Poly(methylene)
Propylene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polypropylene	Polypropene
Styrene $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	Polystyrene	poly(1-phenylethene-1,2-diyl)
Vinyl acetate $\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\ & \parallel \\ \text{H}_2\text{C} & = & \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{H} \\ & \text{H} \end{array}$	Polyvinylacetate	Poly(1-acetyloxiethylene)

4.การเรียกชื่อแบบอื่น ๆ



ชนิดของโคพอลิเมอร์	คำเชื่อม	ตัวอย่าง
ไม่ระบุ	พอลิ(A-โค-B)	พอลิ(สไตรีน-โค-เมทิล เมทาคริเลท)
แรนดอม	พอลิ(A-แรน-B)	พอลิ(เอทิลีน-แรน-ไวนิลอะซีเตท)
บล็อก	พอลิ(A-บล็อก-B)	พอลิ(สไตรีน-บล็อก-พอลิบิวทาไดอิน)
กราฟท์	พอลิ(A-กราฟท์-B)	พอลิ(ไอโซพรีน-กราฟท์-พอลิสไตรีน)

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

มีความเป็นไปได้ไม่น้อยมากที่สายโซ่พอลิเมอร์ที่เราสังเคราะห์ขึ้นมาจะมีความยาวเท่ากันทั้งหมด ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงนิยมแสดงเป็น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (average molecular weight)

1. Number average molecular weight ($\bar{M}_n$) คำนวณจากสมการ

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i} = \frac{\text{Total weight}}{\text{Number of polymers}}$$

เมื่อ N คือ จำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งหมด

N_i คือ จำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M_i

M_i คือ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ i

Example 1: จากการศึกษาดัวย่างพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งพบว่า มี 10 โมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุล 10,000 มี 5 โมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุล 8,000 และ มี 5 โมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุล 5,000 จงหา $\bar{M}_n$ ของพอลิเมอร์ชนิดนี้

$$\bar{M}_n = \frac{(10 \times 10,000) + (5 \times 8,000) + (5 \times 5,000)}{(10 + 5 + 5)} = \frac{100,000 + 40,000 + 25,000}{20} = 8250$$

2. Weight average molecular weight ($\overline{M}_w$) คำนวณจากสมการ

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i M_i}$$

เมื่อ N คือ จำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งหมด
 N_i คือ จำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M_i
 M_i คือ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

จาก Example 1 จงหา $\overline{M}_w$ ของพอลิเมอร์ชนิดนี้

$$\begin{aligned}\overline{M}_w &= \frac{(10 \times (10,000)^2) + (5 \times (8,000)^2) + (5 \times (5,000)^2)}{(10 \times 10,000) + (5 \times 8,000) + (5 \times 5,000)} \\ &= \frac{(10 \times 10^8) + (3.2 \times 10^8) + (1.25 \times 10^8)}{100,000 + 40,000 + 25,000} \\ &= \frac{14.45 \times 10^8}{1.65 \times 10^5} = 8,758\end{aligned}$$

ข้อสังเกต $\overline{M}_w$ มีค่า
มากกว่าหรือเท่ากับ
 $\overline{M}_n$ เสมอ



Polydispersity Index (PDI) คือค่าที่บ่งบอกถึงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$PDI = 1$ monodisperse
 $PDI > 1$ polydisperse

Degree of Polymerization (DP)

DP คือ จำนวนมอนอเมอร์เฉลี่ยต่อหนึ่งสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์

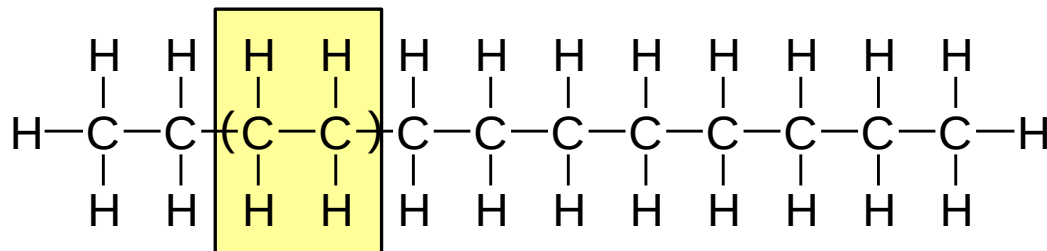
1. Number average degree of polymerisation ($\overline{DP}_n$) :

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

2. Weight average degree of polymerisation ($\overline{DP}_w$) :

$$\overline{DP}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0}$$

เมื่อ M_0 คือ มวลโมเลกุลของมอนอเมอร์



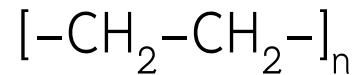
DP = 6

การบ้าน

จากการศึกษาตัวอย่างของพอลิเอทิลีนพบว่า มีโมเลกุลที่มีน้ำหนัก 10,000 จำนวน 3 โมเลกุล มีโมเลกุลที่มีน้ำหนัก 20,000 จำนวน 3 โมเลกุล มีโมเลกุลที่มีน้ำหนัก 30,000 จำนวน 4 โมเลกุล จงคำนวณหา

1. $\overline{M}_n$

2. $\overline{M}_w$



3. PDI

4. $\overline{DP}_n$

5. $\overline{DP}_w$

3. Z-average molecular weight ($\overline{M}_z$)

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2} \qquad \overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^4}{\sum_{i=1}^N N_i M_i^3}$$

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย $\overline{M}_z$ และ $\overline{M}_{z+1}$ ไม่เป็นที่นิยมใช้มากนัก

4. Viscosity-average molecular weight ($\overline{M}_v$) ได้จากการวัดความหนืดของพอลิเมอร์แล้วนำมาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

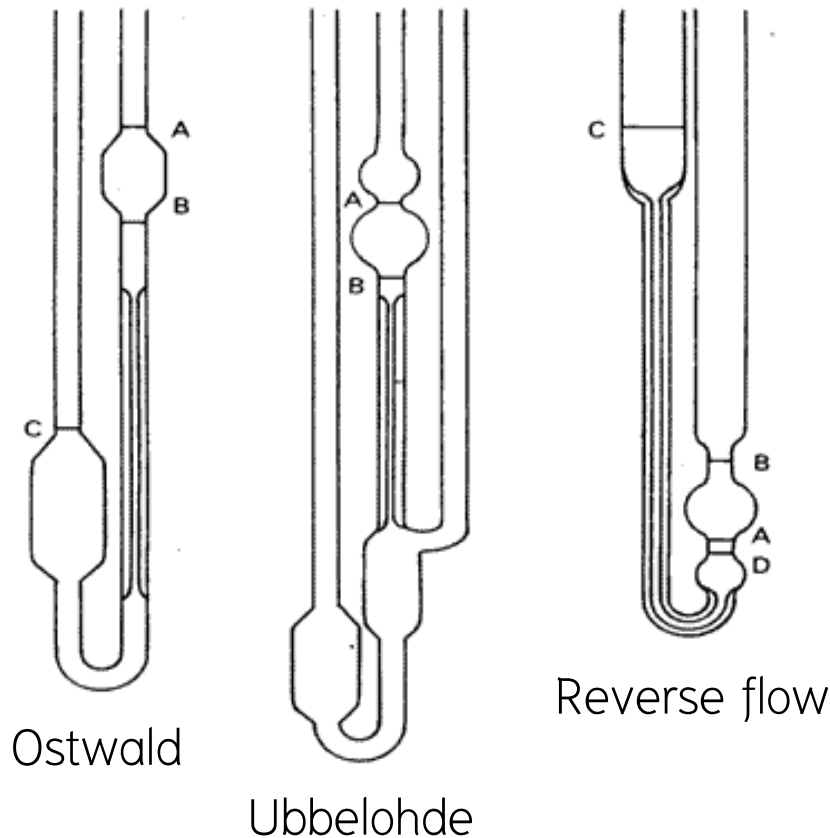
$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} \right)^{1/a}$$

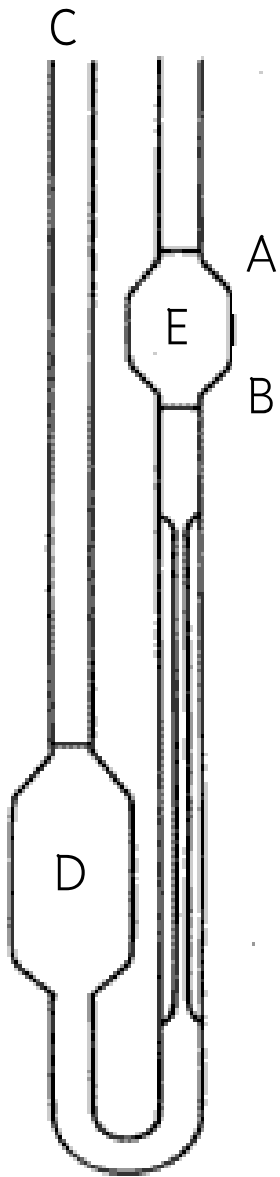
เมื่อ a คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์และชนิดของตัวทำละลาย สามารถหาได้จากการทดลอง โดยทั่วไปค่า a จะอยู่ระหว่าง 0.5 – 1.0 จะเห็นว่า $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$

การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยการวัดความหนืด

(Viscosity measurement)

- ความหนืด (viscosity) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์
- เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว แม่นยำพอสมควร
- เครื่องมือที่ใช้คือ วิสโคมิเตอร์ (Viscometer)





Ostwald

- บรรจุของเหลวทางด้านปลาย C
- ใช้ลูกยางดูดสารทางปลายกระเปาะ E ให้ของเหลวไปอยู่เหนือระดับ A
- ปริมาตรที่เหมาะสมในการทดลองคือ ปริมาตรตั้งแต่ระดับ A ลงไปจนถึงตอนล่างของกระเปาะ D
- ปริมาตรที่ใช้ทุกครั้งจะต้องเท่ากัน
- จับเวลาที่ของเหลวไหลจากระดับ A ถึงระดับ B เรียกเวลาในการไหลว่า flow-time (t)

$$\text{ความหนืด } (\eta) = \frac{A\rho t}{V}$$

A = พท. หน้าตัด ที่ของเหลวไหล

ρ = ความหนาแน่น

t = flow-time

ถ้า ของเหลวชนิด 1 = $\eta_1 = A\rho_1 t_1$
ของเหลวชนิด 2 = $\eta_2 = A\rho_2 t_2$

ดังนั้น

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

ถ้าทราบค่า η_2 , ρ_1 , ρ_2 , t_1 และ t_2 ก็จะคำนวณหาค่า η_1 ได้

ในการทดลอง:

ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative viscosity, η_r)

$$\eta_r = \frac{\text{ความหนืดของสารละลาย}}{\text{ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

- ในกรณีที่สารละลายเจือจางมากๆ (ความเข้มข้นน้อยกว่า 2 % w/v) จะพออนุมานได้ว่าความหนาแน่นของสารละลาย (ρ) มีค่าเท่ากับความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (ρ_0) ดังนั้น

Relative viscosity, η_r :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

- เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ความหนืดจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย สามารถหาค่าการเพิ่มขึ้นของความหนืดได้ โดยการเปรียบเทียบค่าความหนืดที่ความเข้มข้นต่างๆ กับค่าความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ เรียกความสัมพันธ์นี้ว่าความหนืดจำเพาะ (specific viscosity, η_{sp}) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

Specific viscosity, η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - \frac{t_0}{t_0} = \eta_r - 1$$

- ถ้าจะไม่คำนึงถึงผลของความเข้มข้น แล้วพิจารณาค่าความหนืดจำเพาะในหนึ่งหน่วยความเข้มข้น (C) เรียกความสัมพันธ์นี้ว่า ความหนืดลดทอน (reduced viscosity, η_{red})

Reduced viscosity, η_{red} :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยกรัมของตัวถูกละลายต่อ 100 cm^3 ของสารละลาย ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$ หรือ $\% \text{ wt/v}$)

- ความหนืดภายใน (Intrinsic viscosity, $[\eta]$) หาได้จากการเขียนกราฟระหว่างค่าความหนืดลดทอน (η_{red}) กับค่าความเข้มข้น C ตามความสมการของฮักกินส์ (Huggins equation) แล้วต่อเส้นกราฟไปที่ความเข้มข้นเท่ากับศูนย์ จะได้ค่า $[\eta]$

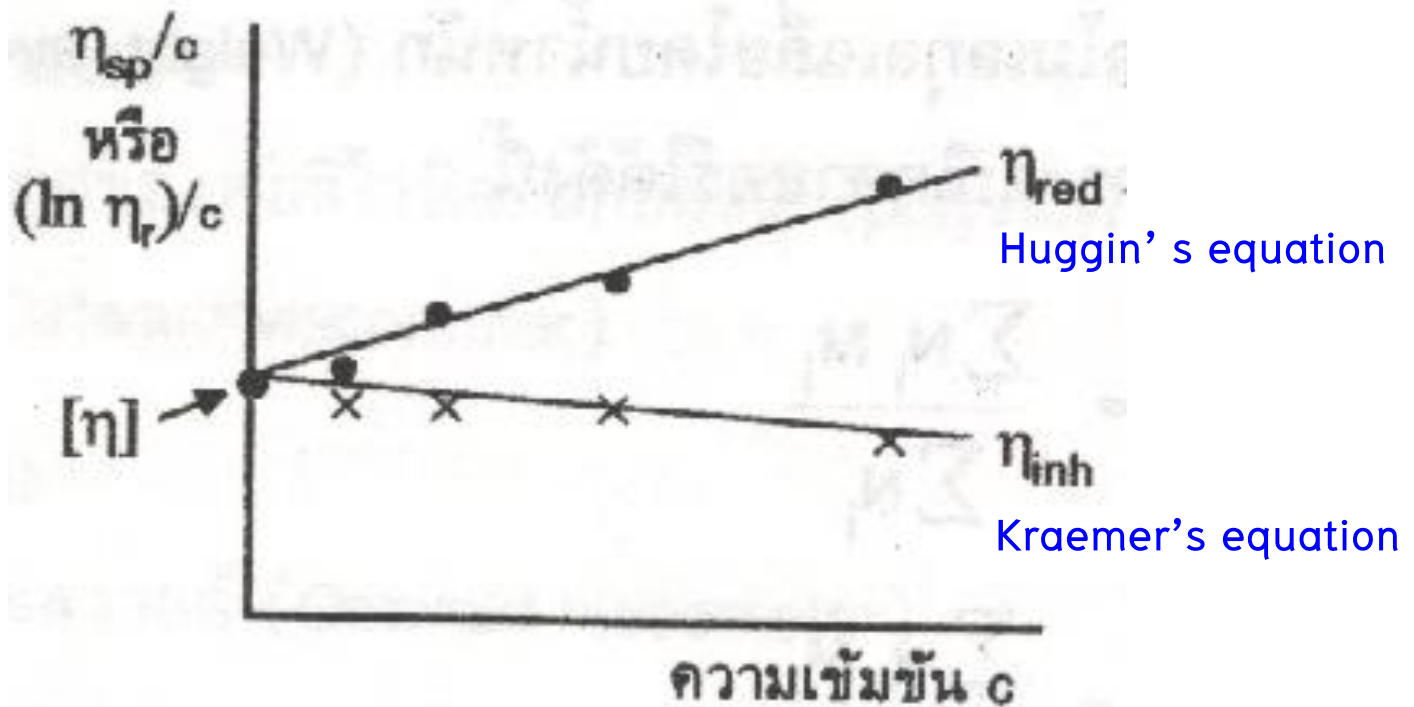
สมการของฮักกินส์ (Huggin's equation):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$

- หาค่า Intrinsic viscosity, $[\eta]$ จากกราฟความสัมพันธ์ตามสมการของเครเมอร์ (Kraemer's equation) ซึ่งพล็อตระหว่างค่าความหนืดแท้ (Inherent viscosity, η_{inh}) กับค่าความเข้มข้น C

สมการของเครเมอร์ (Kraemer's equation):

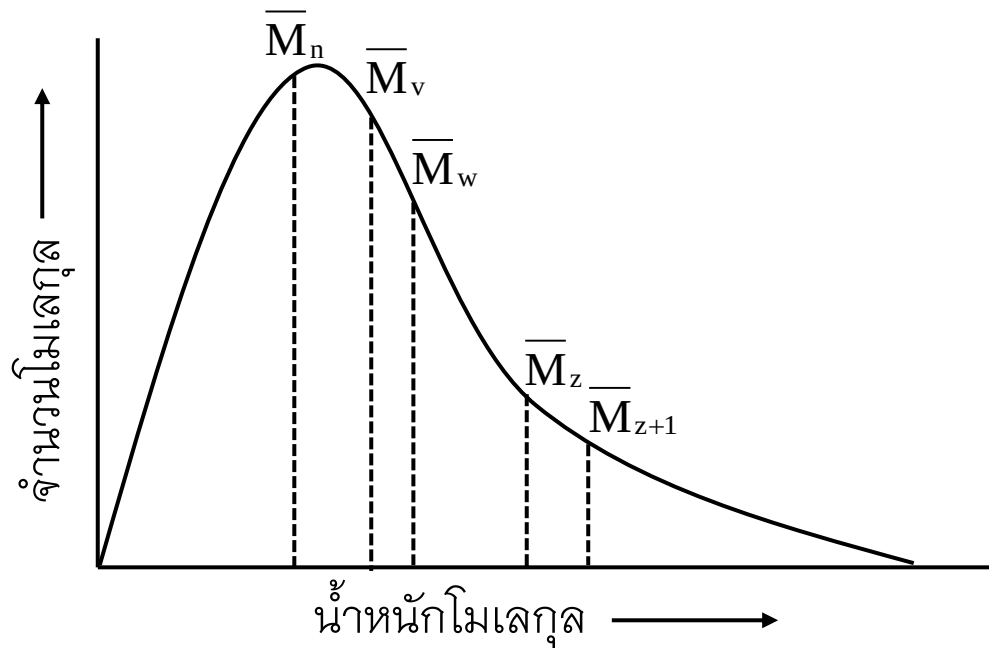
$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + k''[\eta]^2 C$$



- ค่าความหนืดภายใน $[\eta]$ มีความสัมพันธ์กับมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังสมการของ มาร์ค-ไฮวินค์ (Mark-Houwink):

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

- เมื่อ K = ค่าคงที่สำหรับพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่กำหนด
- a = ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของพอลิเมอร์ ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 0.5 ซึ่งถือว่ารูปร่างของพอลิเมอร์มีลักษณะขดเป็นก้อนรูปทรงกลม จนถึง a มีค่ามากที่สุดเป็น 1.0 โดยถือว่ารูปร่างของพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นแท่ง
- $\bar{M}_v$ = มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดของพอลิเมอร์



วิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์

Absolute methods : สามารถหาน้ำหนักโมเลกุลโดยไม่ต้องเทียบกับสารอ้างอิงหรือสารมาตรฐาน

End-group analysis

Light scattering measurement

Colligative properties measurement

Ultracentrifugation

Relative methods: ต้องอ้างอิงกับสารมาตรฐาน

Viscosity measurement

Gel permeation chromatography

2 โครงสร้างและสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์

โครงสร้างมีผลต่อสมบัติที่สำคัญของพอลิเมอร์

โครงสร้างทางเคมี ขึ้นอยู่กับ:

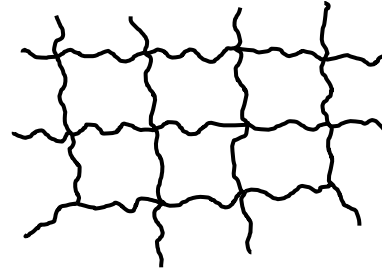
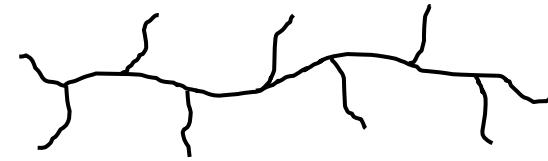
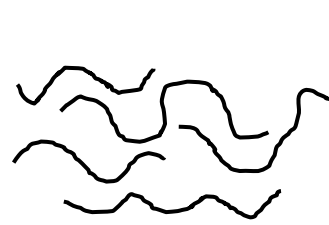
- โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ

โครงสร้างทางกายภาพ ขึ้นอยู่กับ:

- ความสม่ำเสมอในโครงสร้างทางกายภาพของพอลิเมอร์
- การจัดเรียงตัวกันของมอนอเมอร์
- ทิศทางการจัดเรียงตัวกันของหมู่แทนที่
- ความเป็นผลึก

2.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์

- พอลิเมอร์แบบเส้นตรง(เชิงเส้น)
- พอลิเมอร์แบบกิ่งก้าน
- พอลิเมอร์แบบร่างแห
- พอลิเมอร์แบบชั้นบันได



พอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน แต่มีโครงสร้างโมเลกุลต่างกัน สมบัติของพอลิเมอร์ก็จะต่างกันด้วย เช่น

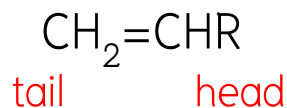
พอลิเอทิลีน	
แบบเส้นตรง	แบบกิ่งก้าน
• โมเลกุลเรียงตัวใกล้ชิดกัน • ความหนาแน่นสูง • ความเป็นผลึกสูง • จุดหลอมเหลวสูง	• กิ่งก้าน มีความเกะกะ ทำให้โมเลกุลเรียงตัวห่างกัน • ความหนาแน่นต่ำ • ความเป็นผลึกต่ำ • จุดหลอมเหลวต่ำ

2.2 ไอโซเมอร์ (Isomer)

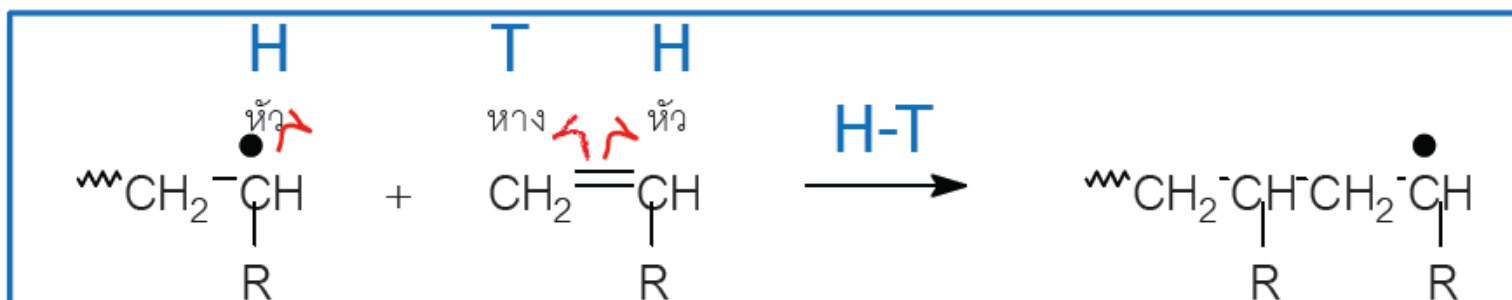
พอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบเหมือนกัน แต่มีโครงสร้างโมเลกุลต่างกัน จะเรียกว่าเป็น isomer ซึ่งมีชนิดต่าง ๆ ดังนี้

2.2.1 ไอโซเมอร์ชนิดตำแหน่ง (Position isomers)

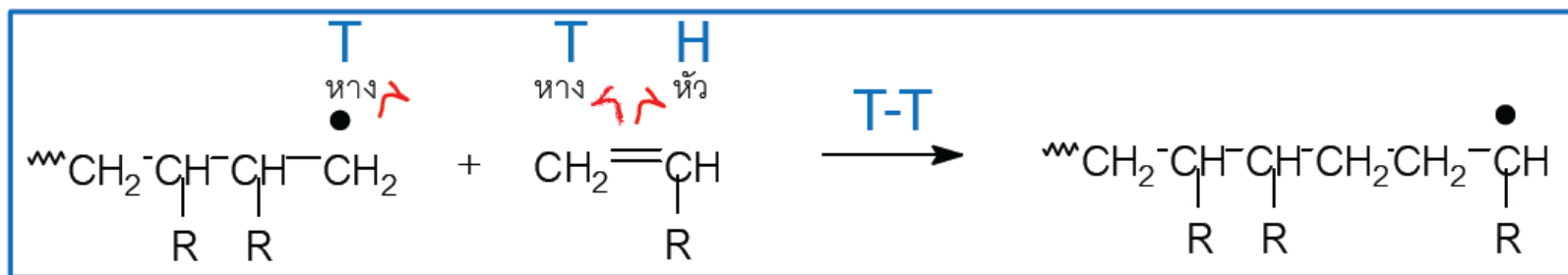
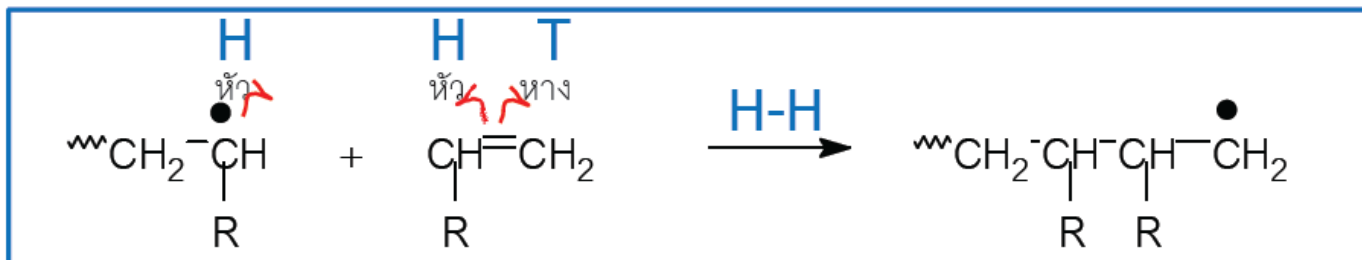
เกิดจากการเชื่อมต่อในตำแหน่งที่แตกต่างกันของมอนอเมอร์ ซึ่งพบในมอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ที่ปลายโมเลกุล (vinyl polymer)



การเชื่อมต่อแบบ head-to-tail

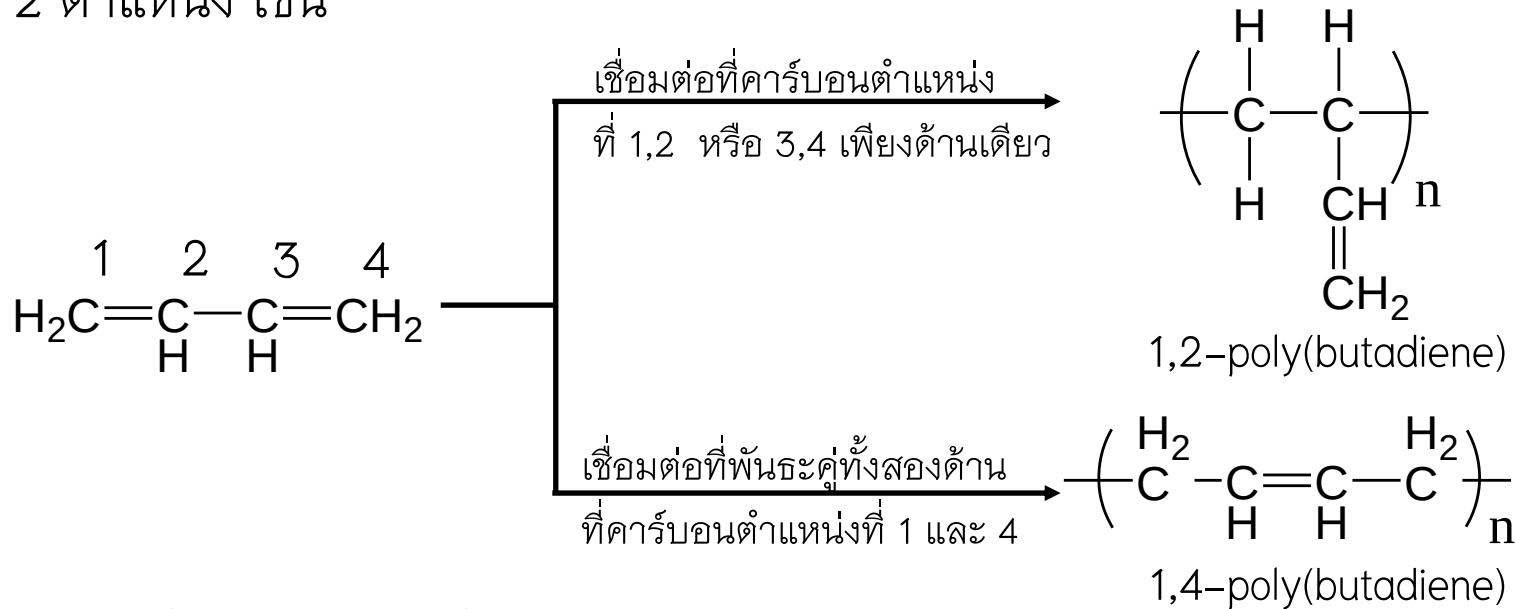


การเชื่อมต่อแบบ head-to-head หรือ tail-to-tail



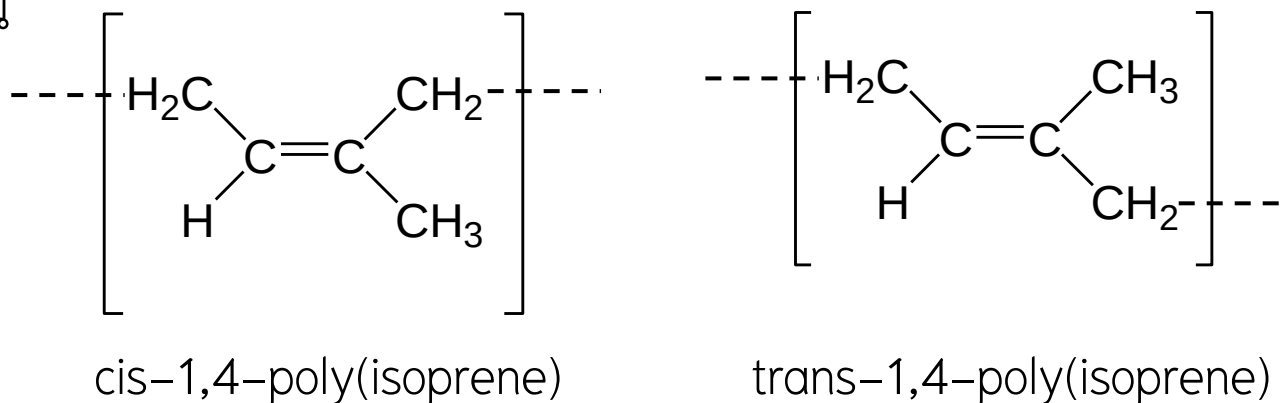
การเชื่อมต่อของมอนอเมอร์อาจเกิดแบบผสมของการเชื่อมต่อแบบ head-to-head หรือ tail-to-tail กับแบบ head-to-tail พอลิเมอร์ที่มีหมู่แทนที่ (head) ขนาดใหญ่ ทำให้เกิดการกีดขวาง (steric effect) การเชื่อมต่อจึงมักเกิดแบบ head-to-tail

พอลิเมอร์ชนิดไดอีน (diene polymer) สามารถเกิดการเชื่อมต่อของมอนอเมอร์ได้ที่พันธะคู่ทั้ง 2 ตำแหน่ง เช่น



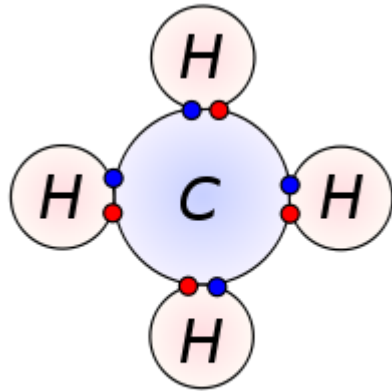
2.2.2 จีโอเมทริกัลไอโซเมอร์ (Geometrical isomers)

ในสายโซ่หลักของโมเลกุลพอลิเมอร์มีพันธะคู่อยู่ ทำให้เกิดโครงสร้างเป็น cis- และ trans- เช่น



2.3 พันธะเคมีของพอลิเมอร์

พันธะปฐมภูมิ (primary bond): เป็นพันธะที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์ พันธะที่

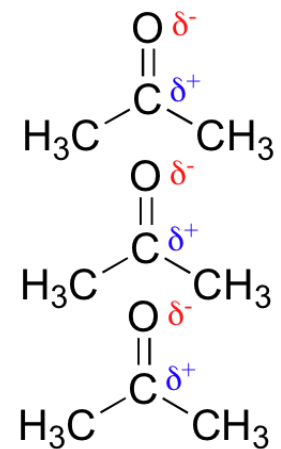


● Electron from hydrogen
● Electron from carbon

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): เป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนๆ



Acetone ⁴³

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)

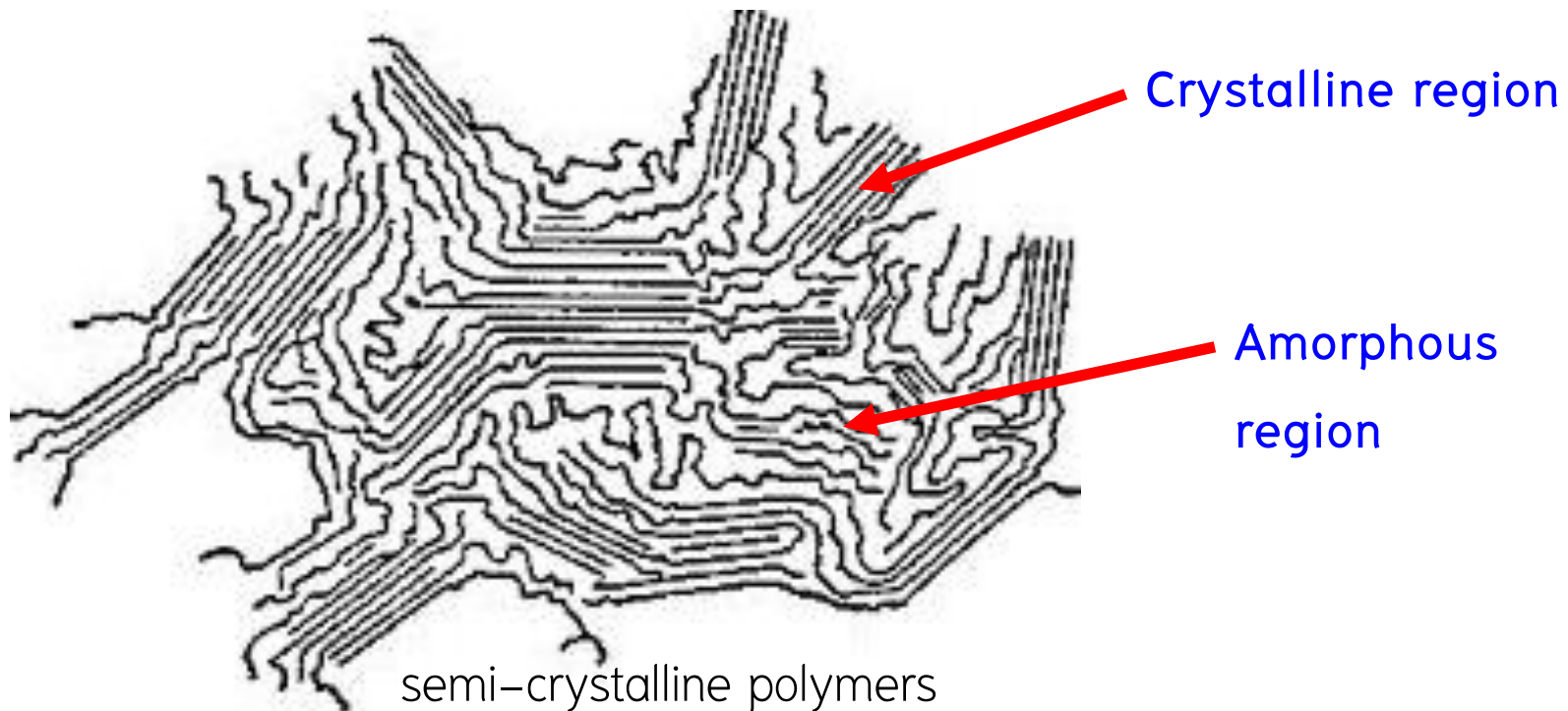
สารโมเลกุลเล็ก – น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

- เกิดการตกผลึกได้ง่ายเมื่อลดอุณหภูมิลงถึงจุดหนึ่ง
- ได้ผลึกที่สมบูรณ์
- มีอุณหภูมิหลอมตัว (melting point) ชัดเจน ช่วงการหลอมเหลวแคบ

พอลิเมอร์ – น้ำหนักโมเลกุลมาก

- สายโซ่โมเลกุลยาว
- โอกาสเกิดเป็นผลึกยาก
- มีทั้ง พอลิเมอร์ที่เป็นผลึกสมบูรณ์ (perfectly crystalline polymers) (พบได้ยากมาก), พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymers) ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็น ‘ผลึก’ (crystalline region) และส่วน ‘อสัณฐาน’ (amorphous region) และ พอลิเมอร์ที่ไม่เกิดผลึกเลย (amorphous polymers)
- ดีกรีของความเป็นผลึก (degree of crystallinity, 0–100) ของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างของโมเลกุล

โอกาสพบสูง: semi-crystalline polymers และ amorphous polymers



- Crystalline region เป็นส่วนที่โมเลกุลเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ
- Amorphous region เป็นส่วนที่โมเลกุลเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ

โอกาสการเกิดผลึกของพอลิเมอร์: แบบเส้นตรง > แบบกิ่งก้าน > แบบร่างแห

ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์บางชนิด

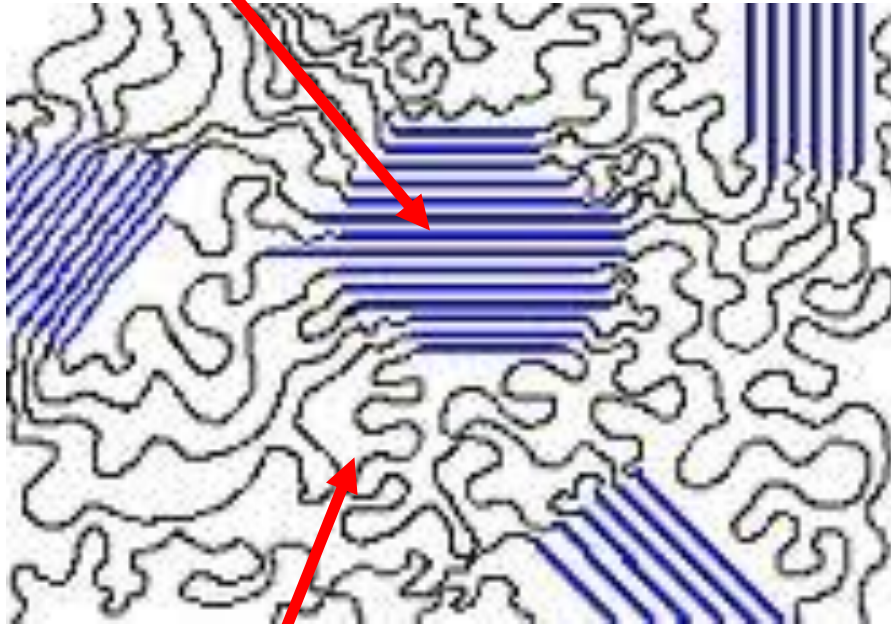
พอลิเมอร์	Degree of crystallinity
Polyethylene (linear)	95 – 98
Polychlorotrifluoroethylene	90
Polytetrafluoroethylene	88
Polypropylene	80
Polystyrene	50
Nylon 6	50
Polyisoprene	30
polyisobutylene	20

ทฤษฎีเกี่ยวกับการเกิดผลึกของพอลิเมอร์มี 2 ทฤษฎี คือ

1. ทฤษฎีฟรินจ์-ไมเซลล์ (Fringed-micelle theory)

อธิบายว่าโมเลกุลพอลิเมอร์มีทั้งส่วนที่เป็นผลึกกระจายตัวแทรกอยู่ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous matrix) โดยเรียกส่วนที่เป็นผลึกว่า 'crystallite' ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดจากส่วนเล็ก ๆ ของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ

Crystallite

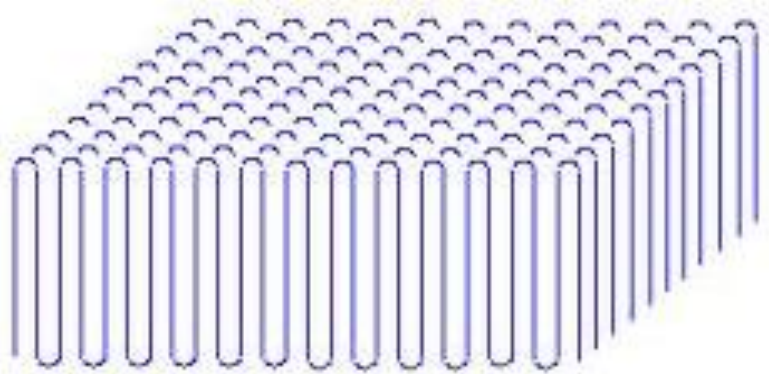


Amorphous matrix

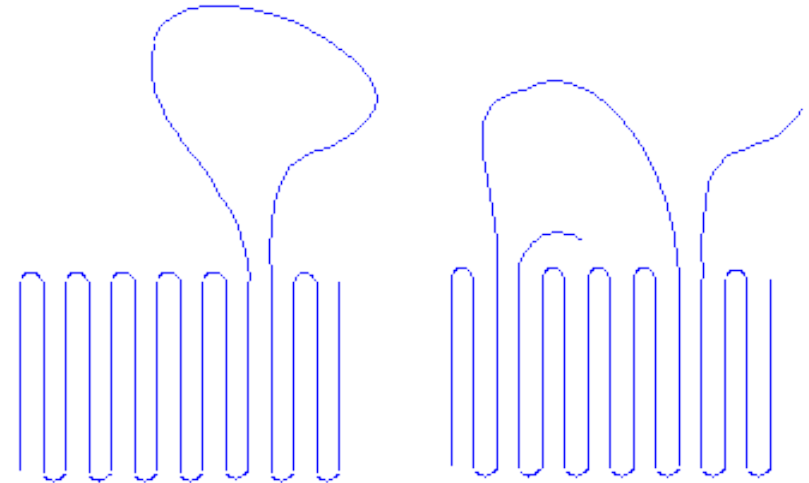
ทฤษฎีนี้เหมาะกับการอธิบายพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกปานกลางถึงต่ำ แต่ไม่เหมาะที่จะใช้อธิบายพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง และไม่สามารถอธิบายการยืดตัวออกของโมเลกุลพอลิเมอร์เมื่อถูกดึงได้

2. ทฤษฎีโฟลด์ – เซน ลาเมลลา (Folded-chain lamella theory)

อธิบายการพับงอไปมาของโมเลกุลขนานกันออกไปด้านข้างเรื่อยๆ อย่างเท่ากัน เป็นระเบียบ และ สม่่าเสมอ ทำให้ได้ผลึกที่มีผิวหน้าเรียบ และมีลักษณะเป็นแผ่นแบนๆ บางๆ อยู่เป็นชั้นๆ แต่ละชั้นเรียกว่า 'lamellae' ซึ่งมีความหนาประมาณ 100 Å

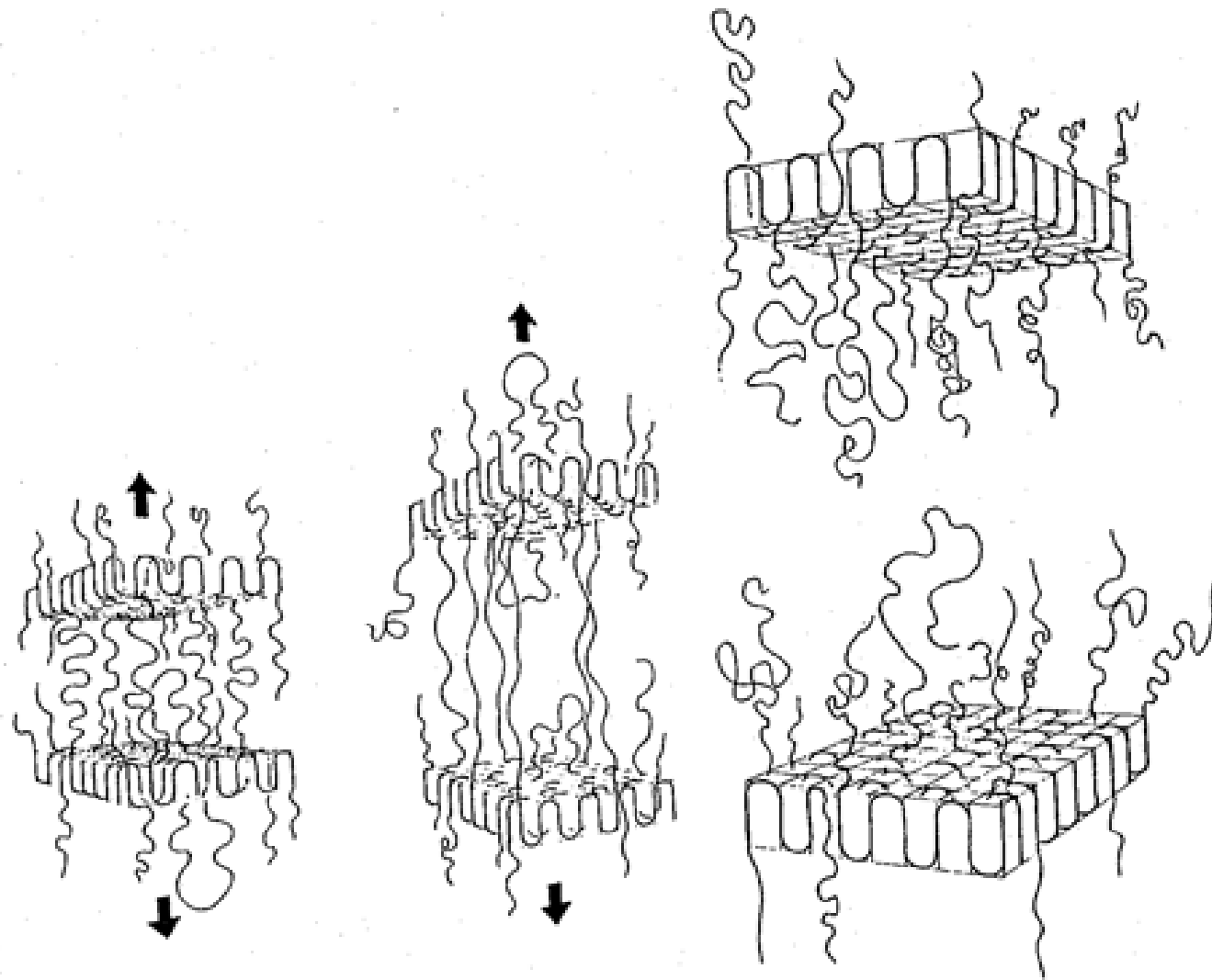


lamellae



switchboard

บางครั้งการพับงอของโมเลกุลพอลิเมอร์อาจไม่สม่ำเสมอ ส่วนไม่สม่ำเสมอที่ยื่นออกมาจะจัดตัวอยู่ในลักษณะอสัณฐาน การจัดตัวแบบนี้เรียกว่า switchboard model การเกิดผลึกแบบโฟลด์ – เซน ลาเมลลา นี้ส่วนใหญ่ได้จากสารละลายพอลิเมอร์ที่ถูกระเหยตัวทำละลายออก



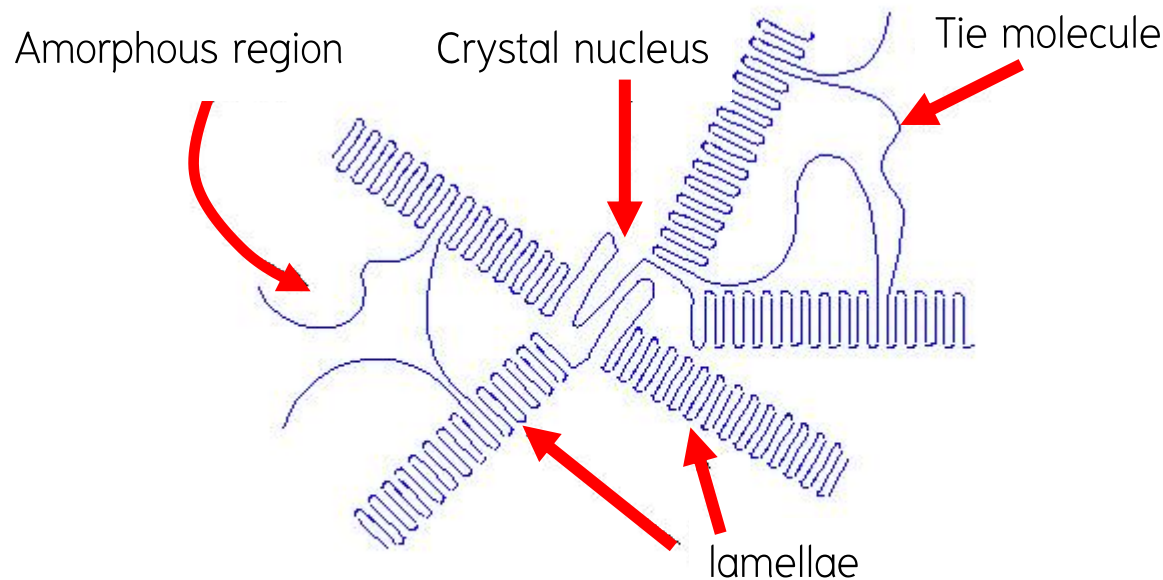
อธิบายการยืดตัวออกของโมเลกุลพอลิเมอร์เมื่อถูกดึง

ทฤษฎีโฟลต์ – เช่น ลามেলা ใช้อธิบายการเกิดผลึกแบบ สเฟียรูไลต์ (Spherulite) ซึ่งเกิดจากผลึกของพอลิเมอร์เกิดกระบวนการนิวคลีเอชัน (nucleation)

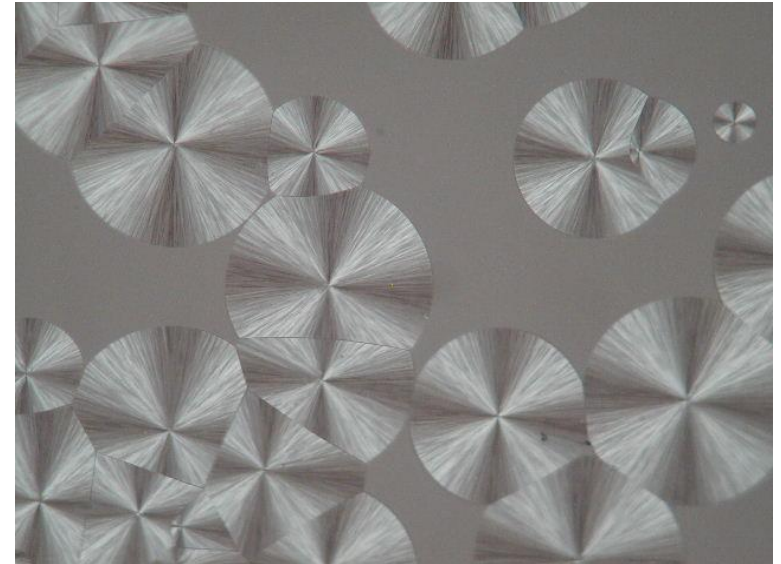
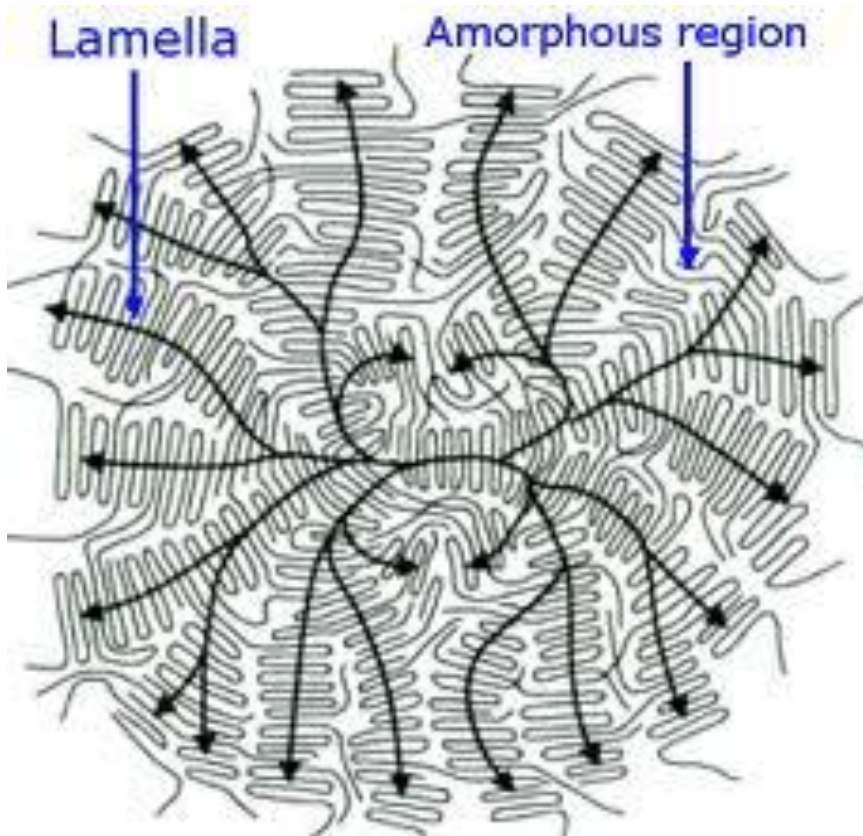
➤ นิวคลีเอชัน เกิดจากโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่กำลังหลอมเหลวเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันจนเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลขึ้น

➤ บริเวณเล็ก ๆ ที่มีการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบเรียกว่า นิวเคลียส (nucleus)

➤ แต่ละโมเลกุลพอลิเมอร์พับไปมาเกิดเป็น lamellae รวมตัวกัน จากนั้นขนาดของผลึกจะค่อยๆ โตขึ้นเป็นวงกลมกลายเป็นสเฟียรูไลต์ (spherulite)



A polymer crystalline sphereulite

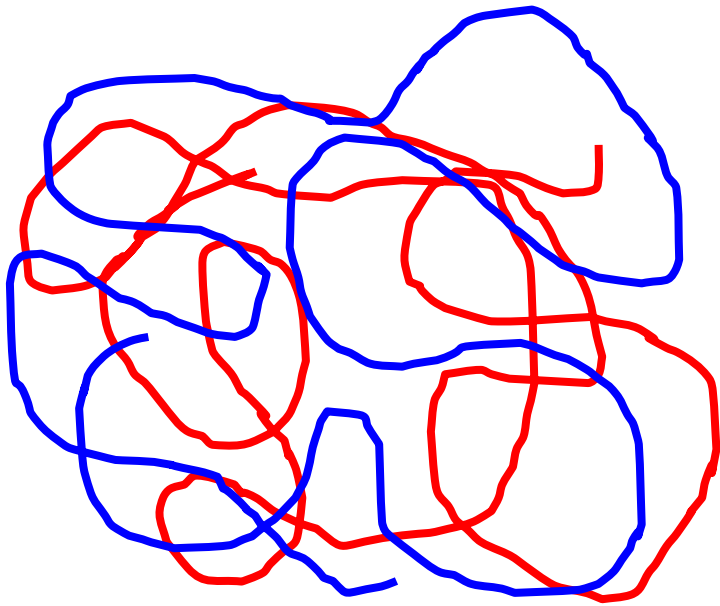


Crystal Growth of Poly(ethylene succinate) Spherulites

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

ส่วนอสัณฐาน (Amorphous region)

- โมเลกุลของพอลิเมอร์จัดตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ
- สายโซ่ของพอลิเมอร์เกี่ยวพันกันไปมา (chain entanglement)



Amorphous polymer



Spaghetti

การเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์

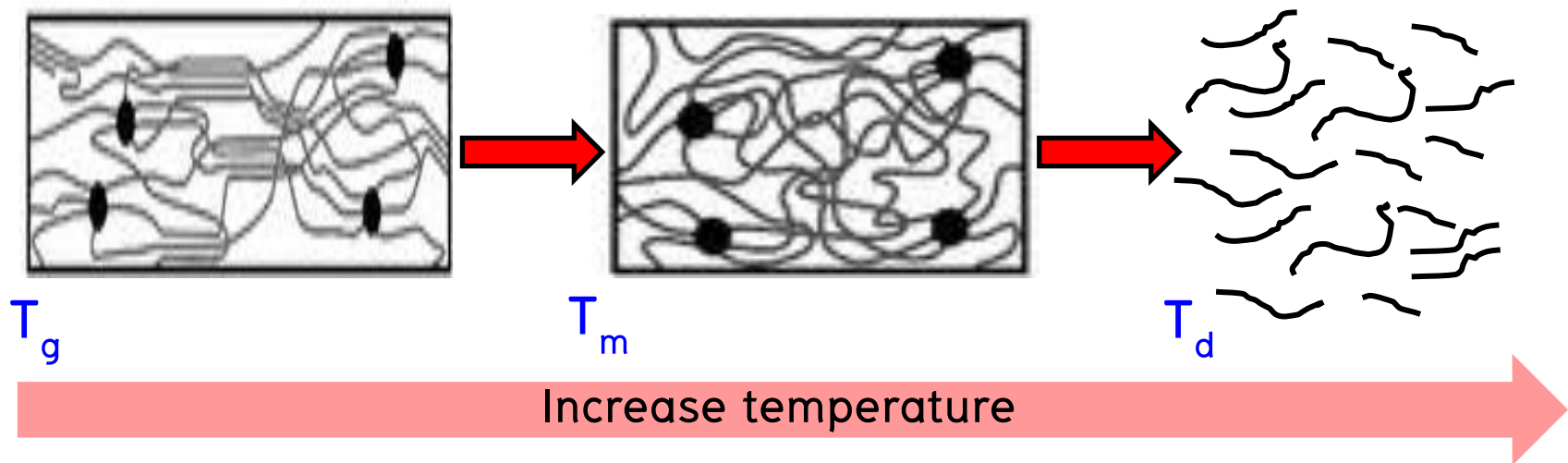
(State Transition of Polymers)

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

2. อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature, T_m)

การเปลี่ยนสถานะแบบนี้เกิดขึ้นกับบริเวณที่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ (ผลึก) ช่วงการหลอมเหลวของผลึกกว้าง $\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

อุณหภูมิสูงกว่า T_m

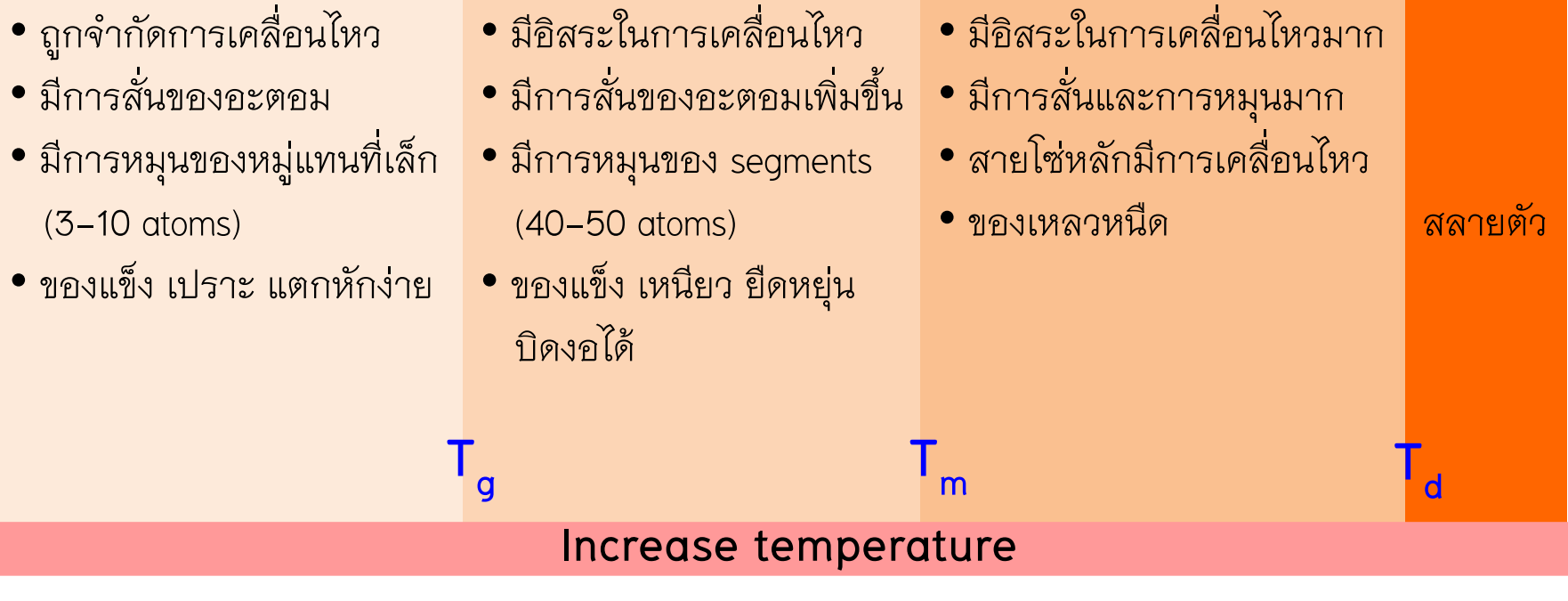
- ผลึกถูกหลอมทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้
- เป็นของเหลวหนืด

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

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

ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์



ปัจจัยที่มีผลต่อ T_g ของพอลิเมอร์

ปัจจัย	ลักษณะโมเลกุลของพอลิเมอร์	ค่า T_g
หมู่แทนที่ – แซ็งเกร็ง (C_6H_5)	เคลื่อนไหวยาก	สูง
– เป็นสายยาว	ปริมาตรเพิ่มขึ้น, เคลื่อนไหวยาก	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(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

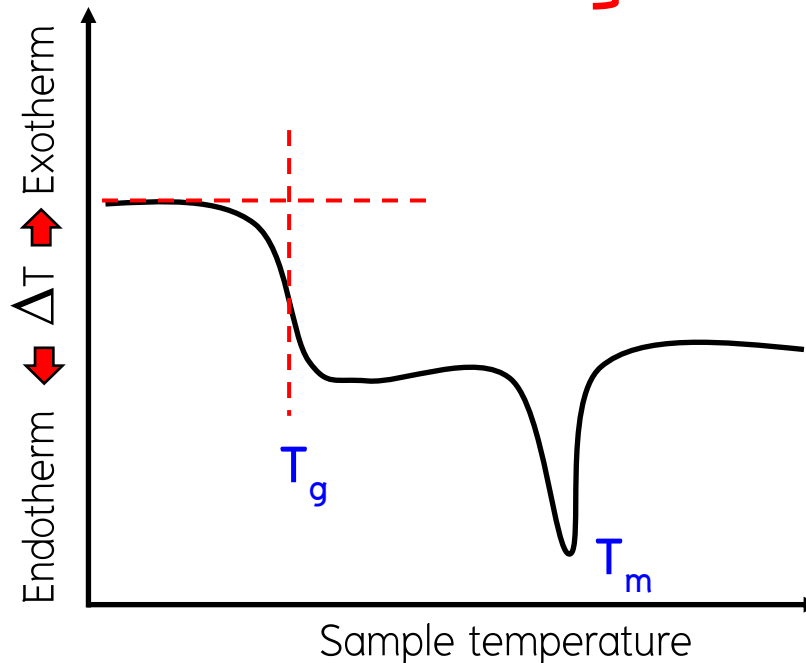
Dilatometry: อาศัยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะ (specific volume) ของพอลิเมอร์เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหา T_g และ T_m ได้

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

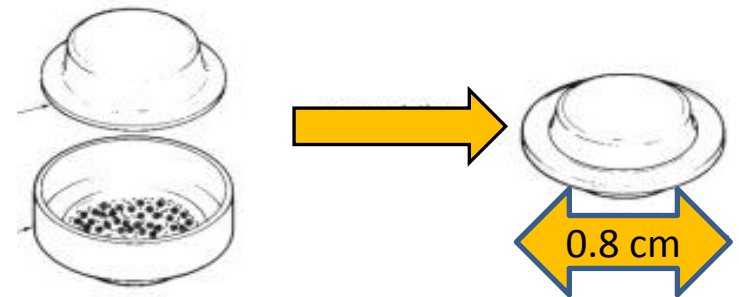
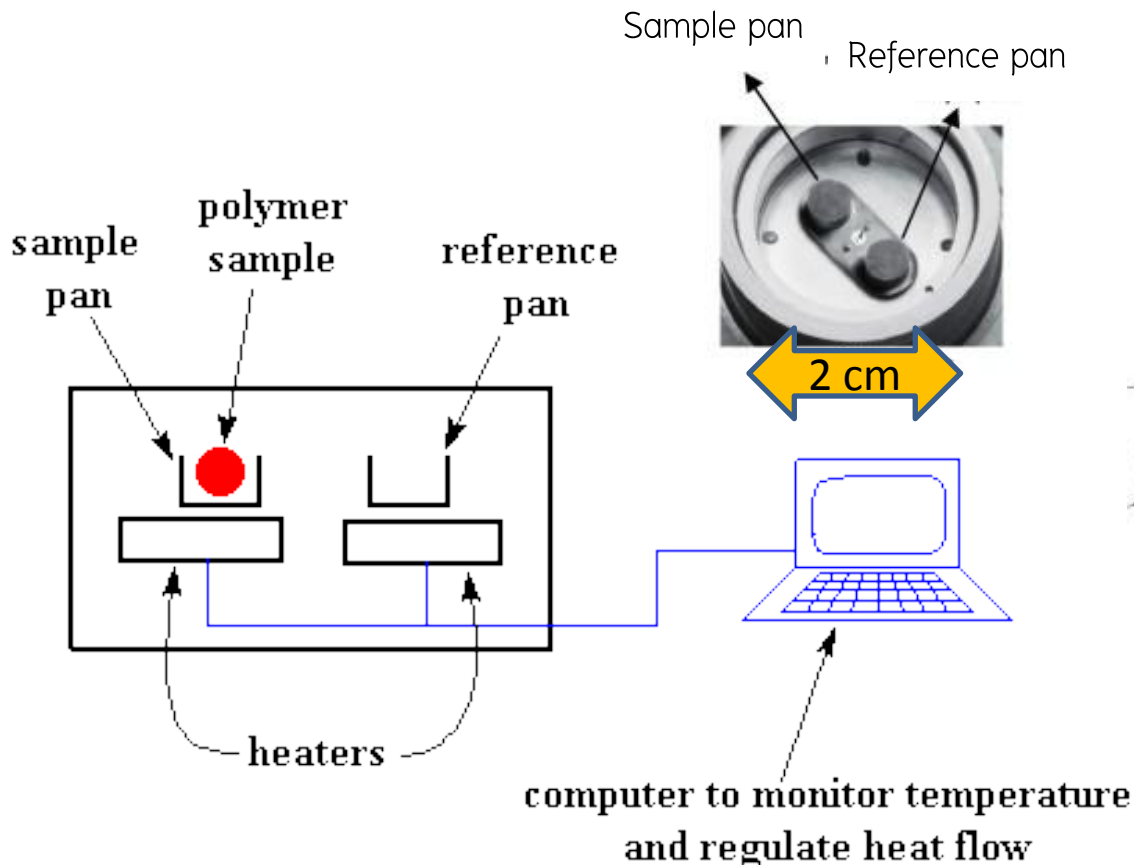
สถานะคล้ายแก้ว $\rightarrow$ สถานะคล้ายยาง

ผลึก $\rightarrow$ พอลิเมอร์เหลว

} Endothermic process

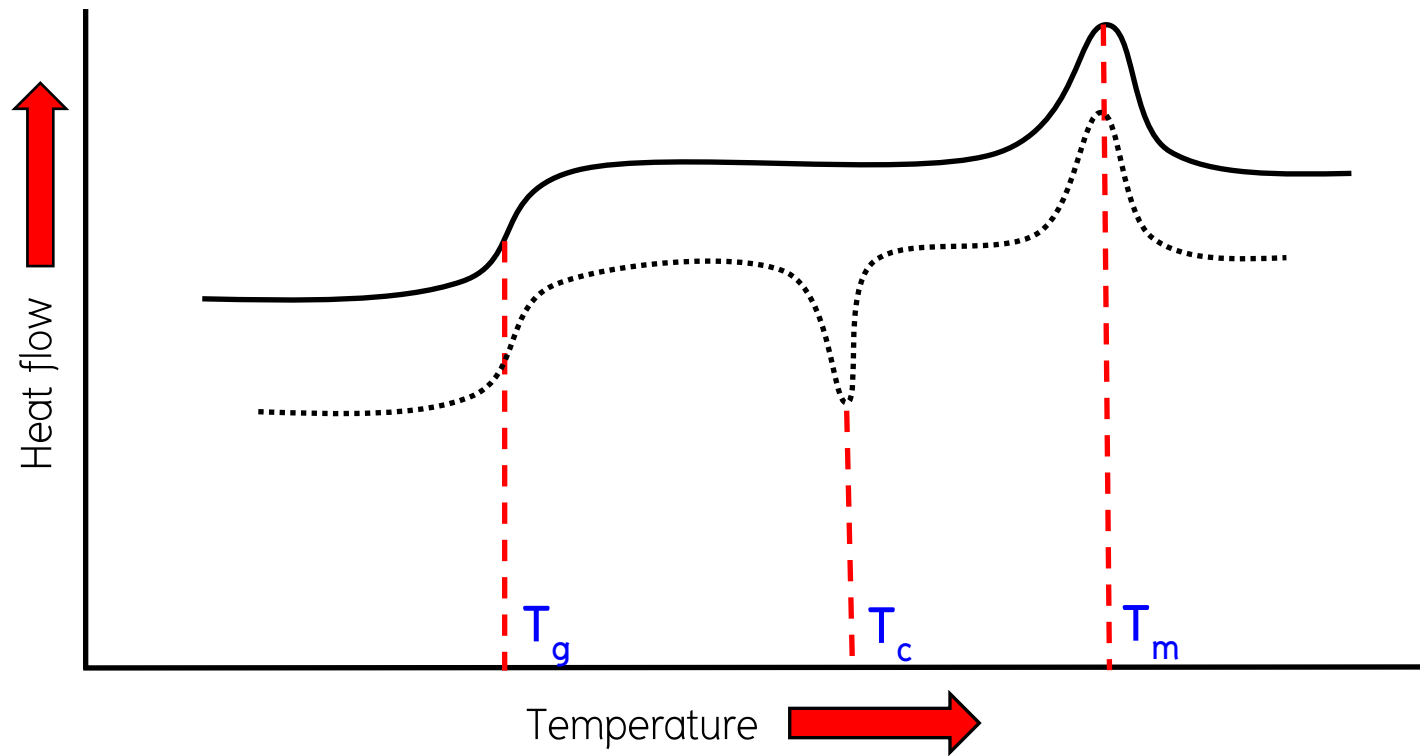


Differential Scanning Calorimetry (DSC): DSC consists of two pans, i.e. **sample pan** and the **reference pan**. These two pans are located on top of a heater. The computer assembly will turn on the heaters and the heating (about 10 C per minute). The heating rate stays exactly the same through out 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.



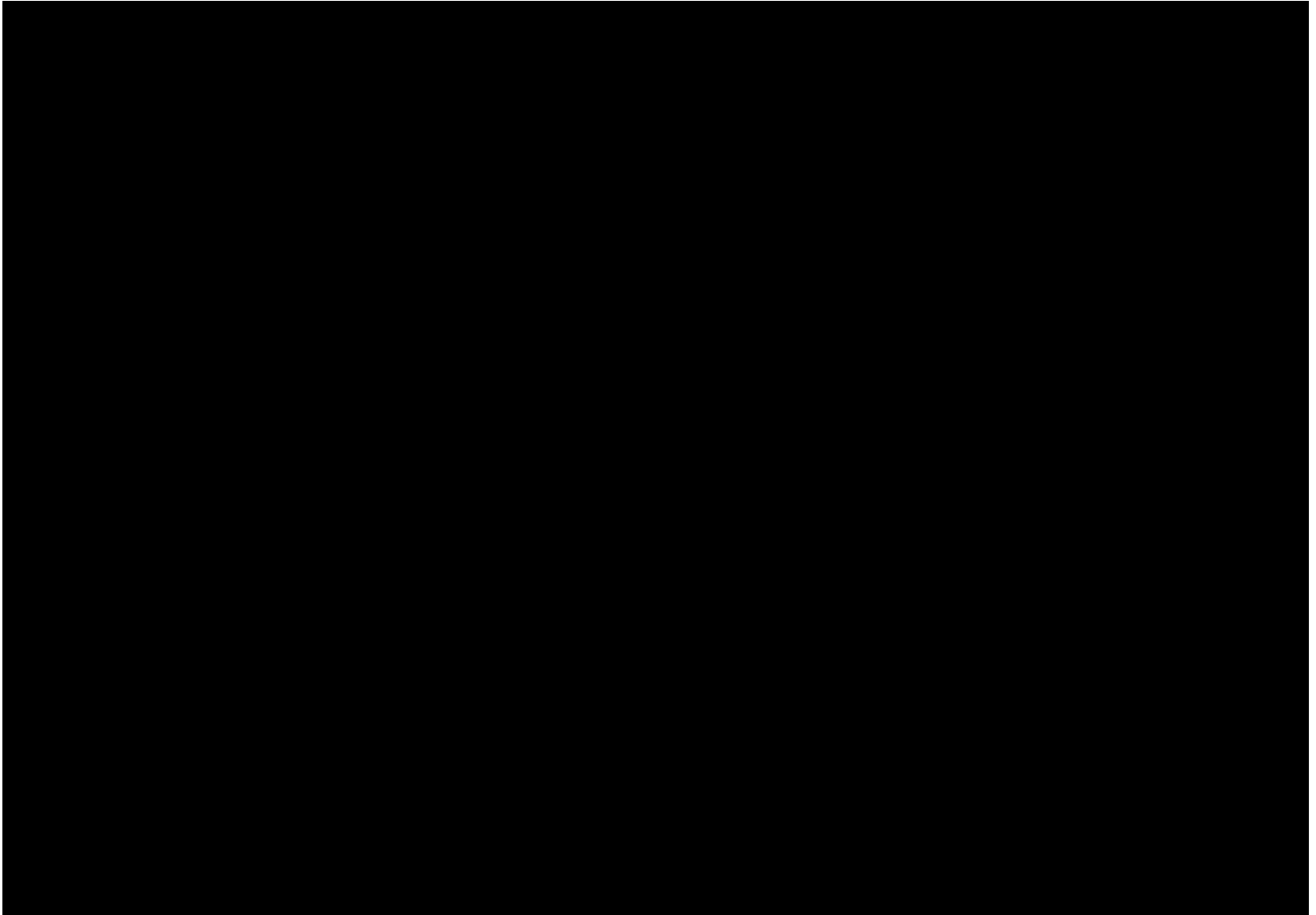
Standard DSC Pans: aluminium, copper, gold, platinum, graphite

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)**'.

How to use differential scanning calorimeter (DSC)



Source: <http://www.youtube.com/watch?v=7HSET2DmkGI>

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ (Mechanical Properties of Polymers)

สมบัติเชิงกล หมายถึง ความสามารถต้านทานแรงดึง ความทนทานต่อแรงกระแทก และความแข็งหรือความนุ่มของวัสดุ โดยการวัดและรายงานผลของสมบัติเชิงกลเหล่านี้ สามารถทำได้ในรูปแบบของ ความเค้น (stress) ความเครียด (strain) และโมดูลัสของยัง (Young's modulus)

ความเค้น (Stress) หมายถึง แรงต้านทานภายในเนื้อวัสดุที่มีต่อแรงภายนอกที่มากระทำต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ แต่เนื่องจากความไม่เหมาะสมทางปฏิบัติ และความยากในการวัดหาค่านี้ เราจึงมักจะพูดถึงความเค้นในรูปแบบของแรงภายนอกที่มากระทำต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ด้วยเหตุผลที่ว่า แรงกระทำภายนอกมีความสมดุลกับแรงต้านทานภายใน ความเค้น แบ่งได้เป็น 3 แบบ ตามชนิดของแรงที่มากระทำ ดังนี้

Tensile stress ความเค้นที่เกิดจากแรงดึง

Compressive stress ความเค้นที่เกิดจากแรงกดหรืออัด

Shear stress ความเค้นที่เกิดจากแรงเฉือน



Tensile stress



Compressive stress



Shear stress

$$\text{ความเค้น (stress, } \sigma) = \frac{F}{A} \quad \begin{array}{l} \text{เมื่อ } F = \text{แรงกระทำ (N)} \\ A = \text{พื้นที่ที่ได้รับแรงกระทำ (cm}^2\text{)} \end{array}$$

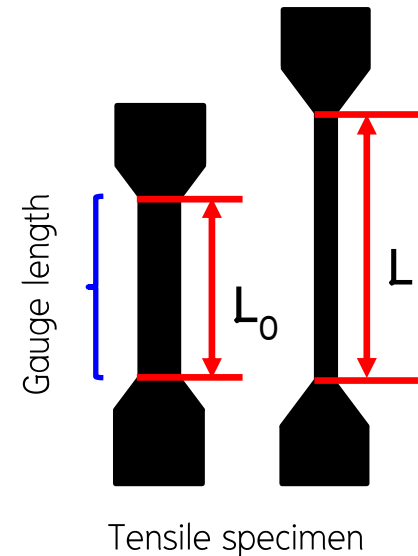
ความเครียด (Strain) คือการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ (Deformation) เมื่อมีแรงภายนอกมากระทำ การเปลี่ยนรูปของวัสดุนี้เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ภายในเนื้อวัสดุ ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. การเปลี่ยนรูปแบบอีลาสติกหรือความเครียดแบบคืนรูป (Elastic deformation or elastic strain) เป็นการเปลี่ยนรูปในลักษณะที่เมื่อหยุดให้แรงกระทำ อะตอมซึ่งเคลื่อนไหวเนื่องจากผลของความเค้นจะเคลื่อนกลับเข้าตำแหน่งเดิม ทำให้วัสดุคงรูปร่างเดิมไว้ได้ ตัวอย่างเช่น ยางยืด, สปริง
2. การเปลี่ยนรูปแบบพลาสติกหรือความเครียดแบบคงรูป (Plastic deformation or plastic strain) เป็นการเปลี่ยนรูปที่ถึงแม้จะหยุดให้แรงกระทำนั้นออกแล้ววัสดุก็ยังคงรูปร่างตามที่ถูกเปลี่ยนไปนั้น โดยอะตอมที่เคลื่อนที่ไปแล้วจะไม่กลับไปตำแหน่งเดิม

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

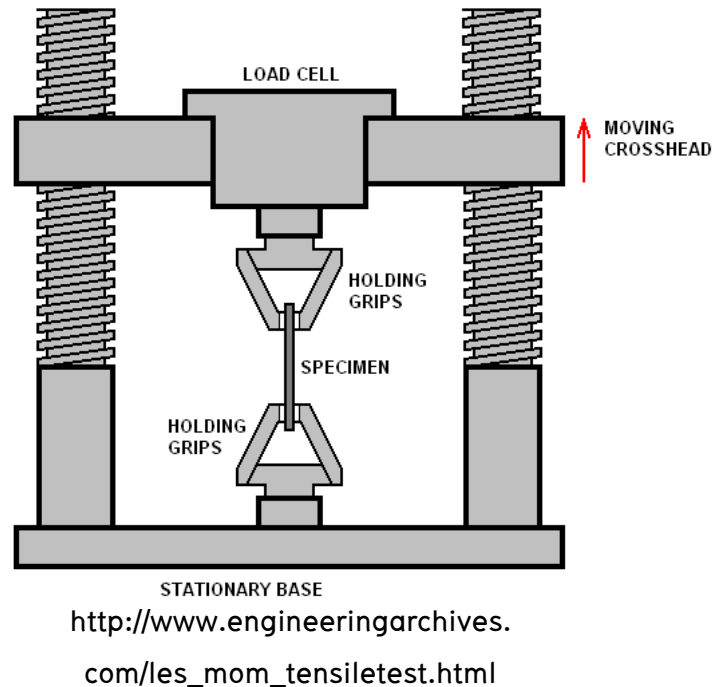
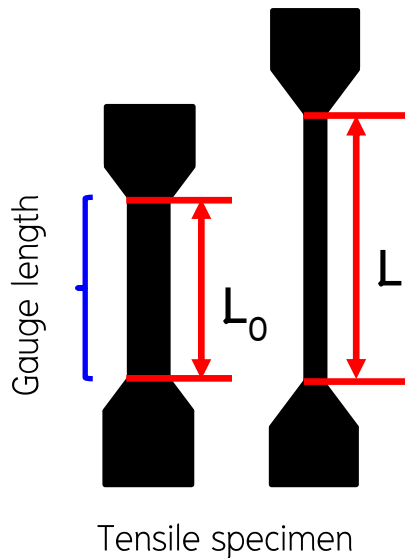
เมื่อ L_0 = ความยาวเริ่มต้น

L = ความยาวหลังได้รับแรงกระทำ



วิธีวัดสมบัติเชิงกล

- เตรียมชิ้นตัวอย่างวัสดุเป็นรูปร่างและขนาดมาตรฐาน
- ดึงชิ้นตัวอย่าง (tensile experiment) โดยค่อยๆ เพิ่มค่าแรงดึงจากน้อยไปมาก
- วัดการยืดตัวของชิ้นตัวอย่างต่อขนาดของแรงที่ใช้ในการยืด
- วาดกราฟระหว่างความเค้น (stress, σ) และการยืดตัวของชิ้นตัวอย่างหรือที่เรียกว่าความเครียด (strain, ϵ)
- อัตราส่วนระหว่าง σ และ ϵ เรียกว่า โมดูลัสของยัง (Young's modulus) ซึ่งหาได้จากค่าความชันของกราฟ

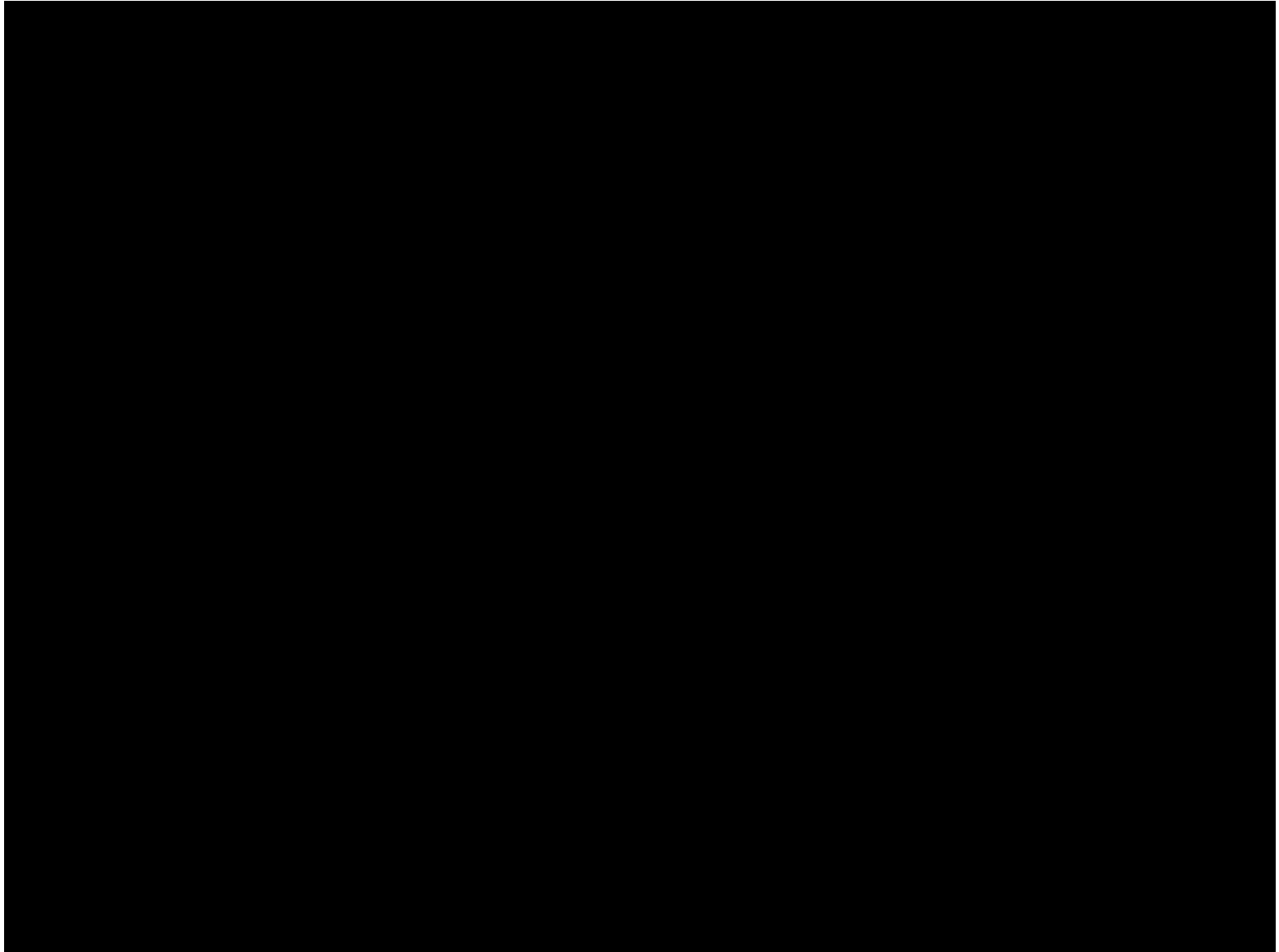


Gauge length: the distance along the specimen upon which extension calculations are made.

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

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

Tensile Testing of HDPE



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

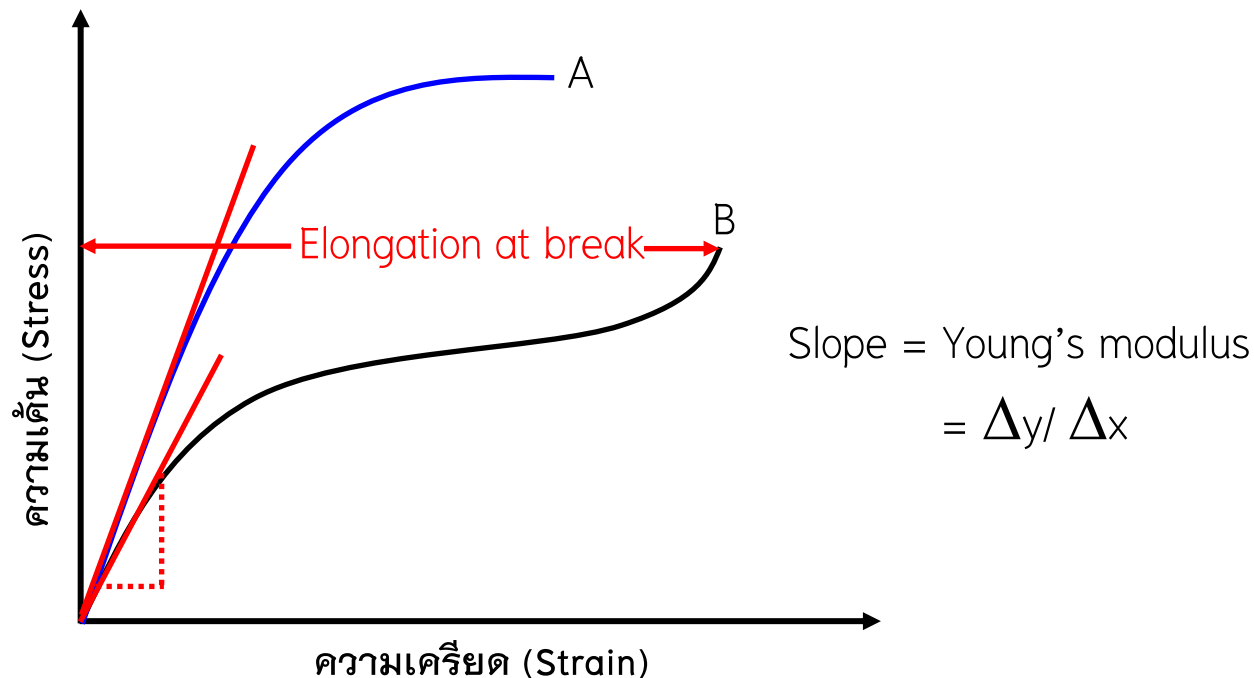
Hooke's Law: ในช่วงของวัสดุที่มีคุณสมบัติเป็น elastic ความเค้น (σ) จะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเครียด (ϵ)

ความเค้น (σ) $\propto$ ความเครียด (ϵ)

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

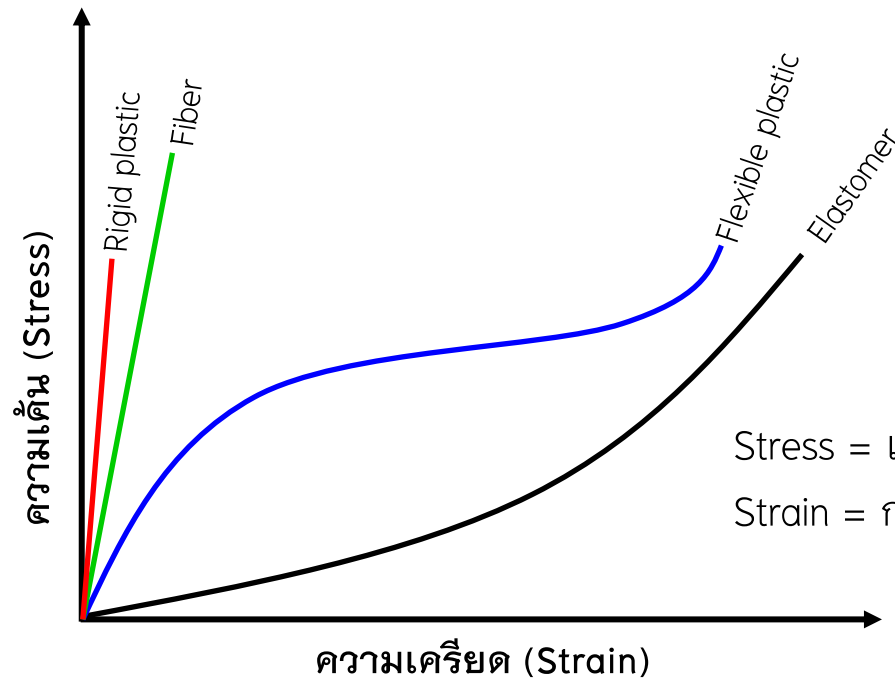
$$E = \sigma / \epsilon$$

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



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 และจะยืดตัวได้มากที่สุด ก่อนที่ชิ้นตัวอย่างจะขาด

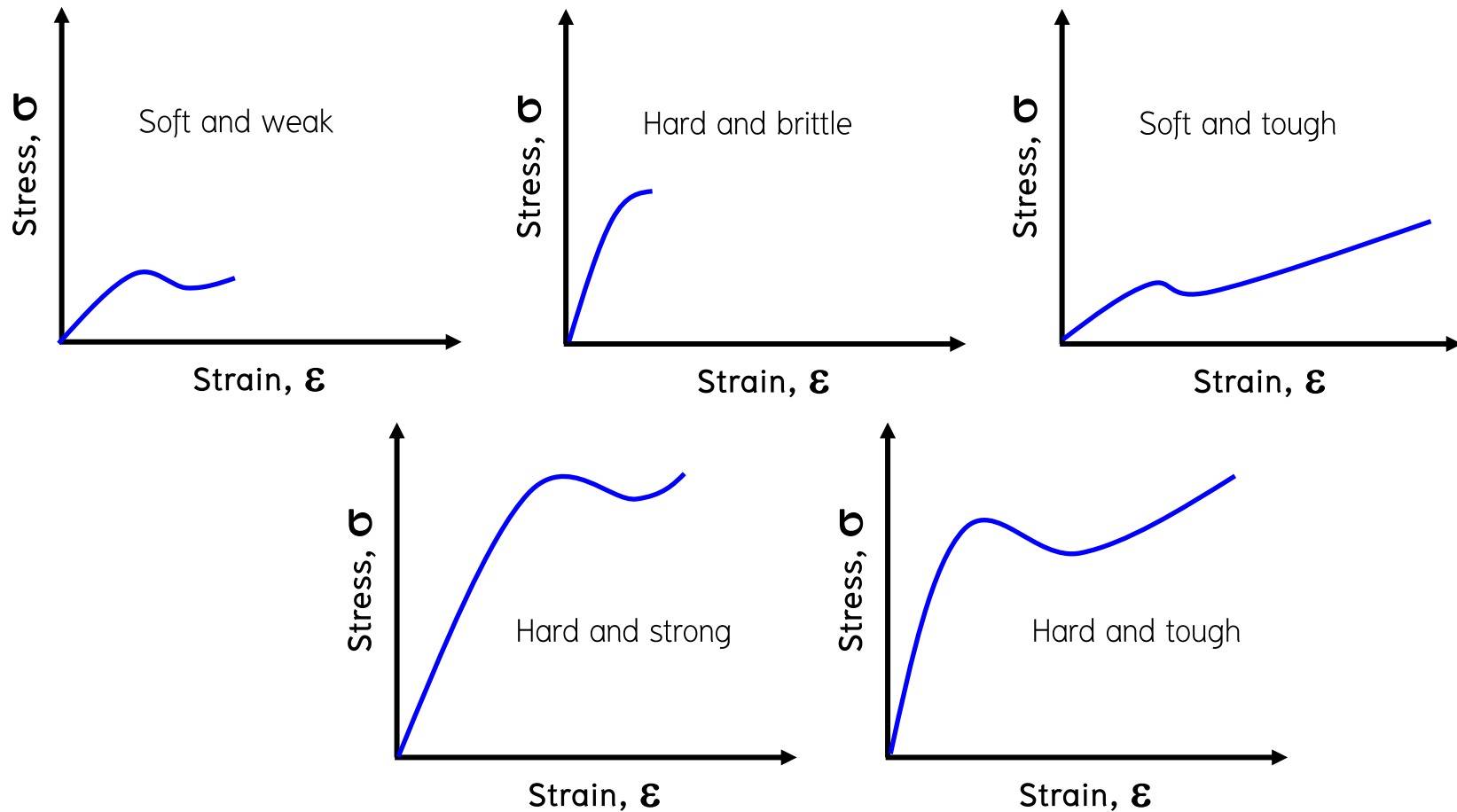


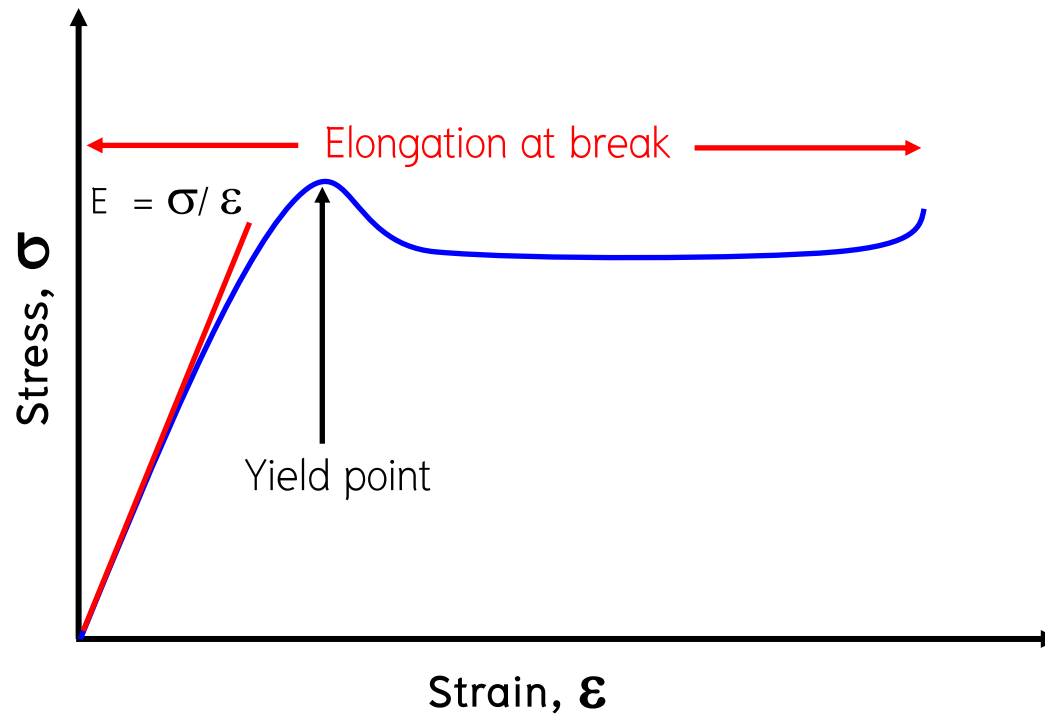
Stress = แรงกระทำ/พื้นที่ ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$)

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

พลาสติไซเซอร์: พอลิเมอร์ที่เติมพลาสติไซเซอร์มาก 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.