

## บทที่ 2

### โครงสร้างและสมบัติของโพลีเมอร์ (Structures and Properties of Polymers)

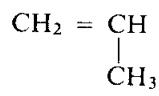
**จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จะได้ นักศึกษาสามารถ**

1. อธิบายลักษณะการเรียงตัวของสายโพลีเมอร์ในเลกุลที่สำคัญบางประเภทได้
2. อธิบายลักษณะของโพลีเมอร์ที่เป็นผลึก และไม่เป็นผลึก (อสัณฐาน) รวมทั้งลักษณะของผลึกแบบต่าง ๆ ได้
3. ชี้ให้เห็นถึงผลกระทบของการเพิ่มอุณหภูมิต่อโพลีเมอร์แล้ว จะทำให้คุณ-สมบัติเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรบ้างได้
4. อธิบายถึงผลของการสร้างโมเลกุลชนิดผลกระทบต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสถานะกล้ามแก้ว ( $T_g$ ) และอุณหภูมิหลอมตัวผลึก ( $T_m$ ) ในลักษณะต่าง ๆ ได้
5. รู้และเข้าใจสมบัติเชิงกลของโพลีเมอร์ ซึ่งสำคัญต่อการตัดสินใจในการนำไปใช้งาน
6. อธิบายลักษณะการละลายของโพลีเมอร์ในตัวทำละลายได้

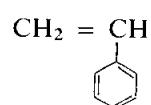
ในการศึกษาเกี่ยวกับโพลีเมอร์นั้น สิ่งสำคัญที่จะเลยไม่ได้คือต้องศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างซึ่งเป็นที่มาของสมบัติของโพลีเมอร์ ดังนั้นในบทนี้จะมีเนื้อหาประกอบด้วย โครงสร้างและสมบัติของโพลีเมอร์ ซึ่งมีทั้งสมบัติเมื่อถูกความร้อนแล้วจะเป็นอย่างไร สมบัติเชิงกล และการละลายเป็นอย่างไร

## 2.1) การจัดเรียงตัวของสายโพลีเมกุล

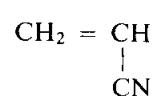
ลักษณะการจัดเรียงตัวของสายโพลีเมกุลของโพลีเมอร์ ได้กล่าวถึงบ้างแล้วในหัวข้อ 1.5.5 ซึ่งมีอยู่ 3 ประเภทคือ แบบสายโซ่ตรง แบบมีกิ่งหรือสาขา และแบบเชื่อมโยงหรือร่างแท้ ในหัวข้อนี้จะพิจารณาถึงโพลีเมอร์ที่เกิดจากโมโนเมอร์พากโอลีฟิน ที่มีอะตอมคาร์บอนไม่สมมาตรอยู่ในโมเลกุล เช่น โพรพิลีน สไตรีน อะไครโลไนட์ เป็นต้น ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น



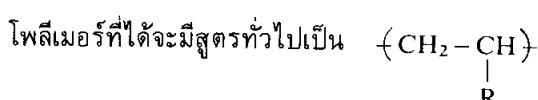
โพรพิลีน



สไตรีน

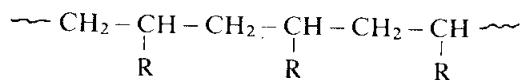


อะไครโลไนட์

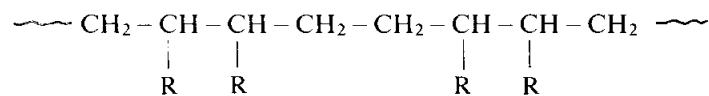


R อาจเป็น  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{CN}$  ฯลฯ เป็นต้น ปกติการเรียงตัวของสายโพลีเมกุล พิจารณาจากการเข้ารวมตัวของโมโนเมอร์ จะมี 2 ลักษณะคือ

ก) การเรียงตัวแบบหัวต่อหาง (head-to-tail configuration) โดยพิจารณาว่า อะตอมคาร์บอนที่มีหมุน R เกาะอยู่เป็นหัว อะตอมคาร์บอนที่มีอะตอมไฮโดรเจน 2 อะตอม เกาะอยู่เป็นหาง ดังนั้นถ้าต่อเป็นโมเลกุลยาวจะมีลักษณะดังนี้



ข) การเรียงตัวแบบหัวต่อหัว (head-to-head configuration) หรือทางต่อทางลักษณะจะเป็นดังนี้

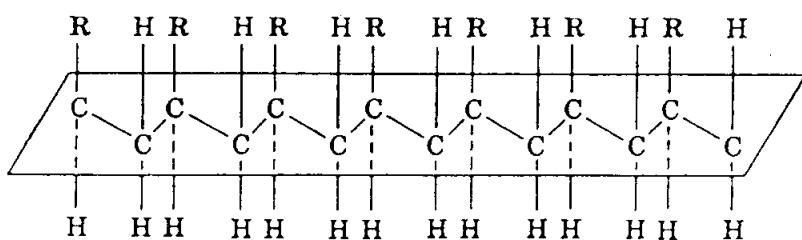


โอกาสที่จะเกิดปะปนกันเป็นแบบสุ่ม ก็เกิดขึ้นได้ คือเกิดทั้งหัวต่อหัว และหัวต่อหาง มีลักษณะดังนี้

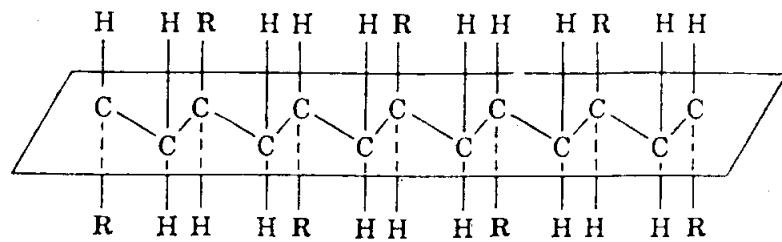


ถ้าพิจารณาหมู่ R ที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุล โดยถือว่าเป็นการเรียงตัวแบบหัวต่อหางทั้งหมด การจัดเรียงตัวของหมู่ R ถ้าพิจารณาเตอริโวเคมี ทำให้เกิดโครงสร้างของโพลีเมอร์ได้ต่างกัน 3 แบบคือ

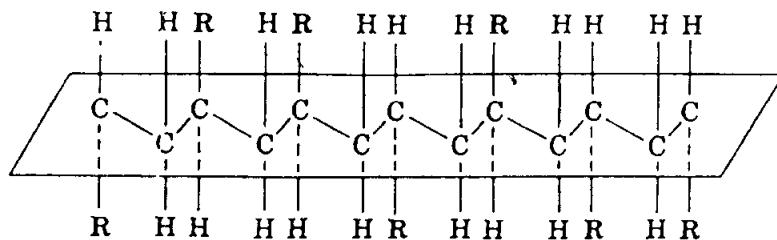
2.1.1) โพลีเมอร์แบบไอโซแทกติก (isotactic polymers) เกิดจากการเรียงตัวแบบหัวต่อหาง หมู่พังก์ชัน R ที่เกะอยู่ที่อะตอมคาร์บอนที่ไม่สมมาตร จะอยู่ด้านเดียวกันของระนาบ ลักษณะเป็นดังนี้



2.1.2) โพลีเมอร์แบบชินดิโอแทกติก (syndiotactic polymers) เกิดจากการเรียงตัวแบบหัวต่อหางเช่นเดียวกัน แต่หมู่ R ที่เก้าอยู่ที่อะตอม carbon ที่ไม่สามารถจะอยู่คู่คละด้านของรากฐานสับกันไปอย่างเป็นระเบียบ ลักษณะเป็นตั้งนี้คือ

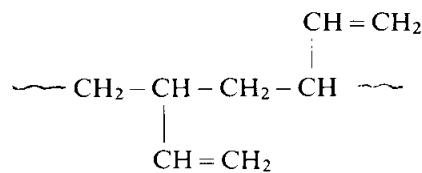


2.1.3) โพลีเมอร์แบบอะแทกติก (atactic polymers) เป็นโพลีเมอร์ที่การเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ หมู่ R จะอยู่ด้านเดียวกันบ้าง อยู่คู่คละด้านบ้าง ไม่แน่นอน จะมีลักษณะดังนี้คือ

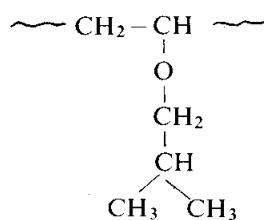


โพลีเมอร์แบบไอโซแทกติก และแบบชินดิโอแทกติกนั้น จัดเป็นโพลีเมอร์มีความเป็นระเบียบ เรียกว่ามีลักษณะสเตอโรเรกิวลาร์ (stereoregular forms) ผู้ที่ค้นพบวิธีการเตรียมโพลีเมอร์แบบนี้ คือ แ-netta (Natta) ในปี 1955 เขาใช้ตัวเร่งที่ซีเกลอร์ (Ziegler) เป็นผู้ค้นพบก่อนหน้านี้ มาเตรียมโพลีโพร์พิลีน ปรากฏว่าได้โครงสร้างเป็นไอโซแทกติก การค้นพบวิธีการนี้ทำให้เกิดโพลีเมอร์ลักษณะเฉพาะ ซึ่งต่อมาเรียกว่าโพลีเมอไรเซชัน แบบสเตอโรสเปซิฟิก (stereospecific polymerisation) ทำให้เกิดโพลีเมอร์ยุคใหม่ขึ้น มีประโยชน์ต่อวงการอุตสาหกรรมมาก ดังนั้นในปี 1963 เขายังสองจึงได้รับรางวัลโนเบลและตัวเร่งตัวนั้นเรียกชื่อเป็นชื่อของเขาก็ว่าทั้งสองคน คือ ตัวเร่งซีเกลอร์-แ-netta รายละเอียดอยู่ในหัวข้อที่ 6.4

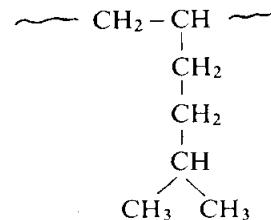
ในปัจจุบันการเตรียมโพลีเมอร์แบบไฮโซแทกติก และแบบชินดิโอแทกติก ค่อนข้างธรรมดามากยุ่งยากเมื่อนำมายังก่อน ตัวอย่างโพลีเมอร์ที่เตรียมเป็นแบบไฮโซแทกติกได้คือ โพลีสไตรีน โพลีเมธิลเมราไครเลต โพลีพรพิลีน เป็นต้น หรือ โพลีบิวตะไดอีนที่รวมตัวแบบ 1,2 สามารถเตรียมเป็นแบบชินดิโอแทกติกได้ มีลักษณะดังนี้



โพลีเมอร์ที่เตรียมเป็นแบบไฮโซแทกติกได้อีกด้วยนั่น ซึ่งคันพบเมื่อเร็วๆ นี้คือ โพลี ไวนิล ไฮโซบิวทิลอีเชอร์ ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายๆ โพลี (5-เมธิล-เอกซีน-1)



โพลี (ไวนิล ไฮโซบิวทิลอีเชอร์)

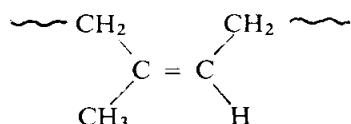


โพลี (5-เมธิล-เอกซีน-1)

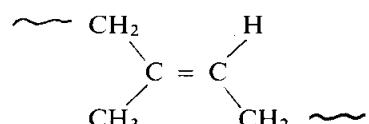
โพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบแบบไฮโซแทกติก และแบบชินดิโอแทกติกนั้น ทำให้โพลีเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติทางกายภาพพิเศษคือ แข็งแรง เหนียว ทนความร้อนได้ดี ทนต่อการละลายได้ดี เป็นต้น เนื่องจากความสามารถในการจัดเรียงโมเลกุลได้ดีกว่า ทำให้ความหนาแน่นสูง ส่วนโพลีเมอร์ที่มีการเรียงตัวแบบอะแทกติก มีสมบัติด้อยกว่า 2 แบบแรก เพราะสายโซ่โมเลกุลเรียงตัวกันไม่เป็นระเบียบ

การพิจารณาการเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุล อาจพิจารณาจากพันธะคู่ของอะตอม carbon กรณีที่ในหน่วยซ้ำๆ กันของสายโซ่โมเลกุล ยังมีพันธะคู่อยู่ 1 คู่ ต่อ 1 หน่วย เช่นโพลีเมอร์ที่เกิดจาก โนโนเมอร์ประเภท 1,3-ไดอีน (1,3 dienes) อาจมีลักษณะการ

เรียงตัวต่างกัน คือ อาจเป็นลักษณะ ซิส-1,4 หรือทรานส์-1,4 ตัวอย่างโพลีไอโซพรีน (polyisoprene) ข้างล่างนี้



cis-1,4



trans-1,4

## 2.2) ความเป็นผลึกของโพลีเมอร์ (crystallinity of polymers)

สารโพลีเมอร์จะแตกต่างไปจากสารโมเลกุลเด็ก ๆ ในด้านสถานะทางกายภาพ ถ้าพิจารณาความสามารถในการตกผลึก สารโมเลกุลเด็ก ๆ เช่น สารอินทรีย์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เมื่อให้ความร้อนเข้าไปถึงจุดหนึ่งที่พลังงานการสั่นสะเทือน (vibration energy) มากกว่า แรงดึงระหว่างโมเลกุล (intermolecular force) ของแข็งนั้นจะเริ่มหลอม เมื่อลดความร้อนโดยทำให้เย็นจนถึงจุดหนึ่ง แรงดึงระหว่างโมเลกุลมากกว่าพลังงานการสั่นสะเทือนของโมเลกุลก็จะเกิดการตกผลึก สารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและบริสุทธิ์ส่วนมาก จะมีอุณหภูมิหลอมตัวชัดเจน ช่วงแคบ แต่สารโพลีเมอร์ซึ่งมีโมเลกุลยาวมาก โอกาสตกผลึกจะน้อยมาก และอุณหภูมิหลอมตัวจะไม่ชัดเจน เหมือนสารโมเลกุลเด็กคือ จะมีช่วงกว้างมาก โพลีเมอร์ที่ไม่มีความเป็นผลึกเลย เรียกว่า โพลีเมอร์อัมฟอร์ (amorphous polymers) จะมีลักษณะแข็ง และเปราะคล้ายแก้ว อาจเรียกว่า ออยในสถานะคล้ายแก้ว (glassy state) อย่างไรก็ตาม บูเช (Bueche) แสดงให้เห็นว่า ในสารอินทรีย์โมเลกุลเด็ก ๆ เช่น ไดเอธิล ฟฟอลเลต (diethyl phthalate) สามารถทำให้ออยในสถานะคล้ายแก้วได้ที่อุณหภูมิ  $-65^{\circ}\text{C}$  กรณีนี้อาจเปรียบเทียบกับสารโพลีเมอร์ได้ซึ่งพบว่าลักษณะเช่นนี้ไม่ใช่ลักษณะเฉพาะของไดเอธิล ฟฟอลเลต แต่มันขึ้นกับเวลาโดยที่ถ้าการทำให้ออยที่  $-53^{\circ}\text{C}$  ในเวลาหลาย ๆ ชั่วโมง จะได้ผลึก

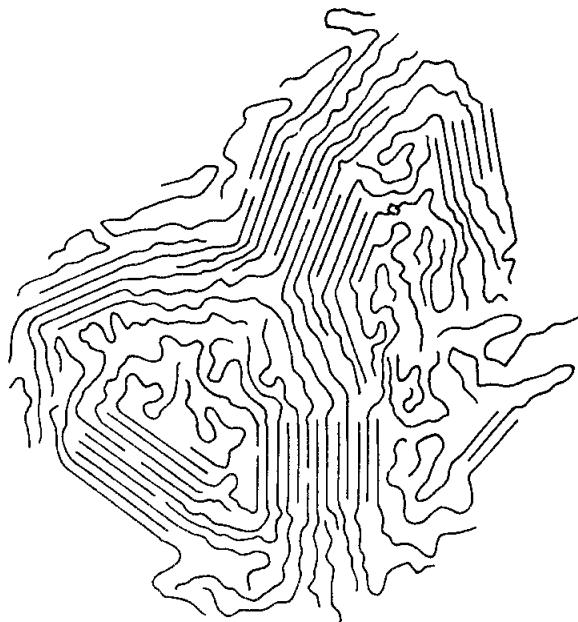
โพลีเมอร์สังเคราะห์ หรือโพลีเมอร์ที่เกิดจากธรรมชาติ ส่วนใหญ่จะมีลักษณะของความเป็นผลึกอยู่ด้วยไม่มากก็น้อย เรียกว่ามีลักษณะกึ่งผลึก (semi-crystalline) และมีส่วนน้อยที่มีลักษณะความเป็นผลึกทั้งหมด หรือมีลักษณะอัมฟอร์ทั้งหมด ดังนั้น

ความเป็นผลึกมีอยู่มากน้อยเพียงใด จะเรียกว่าดักรีของความเป็นผลึก (degree of crystallinity) การจะมีดักรีของความเป็นผลึกสูงหรือต่ำขึ้นกับชนิดของโพลีเมอร์ และการลดอุณหภูมิ เร็วหรือช้าเพียงใด การศึกษาลักษณะความเป็นผลึกและอัณหานของโพลีเมอร์ส่วนใหญ่ จะใช้ อิเล็กตรอน และ รังสีเอ็กซ์ ดิฟเฟรกชัน (electron and X-ray diffraction) และ เรียกการศึกษาโครงสร้างสารโมเลกุลใหญ่ว่า มอร์โฟโลยี (morphology) โพลีเมอร์ พวากที่มีหมู่ข้างเคียง (side groups) ขนาดใหญ่ และมีโครงสร้างแบบแทกติก มักจะมี ดักรีของความเป็นผลึกต่ำ เช่น โพลีสไตรีน โพลีเมธิลเมทาไครเลต เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง และหมู่ข้างเคียงใหญ่ ทำให้การจัดตัว (packing) ของสายโซ่โมเลกุลไม่ดีเท่าที่ควร โพลีเมอร์ที่มีดักรีของความเป็นผลึกสูง เนื่องจากมีการจัดตัวของสายโซ่โมเลกุลตี่ คือโมเลกุลเข้าใกล้ชิดกันได้มาก จึงมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลมาก ซึ่งเกิดจากพันธะทุติยภูมิ เช่นพันธะไฮโดรเจน ตัวอย่างโพลีเอธิลีนเป็นโพลีเมอร์ที่มีดักรีของความเป็นผลึกสูง เนื่องจากสามารถจัดตัวกันได้ดี (กรณีมีสายโซ่โมเลกุลเป็นสายโซ่ตรง) โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ มีดักรีของความเป็นผลึกสูง เนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุล หรือกรณีโพลีเมอร์พวากโพลีเอไมด์จะมีหมู่เอไมด์ที่ทำให้เกิดแรงดึงดูด poll ระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้มีดักรีของความเป็นผลึกสูง เช่นกัน

โพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบเป็นวง (cyclic structures) อยู่ในสายโซ่โมเลกุล ทำให้มีลักษณะแข็งแกร่ง หักง่ายไม่ได้ (rigid) เช่น โพลีเอธิลีน เทเรฟออลเตต จะทำให้เป็นผลึกได้ยาก หรืออย่างพวาก ฟีโนล-ฟอร์มาลดีไฮด์, ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์ ก็เช่นเดียวกัน ทำให้เป็นผลึกยาก โครงสร้างโมเลกุลมักจะเป็นแบบเชื่อมโยง ความสามารถบิดงอได้ของสายโซ่โมเลกุลมากเกินไป ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้โพลีเมอร์นั้น เป็นผลึกได้ยาก เช่น โพลีซิลอกเซน (polysiloxanes) และยางธรรมชาติ ความสามารถที่จะอัดตัวกันระหว่างสายโซ่โมเลกุลทำได้ยาก เนื่องจากหมู่ Si-O และ ซิส-โอลีฟินโพลีเมอร์เหล่านี้ จึงมักอยู่ในสถานะอัณหานเป็นส่วนใหญ่ โพลีเมอร์ที่มีห้องโครงสร้างแบบแทกติกมีหมู่ข้างเคียงใหญ่ และมีแรงดึงดีระหว่างสายโซ่โมเลกุลสูง จะมีโครงสร้างเป็นผลึก และอัณหานอยู่ปะปนกัน ตัวอย่างเช่น โพลีอะไครโลไนไตรอล เป็นต้น

ในการศึกษาลักษณะของผลึกในสารโพลีเมอร์ มีแนวความคิดที่เสนอรูปแบบผลึกของโพลีเมอร์อยู่ 2 ลักษณะ คือ

2.2.1) แบบ fringed-micelle แนวความคิดนี้เสนอขึ้นมาในปี 1930 โดยคิดว่าในโมเลกุลของโพลีเมอร์นั้น จะมีทั้งส่วนที่เป็นผลึกมีระเบียบ กับส่วนที่เป็นอสัณฐานไม่เป็นระเบียบโดยอยู่ด้วยกัน เนื่องมาจากสายโซ่โมเลกุลที่มีความยาวมากบางช่วงอาจพับไปพับมาอย่างมีระเบียบ บางช่วงก็พันกันไม่เป็นระเบียบ มีลักษณะดังรูปที่ 2.1

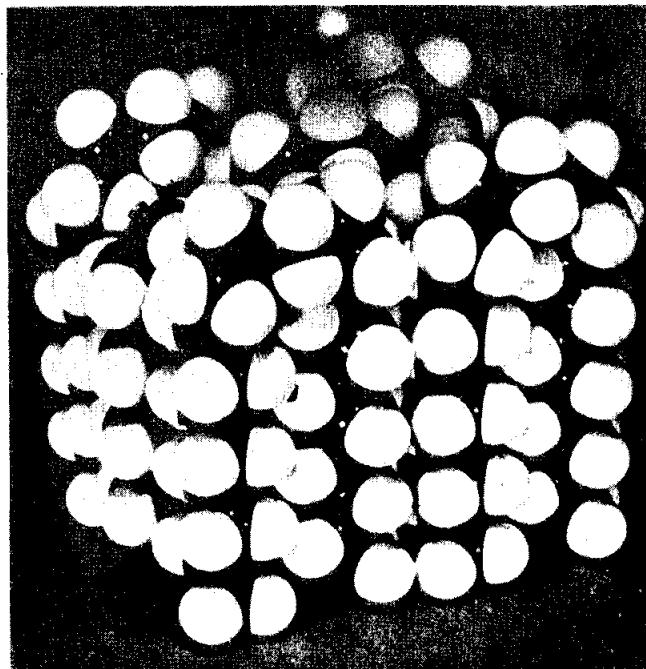


รูปที่ 2.1 โพลีเมอร์ที่มีผลึกเป็นแบบ fringed-micelle

แนวความคิดนี้ได้รับการยอมรับมากในแห่งที่ว่า โครงสร้างที่มีทั้งส่วนอสัณฐานยึดติดอยู่กับส่วนที่เป็นผลึกด้วยพันธะที่แข็งแรง (เป็นสายโซ่โมเลกุลเดียวกัน) เป็นโครงสร้างที่ดีของโพลีเมอร์ในแห่งสมบัติเชิงกล คือยืดหยุ่นได้ และสามารถห่ออกมาเป็นเด็กเรือของความเป็นผลึกได้ แต่ก็มีข้อเสียในแห่งของการศึกษาหารายละเอียดของโครงสร้างที่สำคัญอันหนึ่งคือ สเฟียรูลิต (spherulites) ซึ่งเป็นลักษณะผลึกอีกแบบหนึ่งที่จะกล่าวในหัวข้อต่อไป (2.2.2) เนื่องจากแนวความคิดแบบ fringed-micelle ให้ภาพของโครงสร้างผลึกแบบสเฟียรูลิตไม่ชัดเจน ผลึกที่มีลักษณะแบบ fringed-micelle มักจะพบในโพลีเมอร์ที่หลอมด้วยความร้อน แล้วลดอุณหภูมิลงจนได้ผลึก

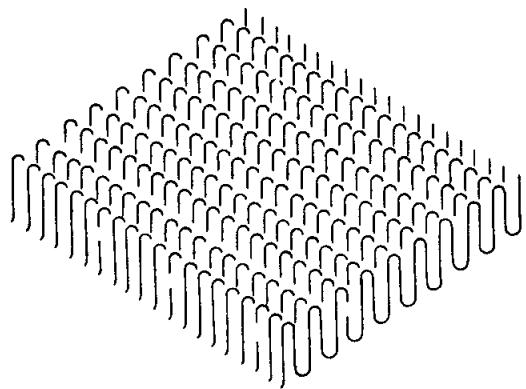
2.2.2) แบบ folded-chain lamellae แนวความคิดนี้เสนอขึ้นมาในปี 1950 ลักษณะของผลึกแบบนี้จะเป็นแผ่นแบบ ๆ บาง ๆ อยู่เป็นชั้น ๆ เรียกว่า lamellae พบว่า

ส่วนใหญ่จะได้จากสารละลาย และมีได้จากการหลอมเหลวแล้วตากผลึกบ้างเหมือนกัน ลักษณะแผ่นบาง ๆ จะหนาประมาณ  $100 \text{ \AA}$  และเนื่องจากในสายโซ่โมเลกุลของโพลีเมอร์ จะยาวอย่างน้อย  $1000 \text{ \AA}$  แสดงว่า สายโซ่โมเลกุลต้องพับไปพับมา ตัวอย่างเช่น โพลี-เอธิลีน สายโซ่โมเลกุลสามารถพับไปพับมาในช่วงประมาณ 5 อะตอมคาร์บอน ดูรูปที่ 2.2



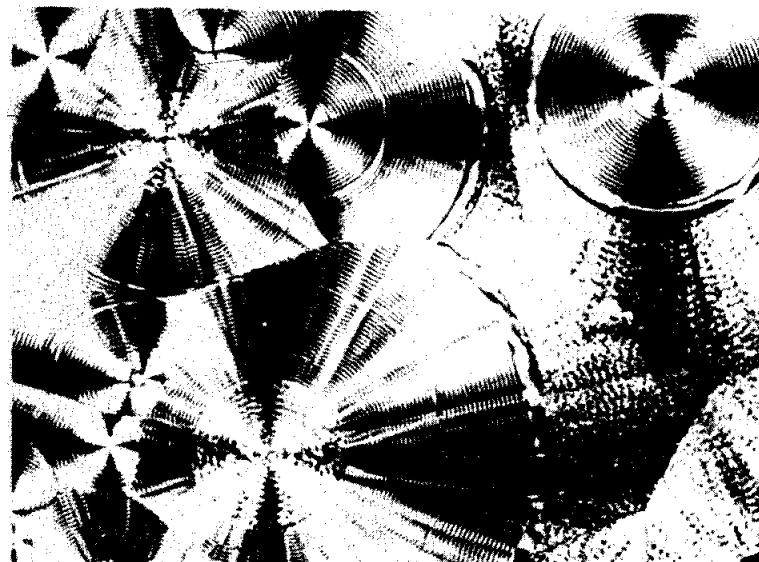
รูปที่ 2.2 ภาพจำลองของโพลีเอธิลีน ที่สายโซ่โมเลกุลถูกพับไปพับมา

ลักษณะของ folded-chain lamellae แสดงให้ดูในรูปที่ 2.3 จุดอ่อนของแนวความคิดแบบ folded-chain lamellae คือ การอธิบายลักษณะของโพลีเมอร์ประเภทมีผลึกบ้างส่วน ได้ไม่ชัดเจน เนื่องจากลักษณะผลึกแบบ lamellae จะมีลักษณะผลึกสมบูรณ์ เมื่อในสารประกอบน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ แต่ก็มีข้อดีในการศึกษาโครงสร้างที่ซับซ้อน คือ ลักษณะผลึกแบบ สเฟียร์ไลท์ ซึ่งมักจะได้จากโพลีเมอร์ในสารละลาย แต่บางครั้งอาจพบรากการหลอมเหลว แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงก็มีโอกาสพับได้บ้างเหมือนกัน



รูปที่ 2.3 ลักษณะผลึกแบบ folded-chain lamellae ในโพลีเมอร์

ลักษณะของสเปียร์ไลท์ จะพบว่ามีลักษณะเป็นวง ๆ เมื่อหันดูจากด้านหน้า คล้าย ๆ กับผลึกมาร่วมกันเป็นกลุ่ม ๆ พิจารณาแล้วคล้าย ๆ กับประกอบขึ้นด้วย ผลึก lamellae มาร่วมกันอยู่ ดูรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ลักษณะวงแหวนของสเปียร์ไลท์ ของ โพลีไตรเมทธิลีน กูลทารेट

การพิจารณาในปัจจุบันมักจะใช้แนวความคิดทั้ง 2 ลักษณะประกอบกัน แล้วแต่ ว่าจะอธิบายโพลีเมอร์ลักษณะใด แนวความคิดแบบ folded-chain lamellae เหมาะสม กับการอธิบายโพลีเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง ส่วนแนวความคิดแบบ fringed-micelle เหมาะกับการอธิบายโพลีเมอร์ที่มีความเป็นผลึกปานกลางถึงต่ำ เพราะจะมีทั้งอสัณฐาน และผลึกอยู่ปะปนกัน ดีกรีของความเป็นผลึกนั้น สามารถศึกษาได้หลายวิธี เช่น โดย ศึกษาจากความหนาแน่น โดยรังสีอิเล็กตรอน ดิฟเฟρกชัน อินฟราเรด-สเปกโตรสโคป และนิวเคลียร์ แมgnétik เรโซแนนซ์ ซึ่งจะได้ออกมาในรูปของเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก หรือโดยปริมาตร ของความเป็นผลึก โดยเทียบกับสารโพลีเมอร์ตัวอย่าง ซึ่งมีลักษณะความเป็นผลึกสมบูรณ์ หรือเป็นอสัณฐานสมบูรณ์

ความเป็นผลึกของโพลีเมอร์นั้น เป็นตัวกำหนดคุณสมบัติอื่น ๆ ที่สำคัญของ โพลีเมอร์อีกมากมาย เช่น ถ้ามีดีกรีของความเป็นผลึกสูง จะสามารถใช้งานในช่วง อุณหภูมิสูงกว่าพวกรึมีดีกรีของความเป็นผลึกต่ำ แข็ง และแข็งแรงมากกว่าโพลีเมอร์ อสัณฐาน ทนต่อการกัดกร่อนได้ดีกว่าโพลีเมอร์อสัณฐาน โพลีเมอร์ที่มีดีกรีความเป็น ผลึกสูงมากจะทึบแสง หรือไม่ใส เนื่องจากผลึกจะทำหน้าที่เป็นตัวกระจายแสง สมบัติ เชิงกลจะด้อยกว่าพวกรอสัณฐาน คือไม่ค่อยยืดหยุ่น ลักษณะผลึกของโพลีเมอร์ ถ้า สเปียร์ไลท์ขนาดเล็กจะทนแรงกระแทกได้สูงกว่า และเหนียวกว่าพวกรึมีขนาดสเปียร์ไลท์ ใหญ่

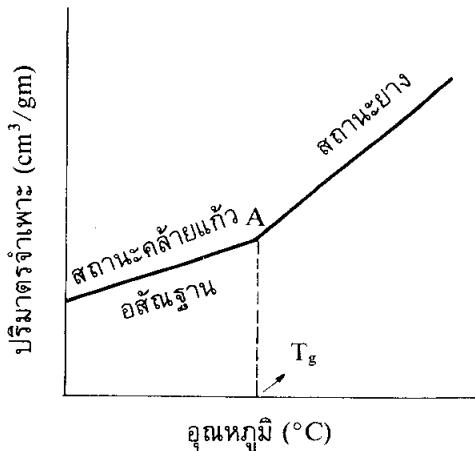
## 2.3) การเปลี่ยนแปลงสถานะของโพลีเมอร์เมื่อได้รับความร้อน

ดังที่ได้เคยกล่าวถึงมาบ้างแล้วว่า สารโพลีเมอร์นั้นมักจะมีลักษณะอสัณฐานปะปน อยู่กับลักษณะผลึก ซึ่งลักษณะทั้งสองที่แตกต่างกันนี้ทำให้สารโพลีเมอร์มีจุดเปลี่ยนแปลง สถานะ 2 จุด เมื่อได้รับความร้อนหรือทำให้เย็นตัวลงก็ตาม จุดเปลี่ยนแปลงดังกล่าว คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) กับอีกจุดหนึ่ง คือ อุณหภูมิหลอมตัวผลึก (crystalline melting temperature,  $T_m$ ) ซึ่งจะแยกกันได้รายละเอียด ดังนี้คือ

2.3.1) อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) เป็นอุณหภูมิที่โพลีเมอร์ใน ส่วนที่เป็นอสัณฐานเปลี่ยนสถานะเมื่อได้รับความร้อน จากสถานะที่แข็งคล้ายแก้ว (glassy state) ซึ่งแข็ง และerasible ไปเป็นสถานะยาง (rubbery state) ซึ่งยืดหยุ่นได้ คุณสมบัติ

ข้อนี้มีประโยชน์ในการที่จะนำโพลีเมอร์ไปใช้งานในลักษณะอีเลสติก ต้องให้โพลีเมอร์นั้นมีลักษณะอสัณฐานปะปนกับพลีก และต้องมีอุณหภูมิ  $T_g$  ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง เพื่อว่าเวลาใช้งานที่อุณหภูมิห้อง โพลีเมอร์นั้นจะได้อยู่ในสถานะยาง มีความยืดหยุ่น

โพลีเมอร์ที่อยู่ในสถานะคล้ายแก้วนั้น สายโซ่ไม่เลกูลจะไม่มีการเคลื่อนไหว เนื่องจากพลังงานไม่พอเพียง สถานะนี้คล้ายกับสถานะเย็นตัวยิ่งวด (supercooling) ต่อ เมื่อได้รับความร้อนสายโซ่ไม่เลกูลจะเริ่มเคลื่อนไหว สิ่งที่ตามมาคือ ปริมาตรจะเพิ่มขึ้น เพื่อว่าสายโซ่ไม่เลกูลจะอยู่ห่างกันและเคลื่อนไหวได้ สมบัติข้อนี้นำไปใช้หาอุณหภูมิ  $T_g$  ได้ โดยเขียนกราฟระหว่างปริมาตรจำเพาะ (specific volume) กับอุณหภูมิ ตามรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กราฟระหว่างปริมาตรจำเพาะ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) กับอุณหภูมิ

จากรูปจะเห็นได้ว่า ตรงจุด A นั้น ความชันของเส้นกราฟจะเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าปริมาตรจำเพาะที่เพิ่มตามอุณหภูมิ พอมากถึงจุดนี้จะเพิ่มมากขึ้น จนทำให้ความชันเปลี่ยนไป มีความชันมากขึ้น หมายความว่า พอยเลยจุด A ไปแล้ว โพลีเมอร์อยู่ในสถานะยางจะมีปริมาตรมากขึ้น ทำให้สายโซ่ไม่เลกูลเคลื่อนไหวได้มาก ซึ่งเป็นผลให้โพลีเมอร์มีสมบัติยืดหยุ่น อุณหภูมิที่จุด A นี้คือ อุณหภูมิ  $T_g$  นั้นเอง การเปลี่ยนแปลงนี้อาจเรียกว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงอันดับสอง (second order transition) เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก คือไม่ถึงกับหลอมตัว โพลีเมอร์ยังอยู่ในสถานะของแข็งอยู่ เพียงแต่ยืดหยุ่นได้ อุณหภูมิ  $T_g$  นี้ นอกจากระหว่างที่ได้โดยวัดการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรจำเพาะแล้วยังอาจวัดการเปลี่ยนแปลงของความร้อนจำเพาะ ด้วยวิธีการที่ต้องใช้แรง ในการลดลงของตัวไดโอดิสก์ตริก ก็ได้ จากการศึกษาอุณหภูมิ  $T_g$  ของโพลีเมอร์

พบว่าปัจจัยที่ทำให้ค่า  $T_g$  สูง หรือ ต่ำ คือ ปริมาณของความเป็นอสัณฐานของโพลีเมอร์ ถ้ามีความเป็นอสัณฐานมาก  $T_g$  จะสูง แรงดึงระหว่างสายโซ่ไม่เลกุล ถ้าสายโซ่ไม่เลกุล มีสภาพขี้ว่า ทำให้เกิดแรงได้โลห ก็จะทำให้  $T_g$  สูง หมุนข้างเดียวที่ใหญ่ และแข็งเกร็ง เช่น  $C_6H_5$  จะทำให้  $T_g$  สูงเช่นกัน เพราะผลของการกีดขวาง (steric effect) ทำให้เคลื่อนไหวยาก โดยงสร้างที่ไม่สมมาตร เช่น โพลีไวนิลคลอไรด์ โพลีพรอลีน, มี  $T_g$  สูงกว่า พวงกี่มีโครงสร้างสมมาตร เช่น โพลีไวนิลidenคลอไรด์ และโพลีไอโซ-บิวทิลีน เนื่องจากพวงกี่มีโครงสร้างไม่สมมาตรสามารถจัดตัวกันได้แน่น หรือใกล้ชิด กันมากกว่า ซึ่งทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ไม่เลกุลมากกว่า

ตัวอย่างโพลีเมอร์บางตัว กับ อุณหภูมิ  $T_g$  ( $^{\circ}C$ )



กรณีนี้  $T_g$  สูงขึ้น เพราะมีผลจากพันธะไฮโดรเจน ทำให้แรงดึงระหว่างสายโซ่ไม่เลกุลสูง



กรณี  $T_g$  สูงขึ้นเพราะผลจากแรงไนโตรเพิ่มขึ้น



กรณี  $T_g$  เพิ่มขึ้นเนื่องจากหมู่ข้างเคียงขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้เกิดการกีดขวางสายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวยากขึ้น

มีกรณีที่หมู่ข้างเคียงขนาดใหญ่ขึ้น แต่  $T_g$  ลดลงเนื่องจากเกิด self-plasticising effect ตัวอย่างเช่นพลาสติกิลอะไครเลต หมู่ข้างเคียงคือ  $-\text{COOR}$  เมื่อหมู่ R มีขนาดใหญ่ขึ้น  $T_g$  จะลดลง ตัวอย่างเช่น



อุณหภูมิที่ให้มาเป็น °C ทั้งหมด ผลจากการนี้ที่อยู่ R ขนาดใหญ่ขึ้น แต่  $T_g$  ลดลงนี้ เนื่องมาจากการกัดขวางของหมูไห庾ที่จะทำให้เคลื่อนไหวลำบากนั้น มีผล น้อยกว่าการที่สายโซ่ไม่เลกุลถูกผลักให้อยู่ท่างกันยิ่งขึ้น เพราะความยาวของหมู่ R ที่มากขึ้น เป็นผลให้มีปริมาตรเพิ่ม การเคลื่อนไหวของสายโซ่ไม่เลกุลจึงมีอิสระเพิ่มขึ้น ทำให้  $T_g$  ลดลง

น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์มีผลต่อ  $T_g$  เช่นกัน โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล สูง จะมีผลให้  $T_g$  สูงขึ้นด้วย ตามสมการ

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

เมื่อ  $T_{g\infty}$  หมายถึงอุณหภูมิ  $T_g$  ของโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นอนันต์ K เป็น ค่าคงที่ และ  $M_n$  เป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ตัวอย่างโพลีสไตรีน มี  $T_{g\infty} = 100^\circ C$  และ  $K = 10^5$

สำหรับโคโพลีเมอร์ซึ่งมีโมโนเมอร์มากกว่า 1 ชนิด ค่า  $T_g$  จะอยู่ระหว่างค่า  $T_g$  ของโมโนโพลีเมอร์แต่ละชนิดที่มาประกอบกันเป็นโคโพลีเมอร์ เช่น โคโพลีเมอร์สไตรีน-บิวตะไดอีน ค่า  $T_g$  จะอยู่ระหว่าง  $T_g$  ของโพลีสไตรีน กับโพลีบิวตะไดอีน ความสัมพันธ์ เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$T_g = (w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}) / (w_1 + K w_2) \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

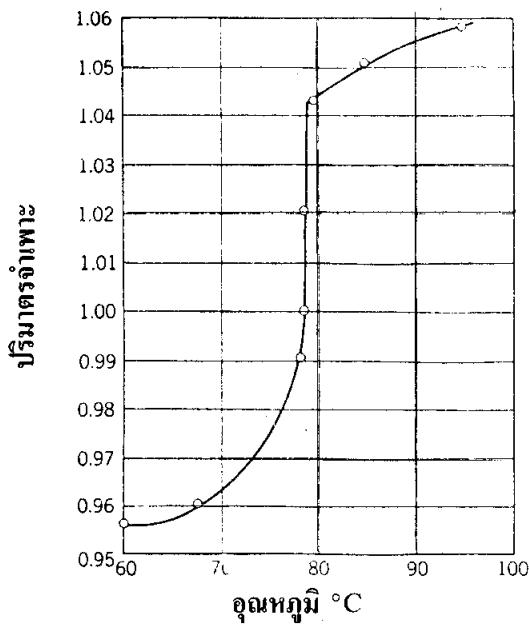
เมื่อ  $T_{g1}$  และ  $T_{g2}$  เป็น  $T_g$  ของโมโนโพลีเมอร์ ชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ  $w_1$  และ  $w_2$  เป็น อัตราส่วนน้ำหนักของโพลีเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2 ที่อยู่ใน โคโพลีเมอร์ ต่อหนั้นรวม ( $w_1 + w_2$ ) ตามลำดับ

สำหรับค่า K หาได้จากสมการ

$$K = (\alpha_r - \alpha_g)_2 / (\alpha_r - \alpha_g)_1 \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

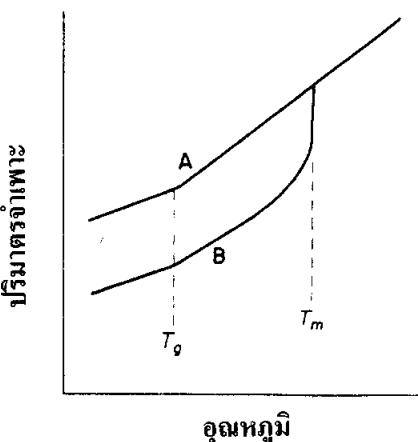
โดยที่  $\alpha$  เป็นสัมประสิทธิ์การขยายตัวโดยความร้อนของโมโนโพลีเมอร์ สัญลักษณ์ r หมายถึงสถานะยาง ส่วน g หมายถึง สถานะคล้ายแก้ว

2.3.2) อุณหภูมิหลอมตัวผลึก ( $T_m$ ) เป็นอุณหภูมิที่โพลีเมอร์ในลักษณะของผลึก เปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว เมื่อได้รับความร้อน หรือเปลี่ยนจากของเหลวไปเป็นผลึกเมื่อทำให้เย็นลง สมบัติของโพลีเมอร์จะเปลี่ยนแปลงมากกว่าตรงอุณหภูมิ  $T_g$  การเปลี่ยนแปลงที่จุด  $T_m$  นี้เป็นการเปลี่ยนแปลงอันดับหนึ่ง (first-order transition) ซึ่งมีทั้งความร้อนของการหลอมละลาย การเปลี่ยนแปลงที่ไม่ต่อเนื่องในความจุความร้อน ปริมาตร ความหนาแน่น และตรารชนีหักเห เป็นต้น การเปลี่ยนแปลงตั้งกล่าวสามารถนำไปใช้หาอุณหภูมิ  $T_m$  ได้ โดยการเขียนกราฟระหว่างปริมาตรจำเพาะกับอุณหภูมิ จะได้กราฟมีลักษณะดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6  
การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรจำเพาะ  
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของ poly  
(decamethylene sebacate)

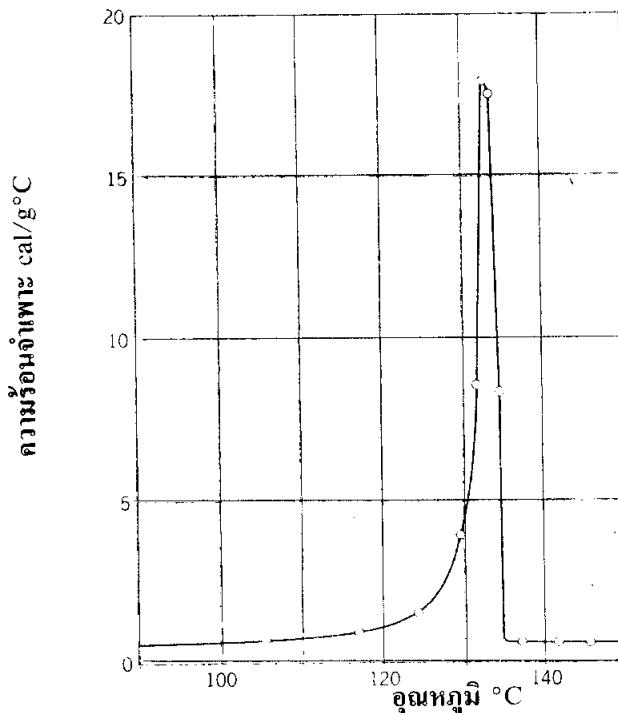
จากรูปที่ 2.6 จะพบว่าตรงช่วงอุณหภูมิประมาณ  $70-78^\circ\text{C}$  ค่าความชันจะเปลี่ยนแปลงมาก และตรงนี้คืออุณหภูมิ  $T_m$  ของโพลีเดคาเมธิลีน เชบากेट อาจเปรียบเทียบอุณหภูมิ  $T_m$  กับ  $T_g$  เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7  
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตร  
จำเพาะ กับอุณหภูมิ กรณี A เป็นโพลีเมอร์  
อะสัมฐาน B เป็นโพลีเมอร์กึ่งผลึก

จากรูปที่ 2.7 จะสังเกตเห็นว่าความชันที่เปลี่ยนแปลงตรงอุณหภูมิ  $T_g$  น้อยกว่า ตรงอุณหภูมิ  $T_m$  เนื่องจากตรงอุณหภูมิ  $T_g$  มีการเปลี่ยนสถานะเพียงเล็กน้อยเท่านั้นยังไม่ถึงกับหลอมเหลว ปริมาตรจึงเพิ่มไม่มากเมื่อย้อนตรงอุณหภูมิ  $T_m$

การทดลองหาอุณหภูมิ  $T_m$  อาจหาได้จากการเขียนกราฟระหว่างความร้อน จำเพาะ กับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป จะได้กราฟมีลักษณะตามรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 กราฟระหว่างความร้อนจำเพาะ กับอุณหภูมิ ตรงช่วงอุณหภูมิ  $T_m$  ของ พอลีเอธิลีนสายโซ่ตรง

2.3.2.1) ความสัมพันธ์ระหว่างเทอมทางเทอร์โมไดนามิกส์กับอุณหภูมิ  $T_m$  โดยปกติการหลอมจะเกิดเมื่อพลังงานอิสระเป็นศูนย์ จะได้สมการ

$$\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$\text{ดังนั้น } T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

ผลของโครงสร้างโมเลกุล จะเป็นตัวกำหนด  $\Delta H_m$  และ  $\Delta S_m$  ซึ่งจะมีผลต่อ  $T_m$  ปกติแล้ว  $T_m$  จะไม่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์มากนัก ถ้าโพลีเมอร์นั้นมีสายโซ่ โมเลกุลยาวมากจนเข้าใกล้ล้อนั่นๆ โดยพิจารณาจาก  $\Delta H_m$  และ  $\Delta S_m$  เป็นเทอมของความร้อน และ情商โทรปีของการหลอมที่ได้จากการบวกของ  $H_0$  กับ  $xH_1$  และ  $S_0$  กับ  $xS_1$  ตามลำดับ โดยที่  $H_0$  และ  $S_0$  เป็นเทอมที่ไม่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุล  $H_1$  และ  $S_1$  เป็นเทอมของแต่ละหน่วยในสายโซ่โมเลกุล  $x$  เป็นดีกรีของโพลีเมอไรเซชัน เพราะฉะนั้นเขียนสมการได้เป็น

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} = \frac{H_0 + xH_1}{S_0 + xS_1} \quad \dots \dots \dots (2.5)$$

ถ้า  $x$  มีค่ามาก ๆ จะเข้าใกล้ล้อนั่นๆ สามารถตัดเทอม  $H_0$  และ  $S_0$  ทิ้งได้ เพราะฉะนั้น

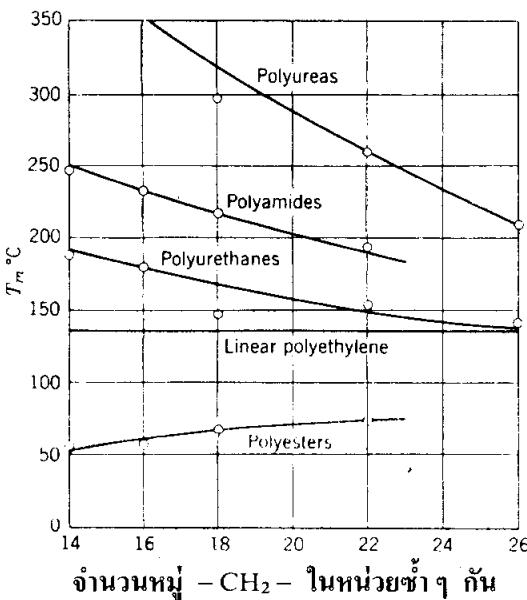
$$T_m = \frac{H_1}{S_1} \quad \dots \dots \dots (2.6)$$

สมการ (2.6) แสดงให้เห็นว่าถ้า  $x$  มีค่ามากจนเข้าใกล้ล้อนั่นๆ  $T_m$  จะขึ้นกับค่า  $H_1$  และ  $S_1$  ซึ่งเป็นค่าของความร้อน และ情商โทรปีของการหลอมของหน่วยแต่ละหน่วยในสายโซ่โมเลกุล

จากการที่ 2.1 จะสังเกตเห็นว่า บางครั้งค่า  $\Delta H_m$  สูง แต่  $T_m$  ต่ำ บางครั้งค่า  $\Delta H_m$  ต่ำ แต่  $T_m$  สูงก็มี แต่ที่สังเกตได้แน่นอนคือค่า  $\Delta S_m$  ถ้าค่า  $\Delta S_m$  ต่ำ  $T_m$  จะสูง ตารางที่ 2.1 แสดงค่าอุณหภูมิ  $T_m$  ที่สัมพันธ์กับค่า  $\Delta H_m$  และ  $\Delta S_m$  ของโพลีเมอร์บางชนิด

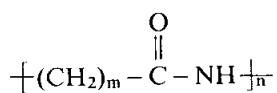
โพลีเมอร์	$T_m$ °C	$\Delta H_m$ , cal/g	$\Delta S_m$ , cal/g deg
Polyethylene (linear)	138	69	0.17
Polypropylene	176	62	0.138
Polystyrene	239	19.2	0.037
Polyacrylonitrile	317	23	0.038
Polychlorotrifluoroethylene	210	10.3	0.021
Polytetrafluoroethylene	327	14.6	0.042
Polyisoprene ( <i>cis</i> )	28	15.3	0.50
Polyisoprene ( <i>trans</i> )	74	45	1.30
Poly(ethylene oxide)	66	45	0.123
Polyoxymethylene	180	53	0.117
Poly(decamethylene sebacate)	80	36	0.099
Poly(decamethylene sebacamide)	216	24.5	0.053
Poly(ethylene terephthalate)	267	28	0.052
Cellulose trinitrate	> 700	4.0	0.0028

2.3.2.2) อุณหภูมิ  $T_m$  ของโพลีเมอร์บางกลุ่ม ซึ่งแสดงให้ดูในรูปที่ 2.9 เป็นการเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิ  $T_m$  กับจำนวนหมู่เมธิลีนในหน่วยช้า ๆ กัน

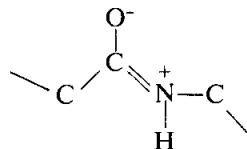


รูปที่ 2.9 แสดงแนวโน้มของอุณหภูมิ  $T_m$  ในโพลีเมอร์บางตัว เมื่อเพิ่มจำนวนหมู่เมธิลีนเข้าไปในระหว่างหมู่ที่มีข้าว

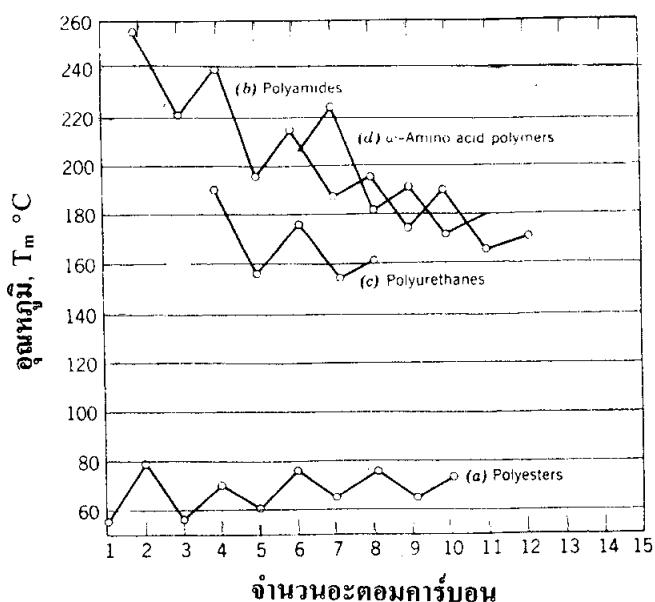
จากรูปที่ 2.9 จะสังเกตเห็นได้ว่า เมื่อจำนวนหมู่เมธิลีนในช่วงระหว่างหมู่ที่มีข้าวเพิ่มขึ้น หมายความว่าระยะห่างของหมู่ที่มีข้าวเพิ่มมากขึ้น เพราะเราทราบว่าเมธิลีนเข้าไปเรื่อย ๆ ทำให้โครงสร้างของโพลีเมอร์นั้น ๆ มีแนวโน้มคล้ายโพลีเอธิลีนมากขึ้น อุณหภูมิ  $T_m$  ของโพลีเมอร์เหล่านั้นจะเข้าใกล้กับ  $T_m$  ของโพลีเอธิลีนมากขึ้นเช่นกัน พิจารณาจากโพลีเอไมด์



โพลีเอไมด์มีค่า  $\Delta H_m$  ต่ำกว่าโพลีเอธิลีน แต่การที่  $T_m$  สูงกว่าโพลีเอธิลีนเนื่องมาจากการที่  $\Delta S_m$  ในโพลีเอไมด์มีค่าต่ำกว่าของโพลีเอธิลีนมาก ค่า  $\Delta S_m$  ที่ต่ำมากเป็นผลจากพันธะไฮโดรเจน และผลจากความแข็งของสายโซ่ซึ่งเกิดจากเรโซแนนซ์ในหมู่เอนไซด์



ผลจากการย่างของหมู่ที่มีข้าโดยการเพิ่มหมู่เมธิลีนเข้าไปเป็น ต้าศึกษาให้ละเอียดลงไปอีก จะพบว่า จำนวนอะตอมคาร์บอนที่เป็นเลขคู่ จะมี  $T_m$  สูงกว่าจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เป็นเลขคี่ ดูรูปที่ 2.10 . ซึ่งกรณีเช่นนี้เกิดจากการที่หมู่ที่มีข้าจะหัน O และ H เข้าหากันพอดี (กรณีเลขคู่) ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลแข็งแรงมาก อุณหภูมิ  $T_m$  จึงสูง



รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ของ  $T_m$  กับจำนวนอะตอมของคาร์บอนในช่วงระหว่างหมู่ที่มีข้าของ (a) กรดที่เตรียมโพลีเอสเทอร์ (กับเดคามีธิลีนไกลโคอล) (b) ไดเอมินที่เตรียมโพลีเอไมด์ (กับกรดเซบากิก) (c) ไดเอมีนที่เตรียมโพลียูรีเทน (กับเดคตามีธิลีนไกลโคอล) และ (d) โพลีเมอร์ของกรด  $\omega$ -อะมิโน

2.2.2.3) ผลของความกีดขวางและความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุล (chain flexibility) ที่มีต่อ  $T_m$  ความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุลเกิดจากการหมุนรอบพันธะที่อิ่มตัว

พิจารณากรณีของโพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน มีอุณหภูมิ  $T_m = 327^\circ\text{C}$  สูงกว่าของโพลี-เอธิลีน เนื่องจาก  $\Delta S_m$  ต่ำ ซึ่งมีผลมาจากการแข็งของสายโซ่ไม่เลกุล หรือในไอโซ แทกติกโพลีไพรพิลีน  $T_m = 165^\circ\text{C}$  มี  $\Delta S_m$  ต่ำ เนื่องจากการหมุนของพันธะ C-C ใช้พลังงานสูงกว่าในโพลีเอธิลีน ทำให้สายโซ่ไม่เลกุลแข็งกว่า  $T_m$  จึงสูงกว่า ดังนั้นถ้าเราใส่หมู่ที่ไม่ยืดหยุ่นเช่นที่มี พารา-พินิลีน —— แทน หมู่  $(\text{CH}_2)_6$  จะทำให้  $T_m$  สูงขึ้น ดูตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ผลของหมู่  $p$ -พินิลีน ที่ทำให้อุณหภูมิ  $T_m$  สูงขึ้น

หน่วยที่เข้ากัน	$T_m, ^\circ\text{C}$
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	45
$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCO}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CO}-$	265
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	235
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CO}-$	350*
$-\text{O}(\text{CH}_2)_8\text{OCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-$	75†
$-\text{OCH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{OCOCH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{CO}-$	146
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	135
$-\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2-$	380

\* สลายตัว

† ค่าประมาณ

สำหรับผลของความกีดขวางอันเนื่องมาจากหมู่ข้างเคียงที่ใหญ่ขึ้น จะทำให้  $T_m$  มีค่าสูงขึ้นเนื่องจากเคลื่อนไหวยากขึ้น แต่ถ้าหมู่ข้างเคียงนั้นยาวขึ้นเพียงทิศทางเดียว จะทำให้  $T_m$  ลดลงเนื่องจากเกิด self-plasticising effect เป็นผลจากการจัดตัวของสายโซ่ไม่เลกุลเมื่อ ทำให้อยู่ห่างกัน แต่ถ้าหมู่ข้างเคียงมีกิ่งก้านสาขา จะทำให้  $T_m$  เพิ่มขึ้น เพราะเกิดผลของความกีดขวาง ดูตารางที่ 2.3

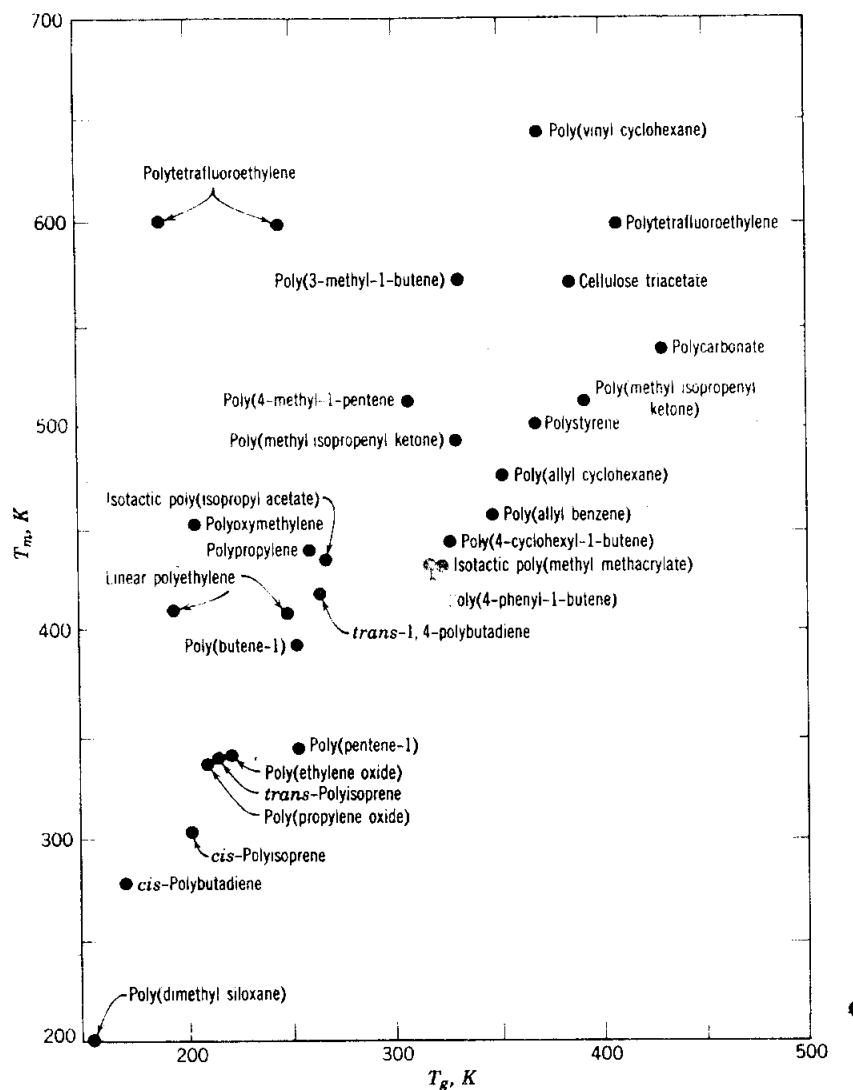
ตารางที่ 2.3 ผลของหมู่ข้างเคียงที่มีต่อ  $T_m$  ของไอโซแทกติกโพลี $\alpha$ -โอลีฟิน

หมู่ข้างเคียง	$T_m, ^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_3$	165
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	125
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	75
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-55
$-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	196
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	350

2.3.3) ความสัมพันธ์ระหว่าง  $T_m$  กับ  $T_g$  เนื่องจากโครงสร้างของโพลีเมอร์ มีผลต่ออุณหภูมิ  $T_g$  และ  $T_m$  ในลักษณะคล้าย ๆ กัน คือมีผลให้  $T_g$  หรือ  $T_m$  เพิ่มหรือลดไปในทิศทางเดียวกันเป็นส่วนใหญ่ ดังนั้นอุณหภูมิ  $T_g$  และ  $T_m$  จึงสัมพันธ์กัน โดยทำเป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ ( $K$ ) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$1.4 < \frac{T_m}{T_g} < 2.0$$

หมายความว่าอุณหภูมิ  $T_m$  จะสูงกว่า  $T_g$  เสมอ ปกติแล้วโพลีเมอร์ที่สมมาตรชั้น โพลีไวนิลคลอไรด์ จะมีอัตราส่วน  $T_m/T_g$  สูงกว่าโพลีเมอร์ที่ไม่สมมาตร เช่น ไอโซแทกติกโพลีโพร์พิลิน อัตราส่วนดังกล่าวเนี้ย อาจมีข้อยกเว้นบ้างในกรณีที่เกิดพันธะไฮโดรเจนในส่วนที่เป็นโพลีเมอร์อสัณฐาน จะทำให้อัตราส่วน  $T_m/T_g$  ต่ำลง หรือกรณีโพลีเอไมด์มีอุณหภูมิ  $T_m$  เปลี่ยนแปลงไปตามระยะห่างของหมู่เอสเทอโร์ แต่  $T_g$  มีค่าคงข้างจะคงที่ ทำให้อัตราส่วน  $T_m/T_g$  เปลี่ยนไป ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ  $T_m$  และ  $T_g$  ของโพลีเมอร์ชนิดต่าง ๆ แสดงให้ดูในรูปที่ 2.11 กรณีโคโพลีเมอร์ อัตราส่วน  $T_m/T_g$  จะแตกต่างไปจากที่แสดงให้ดูในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ  $T_m$  และ  $T_g$  ของโพลีเมอร์ชนิดต่าง ๆ

## 2.4) สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

สมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของโพลีเมอร์ซึ่งจะใช้พิจารณาประกอบในการนำไปใช้งานคือ สมบัติเชิงกล ซึ่งหมายถึง สมบัติการแปรรูป (deformation) และการไหล (flow) เมื่อได้รับแรงดัน (stress) ปกติแล้ว แรงดันจะมีหน่วยเป็น psi ( $\text{lb/in}^2$ ) เมื่อโพลีเมอร์

ได้รับแรงคันแล้งจะเกิดความเครียด (strain) เพื่อต่อต้านแรงคันทำให้มันยืดยาวออก อาจวัดเป็นอัตราส่วนความยาวที่เปลี่ยนแปลง ( $\Delta L$ ) ต่อกำลังของแรง ( $L$ ) หรืออาจคิดเป็นเบอร์เชนต์โดยคูณด้วย 100 อีกคำหนึ่งที่มักจะพบบ่อย ๆ คือ โมดูลัส (modulus) ซึ่งหมายถึงความต้านทานการแปรรูป วัดโดยแรงคันเริ่มต้น ต่อ  $\Delta L/L$  ซึ่งต่อไปจะใช้คำว่าธรรมชาติความต้านทานการแปรรูป เช่น ถ้าโพลีเมอร์ที่แข็ง เวลาให้แรงคันเข้าไปมาก ๆ  $\Delta L$  ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงอย่างนี้เรียกว่ามีธรรมชาติความต้านทานการแปรรูปสูง หรือค่าโมดูลัสสูง เป็นต้น

พฤติกรรมการแปรรูปอาจจำแนกเป็นลักษณะต่าง ๆ ได้ 4 ชนิด คือ

**2.4.1) การไหลหนืด (viscous flow)** เป็นลักษณะการแปรรูปของโพลีเมอร์ที่เกิดแล้วไม่กลับมาสู่รูปเดิม นั่นก็คือสายโซ่ไม่เลกคลื่นผ่านกันและกันไปเลย ไม่กลับมาสู่ตำแหน่งเดิม ถ้าเราพิจารณาในระบบที่ให้แรงกระทำด้านข้างต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ซึ่งจะเรียกว่าแรงคันเฉือน ( $s$ , shear stress) เข้าไป แล้วทำให้ชั้นของของเหลวเลื่อนไหหลังหรือนิภัยขาดไปเป็นระยะ  $x$  จากตำแหน่งเดิม และเลื่อนไหหลังด้วย ความเร็ว  $v$  จะได้ความหนืด ( $\eta$ ) เป็น

$$\eta = s / \frac{\partial v}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (2.7)$$

เมื่อ  $s$  เป็นแรงคันเฉือน

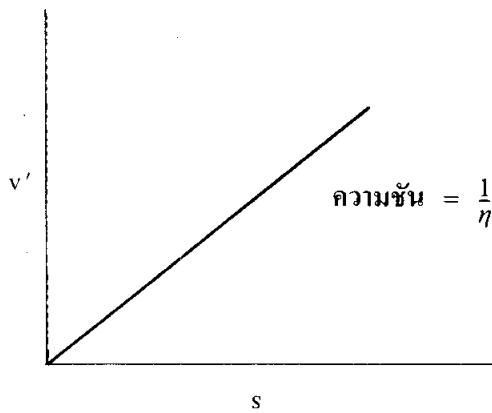
$\frac{\partial v}{\partial x}$  เป็นความเร็วแกรเดียน (velocity gradient) หรืออัตราการเลื่อนไหหล

หรืออัตราการเฉือน ( $v'$ , rate of shear)

สมการ (2.7) เขียนใหม่ได้เป็น

$$v' = \frac{1}{\eta} s \quad \dots \dots \dots (2.8)$$

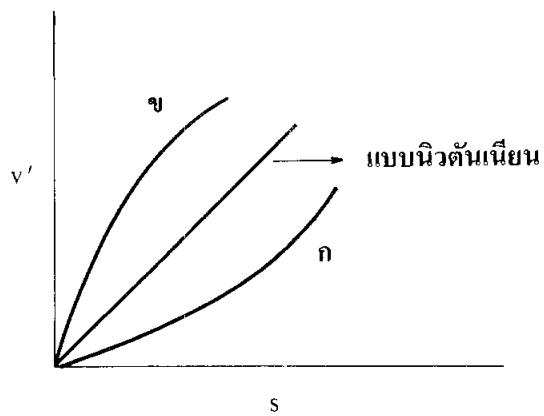
สมการ (2.8) ถ้านำไปเขียนกราฟระหว่าง  $v'$  กับ  $s$  ได้กราฟเส้นตรงตามรูปที่ 2.12 ความชันเป็นส่วนกลับของความหนืด กรณีนี้ถือว่าของเหลวนั้นมีพฤติกรรมการไหลแบบอุดมคติ (ideal flow behavior) คือเป็นไปตามกฎของนิวตัน อาจเรียกว่าเป็นแบบนิวตันเนียน (Newtonian)



รูปที่ 2.12 กราฟระหว่างแรงคีนเนื่อง ( $\sigma$ ) กับอัตราการเลื่อนไหล ( $v'$ )

พิจารณากราฟที่ 2.12 ถ้าความชันมีค่ามาก แสดงว่ามีความหนืดน้อย นั่นคือให้แรงคีนเนื่องน้อย แต่อัตราการเลื่อนไหลจะมาก ถ้าความชันมีค่าน้อย แสดงว่ามีความหนืดมาก แม้จะให้แรงคีนเนื่องมาก แต่อัตราการเลื่อนไหลน้อย หน่วยของความหนืด มีหน่วยเป็น poise (เป็นกรัมต่อ ซม.<sup>2</sup>วินาที)

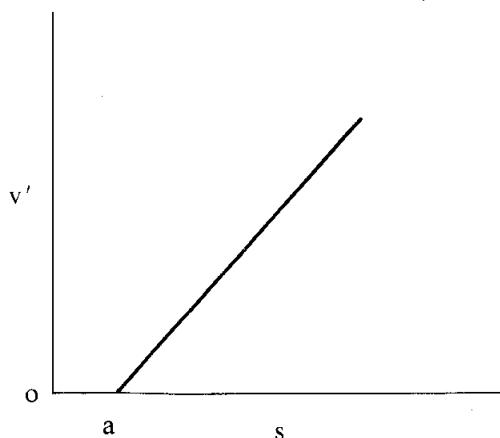
เมื่อมีแรงคีนเนื่องที่มีพุทธิกรรมไม่เป็นแบบนิวตันเนียน (non-Newtonian) คือไม่เป็นไปตามกฎของนิวตัน ถ้าเขียนกราฟระหว่างแรงคีนเนื่อง กับอัตราการเลื่อนไหล จะได้กราฟ 2 ลักษณะ ตามรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 กราฟระหว่างแรงคีนเนื่อง ( $\sigma$ ) กับอัตราการเลื่อนไหล ( $v'$ ) เปรียบเทียบระหว่างของไหลแบบนิวตันเนียน และไม่เป็นแบบนิวตันเนียน

กราฟเส้น ก) ความหนืดจะลดลงเมื่ออัตราการเลื่อนไหลดเพิ่มขึ้น (ความชันมากขึ้น) เรียกผลอันนี้ว่า shear thinning ซึ่งกรณีนี้เป็นผลจากแรงกระทำที่เกี่ยวข้องไปรบกวนสายโซ่ที่ยาวในโพลีเมอร์ ทำให้มันเคลื่อนไปจากค่อนพอร์เมชันที่สมดุล จึงเกิดการต่อต้านทำให้ต้องเพิ่มแรงคันเฉือนให้มากขึ้น อัตราการเลื่อนไหลดจึงจะเพิ่มและทำให้ความหนืดลดลง ส่วนกราฟเส้น ข) เป็นผลตรงกันข้ามคือ เมื่ออัตราการเลื่อนไหลดเพิ่มขึ้น ความหนืดจะเพิ่มด้วย (ความชันลดลง) กรณีนี้ไม่ค่อยพบในโพลีเมอร์ เรียกกรณีนี้ว่า shear thickening

มีการไหลดที่ไม่เป็นไปตามแบบนิวตันเนียนอีกกรณีหนึ่งคือ ถ้าให้แรงคันเฉือนต่ำกว่าแรงคันวิกฤต (critical stress) จะไม่เกิดการไหลด ต้องเพิ่มแรงคันเฉือนเข้าไปจนถึงค่าที่เรียกว่า yield value จึงจะเกิดการไหลด และเมื่อเลยค่า yield value ไปแล้ว การไหลดจะเป็นไปตามแบบนิวตันเนียน ดูรูปที่ 2.14 ช่วง oa เป็นช่วงที่แรงคันเฉือนเท่ากับ yield value ดังนั้นก่อนถึงจุด a อัตราการเลื่อนไหลดจึงยังเป็นศูนย์ แต่พอเลยจุด a ไปแล้ว การไหลดจะเกิดขึ้น และมีพุทธิกรรมแบบนิวตันเนียน จึงได้ค่าความชันคงที่



รูปที่ 2.14 กราฟระหว่างแรงคันเฉือน( $s$ ) กับอัตราการเลื่อนไหลด ( $v'$ ) กรณีที่มีค่า yield value

2.4.2) การยืดหยุ่นคล้ายยาง (rubberlike elasticity) เป็นลักษณะการประรูปที่สายโซ่ไม่เลกุลเคลื่อนไหผ่านกันและกัน แล้วกลับสู่ตำแหน่งเดิมเมื่อปล่อยแรงกระทำ การกลับสู่ตำแหน่งเดิมได้เนื่องจากโครงสร้างโพลีเมอร์ต้องมีการเชื่อมโยงกันระหว่างสายโซ่ไม่เลกุล พุทธิกรรมของการยืดหยุ่นคล้ายยางนี้เป็นพุทธิกรรมที่ไม่เกิด

ในของแข็งน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ของเหลว และกําช แต่ในโพลีเมอร์ที่มีคุณสมบัติแสดง พฤติกรรมการยึดหยุ่นคล้ายยาง เราเรียกว่า อิลาสโตเมอร์ ซึ่งมีคุณสมบัติคือ ยืดได้ ก้นที่มีแรงดึง และยืดได้ถึง 500-1000% โดยมีแรงต้านต่ำ หมายถึงสูญเสียพลังงาน และความร้อนเพียงเล็กน้อย มีความทนต่อแรงดึงสูง และมีธรรมชาติความต้านทานการ แปรรูปต่ำ สามารถหดกลับได้รวดเร็วเมื่อปล่อยแรงดึง คล้าย ๆ สปริง โพลีเมอร์ที่จะ มีคุณสมบัติเช่นนี้ จะต้องเป็นโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีการใช้อุณหภูมิ ปกติต้องสูงกว่าอุณหภูมิ  $T_g$  คือต้องให้อุณหภูมิ  $T_g$  ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องนั้นเอง เป็น โพลีเมอร์อสัมฐาน และมีโครงสร้างเป็นตาข่ายบังพอสมควร

ถ้าจะพิจารณาในเทอมของเทอร์โมไนดามิกส์ ขณะที่ยางถูกยืดออก จะมีการ เปลี่ยนแปลงพลังงานเกิดขึ้น สมมติว่าเรา�ืดยางออกด้วยแรง  $f$  ความยาวที่เปลี่ยนแปลง เป็น  $dL$  จะได้งานในเทอมของความดันและปริมาตร เป็น

$$dW = PdV - fdL \quad \dots \dots \dots (2.9)$$

จากกฎข้อที่หนึ่งของเทอร์โมไนดามิกส์

$$\Delta E = Q - W \quad \dots \dots \dots (2.10)$$

โดยที่  $\Delta E$  เป็นพลังงานภายในที่เปลี่ยนแปลง  $Q$  เป็นความร้อนที่ให้กับระบบ และ  $W$  เป็นงานที่ทำโดยระบบ

จากกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไนดามิกส์

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \dots \dots \dots (2.11)$$

เมื่อ  $dS$  เป็นอนโทรปีที่เปลี่ยนแปลง  $dQ_{rev}$  เป็นความร้อนที่เปลี่ยนแปลงแบบผัน กลับที่อุณหภูมิ  $T$

โดยใช้สมการ (2.9) และ (2.11) แทนในสมการ (2.10) ในรูปดิฟเฟอเรนเชียล จะได้

$$dE = TdS - PdV + fdL \quad \dots \dots \dots (2.12)$$

ถ้าเราตั้งสมมุติฐานว่า ยางที่ยืดนั้นปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก จะได้ สมการเทอร์โมไนดามิกส์ของสภาวะ สำหรับยางเป็น

$$f = \left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,V} + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,a} \quad \dots \dots \dots (2.13)$$

$$\text{และ } \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,\alpha} = - \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad \dots \dots \dots \quad (2.14)$$

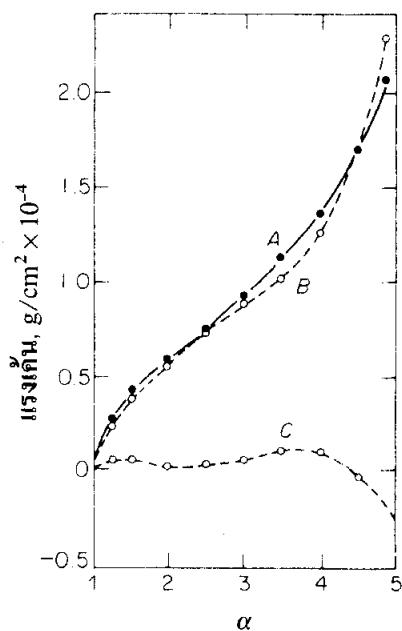
เมื่อ  $\alpha = \frac{\Delta L}{L}$  เป็นอัตราส่วนระหว่างความยาวที่ยืดต่อความยาวที่ยังไม่ได้ยืดที่อุณหภูมิ  $T$  เรียกว่าความเครียด (strain)

ในการถีบยางสมบูรณ์แบบ (ideal rubber)  $\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,V} = 0$  เปรียบเทียบกับแก๊สสมบูรณ์แบบ (ideal gas)  $\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$  หมายความว่าใช้พลังงานเล็กน้อย แต่ยึดออกได้มากนัย สมการ (2.13) จะได้เป็น

$$f = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad \dots \dots \dots \quad (2.15)$$

เครื่องหมายลบเป็นผลจากการที่ถูกกระทำไปเพิ่มความยาวของยาง สมการ (2.15) ชี้ให้เห็นว่าแรงกระทำต่อยางทำให้ค่าเออนໂทีปีลดลงในขณะที่ยึดออก

ถ้ามาพิจารณาพฤติกรรมของอิลาสโตเมอร์ ในลักษณะที่ให้แรงดึงดูดขึ้นไปแล้วมีความเครียดเกิดขึ้น เขียนกราฟได้ความสัมพันธ์ตามรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงดูด กับ  $\alpha$  เส้น A ได้จากสมการ (2.13) เส้น B ได้จาก  $\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,V}$  และเส้น C ได้จาก  $-T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$

จากรูปที่ 2.15 จะพบว่าเส้นกราฟมีลักษณะโค้งซึ่งแตกต่างไปจากกฎของฮุค (Hooke's law) ซึ่งจะได้กราฟเป็นเส้นตรงเนื่องจากแรงดึงกับความเครียดสัมพันธ์กันโดยตรงตามสมการ

$$\frac{S}{\alpha} = E = \text{ค่าคงที่} \quad \dots \dots \dots \quad (2.16)$$

กรณีนี้  $E$  เป็นค่าคงที่เรียกว่าด้วยนิความต้านทานการแปรรูปของยัง (Young's modulus) หรือค่าคงที่ตามกฎของฮุค

แต่ในกรณีของกราฟเส้น A ความชันไม่คงที่ คือ ค่า  $E$  ไม่คงที่ กรณีนี้ความชันหรือค่า  $E$  แต่ละจุดก็คือด้วยนิความต้านทานการแปรรูปหรือโมดูลัสนั้นเอง ถ้าค่านี้สูงแสดงว่า อิเล็กโตรเมอร์นั้นแข็งค่า  $\alpha$  ไม่ค่อยเพิ่มตามแรงดึง แต่ถ้าอิเล็กโตรเมอร์นั้นอ่อน ค่า  $\alpha$  จะมาก เพราะว่า  $\Delta L$  มากขึ้นเมื่อได้รับแรงดึง ถ้าเราให้  $\sigma = F/A$  คือเป็นแรงดึงตัวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ จะได้สมการที่สัมพันธ์กับค่า  $\alpha$  คือ

$$\sigma = kTn \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (2.17)$$

โดยที่  $k$  เป็นค่าคงที่ของโบลตซ์มานัน  $n$  เป็นจำนวนสายโซ่ของโพลีเมอร์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

ตัวอย่าง ยางชนิดร่างแท่มีน้ำหนักโมเลกุล 10,000 และความหนาแน่น  $1 \text{ g/cm}^3$  จงหาค่า  $\sigma$  ที่มีการยืดตัว 100% ณ อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$

วิธีทำ

ถ้าค่า  $\alpha = 2$  ( $\Delta L$  เป็น 2 เท่าของ  $L$ )

$$n = \frac{1 \text{ g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{\text{g mol}}{10,000 \text{ g}} \cdot \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ molecules}}{\text{g} \cdot \text{mol}}$$

$$= 6.02 \times 10^{19} \frac{\text{molecules}}{\text{cm}^3}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K.}^{-1}$$

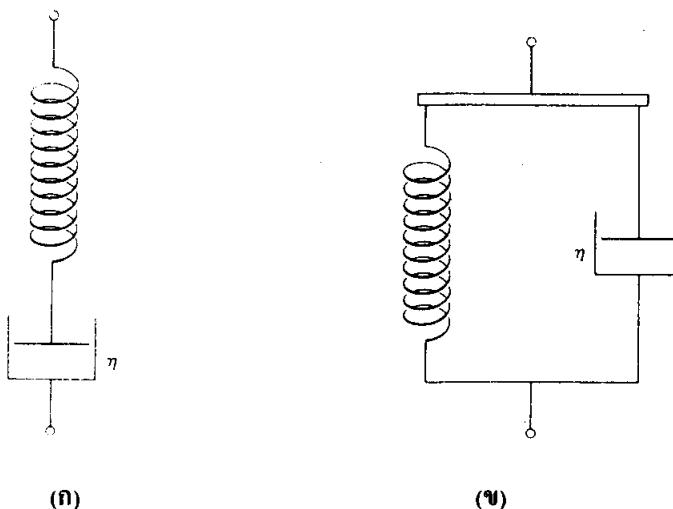
$$\text{เพรากะฉะนั้น } \sigma = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K.}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 6.02 \times 10^{19} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3} (2.00 - 0.25)$$

$$= 0.433 \text{ J.cm}^{-3} = 433 \text{ kPa} = 4.33 \times 10^6 \text{ dyn.cm}^2$$

$$1 \text{ dyn.cm}^2 = 1.450 \times 10^{-5} \text{ lb.in.}^{-2} (\text{psi}) = 1.02 \times 10^{-6} \text{ kg.cm}^{-2}$$

$$\text{เพราะະณัณ } \sigma = 62.8 \text{ psi} = 4.42 \text{ kg.cm}^{-2}$$

**2.4.3) การยืดหยุ่นแบบหนึด (viscoelasticity)** เป็นลักษณะการแปรรูปที่เกิดแล้ว สามารถกลับมาสู่รูปเดิมได้เมื่อปล่อยแรงกระทำ แต่ขึ้นกับเวลาคือต้องมีช่วงเวลาหนึ่งจึงจะกลับมาสู่รูปเดิม กรณีนี้เกี่ยวข้องกับคอนฟอร์เมชัน (conformation) ที่สภาวะสมดุล ถ้าโพลีเมอร์เปลี่ยนคอนฟอร์เมชันไปจากสภาวะสมดุล เมื่อปล่อยไว้ระยะหนึ่งมันจะกลับมาสู่คอนฟอร์เมชันเดิม กรณีนี้เป็นสมบัติเชิงกลซึ่งขึ้นกับเวลา โพลีเมอร์ที่ไปส่วนใหญ่ที่เป็นโพลีเมอร์สัณฐานจะมีพฤติกรรมแบบนี้ พิจารณาจากการณ์โพลีเมอร์ในสภาวะของเหลว พฤติกรรมการไหลจะเป็นไปจากกฎของนิวตันซึ่งเปรียบเทียบกับกระบวนการของเหลวลูกศูน (dashpot) ส่วนโพลีเมอร์ของแข็งก็มีพฤติกรรมต่างไปจากของแข็งยืดหยุ่นตามกฎของอุค ซึ่งเปรียบเทียบกับสปริง ดังนั้นจึงได้นำรูปแบบของสปริงกับกระบวนการของเหลวลูกศูนมาต่อเข้าด้วยกัน เพื่ออธิบายพฤติกรรมของโพลีเมอร์ที่มีสมบัติผสมระหว่างของแข็งยืดหยุ่นกับของเหลวหนึด เราเรียกว่าการยืดหยุ่นแบบหนึด การต่อสปริงกับกระบวนการของเหลวลูกศูนต่อได้ 2 แบบ คือ แบบอนุกรม กับ แบบขนาน แบบอนุกรมเรียกว่า แบบแมกเเวลล์ (Maxwell model) ดูรูปที่ 2.16 ก) ถ้าต่อแบบขนานเรียกแบบเคลวิน หรือ แบบ沃伊จ์ (Kelvin or Voigt model) ดูรูปที่ 2.16 ข)



รูปที่ 2.16 ก) แบบแมกเเวลล์ ข) แบบเคลวิน หรือ 沃อยจ์

แบบของแมกเวลล์อธิบายได้ว่า เมื่อให้แรงดึงดูดเข้าไป สปริงถูกยืดออกทันที แต่ ลูกสูบจะค่อย ๆ เคลื่อนตามอย่างช้า ๆ สุดท้ายสปริงจะกลับไปอยู่ในสภาพเดิมแต่ลูกสูบไม่กลับ นั่นคือการกลับสู่สภาพเดิมของสปริงต้องใช้เวลาช่วงหนึ่ง คือ ช่วงที่ลูกสูบกำลังเคลื่อนตามไปอย่างช้า ๆ สมการของความเครียดจะเป็น

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{s}{\eta} + \frac{1}{E} \frac{ds}{dt} \quad \dots \dots \dots (2.18)$$

E เป็นค่าคงที่ความต้านทานการยืดหยุ่น (modulus of elasticity)

พฤติกรรมของการยืดหยุ่นแบบหนึ่ด ลักษณะตามแบบของแมกเวลล์ อาจพิจารณาจากการทดลองให้แรงดึงดูดคงที่ และศึกษาความเครียดที่เปลี่ยนไปกับเวลา ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าครีป (creep) พิจารณาง่าย ๆ เวลาเรายืดถุงเท้าไว้ด้วยแรงคงที่นาน ๆ ไปถุงเท้าจะเสียรูปไปจากเดิม นั่นคือเวลาเราใช้ถุงเท้าไปนาน ๆ ถุงเท้าจะยืดไม่รัดเหมือนเดิม แสดงว่าความเครียดคือ  $\Delta L/L$  เปลี่ยนไปกับเวลาคือเพิ่มขึ้น เพราะฉะนั้น สมการ (2.18) s คงที่ ทำให้  $\frac{ds}{dt} = 0$  จะได้

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{s}{\eta} \quad \dots \dots \dots (2.19)$$

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha(t)} d\alpha = \frac{s}{\eta} \int_0^t dt$$

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \frac{st}{\eta} \quad \dots \dots \dots (2.20)$$

สมการ (2.20) แสดงให้เห็นว่า ความเครียดจะเพิ่มขึ้นจาก  $\alpha_0$  เป็น  $\alpha(t)$  ตามเวลา t การทดลองอีกแบบหนึ่งคือ ให้ความเครียดคงที่ (ความยาวที่ยืดออกคงที่  $\Delta L/L = \alpha$  คงที่) เพราะฉะนั้น สมการ (2.18)  $\frac{d\alpha}{dt} = 0$  ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การผ่อนคลายแรงดึง (stress relaxation) คือแรงดึงจะลดลงเรื่อย ๆ จากสมการ (2.18) จะได้

$$-\frac{s}{\eta} = \frac{1}{E} \frac{ds}{dt} \quad \dots \dots \dots (2.21)$$

$$\frac{ds}{s} = -\frac{E}{\eta} dt$$

$$\int_{s_0}^{s(t)} \frac{ds}{s} = -\frac{E}{\eta} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{s(t)}{s_0} = -\frac{E}{\eta} t$$

$$s(t) = s_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) = s_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \dots \dots \dots (2.22)$$

สมการ (2.22) แสดงให้เห็นว่า แรงดึงดูดผ่อนคลายหรือลดลงจากค่าเริ่มต้น  $s_0$  ในเทอมของผลคูณ  $s_0$  กับ  $\exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right)$  เทอม  $\frac{\eta}{E}$  เรียกว่า เวลาการผ่อนคลาย,  $\tau$  (relaxation time) เป็นเวลาที่ทำให้แรงดึงดูดลดลงเป็น  $\frac{1}{e}$  ของค่าเดิม คือ  $t = \tau = \frac{\eta}{E}$  สมการ (2.22) จะได้เป็น

$$s(t) = s_0 e^{-1} = \frac{1}{e} s_0 \quad \dots \dots \dots (2.23)$$

ในการนีแบบเคลวิน หรือแบบวอยจ์ ชิงสปริงต่อขานกับระบบของเหลวถูกสูบ การเปลี่ยนรูปร่างจะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน จะได้สมการของความเครียดเป็น

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{s}{\eta} - \frac{E\alpha}{\eta} \quad \dots \dots \dots (2.24)$$

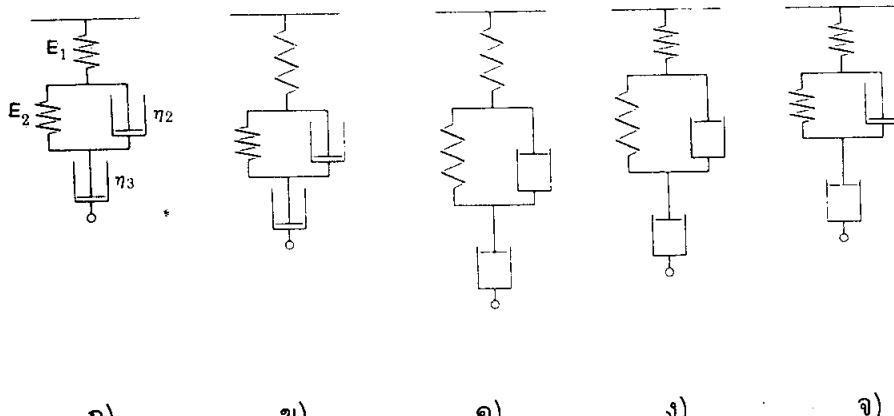
$$\begin{aligned} \text{อินติเกรตแล้วจะได้ } \alpha &= \frac{s}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \right] \\ &= \frac{s}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \dots \dots \dots (2.25) \end{aligned}$$

เมื่อ  $\tau = \frac{\eta}{E}$  เหมือนในสมการ (2.22) แต่เรียกต่างกันกรณีนี้เรียก เวลาการหน่วง (retardation time) หมายถึงเวลาที่ต้องใช้เพื่อให้โพลีเมอร์กลับสู่รูปร่างเดิมหลังจากปล่อยแรงดึงดูดแล้ว ถ้าให้  $\frac{s}{E}$  เป็นความเครียดที่มีค่าสูงสุด ณ เวลาเป็นอนันต์ =  $\alpha_0$  สมการ (2.25) จะเขียนได้เป็น

$$\alpha = \alpha_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \dots \dots \dots (2.26)$$

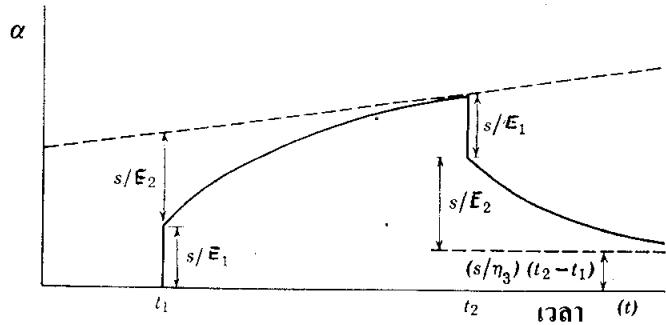
พุทธิกรรมของโพลีเมอร์จริง ๆ อาจใช้แบบแมกเวลล์กับแบบเคลวินต่อร่วมกัน แล้วให้แรงดึงเข้าไป ตามรูปที่ 2.17 ก) ที่เวลา  $t_1$  เกิดการเปลี่ยนรูปร่างและมีความเครียด  $\frac{s}{E_1}$  พอถึงรูป ข) สปริงตรง  $E_1$  ยืดออกทันที รูป ค) เกิดการเปลี่ยนรูปร่างตรงสปริง  $E_2$  และในระบบของเหลวถูกสูบ  $\eta_2$  และ  $\eta_3$  ณ จุดนี้อาแรงดึงออกเป็นเวลา  $t_2$  รูป ง)

สปริง  $E_1$  หดกลับ ความเครียดลดลงทันที หลังจากนี้การกลับคืนสู่รูปประจำเดิมจะค่อยๆ เกิดตามมา ในรูป จ) สปริง  $E_2$  และระบบอุกของเหลวลูกสูบ  $\eta_2$  กลับคืนสู่รูปประจำเดิม แต่ในระบบอุกของเหลวลูกสูบ  $\eta_3$  ซึ่งเกิดการไหลแบบหนึ่ดอย่างเดียวจะไม่กลับคืนสู่สภาพเดิม ยังมีความเครียดอยู่ ดูเปรียบเทียบกับรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.17 แสดงปรากฏการณ์ระหว่างเวลา กับ ความเครียด เมื่อนำแบบแมกเวลล์ ต่อรวมกับแบบเคลวิน ปรากฏการณ์นี้เป็นลักษณะที่เรียกว่า ครีพ

ถ้าเขียนกราฟระหว่างความเครียดกับเวลา จะได้รูปที่ 2.18 ซึ่งเป็นผลจาก รูปที่ 2.17 โดยที่เวลา  $t_1$  เกิดความเครียด  $\frac{S}{E_1}$  จากนั้นการเพิ่มความเครียด  $\frac{S}{E_2}$  จะเพิ่มตามเวลา คือเกิดการเปลี่ยนรูปประจำในส่วนของสปริง  $E_2$  และระบบอุกของเหลวลูกสูบ (รูปที่ 2.17 ค) พอถึงเวลา  $t_2$  ปล่อยแรงกระทำ ความเครียดลดลงทันที  $\frac{S}{E_1}$  สปริง  $E_1$  หดกลับ (รูป 2.17 ง) หลังจากเวลา  $t_2$  การยืดหยุ่นแบบหนึ่ดค่อยๆ กลับสู่รูปประจำเดิม ความเครียดลดลงเรื่อยๆ จนเท่ากับ  $\frac{S}{E_2}$  (รูปที่ 2.17 จ) แต่ความเครียดลดลงไม่ถึงศูนย์ เพราะว่าการไหลแบบหนึ่ดในระบบอุกของเหลวลูกสูบ  $\eta_3$  ไม่กลับคืนสู่สภาพเดิม



**รูปที่ 2.18** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับเวลา กรณีใช้แบบแมกเวลล์ผสมแบบเคลวิน อธิบายปรากฏการณ์คริพ ซึ่งรวมทั้งการยืดหยุ่นธรรมด้า การยืดหยุ่นแบบหนึดและการไฟล

การใช้แบบต่าง ๆ อธิบายพฤติกรรมของโพลีเมอร์ที่ยืดหยุ่นแบบหนึด ตามที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น อาจไม่ตรงกับพฤติกรรมจริง ๆ ของโพลีเมอร์ไปทั้งหมด เนื่องจาก การไฟลของโพลีเมอร์ บางทีก็ไม่เป็นไปตามแบบนิวตันเนียน และลักษณะการยืดหยุ่น อาจจะไม่เป็นไปตามกฎของฮooke หมายถึงว่าพฤติกรรมการยืดหยุ่นแบบหนึดของโพลีเมอร์ จริง ๆ แล้วอาจเปลี่ยนไปจากแบบที่ใช้อธิบายมาบ้าง

**2.4.4) การยืดหยุ่นแบบฮookean (Hookean elasticity)** ลักษณะนี้เป็น การแปรรูปเพียงเล็กน้อยในสายโซ่โพลีเมอร์ การเคลื่อนที่ของสายโซ่ไม่เกิดลูกูกจำกัดมาก จะเกิดเพียงการยืดพันธะ หรือการเปลี่ยนขนาดมุขของพันธะเท่านั้น โพลีเมอร์ที่เกิดการแปรรูปในลักษณะนี้จะมีพฤติกรรมคล้ายแก้ว

## 2.5) การละลายของโพลีเมอร์

โดยทั่ว ๆ ไปโพลีเมอร์พากเทอร์ไมพลาสติกสามารถละลายในตัวทำละลายได้ช้า ๆ และมีสองลักษณะคือในกรณีแรก โมเลกุลของตัวทำละลายจะซึมผ่านเข้าไปในโพลีเมอร์ ทำให้มีลักษณะของตัวขึ้น ขนาดของโพลีเมอร์จะใหญ่ขึ้น กรณีนี้โพลีเมอร์ต้องมีแรงดึงระหว่างสายโซ่โมเลกุลสูง ซึ่งอาจเป็นโครงร่างแทหรือร่างดาข่าย มีความเป็นผลึกสูง หรืออาจมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง การละลายในลักษณะที่สองคือถ้าแรงกระทำระหว่างตัวทำละลายกับโพลีเมอร์มากกว่าแรงดึงระหว่างสายโซ่โมเลกุล ก็จะเกิดสารละลาย หมายความว่า กรณีแรกเกิดเพียงพองตัวขึ้นแต่ไม่เป็นสารละลาย ส่วนกรณีที่สองจะเกิดสารละลาย ความสามารถการละลายของโพลีเมอร์ขึ้นอยู่กับขนาด น้ำหนักโมเลกุลซึ่งจะมีผลต่อความสามารถหนึ่งของสารละลายด้วย การละลายของโพลีเมอร์ค่อนข้างจะซับซ้อนกว่าการละลายของสารโมเลกุลเล็ก

เรารายจะพบคำว่า good solvent และ poor solvent ซึ่งใช้ในการละลายของโพลีเมอร์ หมายถึงตัวทำละลายที่ดีกับตัวทำละลายที่ไม่ดีตามลำดับ ถ้าตัวทำละลายที่ดีจะละลายได้มากและเร็วกว่าตัวทำละลายที่ไม่ดี กรณีตัวทำละลายที่ไม่ดีถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น การละลายจะดีขึ้น รามักจะพบว่า ตัวทำละลายบางชนิดเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโพลีเมอร์บางชนิดโดยเฉพาะ เช่น ตัวทำละลายพากอะโรมาติกเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโพลีเมอร์พากอะโรมาติก ตัวอย่างโพลีสไตรีนจะละลายได้ดีในโกลูอิน แต่ถ้าเป็นโพลีไอโซบิวทิน เอาไปละลายในโกลูอิน จะไม่ค่อยละลาย หรือละลายได้น้อยมาก ในทางตรงกันข้ามถ้าตัวทำละลายพากไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรง เช่น ไซโคลอีกเซน เป็นตัวทำละลายที่ไม่ดีสำหรับโพลีสไตรีน แต่เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโพลีไอโซบิวทิน ตัวทำละลายที่มีสภาพข้าวเช่นแอลกอฮอล์ จะละลายพากโพลีอีสเทอร์ได้ดี น้ำเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ โนโนเมอร์มักจะเป็นตัวทำละลายที่ดีของโพลีเมอร์ของมันเอง แต่ก็ไม่เสมอไปทุกครั้ง โพลีเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผลึกมากจะทำให้ละลายได้ยากขึ้น ต้องเพิ่มอุณหภูมิให้สูงใกล้ ๆ จุด  $T_m$  ของโพลีเมอร์นั้น จะช่วยทำให้การละลายดีขึ้น เช่น โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน มีอุณหภูมิ  $T_m = 325^\circ\text{C}$  จะละลายได้ดีในตัวทำละลายบางตัวถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นให้มากกว่า  $300^\circ\text{C}$

2.5.1) เทอร์โมไนามิกส์ของสารละลายโพลีเมอร์ พฤติกรรมการละลายของโพลีเมอร์แตกต่างไปจากสารโมเลกุลเล็ก เนื่องมาจากขนาดและรูปร่างของโมเลกุลโพลีเมอร์ ดังนั้นการศึกษาสารละลายโพลีเมอร์จึงมีประโยชน์ในการที่จะทราบขนาดและรูปร่างของโมเลกุล วิธีการศึกษาอันหนึ่งก็คือ พฤติกรรมทางเทอร์โมไนามิกส์ของสารละลาย คือการหาความดันไอ กรณีของเหลวบริสุทธิ์ 2 ชนิดผสมกัน ความดันย่อย (partial pressure) ของไอของของเหลวแต่ละชนิดในสารละลายจะลดลง ถ้าเป็นสารละลายอุดมคติ (ideal solution) จะเป็นไปตามกฎของราอูลท์ (Raoult's law) คือ

$$p_A = p_A^\infty \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \right) \quad \dots \dots \dots (2.27)$$

โดยที่ A และ B เป็นของเหลว 2 ชนิด  $p_A^\infty$ ,  $p_B^\infty$  เป็นความดันไอของของเหลวบริสุทธิ์ A และ B ตามลำดับ  $P_A$  และ  $P_B$  เป็นความดันไอย่อยของของเหลว A และ B ในสารละลาย  $N_A$  และ  $N_B$  เป็นจำนวนโมเลกุลของ A และ B ตามลำดับ ซึ่งเทอม  $\frac{N_A}{N_A + N_B}$  นี้คือเศษส่วนโมล (mole fraction) ของ A นั่นเอง ถ้าของผสมนี้มีจำนวนโมเลกุล A และ B เท่ากัน (คือ  $N_A = N_B$ ) สมการ (2.27) จะเป็น

$$p_A = p_A^\infty \left( \frac{N_A}{2N_A} \right) = \frac{1}{2} p_A^\infty$$

นั่นคือความดันไอของของผสมจะถูกลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของของเหลว A บริสุทธิ์ การจะศึกษาเทอร์โมไนามิกส์ของสารละลายโพลีเมอร์ อาจนีกถึงภาพของโมเลกุลใน lattice (晶格) โดยถือว่าโมเลกุล A และ B มีขนาดเท่ากันโดยประมาณ (ดูรูปที่ 2.19 ก) สมการของพลังงานอิสระของของเหลว A ในสารละลาย คือ

$$\Delta G_A = RT \ln \left( \frac{p_A}{p_A^\infty} \right) \quad \dots \dots \dots (2.28)$$

จากสมการ (2.27)

$$\frac{p_A}{p_A^\infty} = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \text{เศษส่วนโมลของ A} \quad \dots \dots \dots (2.29)$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } \Delta G_A = RT \ln \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \right) \dots\dots\dots (2.30)$$

พลังงานอิสระทึ้งหมดของของผสมจะเป็น

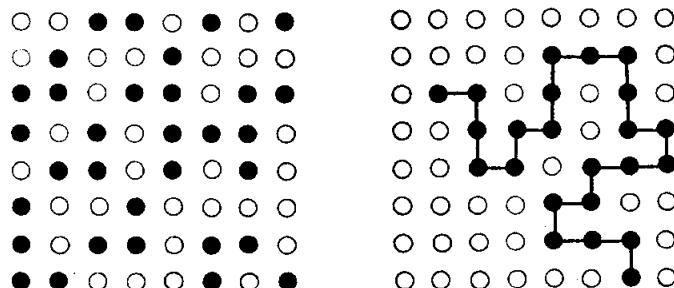
$$\Delta G = N_A \Delta G_A + N_B \Delta G_B \dots\dots\dots (2.31)$$

$$= RT \left[ N_A \ln \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left( \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] \dots\dots\dots (2.32)$$

จากความสัมพันธ์  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  และในกรณีสารละลายอุดมคตินั้นถือว่าไม่มีการเปลี่ยนพลังงานในแต่ละส่วนที่ผสมกัน นั่นคือ  $\Delta H = 0$  ทำให้  $\Delta S = -\Delta G/T$  แทนค่า  $\Delta G$  จากสมการที่ (2.32) จะได้อ่อนໂටรปีของ การผสมเป็น

$$\Delta S = -R \left[ N_A \ln \left( \frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left( \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] \dots\dots\dots (2.33)$$

จากสมการ (2.33) จะเห็นได้ว่า  $\Delta S$  จะมีเครื่องหมายเป็นบวกเสมอ แสดงว่าเป็นขบวนการที่เกิดขึ้นได้เองและไม่ผันกลับ



**รูปที่ 2.19** การจัดตัวของโมเลกุลในแลบทิช ก) วงกลมทึบ และวงกลมโปร่งเป็นโมเลกุลของของเหลว 2 ชนิดที่ละลายอยู่ด้วยกัน ข) วงกลมทึบเป็นสายโซ่ โมเลกุลของโพลีเมอร์ที่ละลายในตัวทำละลาย วงกลมโปร่งเป็นโมเลกุลของตัวทำละลาย

ตัวอย่างของผสมที่มีพฤติกรรมเข้าใกล้กับอุดมคติก็มีเช่นเดียวกัน ได้แก่ ไบโอลีน กับ ไบริลีน ไบโอลีน บิวทิลคลอไรด์ กับ บิวทิลไบริล แต่โดยทั่วไปแล้วของผสมอื่น ๆ ส่วนใหญ่จะเป็นส่วนใหญ่ของราอุลท์ รวมทั้งสารละลายโพลีเมอร์ด้วย ยกเว้นที่เจือจากมาก ๆ เช่นน้ำ

ฟลอรี (Flory) และฮัคกินส์ (Huggins) เสนอว่าในสหายโซ่โมเลกุลของโพลีเมอร์นั้น ถ้าแบ่งออกเป็นส่วน ๆ ให้เท่ากันโดยพิจารณาจากหน่วยโมโนเมอร์ แล้วตั้งสมมติฐานว่า แต่ละส่วนนั้นมีขนาดเท่ากับโมเลกุลของตัวทำละลาย เช่นในโพลีสไตรีน –  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}-$  กับโทลูอีน  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  สหายโซ่โมเลกุลของโพลีเมอร์สามารถจัดตัวในแตกต่างได้ (ดูรูป 2.19 ข) ฟลอรีและฮัคกินส์สามารถหาอนุกรมปีของการผสมได้ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันคือทฤษฎีของฟลอรีและฮัคกินส์ของสารละลายโพลีเมอร์ สมการการคำนวณอนุกรมปีคือ

$$\Delta S = -R [N_A \ln v_A + N_B \ln v_B] \quad \dots\dots\dots (2.34)$$

โดยที่  $v_A$  เป็นเศษส่วนปริมาตร (volume fraction) ของ A และ  $v_B$  เป็นเศษส่วนปริมาตรของ B เมื่อ A เป็นตัวทำละลาย B เป็นโพลีเมอร์ เปรียบเทียบสมการ (2.34) กับสมการ (2.33) จะเห็นว่า

$$v_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad \text{และ} \quad v_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad \dots\dots\dots (2.35)$$

จี (Gee) และเทโรโลร์ (Treloar) ศึกษาระบบของเบนซีนกับยาง พบร่วมกับผลการที่กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ได้ พบร่วมกับโพลีเมอร์ตัวอื่น ๆ ได้ผลไม่ค่อยตรงกันนัก เนื่องมาจากขนาดที่แตกต่างกันของโมเลกุลของตัวทำละลายกับโพลีเมอร์

**2.5.2) แรงกระทำระหว่างโพลีเมอร์กับตัวทำละลาย** ค่า  $\Delta H_m$  หรือความร้อนของการผสมกรณีเป็นอุดมคติมีค่าเป็นศูนย์ แต่ในสภาพความเป็นจริงทั่วไปกรณีนี้ไม่ค่อยพบ โดยปกติถ้ามีการผสมสาร 2 ชนิดเข้าด้วยกัน เช่นกรณีสารละลายโพลีเมอร์ ความร้อนของการผสมจะสัมพันธ์กับแรงกระทำระหว่างโมเลกุล

$\chi$  เป็นสัมประสิทธิ์แรงกระทำระหว่างโพลีเมอร์กับตัวทำละลาย (polymer-solvent interaction coefficient) ปริมาณ  $RT\chi$  จะแตกต่างกันไปในแต่ละคู่ของตัวทำละลายและโพลีเมอร์ ถ้าโพลีเมอร์ละลายในตัวทำละลาย เราสามารถคำนวณหาพลังงานอิสระของ การผสม ( $\Delta G_m$ ) ได้จากเงื่อนไหรปีของการผสม ( $\Delta S_m$ ) และความร้อนของการผสม ( $\Delta H_m$ ) ดีด

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \dots \dots \dots (2.37)$$

สมการ (2.37) นำไปคำนวณในสารละลายเจือจากพบว่าเทอมต่าง ๆ มีค่าน้อยมากกรณีที่เกิดสารละลาย  $\Delta G_m$  ต้องมีค่าเป็นลบ ถ้า  $\Delta G_m$  มีค่า  $-(\frac{1}{2} - \chi)$  ค่า  $\chi$  จะต้องน้อยกว่า  $\frac{1}{2}$  จึงจะได้  $\Delta G_m$  เป็นลบ นั่นก็คือเราสามารถสรุปได้ว่า ตัวทำละลายที่มีค่า  $\chi < \frac{1}{2}$  เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโพลีเมอร์นั้น ตารางที่ 2.1 แสดงค่า  $\chi$  สำหรับตัวทำละลายและโพลีเมอร์แต่ละคู่

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า  $\chi$  ของตัวทำละลายและโพลีเมอร์แต่ละคู่

ตัวทำละลาย	โพลีเมอร์	°C	$\chi$
Benzene	Polyisobutene	25	0.50
Cyclohexane	Polyisobutene	27	0.44
Toluene	Polystyrene	27	0.45
Tetrahydrofuran	Polyvinyl chloride	27	0.14
Dioxane	Polyvinyl chloride	30	0.50
Acetone	Polyvinyl chloride	25	0.63
Tributyl phosphate <sup>a</sup>	Polyvinyl chloride	50	0.60
Amyl acetate	Cellulose nitrate	25	0.02
Acetone	Cellulose nitrate	25	0.27

แนวความคิดเกี่ยวกับค่า  $\chi$  สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับพลาสติไซเซอร์ (plasticisers) โดยที่พลาสติไซเซอร์มักจะเป็นของเหลว ผสมกับโพลีเมอร์เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น พลาสติไซเซอร์ที่ดีจะต้องผสมเข้าเป็นเนื้อดียกับโพลีเมอร์ และคงตัวอยู่ได้เป็นเวลานาน พิจารณาในแง่คุณภาพกับว่าพลาสติไซเซอร์นั้นต้องเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโพลีเมอร์นั้นด้วย

2.5.3) การพองตัวของโพลีเมอร์ร่างตาข่าย ปกติถ้าเราใส่ยางที่ผ่านกระบวนการวัลคานีแล้วลงในเบนซิน มันจะพองตัว คือปริมาตรจะเพิ่มขึ้นเมื่อหิ้งไว้นาน ๆ เนื่องจากเบนซินเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับยางที่ยังไม่ผ่านกระบวนการวัลคานี เมื่อโพลีเมอร์หรือยางผ่านกระบวนการวัลคานีแล้วจะเกิดโครงสร้างเป็นแบบร่างตาข่าย “ไม่ละลาย ในเบนซินแต่จะพองตัวขึ้น” เนื่องจากโมเลกุลของตัวทำละลายซึ่งผ่านเข้าไประหว่างสายโซ่โมเลกุล และเอนโทรปีจะเพิ่มขึ้น ในขณะที่โมเลกุลตัวทำละลายซึ่งผ่านเข้าไปนั้น โมเลกุลตาข่ายของโพลีเมอร์จะถูกยึดออก จนกระทั่งถึงช่วงเวลาหนึ่งถึงจุดสมดุล คือ แรงดันของโมลิกที่ผลักดันตัวทำละลายเข้าไป เท่ากับแรงด้านของโมเลกุลร่างตาข่ายของโพลีเมอร์ ณ จุดสมดุลนี้ สามารถหาอัตราส่วนการพองตัว ( $q_m$ ) ได้คือ

$$q_m = \frac{\text{ปริมาตรสูตรท้าย}}{\text{ปริมาตรเริ่มต้น}} \dots\dots\dots (2.38)$$

อัตราส่วนการพองตัวนี้ขึ้นกับปัจจัย 2 อย่างคือ ปัจจัยแรก ตัวทำละลายนั้นเป็นตัวทำละลายที่ดีของโพลีเมอร์นั้นหรือไม่ คือจะมีแรงผลักดันตัวทำละลายเข้าไปได้ดีเพียงใด ปัจจัยที่สองคือจำนวนโครงร่างตาข่ายมีมากน้อยเพียงใด ซึ่งก็คือมีแรงต่อต้านการพองตัวมากหรือน้อย ถ้า  $\bar{M}_x$  เป็นน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่โพลีเมอร์ที่อยู่ระหว่างร่างตาข่าย (คือสายโซ่ยาว) จะได้ความสัมพันธ์

$$q_m^{5/3} \propto \bar{M}_x^{\alpha} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \dots\dots\dots (2.39)$$

กรณีนี้หมายความว่า ถ้า  $\bar{M}_x$  มาก จำนวนโครงร่างตาข่ายจะมีน้อย สมการนี้ใช้ได้ และให้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง

## สรุปบทที่ 2

1. โพลีเมอร์ที่เกิดจากโนโนเมอร์พากโอลีฟินที่มีอัตโนมานอนไม่สมมาตรอยู่ในโมเลกุล เช่น โพรพิลีน สไตรีน จะได้โพลีเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ไม่เท่ากัน 3 แบบ คือ แบบไอโซแทกติก (หมู่ R อยู่ด้านเดียวกันตลอด) แบบซินดิโอแทกติก (หมู่ R อยู่คนละด้านของระนาบ และสลับกันไปตลอดอย่างมีระเบียบ) และแบบอะแทกติก (หมู่ R อยู่คนละด้านของระนาบ สลับกันแต่ไม่เป็นระเบียบ)

2. โพลีเมอร์ที่หน่วยซ้า ๆ กันในสายโซ่โมเลกุล มีพันธะคู่ 1 คู่ต่อ 1 หน่วย จะมีการจัดเรียงตัวได้ 2 แบบคือ แบบ ชีส-1,4(สายโซ่โมเลกุลยาวอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่) และแบบทรานส์-1,4(สายโซ่โมเลกุลยาวอยู่คนละด้านของพันธะคู่)

3. เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของโพลีเมอร์มีความยาวมาก โอกาสตกผลึกจึงมีน้อย ส่วนใหญ่จะมีทั้งอสัณฐานและผลึกปะปนกัน ความเป็นผลึกมีมากหรือน้อยเพียงใดพิจารณาจากตีกรีของความเป็นผลึก

4. โพลีเมอร์ที่มีหมู่ข้างเคียงขนาดใหญ่ และโครงสร้างเป็นแบบอะแทกติก หรือไม่ค่อยเป็นระเบียบจะมีตีกรีของความเป็นผลึกต่ำ ถ้าโครงสร้างเป็นแบบซินดิโอแทกติก และไอโซแทกติก พากนี้จะมีตีกรีของความเป็นผลึกสูง

5. แนวคิดที่เสนอรูปแบบผลึกของโพลีเมอร์มี 2 ลักษณะคือ แบบ fringed-micelle ซึ่งมีส่วนของอสัณฐานปะปนอยู่กับผลึก พากนี้มักจะได้จากโพลีเมอร์ที่หลอมด้วยความร้อน อีกแบบหนึ่งคือ แบบ folded-chain lamellae มีลักษณะผลึกเป็นแผ่นบาง ๆ อยู่เป็นชั้น ๆ พากนี้มักได้จากสารละลาย นอกจากนี้ยังพบว่ามีผลึกที่มีลักษณะเป็นวง ๆ เมื่อห้องเหวน ซึ่งเป็นลักษณะของผลึกที่มาร่วมกันอยู่เป็นกลุ่ม ๆ เรียก สเปียร์ไลท์

6. อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) เป็นอุณหภูมิที่โพลีเมอร์ในส่วนที่เป็นอสัณฐานเปลี่ยนสถานะเมื่อได้รับความร้อน จากสถานะคล้ายแก้วไปเป็นสถานะยาง ปัจจัยที่ทำให้อุณหภูมิ  $T_g$  สูงหรือต่ำ ได้แก่ ปริมาณความเป็นอสัณฐานของโพลีเมอร์ แรงดึงระหว่างสายโซ่โมเลกุลหมู่ข้างเคียงที่ใหญ่หรือเล็ก น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์

7. อุณหภูมิหลอมตัวผลึก ( $T_m$ ) เป็นอุณหภูมิที่โพลีเมอร์ในส่วนที่เป็นผลึก เปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวเมื่อได้รับความร้อน ปัจจัยที่ทำให้อุณหภูมิ  $T_m$  สูง หรือต่ำ ได้แก่ ปริมาณความเป็นผลึก แรงดึงระหว่างสายโซ่โมเลกุล หมู่ข้างเคียง

ขนาดใหญ่หรือเล็ก และน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ ซึ่งคล้าย ๆ กับอุณหภูมิ  $T_g$  ตั้งน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ กับ  $T_m$  จึงสัมพันธ์ โดย  $T_m/T_g \approx 1.4-2$  (ต้องเป็นองศา K)

8. สมบัติเชิงกลของโพลีเมอร์ คือสมบัติการแปรรูปและการไหลเมื่อได้รับแรงดันซึ่งพฤติกรรมการแปรรูปแบ่งได้ 4 ลักษณะ คือ 1) การไหลหนืด เป็นการแปรรูปที่เกิดแล้วไม่กลับสู่รูปเดิม 2) การยืดหยุ่นคล้ายยาง เป็นการแปรรูปที่สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวผ่านกัน แล้วกลับสู่ตำแหน่งเดิมเมื่อปล่อยแรงกระทำ 3) การยืดหยุ่นแบบหนืด เป็นการแปรรูปที่เกิดแล้ว กลับสู่รูปเดิมได้ แต่ต้องมีช่วงเวลาหนึ่งจึงจะกลับสู่รูปเดิม 4) การยืดหยุ่นแบบสูญเสีย เป็นการแปรรูปเพียงเล็กน้อยในสายโซ่โมเลกุล พวกรโพลีเมอร์ประเภทที่แข็งคล้ายแก้ว จะเกิดการแปรรูปแบบนี้ คือจะเกิดเพียงการยืดพันธะ หรือเปลี่ยนขนาดมุมของพันธะเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

9. การละลายของโพลีเมอร์ มี 2 ลักษณะคือ ลักษณะแรกเป็นเพียงการพองตัวซึ่งเกิดจากโมเลกุลตัวทำละลาย ซึ่งผ่านเข้าไปในโพลีเมอร์ ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น โพลีเมอร์ประเภทนี้มักจะเป็นพวกรโพลีเมอร์โครงสร้างตาข่าย อีกลักษณะหนึ่งคือเกิดสารละลายได้ เลย ความสามารถการละลายขึ้นกับตัวทำละลายว่าเป็นตัวทำละลายที่ดีหรือไม่ดี ขึ้นกับขนาด น้ำหนักโมเลกุล และแรงดึงระหว่างสายโซ่โมเลกุลด้วย

## แบบฝึกหัดบทที่ 2

- ลักษณะโครงสร้างของโพลีเมอร์ที่ได้จาก  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$  มีลักษณะอย่างไร จงเขียนโครงสร้างแบบไอโซแทกติก แบบซินดิโอแทกติก และแบบอะแทกติก ?
- สเปียร์ไลท์คืออะไร เหตุใดแนวความคิดลักษณะกลีกแบบ fringed-micelle จึงอธิบายสเปียร์ไลท์ไม่ได้ ?
- ท่านมีวิธีการศึกษาอุณหภูมิ  $T_g$  ได้อย่างไร เหตุใดเมื่อให้ความร้อนแก่โพลีเมอร์แล้ว เมื่อเยื่อจุด  $T_g$  ความชันของกราฟที่ได้จากการเขียนระหว่างปริมาตรจำเพาะกับอุณหภูมิ จึงเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ?
- โพลีเมราไครอลิก แอซิด กับโพลีเมอริล เมราไครอล ตัวไหนควรจะมีอุณหภูมิ  $T_g$  สูงกว่าเพราระเหตุใด ?
- โพลีสไตรีนมีอุณหภูมิ  $T_g$  เมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลสูงจนเข้าใกล้ล้านต์ =  $100^\circ\text{C}$  จงคำนวณเปรียบเทียบว่า ถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลของโพลีสไตรีน = 10,000 กับน้ำหนักโมเลกุล = 100,000  $T_g$  จะต่างกันเท่าใด กำหนดให้  $K = 10^5$  ?
- การยึดหยุ่นแบบหนึ่ดตามแบบของเมกเวลล์ เป็นอย่างไร แตกต่างกับแบบเคลวิน หรือแบบวอยจ์ อย่างไร ?
- ในการทดลองหาเวลาการผ่อนคลาย  $\tau$  โดยการทดลองการผ่อนคลายแรงเค้นเริ่มต้นให้แรงเค้น 150 psi เมื่อเวลาผ่านไป 15 วินาที แรงเค้นลดลงเหลือ 70 psi จงคำนวณหาเวลาการผ่อนคลายจะเป็นเท่าใด ?
- ถ้าผสมโพลีเมอร์ 2 มอลลงในตัวทั่วไปจะเศษส่วนปริมาตรของ A ได้ 0.4 จงคำนวณหาenton หรือปีของกระแสลาย แล้วอธิบายว่าขบวนการละลายนี้เกิดขึ้นได่องหรือไม่ ?