

## บทที่ 2

# สมบัติทางกลของพอลิเมอร์ (Mechanical Properties of Polymers)

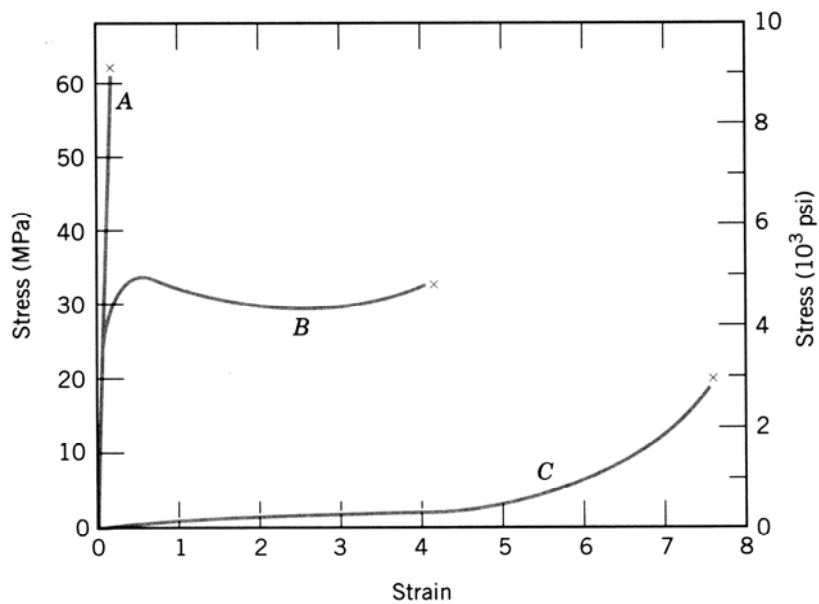
### 1. บทนำ (introduction)

สมบัติทางกลของพอลิเมอร์จะมีพารามิเตอร์หลายอย่างเหมือนกับโลหะได้แก่ โมดูลัสความยืดหยุ่น (modulus of elasticity) ความแข็งแรงดึง ความแข็งแรงอัด และความแข็งแรงการล้า โดยค่าพารามิเตอร์ทางกลต่างๆ เหล่านี้จะหาค่าด้วยการทดสอบแรงเค้นความเครียด คุณลักษณะทางกลของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะอ่อนไหวมากต่ออัตราการเสียรูป (อัตราความเครียด) อุณหภูมิและธรรมชาติทางเคมีของสิ่งแวดล้อม เช่นในสภาวะที่มีน้ำ ออกซิเจน ตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น บางครั้งในการทดสอบวัสดุพอลิเมอร์จำเป็นต้องดัดแปลงเทคนิคการทดสอบ รวมทั้งรูปทรงของชิ้นทดสอบที่ใช้ทดสอบวัสดุโลหะ โดยเฉพาะวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงเช่นยาง

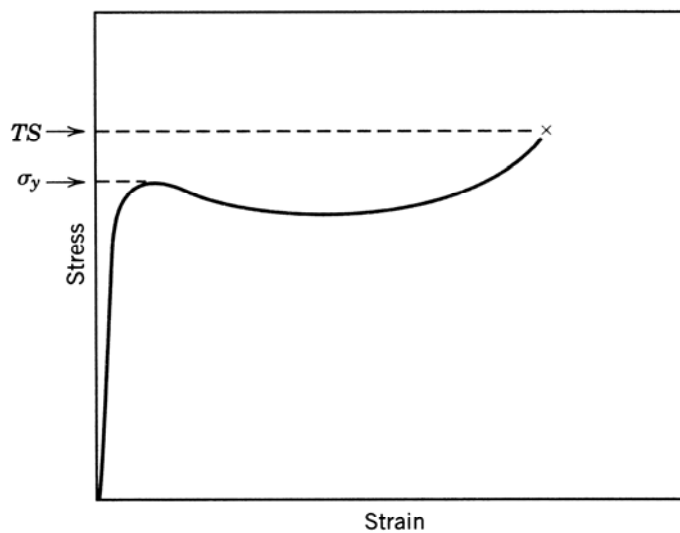
### 2. พฤติกรรมแรงเค้นความเครียด (stress-strain behavior)

สำหรับวัสดุพอลิเมอร์พบพฤติกรรมแรงเค้นความเครียดสามแบบที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.1 กราฟ A เป็นลักษณะแรงเค้นความเครียดของพอลิเมอร์ชนิดที่แข็งเปราะ โดยจะเกิดการแตกหักในช่วงที่เกิดการเสียรูปแบบยืดหยุ่น กราฟ B เป็นพฤติกรรมของวัสดุพลาสติกซึ่งเป็นแบบเดียวกันกับที่พบในวัสดุกลุ่มโลหะ กล่าวคือช่วงแรกจะเกิดการเสียรูปแบบยืดหยุ่นตามด้วยการเกิดการจั่นและบริเวณที่มีการเสียรูปแบบถาวรก่อนที่จะเกิดการแตกหัก สุดท้ายการเสียรูปแบบกราฟ C เป็นการเสียรูปแบบยืดหยุ่นทั้งหมดจนกระทั่งเกิดการแตกหักซึ่งเป็นลักษณะการเสียรูปของยาง คือวัสดุที่สามารถที่จะยืดออกแบบคืนรูปได้อย่างมากภายใต้แรงเค้นต่ำ ซึ่งจะพบในพอลิเมอร์กลุ่มอีลาสโตเมอร์ (elastomers)

โมดูลัสความยืดหยุ่นในเทอมของโมดูลัสการดึงซึ่งบางครั้งเรียกว่า โมดูลัสพอลิเมอร์ และความเหนียว (ductility) ในเทอมของร้อยละการยืดจะวัดค่าในแบบเดียวกับโลหะ สำหรับพอลิเมอร์กลุ่มพลาสติก (กราฟ B ในรูปที่ 2.1) จุดจั่นเป็นจุดสูงสุดของกราฟ ซึ่งเกิดขึ้น



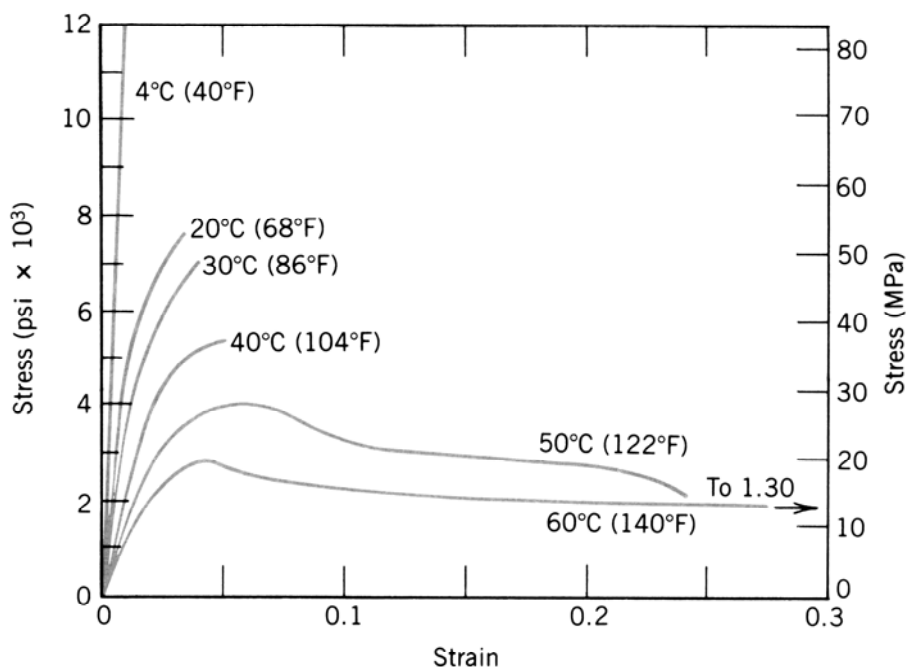
รูปที่ 2.1 พฤติกรรมแรงเค้นความเครียดของพอลิเมอร์ กราฟ A พฤติกรรมแบบเปราะ B พฤติกรรมแบบพลาสติก และ C พฤติกรรมแบบยืดหยุ่นทั้งหมด (อีลาสโตเมอร์)



รูปที่ 2.2 กราฟแรงเค้นความเครียดแสดงค่าความแข็งแรงดึงและจุดจำนนของพอลิเมอร์

สมบัติทางกลของวัสดุพอลิเมอร์นั้นมักจะเป็นช่วงกว้างไม่เหมือนกับวัสดุโลหะ ตัวอย่างเช่น โมดูลัสของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงอาจมีค่าต่ำเพียง 7 MPa ( $10^3$  psi) แต่บางชนิดที่มีสติฟเนส (stiffness) สูงอาจมีค่าสูงถึง 4 GPa ( $0.6 \times 10^6$  psi) ส่วนค่าโมดูลัสของโลหะนั้นมีค่าสูงกว่ามากคือประมาณ 48 ถึง 410 GPa ( $7-60 \times 10^6$  psi) ความแข็งแรงดึงสูงสุดของพอลิเมอร์มีค่าประมาณ 100 MPa (15,000 psi) ในขณะที่โลหะผสมบางชนิดมีค่าสูงถึง 4,100 MPa (600,000 psi) แต่ขณะเดียวกันขณะที่โลหะสามารถยืดออกในช่วงพลาสติกได้มากกว่าร้อยละ 100 พอลิเมอร์บางชนิดที่ยืดหยุ่นสูงสามารถยืดออกได้มากถึงกว่าร้อยละ 1,000

นอกจากนี้คุณลักษณะทางกลของพอลิเมอร์มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิห้องมากกว่าโลหะอย่างมาก เมื่อพิจารณาพฤติกรรมแรงเค้นความเครียดของ polymethyl methacrylate (plexiglas) ที่อุณหภูมิต่างๆ ระหว่าง 4 ถึง 60 °C (40-140 °F) รูปที่ 2.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นวัสดุจะมีโมดูลัสความยืดหยุ่นและความแข็งแรงดึงลดลงแต่มีความเหนียวเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิ 4°C (40°F) วัสดุมีลักษณะเปราะในขณะที่อุณหภูมิ 50 กับ 60 °C (122 กับ 140 °F) วัสดุมีความเหนียวและเกิดการเสียรูปแบบพลาสติก



รูปที่ 2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อกราฟแรงเค้นความเครียดของ polymethyl methacrylate

อิทธิพลของอัตราความเครียดมีความสำคัญต่อพฤติกรรมทางกลของพอลิเมอร์ ซึ่งปกติการลดอัตราการเสียรูปมีอิทธิพลต่อพฤติกรรมกราฟแรงเค้นความเครียดแบบเดียวกันกับการเพิ่มอุณหภูมิ คือวัสดุจะอ่อนตัวลงและเหนียวขึ้น

ความสามารถในการจัดการสมบัติทางกลของพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับความเข้าใจถึงกลไกการเกิดการเสียรูปของวัสดุ โดยในที่นี้จะได้กล่าวถึงรูปแบบการเสียรูปสองแบบที่แตกต่างกัน คือการเสียรูปแบบพลาสติกของพอลิเมอร์แบบกึ่งผลึก (semicrystalline) ซึ่งมีความสำคัญต่อความแข็งแรงของวัสดุ กับการเสียรูปแบบยืดหยุ่นอย่างมากของพอลิเมอร์กลุ่มออลาสโตเมอร์

<i>Material</i>	<i>Specific Gravity</i>	<i>Tensile Modulus [GPa (ksi)]</i>	<i>Tensile Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Yield Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Elongation at Break (%)</i>
Polyethylene (low density)	0.917–0.932	0.17–0.28 (25–41)	8.3–31.4 (1.2–4.55)	9.0–14.5 (1.3–2.1)	100–650
Polyethylene (high density)	0.952–0.965	1.06–1.09 (155–158)	22.1–31.0 (3.2–4.5)	26.2–33.1 (3.8–4.8)	10–1200
Polyvinyl chloride	1.30–1.58	2.4–4.1 (350–600)	40.7–51.7 (5.9–7.5)	40.7–44.8 (5.9–6.5)	40–80
Polytetrafluoroethylene	2.14–2.20	0.40–0.55 (58–80)	20.7–34.5 (3.0–5.0)	—	200–400
Polypropylene	0.90–0.91	1.14–1.55 (165–225)	31–41.4 (4.5–6.0)	31.0–37.2 (4.5–5.4)	100–600
Polystyrene	1.04–1.05	2.28–3.28 (330–475)	35.9–51.7 (5.2–7.5)	—	1.2–2.5
Polymethyl methacrylate	1.17–1.20	2.24–3.24 (325–470)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	53.8–73.1 (7.8–10.6)	2.0–5.5
Phenol-formaldehyde	1.24–1.32	2.76–4.83 (400–700)	34.5–62.1 (5.0–9.0)	—	1.5–2.0
Nylon 6,6	1.13–1.15	1.58–3.80 (230–550)	75.9–94.5 (11.0–13.7)	44.8–82.8 (6.5–12)	15–300
Polyester (PET)	1.29–1.40	2.8–4.1 (400–600)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	59.3 (8.6)	30–300
Polycarbonate	1.20	2.38 (345)	62.8–72.4 (9.1–10.5)	62.1 (9.0)	110–150

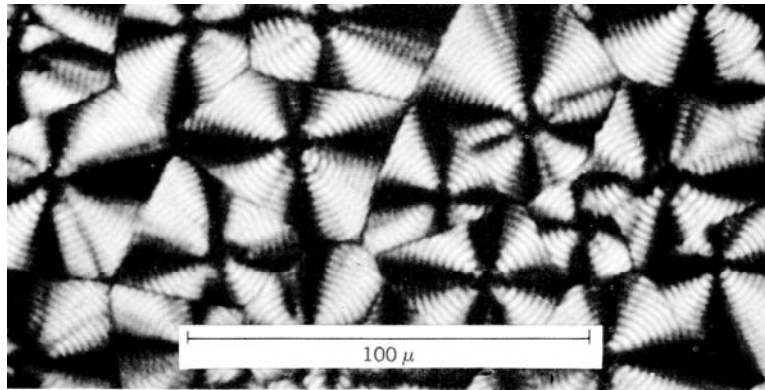
**Source:** *Modern Plastics Encyclopedia '96*. Copyright 1995, The McGraw-Hill Companies. Reprinted with permission.

ตารางที่ 2.1 คุณลักษณะทางกลที่อุณหภูมิห้องของพอลิเมอร์บางชนิด

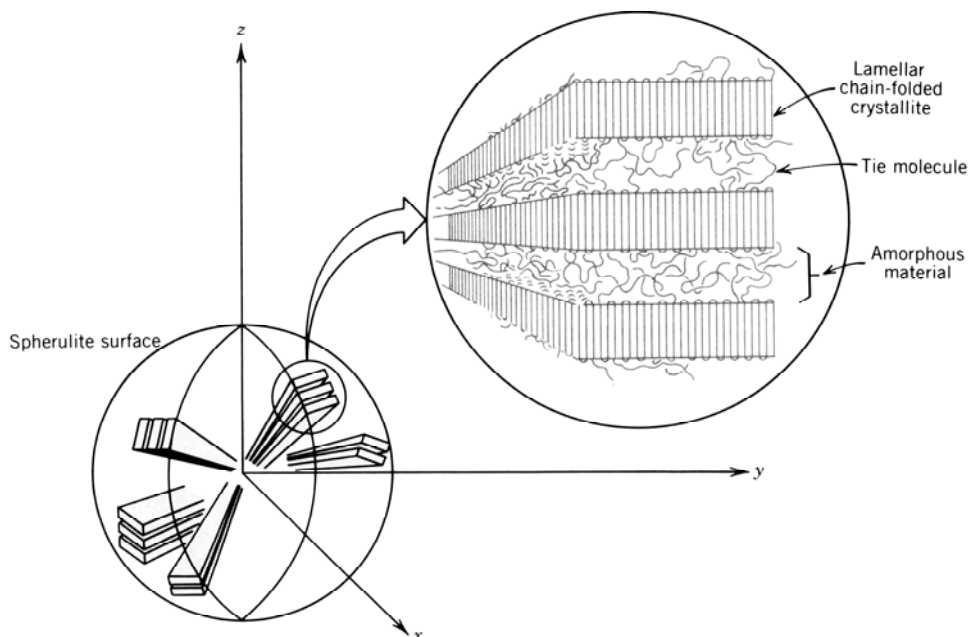
### 3. การเสีรูปร่างของพอลิเมอร์กึ่งผลึก (deformation of semicrystalline polymers)

#### 3.1 กลไกการเสีรูปร่าง (mechanism)

พอลิเมอร์กึ่งผลึกหลายชนิด เนื้อส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างเป็น spherulite ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งแต่ละ spherulite ประกอบด้วย chain-folded ribbon จำนวนมาก หรือ lamellar ที่แผ่ออกจากจุดกึ่งกลาง พื้นที่นอกจากที่เป็น lamellar เหล่านี้จะเป็นแบบอสัณฐาน (รูปที่ 2.5) การจัดเรียง lamellar จะเชื่อมด้วย tie chain ซึ่งเชื่อมผ่านตลอดบริเวณของอสัณฐานเหล่านั้น

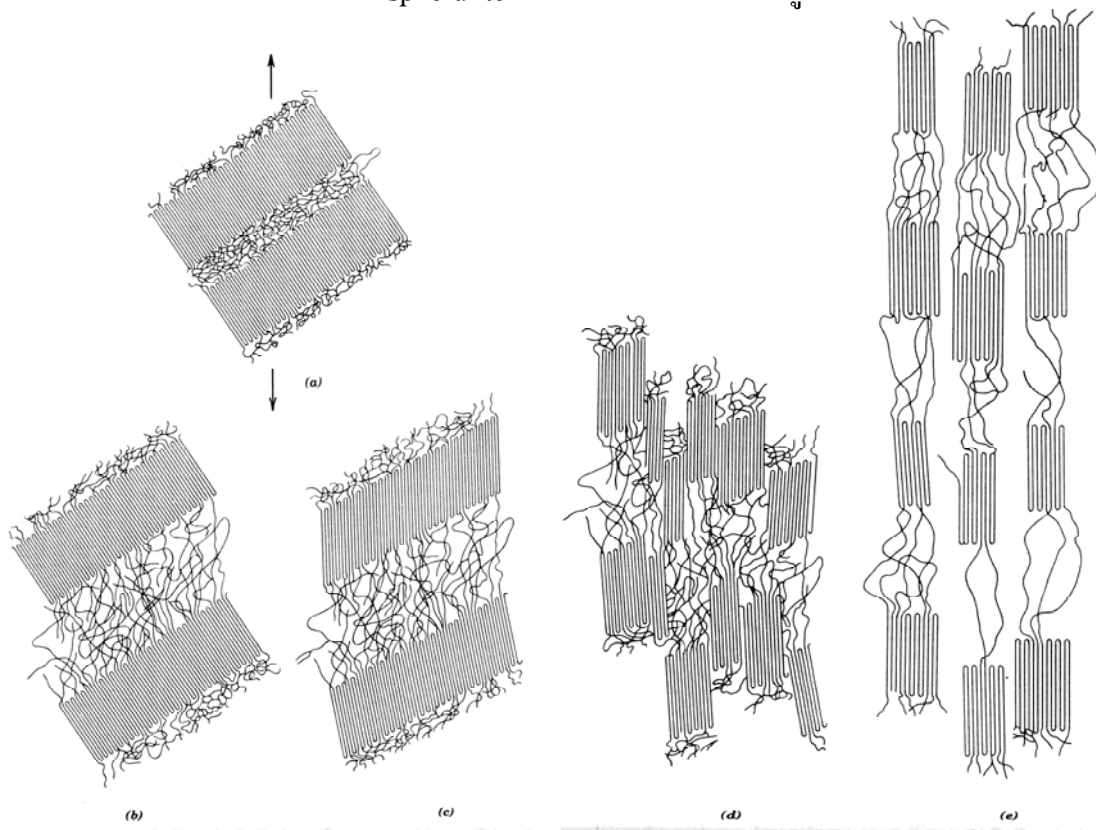


รูปที่ 2.4 โครงสร้าง spherulite ของ polyethylene (525x)



รูปที่ 2.5 ภาพแสดงรายละเอียดของโครงสร้าง spherulite

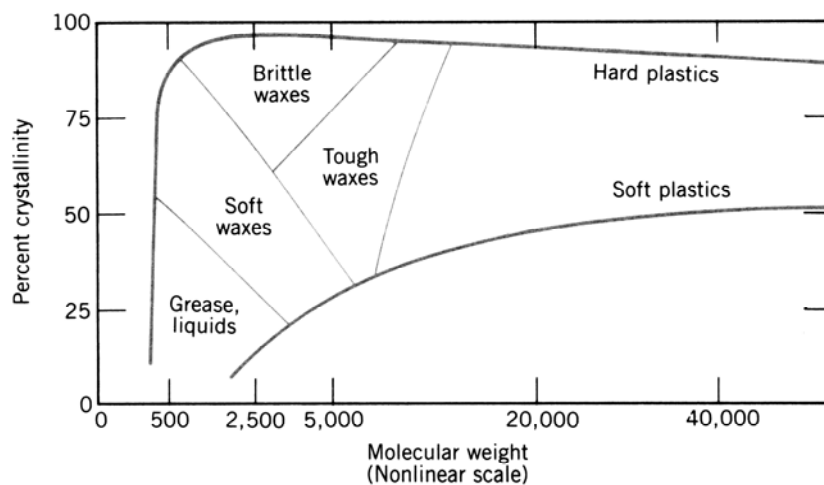
กลไกการเสียรูปพลาสติกอธิบายได้ดีที่สุดด้วยปฏิริยาระหว่างชั้นของ lamellar กับ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นบริเวณที่เป็นอสังฐานในการตอบโต้แรงดึงที่กระทำ กระบวนการนี้ เกิดขึ้นหลายขั้นตอนซึ่งได้แสดงในรูปที่ 2.6 ลักษณะ chain-folded lamellar สองชุดกับ บริเวณอสังฐานที่อยู่ระหว่าง lamellar ก่อนเสีयरูปดังรูปที่ 2.6a ในขั้นแรกของการเสีयरูปดัง รูปที่ 2.6b lamellar ribbon จะเลื่อนผ่าน ribbon อื่นๆ เช่นเดียวกับ tie chain บริเวณอสังฐาน ทำให้เกิดการยืดออก จากนั้นจะเกิดการเสีयरูปในขั้นที่สองโดยการเอียงของ lamellar ซึ่ง fold chain จะเกิดการเรียงตัวในแนวของแรงดึงดังรูปที่ 2.6c จากนั้นบริเวณของชุดผลึกจะแยก ออกจาก lamellar เป็นส่วนๆ โดยยังเชื่อมกันด้วย tie chain ดังแสดงในรูปที่ 2.6d ในขั้น สุดท้ายรูปที่ 2.6e ชุดผลึกและ tie chain จะจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวกันกับแนวแรงดึง ดังนั้น การเสีयरูปจากแรงดึงของพอลิเมอร์กึ่งผลึกทำให้เกิดโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวสูง ซึ่ง แน่นอนในระหว่างกระบวนการ spherulite จะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรง



## รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเสีรूपของพอลิเมอร์กิ่งผลึก

คุณลักษณะทางกลของพอลิเมอร์กิ่งผลึกที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนี้จะมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อกระบวนการในรูปที่ 2.6 ถูกขัดขวาง เช่นการเพิ่มระดับการครอสลิงค์ (crosslink) ซึ่งจะไปยังยังการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลทำให้พอลิเมอร์แข็งแรงขึ้นและเปราะมากขึ้น โดยการครอสลิงค์อาจเพิ่มขึ้นจากรังสี คือเมื่อขึ้นทดสอบสัมผัสกับรังสีบางชนิดพันธะสายโซ่ด้านข้างจะแตกออกและเกิดการครอสลิงค์ขึ้น และพันธะโมเลกุลลำดับสองที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุล เช่นพันธะ van der Waals แม้ว่าจะมีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะโควาเลนต์ภายในสายโซ่อย่างมาก และไม่ค่อยส่งผลในการยับยั้งการเคลื่อนที่ของสายโซ่มากนัก แต่สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์กลับขึ้นอยู่กัขนาดของแรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่แข็งแรงเหล่านี้เป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลที่ยึดด้วยพันธะโมเลกุลลำดับสองเหล่านี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นลำดับแรกในการตอบสนองต่อแรงที่กระทำ ดังนั้น โครงสร้างพอลิเมอร์ที่เป็นผลึกจึงมีอิทธิพลต่อสมบัติทางกลมากกว่าแบบอสัณฐาน กล่าวคือ โครงสร้างแบบผลึกสายโซ่โมเลกุลจะอยู่กันอย่างอัดแน่นและเป็นระเบียบจึงมีแรงพันธะโมเลกุลลำดับสองที่สูงกว่าแบบ อสัณฐาน ดังนั้นการเพิ่มระดับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์จึงทำให้สมบัติทางกลดีขึ้น

คุณลักษณะสายโซ่โมเลกุลอื่นๆ รวมทั้งน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) มีอิทธิพลต่อพฤติกรรมทางกลของวัสดุ กล่าวคือพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำความแข็งแรงทางกลจะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล เช่นคุณลักษณะทางกายภาพของ polyethylene จะเปลี่ยนแปลงไปตามร้อยละของความเป็นผลึกกับน้ำหนักโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.7

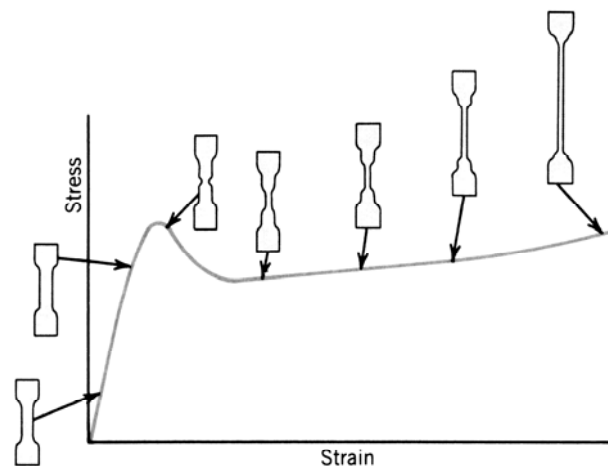


## รูปที่ 2.7 อิทธิพลน้ำหนักโมเลกุลและระดับผลึกต่อคุณลักษณะทางกายภาพของ polyethylene

เทคนิคที่สำคัญที่สุดอันหนึ่งในการเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์คือการทำให้เกิดการเสีรูปร่างเล็กน้อย ซึ่งจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.6e อุปมาเหมือนการเพิ่มความแข็งแรงของโลหะจากความเครียด โดยเทคนิคที่ใช้เพิ่มความแข็งแรงให้กับพอลิเมอร์สามารถทำได้ดังนี้คือ เพิ่มความเป็นผลึกในโครงสร้าง เพิ่มปริมาณการครอสลิงค์ เพิ่มน้ำหนักโมเลกุล ทำให้เกิดการเสีรูปร่าง และการเติมสารเติมแต่งฟิลเลอร์ (filler)

### 3.2 การเสีรูปร่างระดับมหภาค (macroscopic deformation)

การเสีรูปร่างระดับมหภาคของพอลิเมอร์ถึงผลึกอธิบายได้ด้วยกราฟแรงเค้น ความเครียดในการทดสอบแรงดึง การเสีรูปร่างช่วงแรกเป็นการจัดเรียงทิศทางของโครงสร้างออสถิวนและเป็นการเสีรูปร่างแบบออสติคจนถึงจุดจำนนบน โดยการเสีรูปร่างระดับมหภาคจะเกิดขึ้นน้อย สังเกตรูปที่ 2.8 ซึ่งงานยืดออกเล็กน้อย และเมื่อแรงเค้นเพิ่มถึงจุดจำนนและล่าง การเสีรูปร่างช่วงนี้เป็นการจัดเรียงทิศทางของสายโซ่ในส่วนของผลึก ซึ่งเป็นการเสีรูปร่างแบบพลาสติกและสังเกตเห็นได้ชัดในระดับมหภาค โดยเหนือจุดจำนนบนจะมีคอคอดเกิดขึ้นในช่วงระยะทดสอบ (gauge length) ภายในบริเวณคอคอดสายโซ่จะเริ่มจัดเรียงตัว ซึ่งทำให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและต้านทานการเสีรูปร่างในบริเวณนี้ จากนั้นขึ้นทดสอบจะยืดออกจากที่เกิดคอคอดลุกลามตลอดช่วงระยะทดสอบเป็นเส้นกราฟแวนอนจนถึงจุดแตกหัก พฤติกรรมนี้อาจแตกต่างกับโลหะเหนียว คือโลหะจะเกิดการเสีรูปร่างต่อเนื่อง ณ จุดที่เป็นคอคอดนั้นโดยไม่ลุกลามจนแตกหัก





รูปที่ 2.8 กราฟแรงเค้นความเครียดและขั้นตอนการเสีรูปของพอลิเมอร์กิ่งผลึก

#### 4. ปรากฏการณ์การเกิดผลึก การหลอม และการอ่อนตัวจากความร้อน

สมบัติทางกลของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างมาก โดยบางส่วนในบทนี้ได้พิจารณาถึงคุณลักษณะทางความร้อนและทางกลของวัสดุอันเนื่องมาจากความร้อน เริ่มด้วยปรากฏการณ์การเกิดผลึก การหลอม และการอ่อนตัวจากความร้อน การเกิดผลึกเป็นกระบวนการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของวัฏภาคของแข็งที่เกิดขึ้นในขั้นตอนของการเย็นตัวจากของหลอมเหลวที่มีโครงสร้างโมเลกุลไม่เป็นระเบียบ และการหลอมตัวจะเกิดขึ้นอีกครั้งเมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อน ส่วนการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นยืดหยุ่นจะเกิดกับพอลิเมอร์อสัณฐานหรือพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นผลึก และเมื่อเย็นตัวจากของหลอมเหลวจะเกิดเป็นของแข็งรีจิด (rigid solid) ซึ่งจะคงโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่เป็นระเบียบเช่นเดียวกันกับของหลอมเหลว และในบางครั้งถือเป็นของเหลวแข็งอสัณฐาน ซึ่งแน่นอนสมบัติทางเคมีและกายภาพจะเปลี่ยนไปตามการเกิดผลึก การหลอมและการอ่อนตัวจากความร้อน ยิ่งกว่านั้นพอลิเมอร์กิ่งผลึกบริเวณที่เป็นผลึกจะเกิดการหลอมตัวและการเกิดผลึก ในขณะที่บริเวณที่ไม่เป็นผลึกจะผ่านช่วงอุณหภูมิของการอ่อนตัวจากความร้อน

##### 4.1 การเกิดผลึก (crystallization)

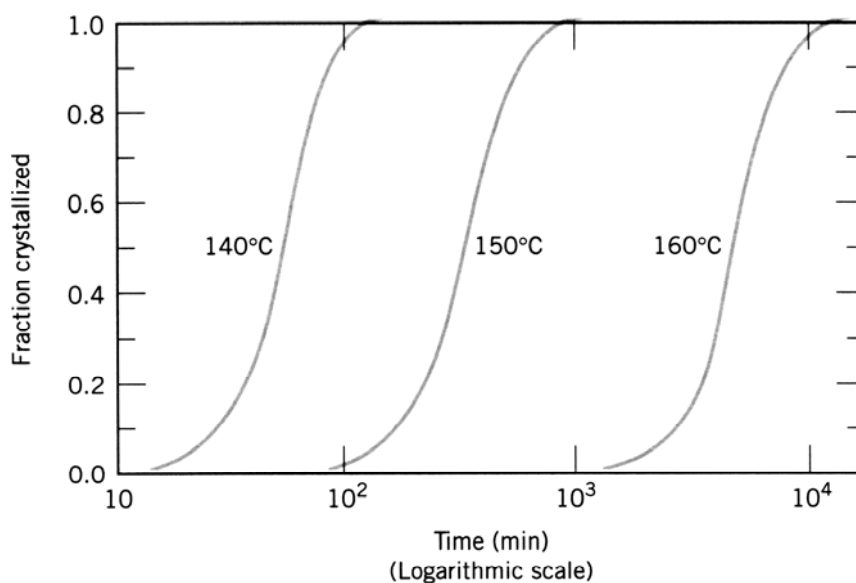
การเข้าใจถึงกลไกและอัตราการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เป็นสิ่งสำคัญมากเช่นเดียวกับกับอิทธิพลของระดับการเกิดผลึกต่อสมบัติทางกลและทางความร้อนของวัสดุ การเกิดผลึกของพอลิเมอร์หลอมเหลวเกิดขึ้นโดยจุดเริ่มเกิดผลึก (nucleation) และขยายตัวด้วยกระบวนการเติบโต (growth process) กล่าวคือเมื่อพอลิเมอร์เย็นตัวผ่านอุณหภูมิการหลอมเหลวจะมีจุดเริ่มเกิดผลึกเป็นบริเวณเล็กๆ จากนั้น โมเลกุลที่ไม่เป็นระเบียบจะเริ่มจัดเรียงทิศทางในรูปของชั้น chain-folded ดังรูปที่ 2.5 ที่อุณหภูมิเกินอุณหภูมิหลอมเหลวจุดเริ่มเกิดผลึกจะไม่เสถียรเนื่องจากการสั่นของอะตอมจากความร้อนจะทำลายการจัดเรียงโมเลกุลให้เป็นระเบียบ เมื่ออุณหภูมิลดลงจะเกิดจุดเริ่มเกิดผลึกและในระหว่างการเติบโตของผลึก จุดเริ่มเกิดผลึกจะ

การเกิดผลึกต้องอาศัยเวลาในแบบเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงสถานะเป็นของแข็ง (solid-state transformation) ซึ่งสามารถศึกษาได้โดยการนำเศษส่วนการเกิดผลึกมาพล็อตกราฟเทียบกับค่าลอการิทึมของเวลาที่อุณหภูมิคงที่ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นการเกิดผลึกโดยที่  $y$  เป็นฟังก์ชันของเวลา  $t$  ตามสมการของ Avrami

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

เมื่อ  $k$  และ  $n$  เป็นค่าคงที่ที่เป็นอิสระจากเวลา (time-independence constant) แต่จะขึ้นอยู่กับระบบของการเกิดผลึก โดยปกติปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้นจะวัดได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของชิ้นทดสอบ เนื่องจากวิฤภาคของเหลวกับวิฤภาคของผลึกมีปริมาตรแตกต่างกัน ส่วนอัตราการเกิดผลึกจะวัด ณ จุดที่มีการเกิดผลึกร้อยละ 50 และอัตราการเกิดผลึกนี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเกิดผลึก รูปที่ 2.9 โดยน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะแปรผกผันกับอัตราการเกิดผลึก กล่าวคือถ้าอัตราการเกิดผลึกต่ำจะได้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูง

รูปที่ 2.9 การเกิดผลึกของพอลิเมอร์เกิดได้สมบูรณ์ทั้งสามอุณหภูมิ ซึ่งแท้จริงแล้วการเกิดผลึกร้อยละ 100 ของพอลิเมอร์ชนิดนี้เป็นไปไม่ได้ แต่ค่าเศษส่วนผลึกเท่ากับ 1 ในกราฟนั้นเป็นค่าระดับการเกิดผลึกสูงสุดที่ได้ในระหว่างการทดสอบ ซึ่งที่แท้จริงจะมีค่าต่ำกว่านี้



รูปที่ 2.9 กราฟเศษส่วนผลึกกับลึอกของเวลาของ polypropylene ที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.2 การหลอมเหลว (melting)

การหลอมเหลวของผลึกพอลิเมอร์จะเป็นไปตามการเปลี่ยนแปลงสถานะจากวัสดุของแข็งที่มีโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลที่จัดเรียงตัวเป็นระเบียบไปเป็นของไหลหนืด (viscous liquid) ที่มีโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นเหนืออุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature,  $T_m$ ) การหลอมเหลวของพอลิเมอร์มีหลายแบบแตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์กับลักษณะของโครงสร้างผลึก lamellae ซึ่งจะไม่เหมือนกับกรณีของโลหะและเซรามิกที่มีรูปแบบการหลอมเหลวที่แน่นอนกว่า และนอกจากนั้นพฤติกรรมการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ยังขึ้นอยู่กับอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ กล่าวคือถ้าเพิ่มอัตราการให้ความร้อนอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์จะสูงขึ้น

วัสดุพอลิเมอร์จะตอบสนองต่อกระบวนการทางความร้อน (heat treatment) โดยเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและสมบัติของวัสดุ กล่าวคือการอบอ่อน (Annealing) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนกับวัสดุที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลว อาจเพิ่มความหนาของชั้น lamellae ได้ ดังนั้นการอบอ่อนพอลิเมอร์อาจทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวเพิ่มขึ้นได้

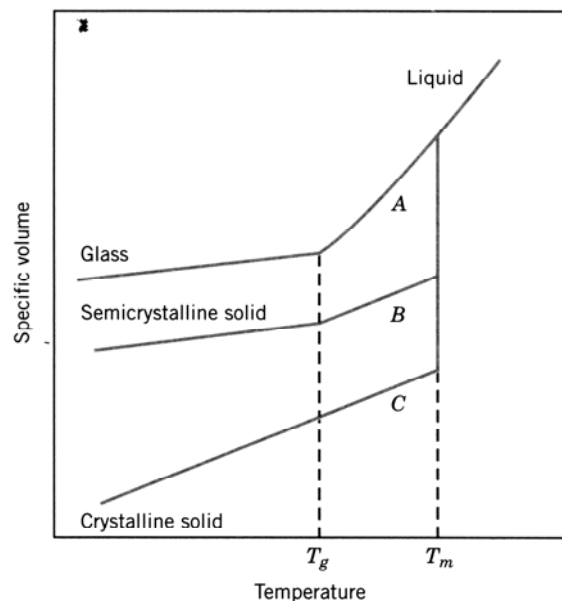
#### 4.3 การเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นยืดหยุ่น (glass transition)

การเปลี่ยนสภาพนี้จะเกิดในพอลิเมอร์ชนิดอสัณฐานที่เกิดจากการเย็นตัวจากสถานะของเหลวเป็นของแข็งโดยไม่เกิดเป็นผลึก นั่นคือในช่วงการเย็นตัวสายโซ่โมเลกุลไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นระเบียบในลักษณะสามมิติ โดยการเปลี่ยนแปลงสภาพในช่วงแรกของการเย็นตัวความหนืดจะเพิ่มขึ้น จากนั้นจะค่อยๆ เปลี่ยนจากของเหลวเป็นวัสดุคล้ายยางและกลายเป็นของแข็งในที่สุด อุณหภูมิที่พอลิเมอร์เปลี่ยนสภาพจากยืดหยุ่นคล้ายยางเป็นของแข็ง เรียกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นยืดหยุ่น (glass transition temperature,  $T_g$ ) ในทางกลับกันเมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนเกินอุณหภูมิ  $T_g$  จะเกิดการเปลี่ยนสภาพจากของแข็งกลับไปเป็นยืดหยุ่น ยิ่งกว่านั้นกรณีพอลิเมอร์ที่สามารถเป็นผลึกก็อาจเกิดเป็นของแข็งอสัณฐานได้ ถ้าได้รับการเย็นตัวอย่างรวดเร็วจากสถานะของเหลว ซึ่งสมบัติทางกายภาพต่างๆ เช่น

#### 4.4 อุณหภูมิการหลอมและการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นอีคหยุ่น

อุณหภูมิหลอมเหลวกับการเปลี่ยนสภาพนี้เป็นตัวแปรสำคัญในการกำหนดการใช้งานของวัสดุพอลิเมอร์ โดยนิยามอุณหภูมิทั้งสองข้างต้นเป็นขีดจำกัดอุณหภูมิบนและล่างตามลำดับในการนำวัสดุไปใช้งาน โดยเฉพาะพอลิเมอร์กิ่งผลึก และยังมีอิทธิพลต่อกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์และวัสดุประกอบพอลิเมอร์ (polymer-matrix composite) อีกด้วย

อุณหภูมิหลอมเหลวและการเปลี่ยนสภาพของพอลิเมอร์จะวัดโดยกรรมวิธีแบบเดียวกันกับวัสดุเซรามิก ด้วยการพล็อตปริมาตรจำเพาะ (specific volume) เป็นส่วนกลับของความหนาแน่นเทียบกับอุณหภูมิดังรูปที่ 2.10 โดยกราฟ A และ C เป็นพอลิเมอร์ชนิดอสัณฐานและผลึกตามลำดับ สำหรับวัสดุผลึกมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจำเพาะแบบไม่ต่อเนื่องที่อุณหภูมิหลอมเหลว  $T_m$  ส่วนกราฟวัสดุอสัณฐานจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องแต่มีการลดลงของความชันเล็กน้อยที่อุณหภูมิ  $T_g$  สำหรับพอลิเมอร์กิ่งผลึกจะพบทั้งพฤติกรรมการหลอมเหลว  $T_m$  และการเปลี่ยนสภาพ  $T_g$  ซึ่งเป็นสมบัติของวัสดุผลึกและอสัณฐานตามลำดับ ทั้งนี้พฤติกรรมในรูปที่ 2.10 จะขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัวหรืออัตราการให้ความร้อน ตารางที่ 2.2 แสดงค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวและการเปลี่ยนสภาพของพอลิเมอร์บางชนิด



รูปที่ 2.10 ปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ต่ออุณหภูมิ กราฟ A พอลิเมอร์ โครงสร้างอสัณฐาน B พอลิเมอร์โครงสร้างกึ่งผลึก และ C พอลิเมอร์โครงสร้างแบบผลึก

<i>Material</i>	<i>Glass Transition Temperature [°C (°F)]</i>	<i>Melting Temperature [°C (°F)]</i>
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Polyester (PET)	69 (155)	265 (510)
Polyvinyl chloride	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

ตารางที่ 2.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพ  $T_g$  และ  $T_m$  ของพอลิเมอร์บางชนิด

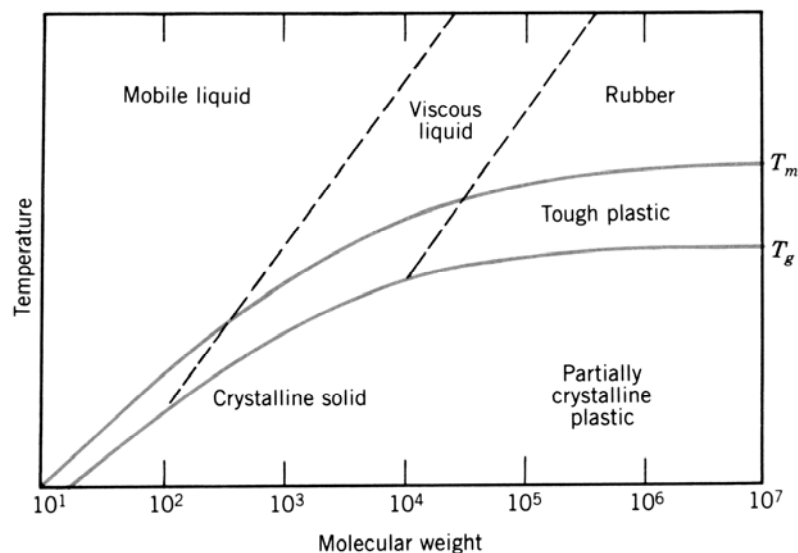
#### 4.5 ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิการหลอมและการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นขีดหย่อน

##### - อุณหภูมิการหลอมเหลว ( $T_m$ )

ในระหว่างการหลอมเหลวของพอลิเมอร์สายโซ่โมเลกุลจำเป็นต้องมีการจัดเรียงตัวใหม่ ด้วยการเปลี่ยนสภาพจากที่เป็นระเบียบไปอยู่ในสภาพโมเลกุลที่ไม่เป็นระเบียบ โดยความสามารถในการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่โมเลกุลรวมทั้งอุณหภูมิการหลอมเหลวนี้อจะขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมีและโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์

สติเฟนสของสายโซ่จะถูกควบคุมโดยความคล่องตัวในการหมุนของพันธะทางเคมีตลอดสายโซ่ กล่าวคือพันธะคู่และหมู่อะโรมาติกจะทำให้ความสามารถในการพับงอของสายโซ่ลดลง ซึ่งทำให้  $T_m$  สูงขึ้น ยิ่งกว่านั้นขนาดและชนิดของหมู่ฟังก์ชันที่เกาะอยู่สายโซ่มีอิทธิพลต่อความอิสระในการหมุนของโมเลกุลและทำให้  $T_m$  สูงขึ้นเช่นกัน เช่น polypropylene มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่า polyethylene (175 °C ต่อ 115 °C ดังตารางที่ 2.2) เนื่องจากหมู่ methyl  $CH_3$  ด้านข้างของ polypropylene มีขนาดใหญ่กว่าอะตอม H ที่พบใน polyethylene เป็นต้น การมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว เช่น Cl OH และ CN แม้ว่าจะมีขนาดเล็กแต่จะมีผล

พอลิเมอร์บางชนิดอุณหภูมิหลอมเหลวจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล กล่าวคือที่น้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำ การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยหรือความยาวสายโซ่จะทำให้  $T_m$  สูงขึ้น (รูปที่ 2.11) ยิ่งกว่านั้นการหลอมเหลวของพอลิเมอร์จะมีลักษณะเป็นช่วงของอุณหภูมิ ทำให้  $T_m$  มีค่าเป็นช่วงมากกว่าที่จะเป็นอุณหภูมิค่าเดียว ทั้งนี้เนื่องจากการก่อตัวเป็น โมเลกุลของพอลิเมอร์จะได้น้ำหนักโมเลกุลที่หลากหลาย และค่า  $T_m$  จะเป็นไปตามน้ำหนักโมเลกุลเหล่านั้น โดยพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะมีช่วงของค่าอุณหภูมิการหลอมนี้อยู่ในช่วงหลายองศาเซลเซียส



รูปที่ 2.11 แสดงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์  $T_m$  กับ  $T_g$  เทียบกับน้ำหนักโมเลกุล

ระดับความเป็นกิ่งของสายโซ่มีผลต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ เนื่องจากความเป็นกิ่งจะส่งผลกระทบต่อลักษณะของสิ่งบกพร่องในผลึกวัสดุ และทำให้อุณหภูมิการหลอมลดลง เช่นพอลิเอธิลีนหนาแน่นสูง (HDPE) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แบบเส้นตรง (liner polymer) จะมีอุณหภูมิการหลอมสูงกว่าพอลิเอธิลีนหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่มีความเป็นกิ่งพอสมควร ที่  $137^\circ\text{C}$  และ  $115^\circ\text{C}$  ตามลำดับ ดังตารางที่ 2.2

- อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพ ( $T_g$ )

เมื่อให้ความร้อนเลขอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพ พอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งอสัณฐานจะเปลี่ยนจากสภาพคล้ายแก้วเป็นยืดหยุ่น กล่าวคือ โมเลกุลซึ่งถูกแช่แข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  จะเกิดการหมุนและเคลื่อนตัวที่อุณหภูมิเหนือ  $T_g$  นั่นคือค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพจะขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของโมเลกุลที่ส่งผลกระทบต่อสถิติเนสของสายโซ่ ส่วนใหญ่ตัวแปรและอิทธิพลของตัวแปรเหล่านี้จะส่งผลแบบเดียวกันกับที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมเหลว คือทำให้ความสามารถในการพับงอของสายโซ่ลดลง และสิ่งต่างๆที่จะทำให้ค่า  $T_g$  สูงขึ้นได้แก่

1. หมู่ฟังก์ชันที่ค่อนข้างใหญ่ เช่นในตารางที่ 2.2 ค่า  $T_g$  ของ polypropylene ที่  $-18^\circ\text{C}$  กับ polystyrene ที่  $100^\circ\text{C}$  เป็นต้น
2. อะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว เช่นค่า  $T_g$  ของ polyvinyl chloride ที่  $87^\circ\text{C}$  เปรียบเทียบกับ polypropylene ที่  $-18^\circ\text{C}$  เป็นต้น
3. พันธะคู่และหมู่อะโรมาติกในสายโซ่จะทำให้โมเลกุลสายโซ่หลักสถิติมากขึ้น

น้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นจะทำให้  $T_g$  สูงขึ้น ดังรูปที่ 2.11 และการมีกิ่งเล็กน้อยในสายโซ่จะทำให้  $T_g$  ลดลง แต่ถ้ามีกิ่งมากจะกีดขวางการเคลื่อนตัวของสายโซ่ทำให้  $T_g$  กลับสูงขึ้น เช่นเดียวกับพอลิเมอร์อสัณฐานบางชนิดที่มีการครอสลิงค์ และถ้ามีการครอสลิงค์ในปริมาณมากโมเลกุลจะไม่สามารถเคลื่อนตัวได้เลย พอลิเมอร์จะไม่ปรากฏการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นยืดหยุ่นหรือไม่มีการอ่อนตัวเกิดขึ้น นอกจากนั้นการเพิ่มโมเลกุลพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันจะทำให้ทั้ง  $T_g$  และ  $T_m$  ลดลง จึงเป็นไปได้ที่จะควบคุม  $T_g$  และ  $T_m$  ซึ่งปกติ  $T_g$  อยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 0.8  $T_m$  ในพอลิเมอร์ที่เป็นเนื้อเดียวได้อย่างอิสระ ส่วนการควบคุมตัวแปรทั้งสองให้อิสระมากขึ้นทำได้โดยการสังเคราะห์หรือการใช้ประโยชน์จากวัสดุโคพอลิเมอร์ (Copolymer)

## 5. พอลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติกและแบบเทอร์โมเซต

รูปแบบการแบ่งประเภทวัสดุพอลิเมอร์อย่างหนึ่งคือการพิจารณาการตอบสนองทางกลของพอลิเมอร์ในสถานะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ซึ่งจะแบ่งพอลิเมอร์ออกเป็นสองประเภทได้แก่เทอร์โมพลาสติก (thermoplastic polymers) และเทอร์โมเซต (thermosetting polymers) เทอร์โมพลาสติกจะอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อนและแข็งตัวเมื่อลดอุณหภูมิ สองกระบวนการนี้เป็นกระบวนการสวนทางกันและอาจทำซ้ำไปมาได้ วัสดุนี้ปกติจะขึ้นรูปโดยการให้ความร้อนร่วมกับความดัน ในระดับโมเลกุลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแรงพันธะลำดับสอง

พอลิเมอร์แบบเทอร์โมเซตจะมีความแข็งแรงที่เมื่อได้รับความร้อนและไม่มีการอ่อนตัวจากความร้อน โดยในระหว่างการปรับสภาพทางความร้อน ขั้นแรกจะมีการครอสลิงค์แบบโควาเลนต์เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์ที่อยู่ติดกัน พันธะเหล่านี้จะยึดสายโซ่ไว้ด้วยกัน และด้านการสั่นและการหมุนของสายโซ่ที่อุณหภูมิสูง ปกติการครอสลิงค์จะประมาณร้อยละ 10 ถึง 50 ของหน่วยเมอร์ในสายโซ่ การให้ความร้อนสูงเกินเพียงเล็กน้อยอาจเป็นเหตุทำให้พันธะครอสลิงค์เหล่านี้เกิดการแตกออกและเกิดการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์เทอร์โมเซตปกติจะมีความแข็งแรงและความเปราะมากกว่าเทอร์โมพลาสติก โดยเทอร์โมเซตจะรวมไปถึงยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ อีพอกซี เรซินฟีนอลิกและพอลิเอสเตอร์

## 6. ความยืดหยุ่นหนืด (viscoelasticity)

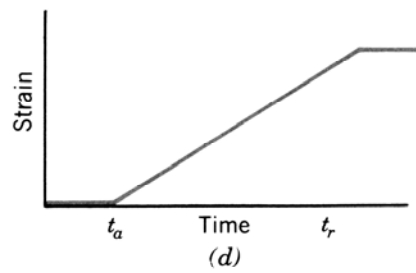
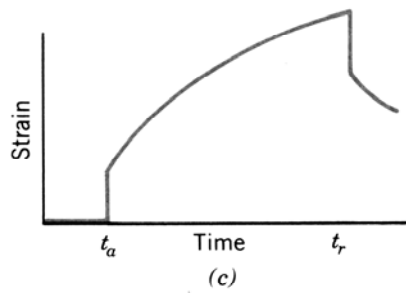
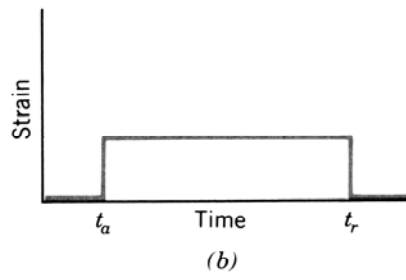
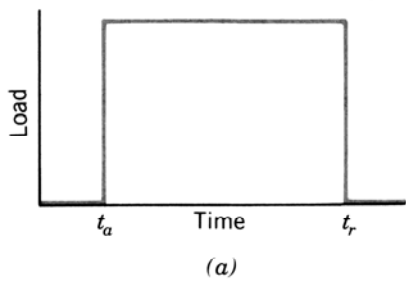
พอลิเมอร์อสัญฐานอาจแสดงพฤติกรรมคล้ายแก้วที่อุณหภูมิต่ำ เป็นของแข็งยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำปานกลางเหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพ  $T_g$  และเป็นของเหลวหนืดที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อมีการเสียรูปเล็กน้อย พฤติกรรมทางกลที่อุณหภูมิต่ำอาจเป็นแบบยืดหยุ่น ซึ่งอธิบายได้ด้วยกฎของฮุก (Hooke's law)

$$\sigma = E\varepsilon$$

พอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูงจะมีความหนืดหรือมีพฤติกรรมคล้ายของเหลว และที่อุณหภูมิลดลงพบว่าพอลิเมอร์จะเป็นของแข็งยืดหยุ่นที่มีคุณลักษณะทางกลร่วมกันของความยืดหยุ่นกับความหนืด ซึ่งสถานะเช่นนี้จะเรียกว่าความยืดหยุ่นหนืด (viscoelasticity)

การเสียรูปพลาสติกเป็นการเสียรูปแบบทันทีทันใด คือการเสียรูปหรือความเครียดจะเกิดขึ้นและหายไปทันทีที่ใส่แรงเค้นและนำแรงเค้นนั้นออกไปจากวัสดุ นั่นคือการเสียรูป





รูปที่ 2.12 แสดงการใส่น้ำหนักและลักษณะการเสียรูปแบบต่างๆของวัสดุเทียบกับเวลา

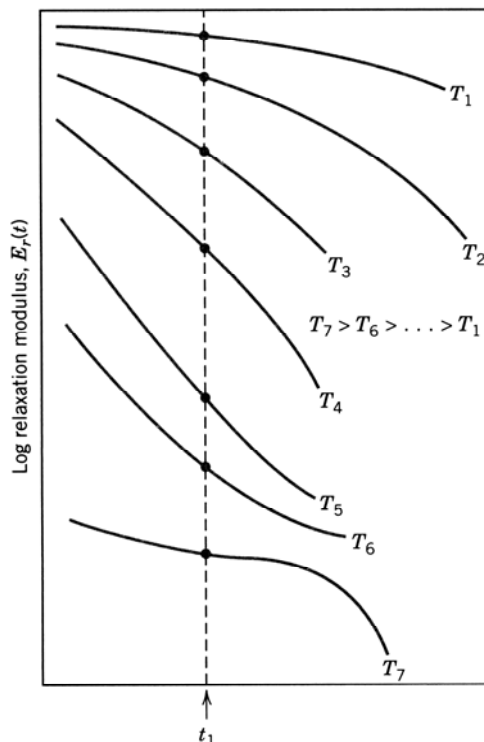
### 6.1 โมดูลัสการคลายตัวแบบยืดหยุ่นหนืด (viscoelastic relaxation modulus)

พฤติกรรมยืดหยุ่นหนืดของวัสดุพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับเวลาและอุณหภูมิ โดยมีหลายเทคนิคการทดสอบที่สามารถใช้วัดและบอกปริมาณของพฤติกรรมที่เกิดขึ้นนี้ การวัดการคลายแรงเค้น (stress relaxation) เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้วัดสมบัตินี้ของวัสดุ โดยขึ้นทดสอบจะถูกยึดออกอย่างรวดเร็วด้วยแรงเค้นดึงเริ่มแรกที่ทำให้วัสดุเกิดความเครียดขึ้นเล็กน้อย จากนั้นทำการวัดแรงเค้นที่ต้องใช้คงความเครียดนั้นไว้เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิคงที่ พบว่าเมื่อเวลาผ่านไปแรงเค้นที่ต้องใช้คงความเครียดจะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการคลายตัวของโมเลกุลที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ ซึ่งอาจนิยามโมดูลัสการคลายตัว (relaxation modulus,  $E_r(t)$ ) ของพอลิเมอร์ชนิดยืดหยุ่นหนืดเป็น โมดูลัสอีลาสติกที่ขึ้นอยู่กับเวลา ดังสมการ

$$E_r(t) = \sigma(t) / \epsilon_0$$

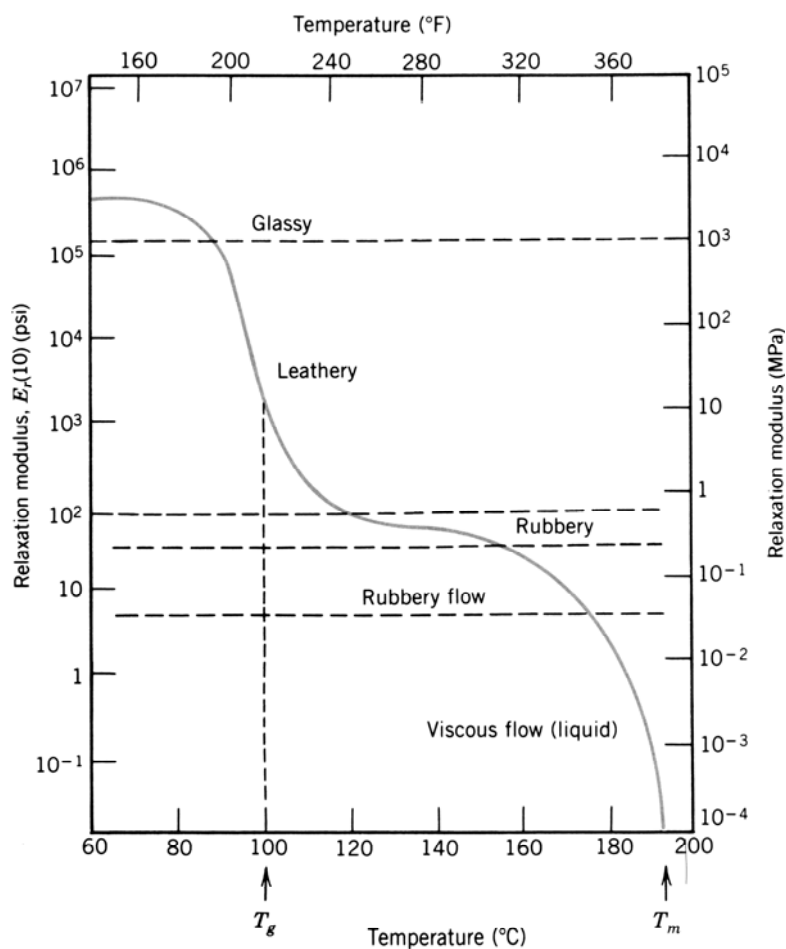
เมื่อ  $\sigma(t)$  คือแรงเค้นที่วัดได้ ณ เวลา  $t$  และ  $\epsilon_0$  คือระดับความเครียดคงที่ที่ใช้ทดสอบ

เนื่องจากพฤติกรรมยืดหยุ่นหนืดของพอลิเมอร์ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้นการกำหนดพฤติกรรมยืดหยุ่นหนืดที่สมบูรณ์จำเป็นต้องทำการวัด โมดูลัสการคลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ดังรูปที่ 2.13 ซึ่งเป็นกราฟค่า  $\log E_r(t)$  กับค่า  $\log$  ของเวลาของพอลิเมอร์ที่แสดงพฤติกรรมแบบยืดหยุ่นหนืดที่อุณหภูมิต่างๆ สิ่งสำคัญที่ได้จากกราฟคือการลดลงของ  $E_r(t)$  ที่สอดคล้องกับค่าแรงเค้นที่ลดลงในสมการข้างต้น และการลดลงของค่า  $E_r(t)$  เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 2.13 โมดูลัสการคลายตัวเทียบกับเวลาของพอลิเมอร์แบบยืดหยุ่นหนืดที่อุณหภูมิต่างๆ

เพื่อแสดงอิทธิพลของอุณหภูมิให้กำหนดจุดบนกราฟ  $\log E_r(t)$  กับ  $\log$  ของเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ ณ เวลาเดียวกัน เช่นที่เวลา  $t_1$  ในรูปที่ 2.13 จากนั้นนำค่า  $\log E_r(t)$  ที่ได้มาพล็อตเทียบกับอุณหภูมิจะได้ดังรูปที่ 2.14 ซึ่งเป็นกราฟของพอลิสไตรีน (PS) อสังฐาน โดยค่า  $t_1$  ในกรณีนี้กำหนดไว้ที่ 10 วินาทีหลังจากที่ใส่แรงกระทำ จากรูปสามารถแบ่งกราฟออกได้หลายส่วน ส่วนแรกเป็นบริเวณที่อุณหภูมิต่ำสุดซึ่งวัสดุจะประพฤติตัวคล้ายแก้วที่แข็งและเปราะ และค่า  $E_r(10)$  ที่อุณหภูมิต่ำนี้จะอิสระจากอุณหภูมิ คือช่วงอุณหภูมินี้คุณลักษณะความเครียดกับเวลาจะเป็นแบบเดียวกับที่แสดงในรูปที่ 2.12b เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลจะถูกแช่แข็ง

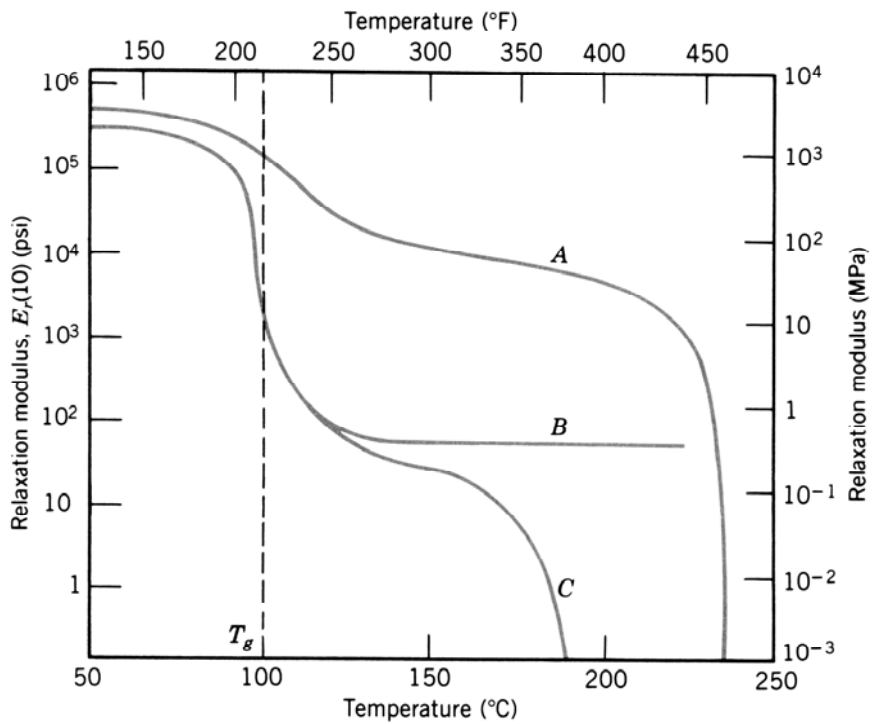


## รูปที่ 2.14 แสดงโมดูลัสการคลายตัวเทียบกับอุณหภูมิของพอลิไทรินออสตาน

และค่า  $E_r(10)$  จะลดลงทันทีประมาณ  $10^3$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นประมาณ  $20^\circ\text{C}$  ( $68^\circ\text{F}$ ) ซึ่งบางครั้งเรียกว่าบริเวณลีเทอร์ (leathery region) หรือบริเวณของการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้ว เป็นยืดหยุ่น (glass transition) โดย  $T_g$  ของพอลิไทรินจะมีค่า  $100^\circ\text{C}$  ( $212^\circ\text{F}$ ) ดังรูปที่ 2.14 ในช่วงอุณหภูมินี้ขึ้นทดสอบพอลิเมอร์จะเป็นลีเทอร์ นั่นคือการเสียรูปจะขึ้นกับเวลาและวัสดุ ไม่สามารถคืนรูปได้อย่างสมบูรณ์หลังจากนำแรงที่กระทำออกไปแบบเดียวกับรูปที่ 2.12c และกราฟช่วงอุณหภูมิมิบริเวณกลางรูปที่ 2.14 วัสดุจะมีการเสียรูปคล้ายยางซึ่งจะทั้งยืดหยุ่น และหนืด โดยการเสียรูปในช่วงนี้สามารถเกิดได้ง่ายขึ้นเนื่องจากโมดูลัสการคลายตัวค่อนข้างต่ำ และสองบริเวณสุดท้ายช่วงอุณหภูมิมิสูงเป็นช่วงของการไหลแบบยืดหยุ่นและแบบหนืด ตามลำดับ โดยวัสดุที่ผ่านสองช่วงอุณหภูมินี้จะค่อยๆ เปลี่ยนสภาพจากวัสดุนุ่มคล้ายยางเป็นของเหลวหนืด ในช่วงของการไหลหนืดโมดูลัสจะลดลงอย่างมากตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น และพฤติกรรมความเครียดกับเวลาจะกลับไปเหมือนกับรูปที่ 2.12d อีกครั้ง จากสภาพของโมเลกุลในสถานะไหลหนืดทำให้การเคลื่อนตัวของสายโซ่สูงชันอย่างมาก ในส่วนของสายโซ่จะเกิดการสั้นและการหมุนอย่างอิสระจากสายโซ่อื่นๆ และเกิดการเสียรูปเป็นแบบหนืดทั้งหมด

พฤติกรรมของการเสียรูปของพอลิเมอร์หนืดจะอยู่ในรูปของความหนืด ดังนั้นการวัดค่าจึงเป็นการวัดความต้านทานของวัสดุต่อการไหลเนื่องจากแรงเฉือน ส่วนอัตราของแรงเค้นที่มีอิทธิพลต่อคุณลักษณะยืดหยุ่นหนืดนั้นจะเป็นแบบเดียวกันกับอิทธิพลของการลดอุณหภูมิ

พฤติกรรมของกราฟ  $\log E_r(10)$  กับอุณหภูมิของพอลิไทรินจะมีหลายแบบขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.15 กราฟของวัสดุอสตาน (กราฟ C) จะมีลักษณะเหมือนกับกราฟในรูปที่ 2.14 และสำหรับพอลิไทรินที่มีระดับการครอสลิงก์สูง (กราฟ B) จะปรากฏบริเวณที่มีสมบัติคล้ายยางเกิดขึ้นและคงสภาพจนถึงอุณหภูมิมิสลายตัว โดยจะไม่ปรากฏส่วน



รูปที่ 2.15 โมดูลัสการคลายตัวเทียบกับอุณหภูมิของพอลิสไตรีนที่โครงสร้างแบบต่างๆ

### 6.2 การครากแบบยืดหยุ่นหนืด (viscoelastic creep)

วัสดุพอลิเมอร์หลายชนิดอาจไวต่อการเสียรูปในลักษณะที่ขึ้นอยู่กับเวลาเมื่อรับแรงเค้นคงที่ เช่นการเสียรูปในเทอมของการครากแบบยืดหยุ่นหนืด (viscoelastic creep) การเสียรูปประเภทนี้มักจะเกิดที่อุณหภูมิห้องและเกิดภายใต้แรงเค้นที่ต่ำกว่าความแข็งแรงจำนนวนของ

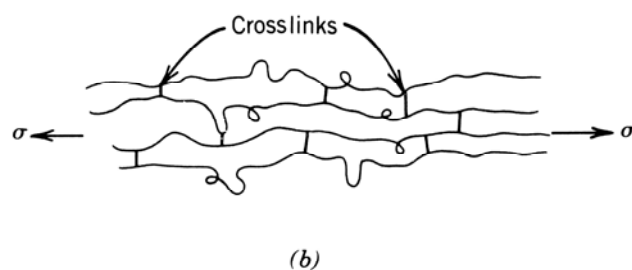
$$E_c(t) = \sigma_0 / \varepsilon(t)$$

เมื่อ  $\sigma_0$  คือค่าแรงเค้นคงที่ที่กระทำ และ  $\varepsilon(t)$  คือค่าความเครียดที่ขึ้นอยู่กับเวลา

โมดูลัสการครากจะมีความไวต่ออุณหภูมิและจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่วนอิทธิพลของโครงสร้างโมเลกุลต่อลักษณะการครากจะเป็นแบบทั่วไป คือความเสี่ยงต่อการเกิดครากลดลงและโมดูลัสการครากจะเพิ่มขึ้นเมื่อระดับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

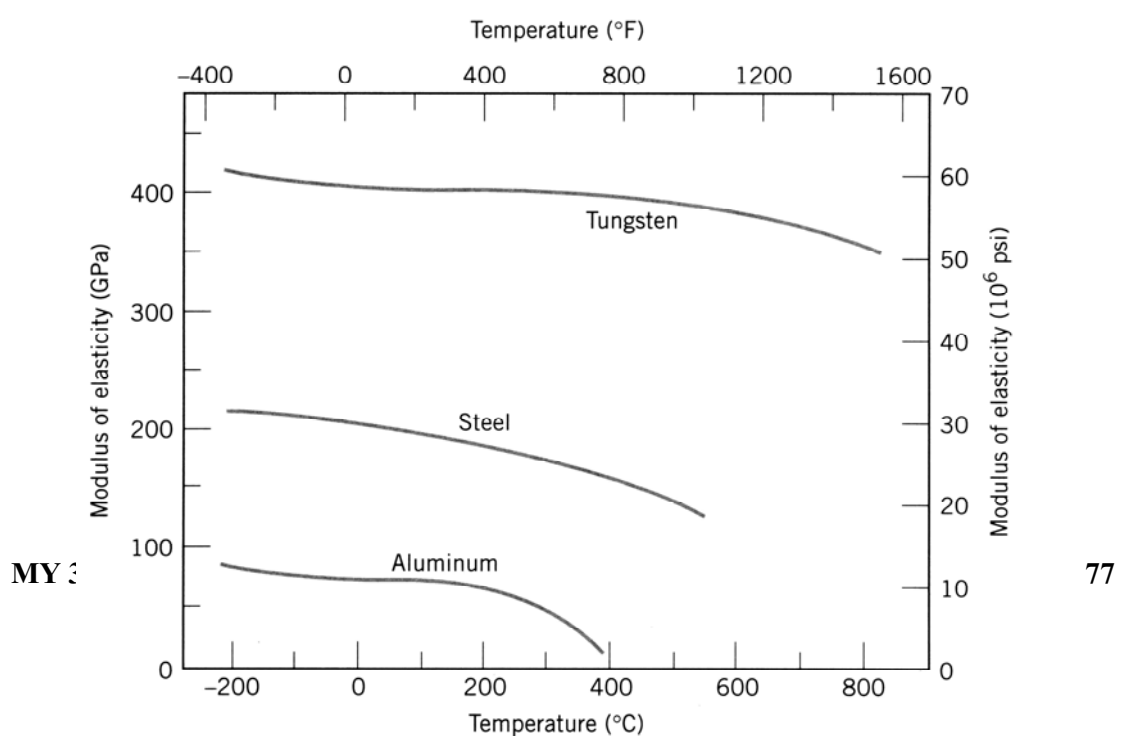
### 7. การเสียรูปของอีลาสโตเมอร์ (deformation of elastomer)

หนึ่งในสมบัติที่น่าสนใจของวัสดุอีลาสโตเมอร์คือความยืดหยุ่นคล้ายยาง นั่นคือความสามารถในการเกิดการเสียรูปได้ค่อนข้างมากและการสปริงตัวกลับสู่รูปทรงเดิม พฤติกรรมลักษณะนี้เริ่มแรกพบในวัสดุยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตามไม่กี่ปีมานี้ได้มีการสังเคราะห์อีลาสโตเมอร์ขึ้นเป็นจำนวนมากพร้อมกับสมบัติที่หลากหลาย คุณสมบัติแรงเค้นความเครียดของวัสดุอีลาสโตเมอร์จะมีลักษณะเหมือนกราฟ C ในรูปที่ 2.1 ซึ่งมีโมดูลัสความยืดหยุ่นค่อนข้างต่ำในขณะที่มีความเครียดเกิดขึ้นอย่างมาก อีลาสโตเมอร์ในช่วงที่ไม่มีแรงเค้นกระทำจะมีสภาพเป็นอสัณฐาน ซึ่งประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลที่อยู่ในลักษณะม้วนเป็นขดและบิดงอเป็นอย่างมาก เมื่อใส่แรงดึงกับวัสดุชนิดนี้ จะเกิดการเสียรูปแบบยืดหยุ่น โดยโครงสร้างบางส่วนจะคลายตัวจากที่ม้วนขดและบิดงอยึดตัวออกเป็นเส้นตรง ซึ่งมีผลทำให้เกิดการยืดตัวของสายโซ่โมเลกุลในแนวของแรงเค้นดึงที่กระทำ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 เมื่อนำแรงเค้นออกสายโซ่จะสปริงตัวกลับสู่สภาพเดิมแบบเดียวกับสภาพก่อนใส่แรงกระทำ ซึ่งทำให้วัสดุกลับคืนสู่รูปทรงเดิมอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 2.16 ลักษณะการเสียรูปแบบยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ที่มีการครอสลิงค์ใน โครงสร้าง

แรงเคลื่อนสำหรับการเสียรูปแบบยืดหยุ่นเป็นพารามิเตอร์ทางเทอร์โมไดนามิกเรียกว่า เอนโทรปี (entropy) ซึ่งเป็นการวัดระดับของความไม่เป็นระเบียบภายในระบบ เอนโทรปีจะ เพิ่มขึ้นตามขนาดของความไม่เป็นระเบียบ อิลาสโตเมอร์ที่ถูกดึงยืดสายโซ่จะยึดเป็นเส้นตรง และมีการจัดเรียงตัวใหม่ทำให้ระบบมีความเป็นระเบียบมากขึ้นและมีเอนโทรปีลดลง และ เมื่อนำแรงดึงออกเอนโทรปีจะกลับเพิ่มขึ้นเนื่องจากสายโซ่กลับไปสู่โครงสร้างเดิมที่ม้วนขด และบิดงอ สองปรากฏการณ์ที่เป็นผลกระทบจากเอนโทรปี คือเมื่อทำการดึงยืดอิลาสโตเมอร์ จะมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น และ โมดูลัสความยืดหยุ่นจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งตรงกันข้าม กับพฤติกรรมที่พบในวัสดุอื่นๆ (ดูรูปที่ 2.17)



MY :

รูปที่ 2.17 แสดง โมดูลัสความยืดหยุ่นเทียบกับอุณหภูมิของโลหะต่างๆ

สถานะที่ทำให้วัสดุพอลิเมอร์อยู่ในรูปของอิลาสโตเมอร์ได้แก่

- วัสดุเกิดผลึกได้ยาก โดยวัสดุอิลาสโตเมอร์จะอยู่ในรูปอสัณฐานซึ่งมีสายโซ่โมเลกุลแบบบิดงอและม้วนเป็นขดภายใต้สภาวะไร้แรงกระทำ
- การหมุนของพันธะสายโซ่โมเลกุลต้องค่อนข้างอิสระ โดยอยู่ในลักษณะที่ม้วนเป็นขดพร้อมที่จะตอบสนองต่อแรงที่กระทำ
- สามารถเกิดการเสีรูปร่างอิลาสติกได้ค่อนข้างสูง และมีการเสีรูปร่างพลาสติกแบบค่อยเป็นค่อยไป (delay) โดยการเคลื่อนตัวของสายโซ่จะถูกจำกัดด้วยการครอสลิงค์ และครอสลิงค์นี้จะเป็นจุดยึดระหว่างสายโซ่ทำให้สายโซ่ไม่สามารถเคลื่อนออกจากกัน จึงมีบทบาทต่อกระบวนการเสีรูปร่างของอิลาสโตเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.16 การครอสลิงค์ในวัสดุอิลาสโตเมอร์หลายชนิดเกิดขึ้นจากกระบวนการที่เรียกว่าวาลคาไนเซชัน (vulcanization)
- สุดท้ายอิลาสโตเมอร์จะต้องอยู่เหนืออุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นยืดหยุ่น ( $T_g$ ) ดังนั้นอุณหภูมิต่ำสุดที่ทำให้วัสดุมีพฤติกรรมคล้ายยางจะขึ้นอยู่กับค่า  $T_g$  ปกติอิลาสโตเมอร์โดยทั่วไปจะมีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วง  $-50$  ถึง  $-90$  °C ( $-60$  ถึง  $-130$  °F) แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  อิลาสโตเมอร์จะมีสมบัติคล้ายแก้วคือแข็งเปราะแบบเดียวกับพฤติกรรมแรงเค้นความเครียดในรูปที่ 2.1 กราฟ A

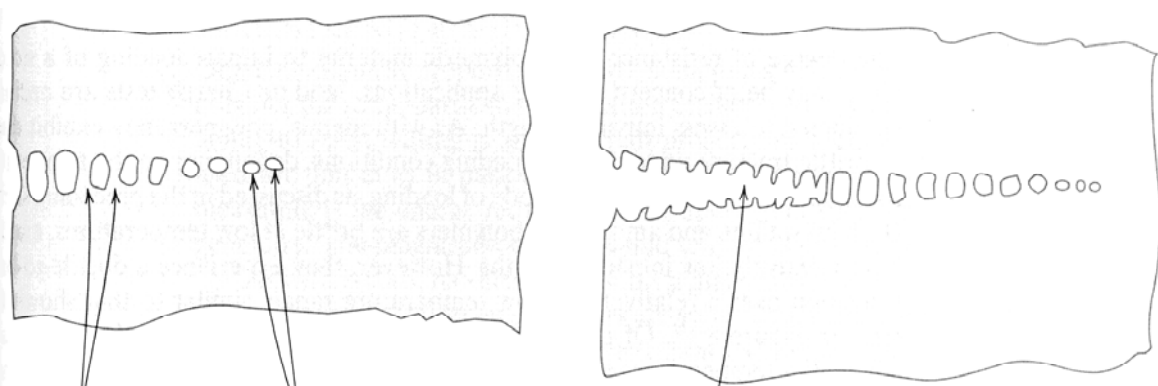
## 8. การแตกหักของพอลิเมอร์ (fracture of polymers)

ความแข็งแรงแตกหัก (fracture strength) ของพอลิเมอร์จะมีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับโลหะและเซรามิก โดยปกติรูปแบบการแตกหักของพอลิเมอร์กลุ่มเทอร์โมเซตจะเป็นแบบเปราะ ปกติส่วนที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการแตกหักจะเป็นบริเวณที่มีการสะสมของแรงเค้น

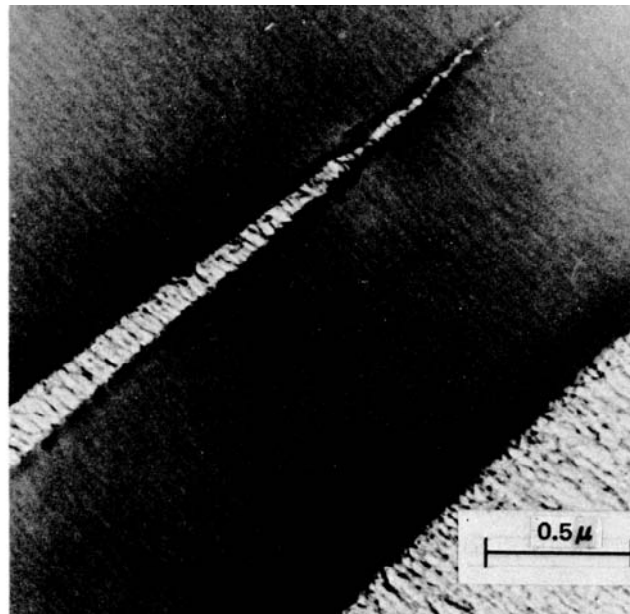


สำหรับพอลิเมอร์กลุ่มเทอร์โมพลาสติกสามารถเกิดการแตกหักได้ทั้งแบบเปราะและแบบเหนียว และวัสดุเทอร์โมพลาสติกหลายชนิดสามารถเปลี่ยนการแตกเหนียวเป็นแตกเปราะได้ ตัวแปรที่ทำให้เกิดการแตกหักแบบเปราะคือการลดอุณหภูมิ การเพิ่มอัตราความเครียด และการมีอยู่ของร่องบากที่มีลักษณะปลายแหลม การเพิ่มความหนาของชิ้นทดสอบ และการปรับโครงสร้างพอลิเมอร์ทางเคมี เซิงสายโซ่โมเลกุลและโครงสร้างจุลภาค เป็นต้น เทอร์โมพลาสติกคล้ายแก้ว (glassy thermoplastic) จะเปราะที่อุณหภูมิก่อนข้างต่ำ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเข้าใกล้บริเวณอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วเป็นขีดหยุด  $T_g$  วัสดุจะเริ่มมีความเหนียวและมีช่วงของการจํานนแบบพลาสติก (plastic yielding) ก่อนเกิดการแตกหัก พฤติกรรมนี้ได้แสดงไว้โดยคุณลักษณะแรงเค้นความเครียดของ polymethyl methacrylate ในรูปที่ 2.3 กล่าวคือ PMMA จะมีความเปราะที่อุณหภูมิ 4 °C และมีความเหนียวที่อุณหภูมิ 60 °C

ปรากฏการณ์หนึ่งที่ทำให้เกิดการแตกหักในพอลิเมอร์เทอร์โมพลาสติกคล้ายแก้วคือการแตกเป็นร่างแหเล็กๆ (crazing) เครซิงนี้เป็นบริเวณที่เกิดการจํานนเฉพาะที่ ซึ่งทำให้เกิดเป็นช่องว่างขนาดเล็ก (microvoids) กับสายเชื่อม (fibrillar bridge) เล็กๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.18a สายเชื่อมที่อยู่ระหว่างช่องว่างเล็กๆ เหล่านี้เป็นกลุ่มสายโซ่โมเลกุลที่มีการจัดเรียงทิศทางตามแนวแรงที่กระทำ และถ้าแรงดึงที่กระทำมากเพียงพอจะทำให้สายเชื่อมยืดออกและขาดในที่สุด เป็นเหตุทำให้ช่องว่างขนาดเล็กเหล่านี้เชื่อมเข้าด้วยกันและโตขึ้นกลายเป็นรอยแตกหัก ดังแสดงในรูปที่ 2.18b เครซิงแตกต่างจากรอยแตกปกติตรงที่สามารถรองรับแรงในแนวพื้นผิวตัดขวาง ยิ่งกว่านั้นกระบวนการเครซิงจะดูดซับพลังงานการแตกหักและส่งผลทำให้ทัฟเนสการแตกของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เครซิงจะก่อให้เกิดบริเวณที่มีแรงเค้นสูงบริเวณรอยข่วน จุดบกพร่องและบริเวณโมเลกุลที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้การลุกลามจะตั้งฉากกับแรงเค้นดึงที่กระทำซึ่งปกติหนาไม่เกิน 5 ไมครอน ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.18 แสดงการแตกหักแบบเกร็งของพอลิเมอร์เทอร์โมพลาสติกแบบแก้ว



รูปที่ 2.19 แสดงการแตกหักแบบเกร็งของพอลิฟีนิลีนออกไซด์ (phenylene oxide)

ทฤษฎีเกี่ยวกับกลไกการแตกหักที่ได้อธิบายในบทก่อนหน้านี้นี้สามารถประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติแข็งเปราะหรือกึ่งเปราะได้ โดยความเสี่ยงของวัสดุต่อการแตกหักเมื่อรอยร้าวปรากฏอาจแสดงในเทอมของความแกร่งการแตกหักจากความเครียดแนวระนาบ (plane strain fracture toughness) ขนาดของ  $K_{Ic}$  จะขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของพอลิเมอร์ เช่น น้ำหนัก

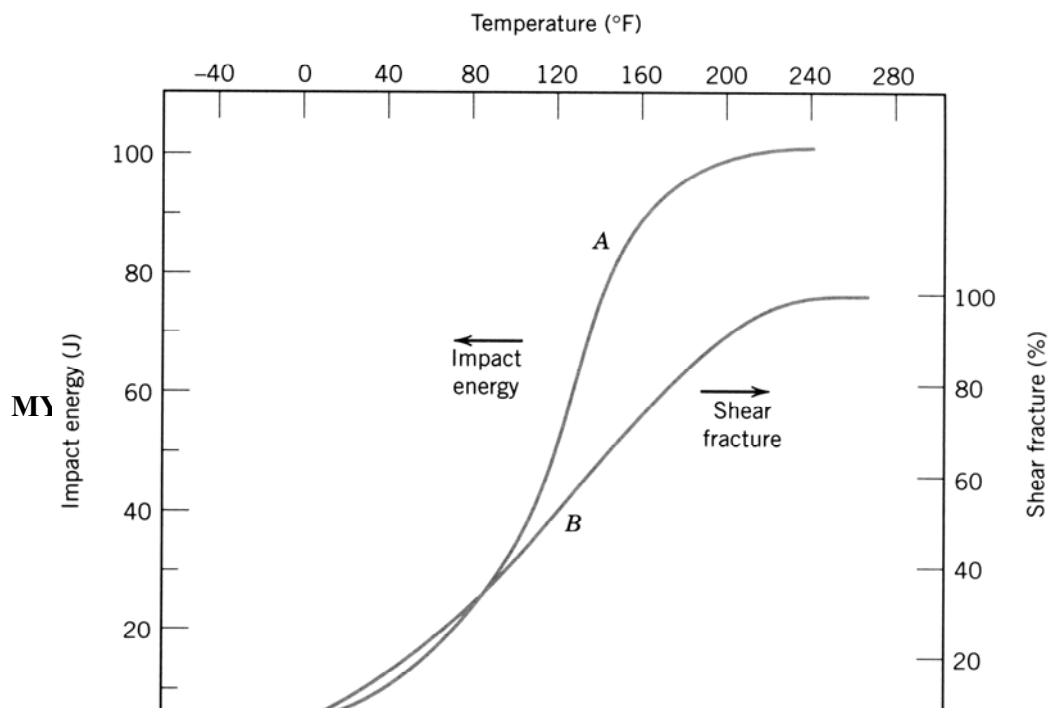
Materials	yeild strangth		$K_{Ic}$	
	MPa	ksi	$MPa(m)^{1/2}$	$ksi(in.)^{1/2}$
Polystyrene (PS)	-	-	0.7 – 1.1	0.64 – 1.0
Polymethyl Methacrylate	53.8 – 73.1	7.8 – 10.6	0.7 – 1.6	0.64 – 1.5
Polycarbonate (PC)	62.1	9.0	2.2	2.0

ตารางที่ 2.3 ค่า  $K_{Ic}$  ของพอลิเมอร์บางชนิด

### 9. คุณลักษณะอื่นๆ ของพอลิเมอร์ (miscellaneous characteristics)

- ความแข็งแรงการกระแทก (impact strength)

ในการใช้งานวัสดุพอลิเมอร์บางอย่างจะเกี่ยวข้องกับระดับความต้านทานแรงกระแทกของวัสดุในมีลักษณะที่ชิ้นงานมีร่องบาก ซึ่งในการทดสอบหาความแข็งแรงการกระแทก (impact strength) นี้จะเป็นแบบเดียวกันกับโลหะ คือจะใช้การทดสอบแบบ Izod และ Charpy โดยในการทดสอบพอลิเมอร์อาจแสดงรอยแตกแบบเหนียวหรือแบบเปราะภายใต้สภาวะการรับแรงกระแทก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ขนาดของชิ้นทดสอบ อัตราความเครียดและรูปแบบของแรงที่กระทำ ทั้งพอลิเมอร์ที่เป็นแบบผลึกและอสัณฐานจะเปราะและมีความแข็งแรงการกระแทกค่อนข้างต่ำที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนสมบัติจากเหนียวเป็นเปราะจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิแคบๆ เช่นเดียวกับกรณีของเหล็กกล้าในรูปที่ 2.20



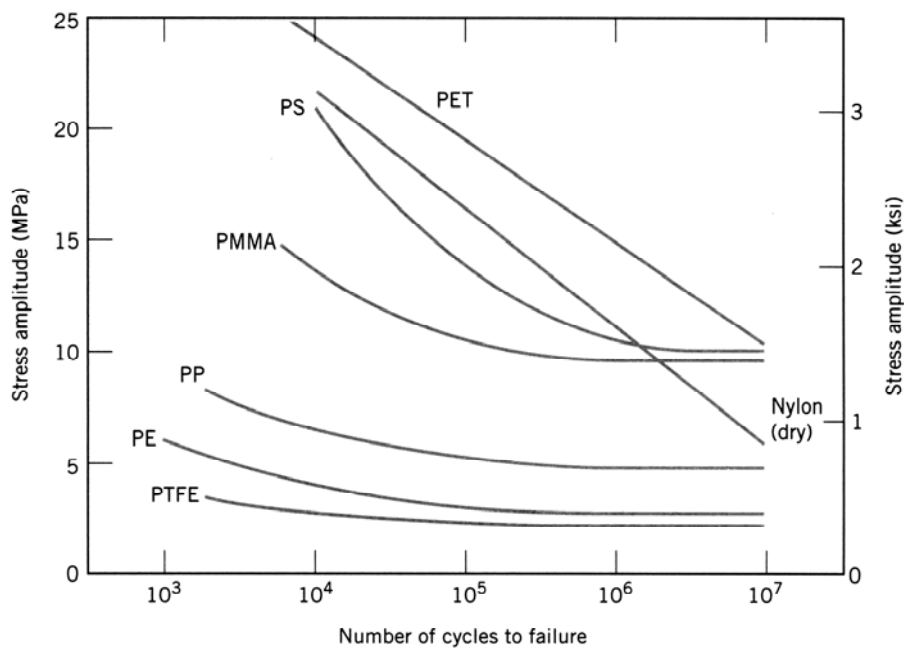
รูปที่ 2.20 แสดงพลังงานการกระแทกเทียบกับอุณหภูมิในการทดสอบการกระแทกแบบ Charpy กับชิ้นงานร่องบากตัววี (V-notch) ของเหล็กกล้า A283

กล่าวคือความแข็งแรงการกระแทกของวัสดุพอลิเมอร์ในช่วงอุณหภูมิสูงจะลดลงทีละน้อยเมื่ออุณหภูมิลดลงโดยพอลิเมอร์ยังคงมีสภาพที่อ่อนนุ่ม และเมื่ออุณหภูมิลดลงช่วงหนึ่งความแข็งแรงการกระแทกจะลดลงอย่างรวดเร็ว และวัสดุจะมีสมบัติเปลี่ยนจากเหนียวเป็นเปราะโดยมีการดูดซับพลังงานน้อยลงอย่างมาก อุณหภูมิที่วัสดุมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากเหนียวเป็นเปราะนี้เรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพจากเหนียวเป็นเปราะ อุณหภูมินี้มีความสำคัญมากเมื่อนำวัสดุพอลิเมอร์ไปใช้งานในสภาวะหรือบรรยากาศที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในช่วงกว้างและครอบคลุมอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะของพอลิเมอร์นี้ ปกติในการทดสอบการกระแทกทั้งสองแบบจะใช้ในการวัดสมบัติหรือคุณลักษณะสองอย่างที่สำคัญของวัสดุพอลิเมอร์ คือความแข็งแรงการกระแทกที่อุณหภูมิห้องกับความแข็งแรงการกระแทกที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพจากเหนียวเป็นเปราะ ซึ่งจะมีค่าต่ำกว่าที่อุณหภูมิห้อง

- การล้า (fatigue)

พอลิเมอร์อาจเกิดความเสียหายจากการล้าภายใต้การรับแรงแบบเวียนรอบสลับกันระหว่างแรงของสองชนิดแบบซ้ำๆเช่นเดียวกับโลหะ การล้าของวัสดุสามารถเกิดขึ้นได้ที่ระดับแรงเค้นที่ต่ำกว่าความแข็งแรงจํานนของวัสดุ การทดสอบการล้ากับวัสดุพอลิเมอร์อาจ

พฤติกรรมการล้าของพอลิเมอร์จะอ่อนไหวต่อความถี่ของการใส่แรงมากกว่าโลหะอย่างมาก การหมุนพอลิเมอร์ด้วยรอบความถี่สูงและหรือด้วยแรงเค้นค่อนข้างสูงสามารถทำให้เกิดความร้อนเฉพาะบริเวณซึ่งอาจทำให้เกิดความเสียหายขึ้นจากการอ่อนตัวลงของวัสดุมากกว่าที่จะมาจากผลของกระบวนการการล้า



รูปที่ 2.21 กราฟการล้าต่อจำนวนรอบของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

- ความแข็งแรงการฉีกขาดและความแข็ง (tear strength and hardness)

สมบัติทางกลอื่นๆ ที่บางครั้งมีอิทธิพลต่อความเหมาะสมในการนำพอลิเมอร์ไปใช้งานบางอย่าง หนึ่งในนั้นคือการต้านทานการฉีกขาดและความแข็ง ความสามารถในการต้าน

ในชิ้นงานโลหะความแข็งจะแสดงถึงความต้านทานของวัสดุต่อการขีดข่วน การเกิดเป็นรอยกด การเสีรูปร่าง และอื่นๆ ในทำนองเดียวกัน พอลิเมอร์จะอ่อนนุ่มมากกว่าโลหะ และเซรามิก และการทดสอบความแข็งส่วนใหญ่จะทำโดยเทคนิคของการทำให้เกิดรอยกด เช่นเดียวกับที่ใช้กับโลหะ การทดสอบแบบ Rockwell บ่อยครั้งใช้กับพอลิเมอร์ เทคนิคการกดอื่นๆ เพื่อทำให้เกิดรอยลงไปบนเนื้อวัสดุ ได้แก่ Durometer และ Barcol

## 10. สรุป (summery)

พอลิเมอร์บนพื้นฐานพฤติกรรมแรงเค้นความเครียดโดยทั่วไปจะสามารถแบ่งออกได้เป็นสามกลุ่มคือแข็งเปราะ นิ่มเหนียว และยืดหยุ่นอย่างมาก วัสดุเหล่านี้มีความแข็งแรงและสติฟเนสน้อยกว่าโลหะและมีสมบัติทางกลที่อ่อนไหวต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

พอลิเมอร์กิ่งผลึกที่มีโครงสร้างแบบ spherulite จะมีกลไกของการเสีรูปร่างแบบพลาสติก โดยการเสีรูปร่างจากแรงดึงจะเกิดขึ้นหลายขั้นตอนทั้งส่วนของ tie chain ในบริเวณออสถฐาน และส่วนของ chain-folded ในบริเวณผลึกที่แยกออกจาก lamellae ซึ่งจะเกิดการจัดเรียงทิศทางในแนวของแรงดึง ความแข็งแรงของวัสดุเหล่านี้อาจเพิ่มขึ้นจากการเกิดครอสลิงค์โดยการสัมผัสรังสี รวมทั้งความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นและการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

เทคนิคของการเกิดผลึก การหลอมเหลวและการเปลี่ยนสภาพจากเหนียวเป็นเปราะของโมเลกุลพิจารณาได้โดยการวัดอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพจากเหนียวเป็นเปราะและอุณหภูมิการหลอมเหลวเป็นสำคัญ อุณหภูมิเหล่านี้มีความสำคัญต่อช่วงอุณหภูมิการนำไปใช้งานและการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์ ค่า  $T_g$  และ  $T_m$  จะเพิ่มขึ้นตามค่าสติฟเนสของสายโซ่ที่เพิ่มขึ้น โดยสติฟเนสจะสูงขึ้นตามปริมาณของพันธะคู่ในสายโซ่และขนาดหรือความ

พฤติกรรมทางกลในสถานะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะทำให้สามารถแยกประเภทของพอลิเมอร์ว่าเป็นเทอร์โมพลาสติกหรือเทอร์โมเซต กล่าวคือเทอร์โมพลาสติกจะอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อนและแข็งเปราะเมื่อลดอุณหภูมิ โดยพฤติกรรมทั้งสองสามารถเกิดสลับกันไปมาได้ ในขณะที่เทอร์โมเซตจะแข็งเปราะเมื่อลดอุณหภูมิแต่ไม่อ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน ส่วนพฤติกรรมทางกลแบบยืดหยุ่นหนืดเป็นพฤติกรรมที่อยู่ระหว่างยืดหยุ่นกับไหลหนืดซึ่งจะมีอยู่ในวัสดุพอลิเมอร์บางชนิด โดยจะแสดงค่าในรูปของโมดูลัสการคลายตัว (relaxation modulus) ซึ่งเป็น โมดูลัสความยืดหยุ่นที่ขึ้นกับเวลา ขนาดของโมดูลัสการคลายตัวจะว่องไวมากต่ออุณหภูมิ ดังนั้นการใช้งานวัสดุอีลาสโตเมอร์จึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิช่วงนี้ และวัสดุอีลาสโตเมอร์ที่โครงสร้างอัสฐานและมีการครอสลิงค์เล็กน้อยจะสามารถยืดออกอย่างมาก โดยการเสียรูปเกิดจากการคลายตัวของสายโซ่ที่พับงอหรือม้วนเป็นขดตามขนาดของแรงที่กระทำ การครอสลิงค์จะเกิดในระหว่างกระบวนการวัลคาไนซ์ อีลาสโตเมอร์ส่วนใหญ่จะเป็น โคพอลิเมอร์ ส่วนอีลาสโตเมอร์ที่เป็นวัสดุอินทรีย์ได้แก่ อีลาสโตเมอร์ซิลิโคน เป็นต้น

ความแข็งแรงการแตกหักของวัสดุพอลิเมอร์จะมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับโลหะและเซรามิก โดยสามารถเกิดการแตกหักทั้งในรูปของการแตกเปราะและแตกเหนียว นอกจากนี้วัสดุเทอร์โมพลาสติกบางชนิดยังสามารถเปลี่ยนสภาพจากเหนียวเป็นเปราะได้ด้วยการลดอุณหภูมิ เพิ่มอัตราความเครียดและหรือการเปลี่ยนรูปทรงหรือความหนาของชิ้นงาน เทอร์โมพลาสติกคล้ายแก้วบางชนิดกระบวนการเกิดการแตกหักอาจเป็นแบบร้าวแห่เล็กๆ (crazing) ซึ่งการแตกแบบนี้จะสามารถเพิ่มทัฟเนสและความเหนียวของวัสดุ

## 11. คำถามท้ายบท (Questions)

1. จากข้อมูลแรงเค้นความเครียดของ Polymethyl methacrylate ในรูปที่ 2.3 จงหาค่าโมดูลัสยืดหยุ่นและความแข็งแรงดึงที่อุณหภูมิห้อง (20 °C หรือ 68 °F) แล้วเปรียบเทียบกับค่าที่ให้ในตารางที่ 2.1
2. อธิบายการเสียรูปถาวรของพอลิเมอร์กึ่งผลึกและการเสียรูปยืดหยุ่นของอีลาสโตเมอร์

3. อธิบายอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุล ระดับความเป็นผลึกและการมีอยู่ของครอสลิงค์ ต่อความแข็งแรงของพอลิเมอร์ที่งัดผลึกมาพอเข้าใจ
4. normal butane และ isobutane มีจุดเดือด  $-0.5$  และ  $-12.3$  °C ( $31.1$  และ  $9.9$  °F) ตามลำดับ อธิบายการมีจุดเดือดที่ต่างกันนี้บนพื้นฐานของโครงสร้างโมเลกุล
5. อธิบายความเป็นไปได้ที่พอลิเมอร์หนึ่งในแต่ละข้อต่อไปนี้จะมีความแข็งแรงดึงมากกว่าพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง พร้อมเหตุผลประกอบ
  - 5.1 syndiotactic polystyrene น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย  $600,000$  g/mol เทียบกับ atactic polystyrene น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย  $500,000$  g/mol
  - 5.2 random acrylonitrile-butadiene copolymer ที่มีการครอสลิงค์ร้อยละ 10 เทียบกับ block acrylonitrile-butadiene copolymer ที่มีการครอสลิงค์ร้อยละ 5
  - 5.3 network polyester เทียบกับ highly branched polypropylene
6. อธิบายปรากฏการณ์ความเหนียวหนืด (viscoelasticity) มาพอเข้าใจ
7. ถามว่าความแข็งแรงดึงของ polychlorotrifluoroethylene จะมีค่ามากกว่า น้อยกว่า หรือเท่ากับเมื่อเทียบกับ polytetrafluoroethylene ถ้าทั้งสองมีน้ำหนักโมเลกุลและระดับความเป็นผลึกเท่ากัน เพราะเหตุใด
8. อธิบายความเป็นไปได้ที่พอลิเมอร์หนึ่งในแต่ละข้อต่อไปนี้จะมียุคหลอมเหลวสูงกว่าพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง พร้อมเหตุผลประกอบ
  - 8.1 isotactic polystyrene ความหนาแน่น  $1.12$  g/cm<sup>3</sup> และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย  $150,000$  g/mol เทียบกับ syndiotactic polystyrene ความหนาแน่น  $1.1$  g/cm<sup>3</sup> และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย  $125,000$  g/mol
  - 8.2 linear polyethylene ซึ่งมีระดับการพอลิเมอไรซ์  $5,000$  เทียบกับ linear and isotactic polypropylene ที่มีระดับการพอลิเมอไรซ์  $6,500$
  - 8.3 branched and isotactic polystyrene ซึ่งมีระดับการพอลิเมอไรซ์  $4,000$  เทียบกับ linear และ isotactic polypropylene ที่มีระดับการพอลิเมอไรซ์  $7,500$
9. เมื่อนำพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งไปทำการทดสอบ relaxation พบว่าค่าแรงคืนที่วัดได้ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของเวลาดังสมการ

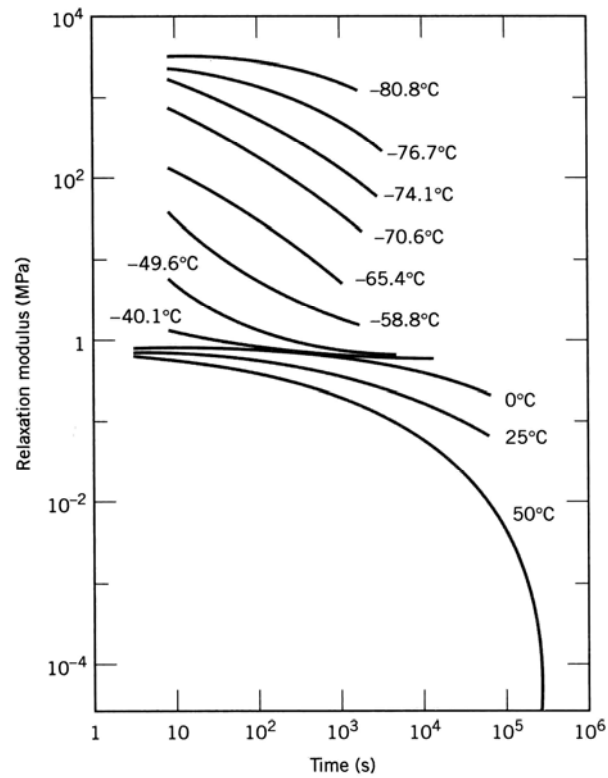


$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp(-t/\tau)$$

เมื่อ  $\sigma(t)$  คือแรงเค้นที่ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของเวลาและ  $\sigma(0)$  คือแรงเค้นเริ่มต้น ส่วน  $t$  เป็นเวลาในการทดสอบ relaxation และ  $\tau$  คือค่าคงที่ของวัสดุที่ขึ้นอยู่กับเวลา โดยในการทดสอบ relaxation กระทำที่ความเครียด 0.6 จงหาค่า  $E_r(10)$  ของพอลิเมอร์นี้ ถ้าแรงเค้นเริ่มต้นเท่ากับ 2.76 MPa (400 psi) และแรงเค้นสุดท้ายหลังจากที่ทำการทดสอบไป 60 s เท่ากับ 1.72 MPa (250 psi)

10. ลองเขียนกราฟความเครียดกับเวลาแบบเดียวกับรูปที่ 2.12 ของ polystyrene ที่มีโครงสร้างแบบต่างๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังนี้
  - 10.1 โครงสร้างอสัญฐานที่ 120 °C
  - 10.2 โครงสร้างครอสลิงค์ที่ 150 °C
  - 10.3 โครงสร้างผลึกที่ 150 °C
  - 10.4 โครงสร้างครอสลิงค์ที่ 50 °C
11. อธิบายความแตกต่างของกระบวนการทดสอบ stress relaxation กับ viscoelastic creep พร้อมระบุตัวแปรและวิธีการหาค่าแปรที่สนใจของแต่ละการทดสอบ
12. ลองเขียนกราฟลีดอกของโมดูลัสการคลายตัว (relaxation modulus) กับเวลา ของพอลิเมอร์แบบอสัญฐานในลักษณะเดียวกันกับกราฟ C ในรูปที่ 2.15 เมื่อพอลิเมอร์มีคุณลักษณะบางอย่างเปลี่ยนไปดังต่อไปนี้
  - 12.1 เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น กราฟจะมีลักษณะเปลี่ยนไปอย่างไร เพราะเหตุใด
  - 12.2 เมื่อปริมาณการครอสลิงค์เพิ่มขึ้น กราฟข้างต้นจะมีลักษณะเปลี่ยนไปอย่างไร เพราะเหตุใด

13. จากรูปที่ 2.22 กราฟล็อกของ  $E_r(t)$  กับล็อกของเวลาของ polyisobutylene ที่อุณหภูมิต่างๆ ให้เขียนกราฟ  $E_r(10)$  กับอุณหภูมิ พร้อมหาค่า  $T_g$  จากกราฟที่ได้



รูปที่ 2.22 กราฟล็อกโมดูลัสการคลายตัวกับล็อกเวลาของ polyisobutylene

14. หัวตัวแปรหลักที่ทำให้เทอร์โมพลาสติกเกิดการแตกหักแบบเปราะมีอะไรบ้าง