

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 การย่อยสลายพหุด้วยกระบวนการทางเคมี

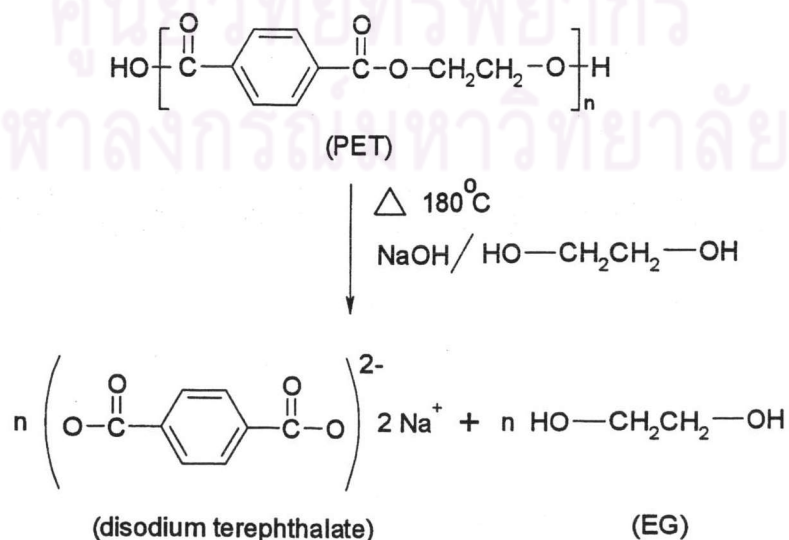
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือเพท คือ พอลิเอสเตอร์แบบเส้นที่อิมิตัวที่มีความสำคัญในทางอุตสาหกรรมตัวหนึ่ง ซึ่งเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทเรฟทาติก หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเตอร์ระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับไดเมทิลเทเรฟทาเลต เพทมีจุดหลอมตัวสูงและละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ยาก จึงได้มีการนำมาผลิตเป็นเส้นใยสิ่งทอและเป็นวัสดุสำหรับการค้าในชื่อของ ไมลาร์ (Mylar) แดครอน (Dacron) และเทอริลีน (Terylene) ต่อมาในปี ค.ศ. 1970 ได้มีการพัฒนาเพทเพื่อใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ทดแทนแก้วและโลหะในรูปของขวดน้ำดื่ม ขวดน้ำอัดลม ซึ่งผลิตภัณฑ์จากเพทที่ได้มีความทนต่อแรงกระแทก ใส น้ำหนักเบา และสามารถป้องกันการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีแม้ที่ความดันสูง รวมถึงมีความปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัสและไม่ทำให้รสชาติเสีย จึงนิยมนำเพทไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อย่างกว้างขวาง เช่น ผลิตเป็นขวดน้ำมันพีช ขวดน้ำดื่ม บรรจุภัณฑ์อาหาร ยา และสารเคมี เป็นต้น แต่เนื่องจากการใช้งานของเพทเป็นแบบใช้แล้วทิ้ง ทำให้ขยะพลาสติกจากขวดเพทมีปริมาณสูง ดังนั้นการย่อยสลายเพทเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่หรือที่เรียกกันว่ารีไซเคิลเพทจึงเป็นที่สนใจกันมากทั้งในด้านช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกและยังเป็นการใช้วัตถุดิบอย่างคุ้มค่าอีกด้วย

การย่อยสลายเพทมีทั้งแบบทางกายภาพและทางเคมีซึ่งการย่อยสลายทางกายภาพจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของพลาสติกหรือพอลิเมอร์ เพียงแต่จำเป็นต้องคัดแยกประเภทและทำความสะอาดก่อนที่จะนำกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่ สำหรับการย่อยสลายทางเคมีจัดเป็นเทคโนโลยีที่ได้ถูกพัฒนาเพื่อเปลี่ยนพลาสติกให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆ รวมทั้งพอลิเมอร์ได้อีกด้วย นอกจากนี้การย่อยสลายทางเคมีเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้องคัดแยกประเภทพลาสติกเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีที่ใช้จะเกิดกับพลาสติกแต่ละชนิดอยู่แล้ว ซึ่งผลผลิตที่ได้สามารถนำไปกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกสารโมเลกุลเล็กชนิดต่างๆ ออกจากกัน<sup>1,2</sup>

ปัจจุบันการย่อยสลายขวดพลาสติกด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้อย่างกว้างขวางและสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เมทาโนลิซิส (metanolysis) ไกลคอลลิซิส (glycolysis) ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) อะมิโนลิซิส (aminolysis) และ แอซิโดลิซิส (acidolysis)<sup>3</sup> เป็นต้น

มีงานวิจัยจำนวนมากที่ได้ศึกษาการย่อยสลายพลาสติกด้วยกระบวนการไฮโดรลิซิสและ แอลกอฮอล์ลิซิสและพบว่ามีความง่าย ตัวอย่างเช่น พลาสติกสามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ในตัวกลางน้ำโดยกรดหรือเบสแก่ แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายในน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยาก ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย สำหรับกระบวนการแอลกอฮอล์ลิซิส เช่น เมทาโนลิซิสและเอทิลีนไกลคอลลิซิส ซึ่งผลผลิตได้แก่ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate) และไดไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (di(hydroxyethyl)terephthalate) ซึ่งสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการแอลกอฮอล์ลิซิสมีข้อด้อยหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล และการมีปริมาณโอลิโกเมอร์ (oligomers) ที่เหลือจากปฏิกิริยา<sup>4,5</sup>

จากการศึกษากระบวนการอัลคาไลดีคอมโพสิชัน (alkali decomposition) ของพลาสติกด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ในตัวกลางเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ พบว่าได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น โดยใช้ภาวะของปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงมากนัก คือการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180°C สามารถย่อยสลายพลาสติกได้อย่างสมบูรณ์ในเวลาเพียง 15 นาที ผลผลิตที่ได้คือเอทิลีนไกลคอลและไดโซเดียมเทเรฟทาเลตซึ่งเป็นของแข็งสามารถแยกออกจากของผสมได้ง่าย<sup>6</sup> ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังสมการ



นอกจากนี้การเติม ethereal solvent เช่น ไดออกเซน (dioxane) THF (tetrahydrofuran) และไดเมทอกซีอีเทน (dimethoxyethane) ลงไปในปฏิกิริยาร่วมกับเอทิลีนไกลคอล ช่วยให้สามารถลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลงมาที่  $100^{\circ}\text{C}$

## 2.2 พอลิโพรพิลีน

ในปี ค.ศ. 1869 Berthelot ได้นำโพรพิลีนมาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้เป็นของเหลวหนืดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและใช้งานในอุตสาหกรรมไม่ได้ ต่อมาในปี ค.ศ. 1955 Natta G. และคณะได้สังเคราะห์พอลิโพรพิลีนน้ำหนักโมเลกุลสูงได้เป็นผลสำเร็จโดยการใช้อนุพันธ์ออร์กาโนเมทัลลิก (organo metallic) ที่มีไททาเนียมและอลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ และในปี ค.ศ. 1965 พอลิโพรพิลีน ออกวางจำหน่ายเป็นครั้งแรกโดยบริษัท Hoechst AG<sup>7</sup>

พอลิโพรพิลีนเป็นสเตอริโอเรกูลาร์พอลิเมอร์ (stereoregular polymer) ที่มีความสำคัญทางการค้าตัวหนึ่ง พอลิโพรพิลีนถูกปรับปรุงให้เป็นพอลิเมอร์ที่มีความหลากหลายทางด้านโครงสร้างทางเคมี เช่น พอลิโพรพิลีนไฮโมพอลิเมอร์ พอลิโพรพิลีนโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymer) และแบบบล็อก (block copolymer) นอกจากนี้ยังมีการปรับปรุงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ทำให้สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขวาง<sup>8</sup> เช่น งานฉีดขึ้นรูปชิ้นส่วนอุปกรณ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้งานในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนรถยนต์ งานฉีดท่อน้ำหรือแผ่นฟิล์มที่มีการดึงยืดทิศทางเดียวและสองทิศทาง อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ และอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น

### 2.2.1 โครงสร้างของพอลิโพรพิลีน

พอลิโพรพิลีนไฮโมพอลิเมอร์ประกอบด้วยส่วนของโมเลกุลโพรพิลีนในสายโซ่โมเลกุล ซึ่งโครงสร้างที่ไม่สมมาตรของโพรพิลีนนำไปสู่การจัดเรียงทิศทางโมเลกุลภายในสายโซ่ได้ 3 แบบ คือ

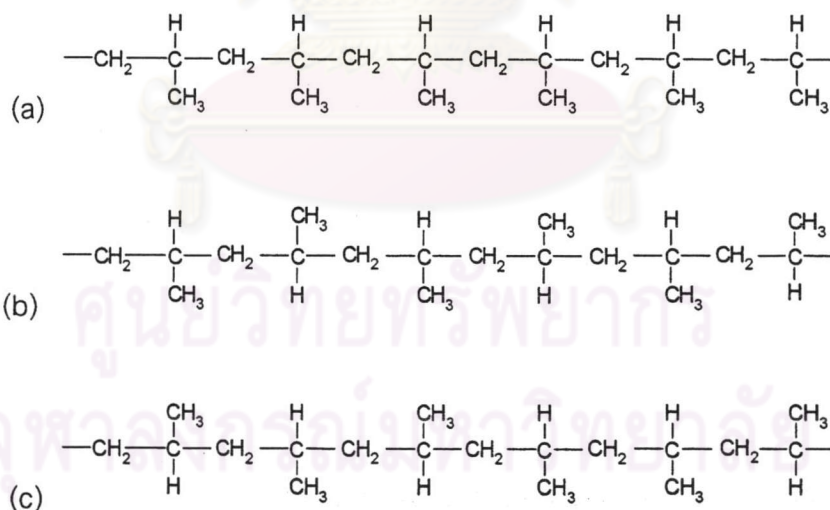
1. แบบหัวต่อหาง (head to tail)
2. แบบหัวต่อหัว (head to head)
3. แบบหางต่อหาง (tail to tail)

จากผลด้านสเตอริก (steric effect) ของหมู่เมทิลทำให้เกิดการจัดเรียงแบบหัวต่อหางเป็นส่วนใหญ่ ได้เป็นสายโซ่พอลิโพรพิลีนที่มีความเป็นระเบียบทางเคมีสูง ซึ่งถ้าในโครงสร้างมีการจัด

เรียงแบบหัวต่อหัวและแบบหางต่อหางจะทำให้เกิดข้อบกพร่องทางโครงสร้างเคมีบนสายโซ่พอลิโพรพิลีน และจากการที่หมู่เมทิลมีตำแหน่งอยู่บนคาร์บอนอสมมาตรจึงเกิดโครงสร้างแบบสเตอริโอ (stereo configurations) ได้ 3 แบบ คือ

1. ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน (Isotactic polypropylene, iPP) คือการมีหมู่เมทิลอยู่ด้านเดียวกันของระนาบตลอดสายโซ่โมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.1(a)
2. ซินดิโอแทกติกพอลิโพรพิลีน (Syndiotactic polypropylene, sPP) คือการมีหมู่เมทิลอยู่สลับกันคนละด้านของระนาบสายโซ่โมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.1(b)
3. อะแทกติกพอลิโพรพิลีน (Atactic polypropylene, aPP) คือการมีหมู่เมทิลอยู่แบบสุ่มบนแต่ละด้านของระนาบ ดังแสดงในรูปที่ 2.1(c) ซึ่งอะแทกติกพอลิโพรพิลีนสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาแบบแรดิคัลระบบเก่าทำให้ได้พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถเกิดผลึกได้

การใช้ตัวเร่งซีเกลอร์เนตตาที่มีความจำเพาะทำให้สามารถเลือกสังเคราะห์พอลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติกหรือซินดิโอแทกติกได้ ซึ่งพอลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้าง 2 แบบนี้สามารถเกิดผลึกได้โดยการจัดเรียงส่วนของสายโซ่โมเลกุลขนานกับสายโซ่ข้างเคียงอย่างต่อเนื่องกันไป



รูปที่ 2.1 โครงสร้างแบบสเตอริโอของพอลิโพรพิลีน (a) ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน (b) ซินดิโอแทกติกพอลิโพรพิลีน และ (c) อะแทกติกพอลิโพรพิลีน

## 2.2.2 สมบัติทางกายภาพของพอลิโพรพิลีน

ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนมีโครงสร้างเชิงเส้นตรงโดยตลอด ปรากฏจากสาขาโซ่ไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไปที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนมีความเป็นผลึกสูงต่างจากอะแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิด ซึ่งการละลายของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนจะเกิดขึ้นได้เฉพาะที่อุณหภูมิสูง (130-170°C) ในตัวทำละลายฮาโลจีเนตเตตระโรแมติก ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนทนต่อการดและเบสเป็นอย่างดีและเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีทั่วไป อย่างไรก็ตามเสถียรภาพของพอลิเมอร์นี้ต่อความร้อน แสง และตัวออกซิไดซ์มีน้อยกว่าพอลิเอทิลีนเพราะมีไฮโดรเจนอะตอมที่ต่ออยู่กับคาร์บอนองศา 3 (tertiary carbon) ดังนั้นก่อนนำไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนไปใช้งานต้องมีการเติมสารแอนติออกซิแดนท์และอัลตราไวโอเล็ตสเตบิไลเซอร์

## 2.2.3 โครงสร้างผลึกในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน

ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกที่มีแนวโน้มเกิดผลึกได้สูงเนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีในสายโซ่ที่มีความเป็นระเบียบ ซึ่งโคพอลิเมอร์แบบบล็อกและแบบสุ่มของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีปริมาณโคมอนอเมอร์ชนิดอื่นเพียงเล็กน้อยก็ให้แนวโน้มในลักษณะเดียวกัน โดยสายโซ่โมเลกุลของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนมีคอนฟอร์เมชันของสายโซ่แบบ 2 x 3/1 (tgtg) และหมู่แทนที่อสมมาตรของหมู่เมทิลทำให้เกิดการหมุนรอบแกนสันหลัง (backbone) ได้ 2 แบบ คือ เกลียววนขวา (right-handed helices) และเกลียววนซ้าย (left-handed helices) ทำให้โครงสร้างผลึก (crystal structures หรือ polymorphs) ในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่เกิดจากการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลมี 4 แบบ<sup>1,9</sup> คือ

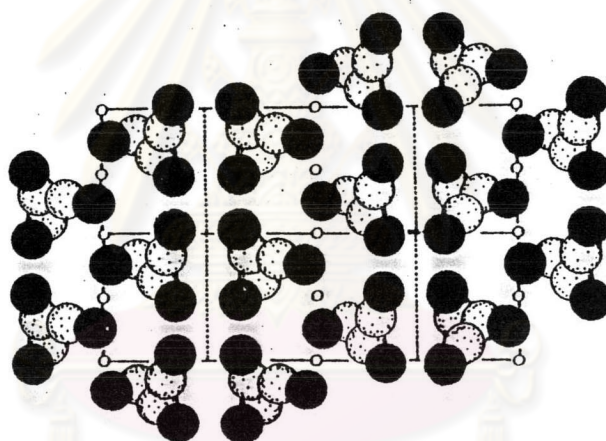
1. รูปผลึกแบบมอนอคลินิก (monoclinic form) หรือแบบอัลฟา (alfa form,  $\alpha$ -iPP)
2. รูปผลึกแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal form) หรือแบบเบตา (beta form,  $\beta$ -iPP)
3. รูปผลึกแบบไตรคลินิก (triclinic form) หรือแบบแกมมา (gamma form,  $\gamma$ -iPP)
4. รูปผลึกแบบสเมกติก (smectic form)

โดยปกติโครงสร้างผลึกในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนจะประกอบด้วยผลึกแบบอัลฟาเป็นหลัก

### 2.2.3.1 รูปผลึกแบบอัลฟา

รูปผลึกแบบอัลฟาถูกค้นพบครั้งแรกโดย Natta G. ในปี ค.ศ. 1956 โดยรูปผลึกแบบอัลฟาเป็นรูปผลึกที่เกิดขึ้นเป็นส่วนใหญ่ในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ได้จากการลดอุณหภูมิของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนหลอมเหลวหรือจากสารละลายไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน

จากการศึกษาด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ายูนิตเซลล์ (unit cell) ของรูปผลึกแบบอัลฟา คือ มอนอคลินิกแลตทิส (monoclinic lattice) ที่มี lattice constant  $a = 0.666$  nm,  $b = 2.078$  nm,  $c = 0.6495$  nm,  $\beta = 99.62^\circ$  และ  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  ความหนาแน่นของผลึกเท่ากับ  $0.936$  g/cm<sup>3</sup> โดยมีการจัดเรียงสายโซ่ที่มีเกลียววนซ้ายหันเข้าหาสายโซ่ที่มีเกลียววนขวาอย่างเป็นระเบียบและต่อเนื่อง ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ภาพฉายยูนิตเซลล์ของรูปผลึกแบบอัลฟาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนบนระนาบ  $ab$  โดยแกน  $c$  ตั้งฉากกับระนาบ<sup>7</sup>

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่ารูปผลึกแบบอัลฟามีอุณหภูมิหลอมผลึกสมดุล (equilibrium melting point,  $T_m^\circ$ ) ที่ประมาณ  $208 \pm 8^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>

การหาปริมาณผลึกของรูปผลึกแบบอัลฟาในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนสามารถทำได้หลายวิธีเช่นเดียวกับที่ใช้กับพอลิเมอร์กึ่งผลึกทั่วไป เช่น การวัดความหนาแน่น การใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และการใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน เป็นต้น<sup>7</sup>

การวัดความหนาแน่น สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกได้จากสมการ

$$\alpha_c = d_c(d-d_c) / d(d_c-d_a)$$

เมื่อ  $d$   $d_c$  และ  $d_a$  คือค่าความหนาแน่นที่ได้การทดสอบ ความหนาแน่นของผลึกอัลฟา และความหนาแน่นของส่วนอสัณฐาน ตามลำดับ ซึ่งความหนาแน่นของผลึกแบบอัลฟาและของส่วนอสัณฐานจากการคำนวณมีค่าเท่ากับ  $0.936 \text{ g/cm}^3$  และ  $0.85\text{-}0.87 \text{ g/cm}^3$  ตามลำดับ

การใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกได้จากสมการ

$$\alpha_c = A_c / (A_c + kA_a)$$

เมื่อ  $A_c$  คือพื้นที่ได้ฟีกของผลึก และ  $A_a$  คือพื้นที่ของอสัณฐาน ซึ่งค่า  $k$  เป็น correction factor และมีค่าเข้าใกล้ 1 สำหรับกรณีของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน

การใช้เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อน สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกได้จากสมการ

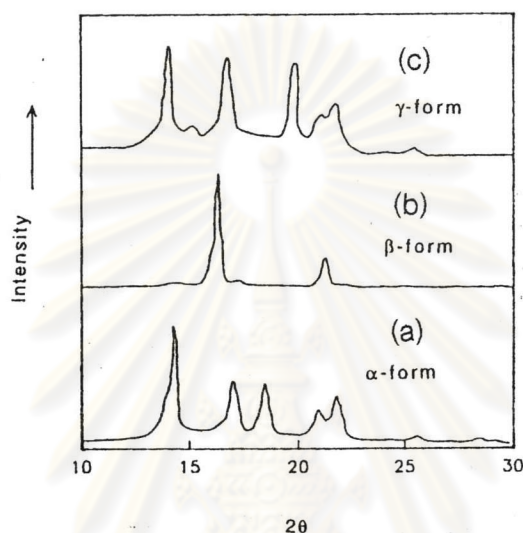
$$\alpha_c = \Delta H_f / \Delta H^\circ_f$$

เมื่อ  $\Delta H_f$  คือค่าความร้อนของการหลอมเหลวที่ได้จากการทดลอง และ  $\Delta H^\circ_f$  คือค่าความร้อนของการหลอมเหลวมาตรฐาน (standard heat of fusion) ของรูปผลึกแบบอัลฟา 100%

โดยทั่วไปการเกิดผลึกของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนหลอมเหลวจะเพิ่มขึ้นได้โดยการเติมสารก่อผลึกที่เป็น heterogeneous nuclei ทำให้สเฟียรูไลต์ที่มีขนาดเล็กลง เป็นผลให้สมบัติด้านการมองเห็นและสมบัติเชิงกลดีขึ้น ซึ่งสิ่งแปลกปลอมที่มีขนาดเล็ก เช่น ของแข็ง ของเหลวหรือฟองแก๊สล้วนสามารถชักนำให้เกิดนิวเคลียสของสเฟียรูไลต์ได้ โดยสารเคมีที่สามารถก่อผลึกในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนได้มีหลายชนิด ได้แก่ โซเดียม ที-บิวทิล เบนโซเอต (sodium t-butyl benzoate) โมโนไฮดรอกซิลอะลูมิเนียม (monohydroxylaluminum) พารา-ที-บิวทิลเบนโซเอต (p-t-butyl benzoate) โซเดียม พารา-เมทิล เบนโซเอต (sodium p-methyl benzoate) โซเดียม เบนโซเอต (sodium benzoate) คอลลอยด์ซิลเวอร์ (colloidal silver) คอลลอยด์โกลด์ (colloidal gold) และไฮดราโซนส์ (hydrazones) เป็นต้น

### 2.2.3.2 รูปผลึกแบบเบตา

ในปี ค.ศ. 1959 Keith H. D. และคณะ<sup>10</sup> ได้ค้นพบสเฟียรูไลต์แบบใหม่ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเพิ่มเติม คือ สเฟียรูไลต์ของรูปผลึกแบบเบตาที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต่างไปจากรูปผลึกแบบอัลฟาซึ่งเป็นรูปผลึกปกติของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ได้มีการค้นพบมาก่อนหน้านี้ รูปที่ 2.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบอัลฟา เบตา และแกมมา



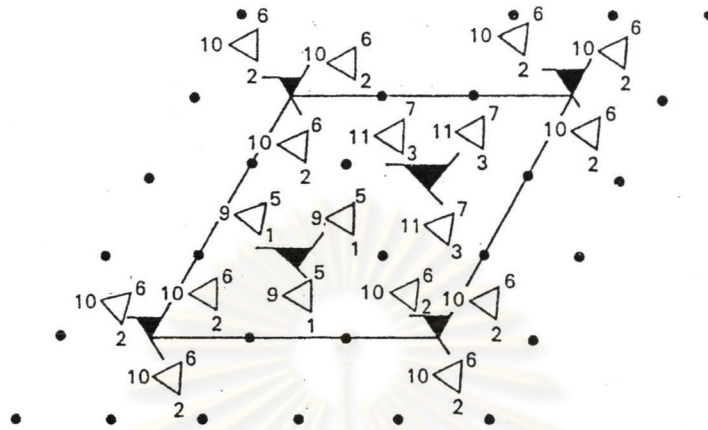
รูปที่ 2.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบ (a) อัลฟา (b) เบตา และ (c) แกมมา<sup>7</sup>

พิกสำคัญขงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตาคือพิกที่มุม  $2\theta = 16.1^\circ$  แสดงถึงระนาบ [003] ของผลึกแบบเบตา ต่างจากรูปผลึกแบบอัลฟาที่มีพิกสำคัญที่มุม  $2\theta = 14.1$   $16.9$   $18.8$  และ  $21.2^\circ$  แสดงถึงระนาบ [110] [040] [130] และ [111] ของผลึกแบบอัลฟาและรูปผลึกแบบแกมมาที่มีพิกสำคัญที่มุม  $2\theta = 15.8$   $16.6$  และ  $20.0^\circ$  แสดงถึงระนาบ [111] [008] และ [117] ของผลึกแบบแกมมา<sup>11</sup>

จากการวิเคราะห์หน่วยเซลล์ของรูปผลึกแบบเบตาด้วยเทคนิค WAXD พบว่าการสะท้อนแสงที่แสดงถึงตำแหน่ง d spacing 0.553 nm และ 0.417 nm เกิดจากการสะท้อนของระนาบ [200] และ [201] จากเฮกซะโกนอลแลททิซ (hexagonal lattice) ที่มีค่า lattice constant  $a = 1.274$  nm,  $c = 0.635$  nm,  $\gamma = 120^\circ$  และ  $\alpha = \beta = 90^\circ$  ความหนาแน่นของผลึกจากการ



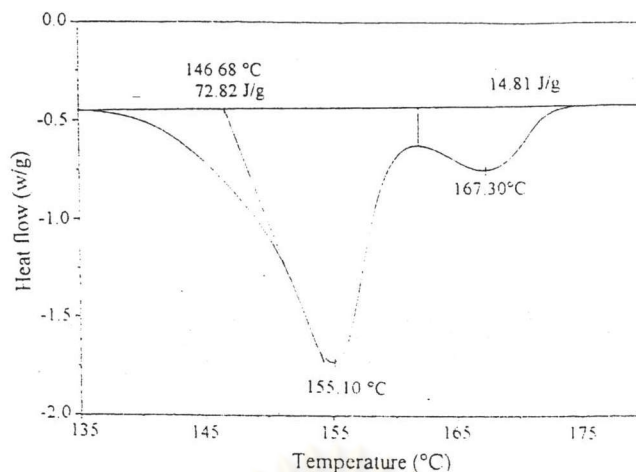
คำนวณเท่ากับ  $0.921 \text{ g/cm}^3$  โดยภายในแต่ละยูนิตเซลล์มีการจัดเรียงสายโซ่ที่มีเฉพาะเกลียววนซ้ายหรือเกลียววนขวาเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ภาพฉายยูนิตเซลล์ของรูปผลึกแบบเบตาของไอโซแทกติกพอลิฟลูออโรเอทิลีนบนระนาบ  $ab$  โดยแกน  $c$  ตั้งฉากกับระนาบ<sup>7</sup>

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่ารูปผลึกแบบเบตามีอุณหภูมิหลอมผลึกสมดุคที่ประมาณ  $176^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีงานวิจัยจำนวนมากรายงานถึงพฤติกรรมของการหลอมของรูปผลึกแบบเบตาพบว่าผลการทดสอบที่ได้มีความแตกต่างกันเล็กน้อย โดย Lotz B.<sup>12</sup> พบว่าอุณหภูมิการหลอมผลึกของผลึกแบบเบตาเท่ากับ  $151^{\circ}\text{C}$  ส่วนผลึกแบบอัลฟามีอุณหภูมิการหลอมผลึกที่สูงกว่า คือเท่ากับ  $164^{\circ}\text{C}$

Li J. X. และคณะ<sup>13,14</sup> ได้ศึกษาลักษณะการหลอมเหลวของไอโซแทกติกพอลิฟลูออโรเอทิลีนพบว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของรูปผลึกแบบเบตามีค่าเท่ากับ  $156^{\circ}\text{C}$  และมีค่าความร้อนของการหลอมเหลวมาตรฐานของรูปผลึกแบบเบตา (standard heat of fusion,  $\Delta H_f^{\circ}$ ) เท่ากับ 168.5 จูล/กรัม ต่างจากรูปผลึกแบบอัลฟาที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวและค่าความร้อนของการหลอมเหลวมาตรฐานเท่ากับ  $167^{\circ}\text{C}$  และ 177.0 จูล/กรัม ตามลำดับ รูปที่ 2.5 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของรูปผลึกแบบอัลฟาและเบตาที่มีอุณหภูมิการหลอมเหลวต่างกัน



รูปที่ 2.5 DSC เทอร์โมแกรมของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบอัลฟาและเบตา<sup>13</sup>

อัตราส่วนของปริมาณผลึกแบบเบตาต่อผลึกแบบอัลฟาสามารถคำนวณหาได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction pattern) ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค WAXD โดยใช้สมการ

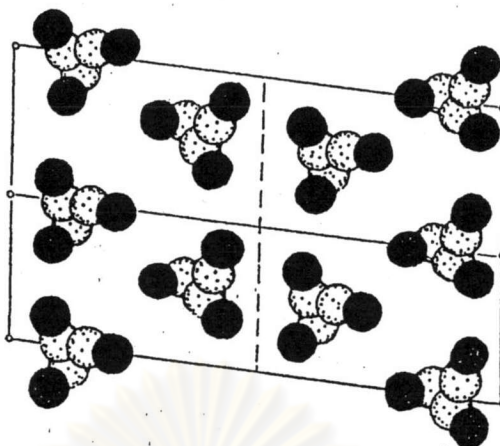
$$K = H_{\beta} / [H_{\beta} + (H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3})]$$

เมื่อ  $H_{\beta}$  คือความสูงของ  $\beta$  diffraction peak ที่มุม  $2\theta = 16.1^{\circ}$  และ  $H_{\alpha_1}$ ,  $H_{\alpha_2}$  และ  $H_{\alpha_3}$  คือความสูงของ  $\alpha$  diffraction peak ที่มุม  $2\theta = 14.1$ ,  $16.9$  และ  $18.8^{\circ}$  ตามลำดับ

ถ้าค่า  $K$  เท่ากับ 0 แสดงว่ามีแต่ผลึกแบบอัลฟา และถ้าค่า  $K$  เท่ากับ 1 แสดงว่ามีแต่ผลึกแบบเบตา

### 2.2.3.3 รูปผลึกแบบแกมมา

รูปผลึกแบบแกมมาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1961 โดยพบได้เฉพาะในไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มี degree of isotacticity สูง และใช้ความดันสูงในขณะขึ้นรูป ซึ่งลักษณะทางเรขาคณิตและสมบัติทางความร้อนของผลึกแบบแกมมายังไม่เป็นที่แน่ชัด โดยจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สามารถประมาณค่า lattice constant  $a = 0.654$  nm,  $b = 2.14$  nm,  $c = 0.650$  nm,  $\alpha = 89^{\circ}$ ,  $\beta = 99.36^{\circ}$ ,  $\gamma = 99^{\circ}$  และความหนาแน่นของผลึกเท่ากับ  $0.954$  g/cm<sup>3</sup> ภายในยูนิตเซลล์ของผลึกแบบแกมมามีลักษณะคล้ายคลึงกับผลึกอัลฟาที่ถูกแรงเฉือนไปในแกน  $a$  ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ภาพฉายยูนิตเซลล์ของรูปผลึกแบบแกมมาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนบนระนาบ  $ab$  โดยแกน  $c$  ตั้งฉากกับระนาบ<sup>7</sup>

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่ารูปผลึกแบบแกมมาที่มีอุณหภูมิหลอมผลึกสมดุลงที่ประมาณ  $187^{\circ}\text{C}$

Lattice parameters ของผลึกแบบอัลฟา เบตา และแกมมาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนได้รวบรวมสรุปไว้ในตารางที่ 2.1

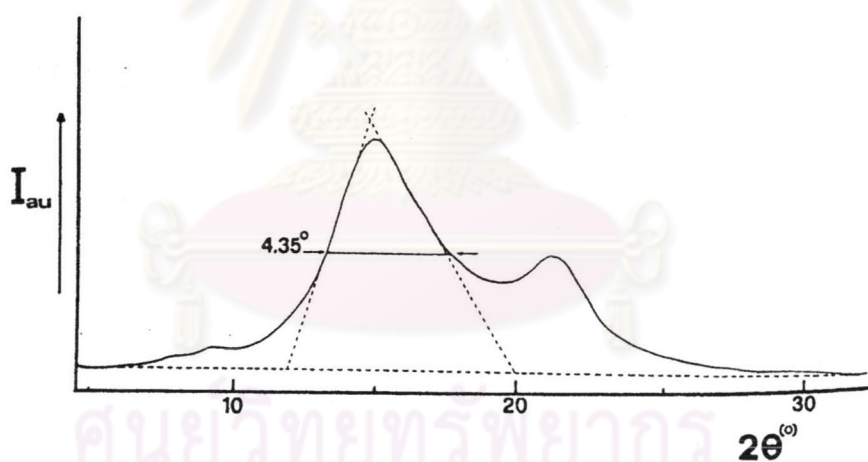
ตารางที่ 2.1 Lattice parameters ของผลึกแบบอัลฟา เบตา และแกมมาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน

รูปผลึก	Lattice parameters
อัลฟา	$a = 0.666 \text{ nm}$ , $b = 2.078 \text{ nm}$ และ $c = 0.6495 \text{ nm}$ $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ และ $\beta = 99.62^{\circ}$ ความหนาแน่น = $0.936 \text{ g/cm}^3$
เบตา	$a = 1.274 \text{ nm}$ และ $c = 0.635 \text{ nm}$ $\gamma = 120^{\circ}$ และ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ความหนาแน่น = $0.921 \text{ g/cm}^3$
แกมมา	$a = 0.654 \text{ nm}$ , $b = 2.14 \text{ nm}$ และ $c = 0.650 \text{ nm}$ $\alpha = 89^{\circ}$ , $\beta = 99.36^{\circ}$ และ $\gamma = 99^{\circ}$ ความหนาแน่น = $0.954 \text{ g/cm}^3$

### 2.2.3.4 รูปผลึกแบบสเมกติก

โครงสร้างยูนิตเซลล์ของรูปผลึกแบบสเมกติกของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนซึ่งเกิดจากการลดอุณหภูมิพอลิเมอร์หลอมเหลวอย่างรวดเร็วยังไม่เป็นที่เข้าใจมากนัก และมีการเรียกชื่อรูปผลึกนี้หลายแบบ เช่น พาราคริสตัล (paracrystal) แก้ว (glass) เมโซมอร์ฟิกเฟส (mesomorphic phase) หรือ *condis crystal* ซึ่งย่อมาจาก *conformationally disordered crystal* และบ่งบอกถึงความเป็น *semidisordered state* ได้ดี แต่คำว่า "สเมกติก" เป็นชื่อที่มีนิยมใช้เรียกตั้งแต่แรก

รูปผลึกแบบสเมกติกเป็นรูปแบบการจัดระเบียบสายโซ่ระหว่างความเป็นอสัณฐานและความเป็นผลึก มีความหนาแน่นของผลึกเท่ากับ  $0.954 \text{ g/cm}^3$  (สูงกว่าความหนาแน่นของอะแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีค่าเท่ากับ  $0.85 \text{ g/cm}^3$ ) โดยภายในแต่ละยูนิตเซลล์มีการจัดเรียงสายโซ่ที่มีเกลียววนซ้ายและเกลียววนขวากันอย่างไม่เป็นระเบียบมากนัก รูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบสเมกติก<sup>15</sup>



รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบสเมกติก<sup>9</sup>

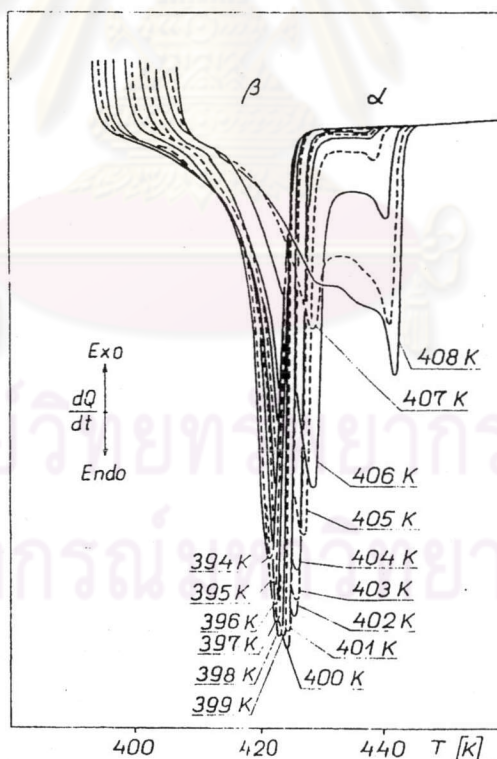
พิกัดสำคัญของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบสเมกติกคือพิกัดมุม  $2\theta = 14.8^\circ$  และ  $21.2^\circ$

## 2.2.4 การสร้างผลึกแบบเบตาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน

ในภาวะการขึ้นรูปโดยทั่วไปของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนพบว่าส่วนใหญ่จะเกิดผลึกแบบอัลฟาในโครงสร้างและโอกาสในการเกิดรูปผลึกแบบเบตาจะมีน้อยกว่ารูปผลึกแบบอัลฟา

สำหรับการสร้างผลึกแบบเบตาปริมาณสูงสามารถทำได้หลายวิธี ตัวอย่างเช่น

- การลดอุณหภูมิของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนหลอมเหลวลงมาอย่างรวดเร็วเพื่อให้เกิดผลึกในช่วงอุณหภูมิที่กำหนดไว้ โดยช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature,  $T_c$ ) ที่ก่อให้เกิดผลึกแบบเบตาได้ปริมาณสูงคือช่วงอุณหภูมิระหว่าง  $121^{\circ}\text{C}$  ถึง  $133^{\circ}\text{C}$  โดยรูปที่ 2.8 แสดง DSC เทอร์โมแกรมการหลอมเหลวของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ถูกทิ้งให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิต่างกัน พบว่าไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ถูกทิ้งให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิเท่ากับ 400 K (หรือ  $127^{\circ}\text{C}$ ) ปรากฏพีการหลอมเหลวสูงสุดเหนือไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ถูกทิ้งให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิต่างกัน ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงปริมาณรูปผลึกแบบเบตาสูงสุด



รูปที่ 2.8 DSC เทอร์โมแกรมการหลอมเหลวของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ถูกทิ้งให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิต่างกัน<sup>7</sup>

- การใช้สารก่อผลึกแบบเบตา ( $\beta$  nucleating agent) ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพในการชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตาได้ปริมาณสูงและง่ายต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

### 2.2.5 สารก่อผลึกแบบเบตา

สารก่อผลึกแบบเบตาของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนมีหลายชนิด ซึ่งสามารถจำแนกเป็นหมวดหมู่ได้ ดังนี้

#### 1. ผงสี (pigment)

ในปี ค.ศ. 1967 Leugering H. J. พบว่าสีย้อมควินาคริโดน (quinacridone dye) หรือที่รู้จักกันในชื่อของ E3B สามารถชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตาได้

Jacoby P. และคณะ<sup>16</sup> ได้ศึกษาการใช้สีย้อมควินาคริโดนเป็นสารก่อผลึกแบบเบตาสำหรับไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน พบว่าสามารถชักนำให้เกิดผลึกแบบเบตาปริมาณสูงได้แม้ใช้ปริมาณสารก่อผลึกเพียง 0.001 % โดยน้ำหนัก

Fujiyama M.<sup>17</sup> ได้ศึกษาอิทธิพลของผงสีแกมมาควินาคริโดน (gamma-quinacridone) และควินาคริโดนควิโนน (quinacridonequinone) ต่อการชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตา พบว่าการใช้ควินาคริโดนควิโนนที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 1 ppm มีประสิทธิภาพในการชักนำให้เกิดผลึกแบบเบตาและขั้นตอนสอบไม่ปรากฏสีน้ำตาลให้สังเกตเห็นได้ ซึ่งที่ความเข้มข้นเดียวกันนี้แกมมาควินาคริโดนจะทำให้ขั้นตอนสอบปรากฏสีแดงให้สังเกตเห็นได้และไม่พบผลึกแบบเบตา

Sterzynski T. และคณะ<sup>18</sup> ได้ศึกษาอิทธิพลของผงสีควินาคริโดนต่อการชักนำไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนให้เกิดผลึกแบบเบตา พบว่าการใช้ทรานส์ควินาคริโดน (trans-quinacridone) ที่ความเข้มข้นต่ำ คือที่ปริมาณ 0.00001 - 0.0001 % โดยน้ำหนัก สามารถชักนำให้เกิดผลึกแบบเบตาได้สูงสุด และผลึกแบบเบตาจะลดลงเมื่อมีการเติมทรานส์ควินาคริโดนปริมาณมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้เทคนิคการฉีดขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบด้วยแม่แบบร้อนที่

อุณหภูมิเท่ากับ  $80^{\circ}\text{C}$  ทำให้เกิดผลึกแบบเบตาสม่ำเสมอตลอดชิ้นงานโดยเฉพาะที่บริเวณพื้นผิวหน้า

Huang M. R. และคณะ<sup>19</sup> ได้ศึกษาการใช้ผงสีชนิดต่างๆ ต่อการชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิไพโรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตา พบว่า Indigosol brown IRRD, Indigosol red violet IRH, Cibantine orange HR, Indigosol pink IR, Cibantine blue 2B, Indigosol golden yellow IGK, Indigosol grey IBL มีประสิทธิภาพสูงในการชักนำให้เกิดผลึกแบบเบตา โดยปริมาณการใช้ผงสีเท่ากับ 0.05 % โดยน้ำหนัก และใช้อัตราการลดอุณหภูมิไอโซแทกติกพอลิไพโรพิลีนหลอมเหลวเท่ากับ  $8^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  และจากการหาค่า K ของไอโซแทกติกที่ใช้ผงสีดังกล่าวเป็นสารก่อผลึก พบว่าค่า K มีค่าเท่ากับ 0.46 0.46 0.45 0.62 0.15 0.48 และ 0.56 ตามลำดับ และเมื่อเปลี่ยนอัตราการลดอุณหภูมิเป็น  $2^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  พบว่าค่า K มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 0.54 0.68 0.82 0.82 0.86 0.92 และ 0.95 ตามลำดับ

Garbarczyk J. และ Pauksza D.<sup>20</sup> ได้ศึกษาอิทธิพลของสารประกอบอะมิโนซัลเฟอร์ (aminosulphur compounds) ต่อการเกิดผลึกของไอโซแทกติกพอลิไพโรพิลีน พบว่า phenothiazine 2-mercaptobenzimidazol และ triphenodithiazine สามารถก่อให้เกิดผลึกแบบเบตาได้

## 2. สารก่อผลึกแบบเบตาชนิดไบคอมโพเนนท์ (bicomponent $\beta$ nucleator)

ในปี ค.ศ. 1980 Zhang X. และ Shi G.<sup>21</sup> ได้ค้นพบโดยบังเอิญว่าการใช้กรดไพเมลิก (pimelic acid) ร่วมกับแคลเซียมสเตียเรตสามารถชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิไพโรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตาได้ซึ่งนำไปสู่การศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับสารก่อผลึกแบบเบตาชนิดไบคอมโพเนนท์ของกรดไดเบสิก เช่น กรดไพเมลิก หรือ กรดอะเซลาอิก (azelaic acid) ร่วมกับออกไซด์ ไฮดรอกไซด์หรือเกลือของโลหะหมู่ IIa เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม สตรอนเทียม หรือแบเรียม และพบว่าการใช้กรดไพเมลิกร่วมกับแคลเซียมสเตียเรตสามารถก่อให้เกิดผลึกแบบเบตาได้ดี

Li J. X. และ Cheung W. L.<sup>22</sup> ได้เปรียบเทียบความสามารถของ (1) กรดไพเมลิกร่วมกับแคลเซียมสเตียเรต (2) โซเดียมไพเมเลต (sodium pimelate) และ (3) แคลเซียมไพเมเลต (calcium pimelate) ในการชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิไพโรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตา พบว่าการใช้

กรดไพเมลิกร่วมกับแคลเซียมสเตียเรตให้ประสิทธิภาพที่ดีที่สุด โดยอ้างถึงขนาดของอนุภาคที่มีขนาดเล็กและการกระจายตัวที่สม่ำเสมอเป็นเหตุผลสำคัญในการทำให้เกิดผลึกแบบเบตา

### 3. เกลือโลหะของกรดไดเบสิก (dibasic acid)

มีงานวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาการทำหน้าที่ของเกลือโลหะของกรดไดเบสิกต่อการชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตา พบว่าเกลือแคลเซียม (calcium salt) ของกรดไพเมลิก กรดซึบเบอร์ริก (subberic acid) และกรดฟทาลิก (phthalic acid) สามารถทำหน้าที่ได้ดี

Li J. X. และ Cheung W. L.<sup>21</sup> ได้ศึกษาการใช้โซเดียมไพเมเลตและแคลเซียมไพเมเลตในการทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแบบเบตาสำหรับไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเปรียบเทียบกับการใช้กรดไพเมลิก พบว่าการใช้กรดไพเมลิกเพียงอย่างเดียวไม่สามารถชักนำให้ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเกิดผลึกแบบเบตาได้ ในขณะที่เกลือไพเมเลตมีประสิทธิภาพสูงในการชักนำให้เกิดผลึกแบบเบตา

Varga J. และคณะ<sup>23</sup> สังเคราะห์เกลือแคลเซียมของกรดซึบเบอร์ริกและกรดไพเมลิกจากปฏิกิริยาระหว่างกรดไดเบสิกกับแคลเซียมคลอไรด์เพื่อนำไปใช้เป็นสารก่อผลึกสำหรับไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน พบว่ามีประสิทธิภาพในการชักนำให้เกิดผลึกแบบเบตาได้ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งแคลเซียมไพเมเลต

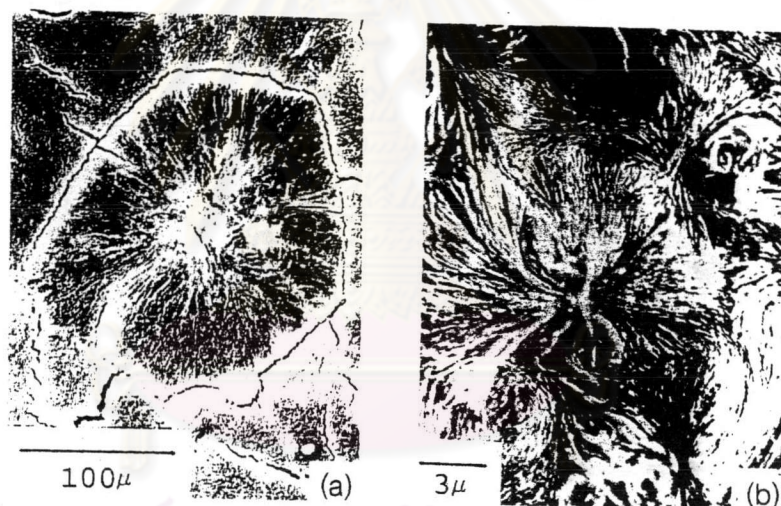
#### 2.2.6 สมบัติเชิงกลของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีผลึกแบบเบตา

ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนทั่วไปมีรูปผลึกเป็นแบบอัลฟาซึ่งมีสมบัติความทนแรงดึงที่ดี แต่อย่างไรก็ตามพบว่ามีสมบัติความทนแรงกระแทกปานกลางจึงเป็นข้อจำกัดในการนำไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนไปใช้งาน โดยมีงานวิจัยจำนวนมากที่ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตา พบว่ามีความทนต่อแรงกระแทกได้สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบอัลฟา

Tjong S. C. และคณะ<sup>24, 25</sup> ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีปริมาณผลึกแบบเบตาสูงจากการใช้กรดไพเมลิกร่วมกับแคลเซียมสเตียเรตเป็นสารก่อผลึก โดยใช้ปริมาณสารก่อผลึก 0.1 % โดยน้ำหนัก และฉีดขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบที่อุณหภูมิแม่แบบเท่ากับ



50°C พบว่าค่า K ที่บริเวณผิวหน้าและที่บริเวณแกนกลางของชิ้นทดสอบมีค่าเท่ากับ 0.54 และ 0.92 ตามลำดับ จากการทดสอบความทนแรงดึงพบว่าค่ามอดูลัส ความเค้นและความเครียด ณ จุดครากของไอโซเทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตามีค่าต่ำกว่าไอโซเทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบอัลฟา และจากการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทกพบว่าไอโซเทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตามีความทนแรงกระแทกสูงกว่าไอโซเทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบอัลฟาประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างสเฟียรูไลท์ของรูปผลึกแบบเบตาเป็นแบบ sheaf-like ที่มีการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลระหว่างสเฟียรูไลท์จำนวนมากซึ่งยากต่อการแยกขอบเขตของแต่ละสเฟียรูไลท์ ต่างจากสเฟียรูไลท์ของรูปผลึกอัลฟาที่ประกอบด้วย lamellar ที่แผ่รัศมีออกจากจุดศูนย์กลางของแต่ละสเฟียรูไลท์ทำให้มีความเป็นอิสระต่อกัน เกิดเป็นขอบเขตของสเฟียรูไลท์ที่ชัดเจนซึ่งเปรียบเสมือนเป็นจุดบกพร่องในชิ้นงานทำให้เกิดการแตกหักขึ้นในบริเวณนี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.9

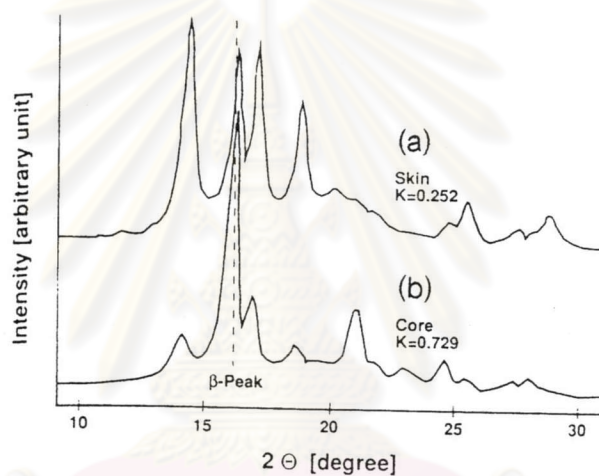


รูปที่ 2.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) สเฟียรูไลท์ของรูปผลึกแบบอัลฟา และ (b) สเฟียรูไลท์ของรูปผลึกแบบเบตา<sup>24</sup>

Tjong S. C. และคณะ<sup>26</sup> ได้ศึกษาผลของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) ลงไปในไอโซเทกติกพอลิโพรพิลีนร่วมกับการใช้สารก่อผลึกแบบเบตา (กรดไพเมลิกร่วมกับแคลเซียมสเตียเรตที่ปริมาณ 0.1 % โดยน้ำหนัก) พบว่าการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่ปริมาณ 5 10 20 30 และ 40 % โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่า K ที่บริเวณแกนกลางของชิ้นงานทดสอบมีค่าลดลง นอกจากนี้การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตทำให้ค่ามอดูลัสมีค่า

สูงขึ้น ในขณะที่ค่าความแข็งแรง ณ จุดครากและค่าความทนแรงกระแทก (charpy) ลดลงเมื่อปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น

Karger-Kocsis J. และคณะ<sup>27</sup> พบว่าที่บริเวณผิวหนังของชิ้นงานทดสอบไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่เตรียมโดยวิธีการฉีดขึ้นรูปมีปริมาณรูปผลึกแบบเบตาต่ำกว่าบริเวณแกนกลางของชิ้นงาน ทั้งนี้เนื่องจากพอลิเมอร์หลอมเหลวได้รับแรงเฉือนจากผิวแม่แบบระหว่างการฉีดขึ้นรูปทำให้รูปผลึกเปลี่ยนไป รูปที่ 2.10 แสดงความแตกต่างของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผิวหนังและแกนกลางของชิ้นงานทดสอบไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน โดยคำนวณค่า K ที่บริเวณผิวหนังและแกนกลางได้เท่ากับ 0.252 และ 0.729 ตามลำดับ

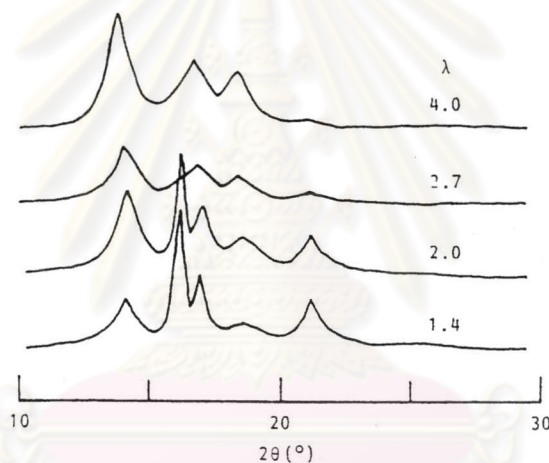


รูปที่ 2.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a) ผิวหนัง และ (b) แกนกลางของชิ้นทดสอบไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่เตรียมโดยวิธีฉีดขึ้นรูป<sup>27</sup>

และจากการทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทก พบว่าไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตามีลักษณะการแตกหักแบบเหนียว ซึ่งต่างจากไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบอัลฟาจะมีลักษณะการแตกหักแบบเปราะ

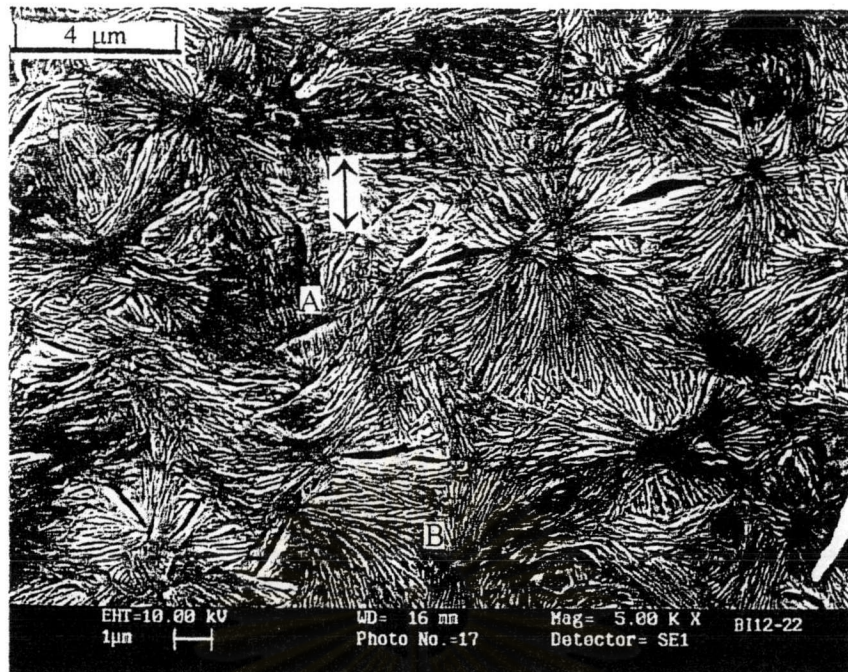
Li J. X. และ Cheung W. L.<sup>28</sup> ได้ศึกษาผลของการเปลี่ยนอุณหภูมิแม่แบบในการฉีดขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบพอลิโพรพิลีนที่มีการใช้กรดไพเมิลิก/แคลเซียมสเตียเรตเป็นสารก่อผลึกแบบเบตา โดยใช้ปริมาณสารก่อผลึกเท่ากับ 1 % โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแม่แบบจาก 60°C เป็น 140°C ทำให้ปริมาณผลึกแบบเบตาเพิ่มขึ้นจาก 20.6% เป็น 32.7% ซึ่งส่งผลให้ชิ้นงานทดสอบมีสมบัติความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น

Li J. X. และคณะ<sup>29, 30</sup> และ Fujiyama M.<sup>31</sup> ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัณฐานโครงร่างของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตาเนื่องจากแรงดึง จากการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค WAXD พบว่าความเข้มของพีกที่มุม  $2\theta = 16.2^\circ$  ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณผลึกแบบเบตามีค่าลดลงตามอัตราส่วนการยืดดึงที่เพิ่มขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 2.11) และจากการตรวจสอบพื้นผิวหน้าตัดของชิ้นทดสอบที่ผ่านการยืดดึงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าเกิดช่องว่างหรือ crazing ขึ้นภายในเนื้อพลาสติกตามทิศทางการดึงซึ่งมีทิศทางตามลูกศร (ดังแสดงในรูปที่ 2.12) ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนรูปผลึกจากแบบเบตาเป็นอัลฟาที่มีความหนาแน่นของผลึกต่างกัน โดยบริเวณตำแหน่ง A และ B ปรากฏรอยแยกของแต่ละ lamellae ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนรูปและเกิดเป็นช่องว่างภายในวัสดุ



รูปที่ 2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นทดสอบไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่มีรูปผลึกแบบเบตาเมื่อผ่านการยืดดึงที่อัตราส่วน (draw ratio,  $\lambda$ ) ต่างกัน<sup>31</sup>

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



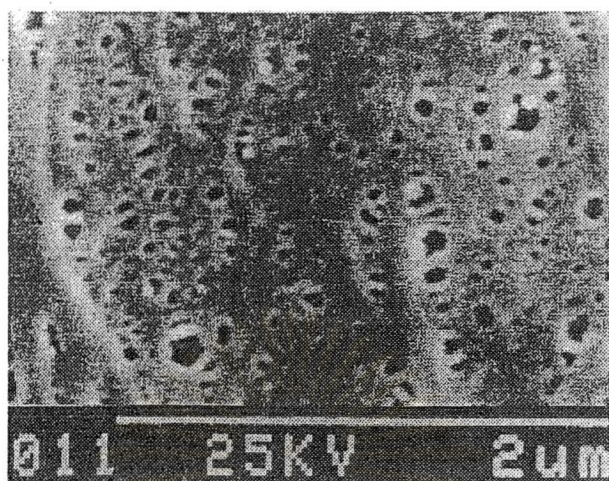
รูปที่ 2.12 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของชิ้นงานฉีดยาไอโซเทกติกพอลิไพโรฟิลินที่มีรูปผลึกแบบเบตาซึ่งผ่านการดัดยัด 5 %<sup>29</sup>

Zhang X. และ Shi G.<sup>21</sup> ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของเอทิลีนไพโรฟิลินโคพอลิเมอร์ทั้งแบบสุ่มและแบบบล็อกที่ใช้กรดไพเมติกพร้อมกับแคลเซียมสเตียเรตเป็นสารก่อผลึก พบว่าที่ปริมาณสารก่อผลึกเท่ากับ 0.1 % โดยน้ำหนัก โคพอลิเมอร์แบบสุ่มและแบบบล็อกมีค่า K เท่ากับ 0.73 และ 0.89 ตามลำดับ และโคพอลิเมอร์ทั้งสองแบบมีค่าความทนแรงกระแทกสูงกว่าพอลิไพโรฟิลินที่มีได้เต็มสารก่อผลึก

### 2.2.7 การประยุกต์ใช้งานของพอลิไพโรฟิลินที่มีผลึกแบบเบตา

เนื่องจากสมบัติของไอโซเทกติกพอลิไพโรฟิลินที่มีผลึกแบบเบตาที่มีความทนต่อแรงกระแทกและสามารถยืดดึงก่อนแตกหักได้สูงกว่าไอโซเทกติกพอลิไพโรฟิลินที่มีรูปผลึกแบบอื่น ดังนั้นจึงมีความเหมาะสมในการนำไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความทนทานต่อการกระแทก เช่น ท่อน้ำ กระเป๋าเดินทางพลาสติก และงานฉีดยาขึ้นรูปขึ้นส่วนรถยนต์โดยเฉพาะอย่างยิ่งกันชน และเมื่อมีการนำไอโซเทกติกพอลิไพโรฟิลินที่มีรูปผลึกแบบเบตาไปยืดดึงจะทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปผลึกไปเป็นแบบอัลฟา ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างผลึกและสามารถนำเทคนิคนี้ไปใช้ผลิตฟิล์มที่มีรูพรุนระดับไมครอน (microporous film) (ดังแสดงในรูปที่ 2.13) ซึ่งเป็นทางเลือกใหม่ในการผลิต

ฟิล์มพรุน (porous film) ทดแทนการผลิตแบบเก่าที่ผลิตโดยวิธี solution cast ที่มีการใช้ตัวทำละลายที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม<sup>32</sup>



รูปที่ 2.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวฟิล์มไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนที่ผ่านกระบวนการยัดดั่ง 2 ทิศทาง ทำให้ได้ฟิล์มที่มีรูพรุนระดับไมครอน<sup>32</sup>

ฟิล์มพรุนพอลิโพรพิลีนสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเมมเบรนทั้งในด้านการแพทย์ การผลิตยารักษาโรค อุตสาหกรรมอาหาร ชีววิทยา และอิเล็กทรอนิกส์โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ที่ต้องการวัสดุเมมเบรนที่มีความแข็งแรง ทนสารเคมี และใช้งานในช่วงอุณหภูมิกว้าง อีกทั้งยังสามารถนำฟิล์มพรุนพอลิโพรพิลีนไปใช้ผลิตเป็นวัสดุคอมโพสิตแบบ IPN (interpenetrating network) ร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ตัวอย่างเช่น การผลิตวัสดุคอมโพสิตพอลิอะนิลีน/พอลิโพรพิลีน (PANI/PP composite) ที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้า โดยวัสดุคอมโพสิตมีความยืดหยุ่นสูงต่างจากพอลิอะนิลีนที่แตกหักได้ง่าย ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของวัสดุคอมโพสิตพอลิอะนิลีน/พอลิโพรพิลีนเทียบกับฟิล์มพอลิโพรพิลีนและฟิล์มพอลิอะนิลีน

ตารางที่ 2.2 สมบัติของฟิล์มพอลิโพรพิลีน ฟิล์มพอลิอะนิลีน และวัสดุคอมโพสิตพอลิอะนิลีน/พอลิโพรพิลีน<sup>32</sup>

Properties	PP substrate	PANI/PP composite	Pure PANI film
Tensile strength (MPa)	60 - 120	60 - 100	110
Young's modulus (GPa)	0.4 - 1.2	0.7 - 1.0	2.2
Elongation at break (%)	50 - 100	60 - 180	8
Electrical conductivity (S/cm)	-	5 - 6	10