

การวิเคราะห์ข้อมูล และ วิธีดำเนินการทดลอง

1. วิธีผสมพอลิเมอร์โดยการหลอมละลาย

การผสมพอลิเมอร์โดยการหลอมละลายเป็นวิธีที่ง่ายที่สุด มักนิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม หลักการคือการหลอมพอลิเมอร์ให้เหลวและกวนผสมกันในขณะที่ยังร้อน วิธีนี้มีขั้นตอนที่ง่ายที่สุด สารที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากไม่จำเป็นต้องเพิ่มสารอื่นใดเป็นพิเศษ แต่ข้อเสียคืออาจไม่เกิดการผสมในระดับโมเลกุล และอาจเกิดการแยกเฟสทั้งที่สามารถตรวจพบได้และในระดับไมครอน การผสมจะทำได้ยากเมื่อสารทั้งสองมีความหนืดในขณะหลอมเหลวที่ต่างกันมาก ขั้นตอนการผสมมีดังนี้

- 1.1 หลอมละลายพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิหลอมละลายสูงก่อน ในที่นี้ใช้อุณหภูมิ 300°C
- 1.2 ค่อยๆผสมพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิหลอมละลายต่ำกว่าทีละน้อย
- 1.3 กวนผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง
- 1.4 ใช้วิธีพับทบและกดให้บางสลับไปมา
- 1.5 ทำซ้ำจนพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิหลอมละลายต่ำกว่าหมดตามจำนวนที่ขังไว้
- 1.6 ลดอุณหภูมิลงเหลือ 200°C และคงอุณหภูมิไว้ประมาณ 10 นาที เพื่อให้ซินไดโอแทคติกพอลิสไตรีนมีอุณหภูมิคงที่ในการเกิดผลึก (isothermal crystallization)
- 1.7 ลดอุณหภูมิลงจนพอลิเมอร์แข็งตัวทั้งหมดที่อุณหภูมิห้อง

2. วิธีผสมพอลิเมอร์โดยการละลายในตัวทำละลายเดียวกัน

วิธีนี้มักใช้ในห้องปฏิบัติการวิจัยเมื่อมีสารจำนวนน้อยและสามารถหาตัวทำละลายร่วมกันได้ หลักการคือการละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลายเดียวกัน และทิ้งให้ตัวทำละลายระเหยออกจนหมดเหลือพอลิเมอร์ที่ผสมกันในระดับโมเลกุล วิธีนี้เป็นวิธีที่ต้องใช้หลายขั้นตอน แต่จะให้ผลการผสมที่ดี แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อเสียคือ จะมีผลกระทบของตัวทำละลายต่อพอลิเมอร์ผสม ทั้งเนื่องจากการระเหยออกไม่หมดและการเข้ากันได้จะขึ้นกับตัวทำละลายร่วมด้วย คือพอลิเมอร์จะผสมได้ดีในตัวทำละลายหนึ่งและอาจผสมเข้ากันไม่ได้ในตัวทำละลายอีกชนิดหนึ่ง นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสมแตกต่างจากวิธีหลอมเหลวผสมทั้งที่ระเหยตัวทำละลายออกจนหมดแล้ว ขั้นตอนต่างๆมีดังนี้

- 2.1 ละลายพอลิเมอร์ที่มีจำนวนน้อยก่อน เนื่องจากสารละลายจะหนืดขึ้นเมื่อมีพอลิเมอร์ผสมอยู่ในปริมาณมากและจะทำให้การกวนผสมลำบากขึ้นหรือในบางกรณีไม่สามารถทำได้เลย วิธีแก้ไขคือการลดความหนืดโดยการเติมตัวทำละลายเพิ่ม แต่จะประสบกับปัญหาการระเหยตัวทำละลายที่มีปริมาณมากแทน

2.2 ค่อยๆเติมพอลิเมอร์อีกชนิดลงไป กวนตัวทำละลายจนพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดละลาย เป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งนี้จะสามารถสังเกตได้คือสารละลายจะใสเสมอกันทั้งหมด ถ้ามีการแยกเฟส หรือสารละลายขุ่นจำเป็นต้องเปลี่ยนตัวทำละลายร่วม

2.3 นำสารละลายใสหยดลงบนแผ่นกระจกจนเต็มแผ่น

2.4 ทิ้งให้สารละลายแห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.5 นำแผ่นกระจกที่มีพอลิเมอร์แห้งติดค้าง เข้าในเตาอบสูญญากาศ ตั้งอุณหภูมิไว้ ประมาณ 50 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง

2.6 นำพอลิเมอร์ผสมบนแผ่นกระจกไปหลอมละลายที่อุณหภูมิ 300 เซลเซียส ใน ขั้นตอนนี้จะสังเกตได้ว่าตัวทำละลายถูกระเหยออกจนหมดหรือเหลืออยู่ โดยสังเกตฟองอากาศใน เนื้อพอลิเมอร์ ถ้าตรวจพบฟองอากาศจะต้องนำกลับไปอบในเตาอบสูญญากาศอีกจนกว่าจะแห้ง

2.7 ลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมาที่ 200 องศาเซลเซียส และทิ้งให้พอลิเมอร์ผสมเกิด ผลึกที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal Crystallization)

2.8 ลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องเพื่อให้พอลิเมอร์ผสมแข็งตัวทั้งหมด

2.9 พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีลักษณะเป็นฟิล์มบางๆเกาะอยู่บนผิวกระจก

3. การเตรียมพอลิเมอร์เพื่อตรวจวัดสมบัติทางความร้อนด้วย DSC

3.1 นำพอลิเมอร์ผสมมาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ยิ่งเป็นแผ่นแบนบางหรือเป็นผงจะเหมาะสม ที่สุด เนื่องจากจะสามารถรับความร้อนจากฐานเตาของ DSC ได้อย่างรวดเร็วและทั่วถึง ซึ่งจะทำให้ การวัดค่าทาง สมบัติทางความร้อนมีความแม่นยำสูง

3.2 ใส่พอลิเมอร์ลงในเบ้ารองรับอุณหภูมินิยม

3.3 ปิดฝาอุณหภูมินิยม และใช้เครื่องฉีกฝาปิดฝาจนแน่น

3.4 นำตัวอย่างที่ได้ไปใส่ในเบ้า DSC คู่กับตัวอย่างเปล่าพร้อมกับปิดฝา

3.5 ทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ความเร็ว 20 องศาเซลเซียส/นาที จากอุณหภูมิ -60 องศา เซลเซียสถึงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส บันทึกค่าความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของตัวอย่างเมื่อเทียบกับ ตัวอย่างเปล่า และเรียกข้อมูลที่ได้ว่าเป็นการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง

3.6 ลดอุณหภูมิลงด้วยความเร็ว 20 องศาเซลเซียส/นาที จาก 300 ถึง -60 องศา เซลเซียส บันทึกค่าความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของตัวอย่างเมื่อเทียบกับตัวอย่างเปล่า

3.7 ทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ความเร็ว 20 องศาเซลเซียส/นาที จากอุณหภูมิ -60 องศา เซลเซียสถึงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส บันทึกค่าความร้อนที่เปลี่ยนแปลงของตัวอย่างเมื่อเทียบกับ ตัวอย่างเปล่า และเรียกข้อมูลที่ได้ว่าเป็นการให้ความร้อนครั้งที่สอง

3.8 วิเคราะห์ข้อมูลโดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป

4. การเตรียมตัวอย่างสำหรับ XRD

การกระเจิงแสงสะท้อนจาก XRD สามารถบอกถึงโครงสร้างที่เรียงตัวเป็นระเบียบของผลึกในเนื้อพอลิเมอร์ได้และถ้าคมชัดพอจะสามารถบอกถึงชนิดของผลึกในเนื้อพอลิเมอร์ได้ เนื่องจากแสง X-Ray จะสะท้อนเนื่องจากความแตกต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

4.1 เตรียมฟิล์มบางๆของสาร โดยการใช้วิธีขึ้นรูปด้วยสารละลาย หรือนำตัวอย่างจากการขึ้นรูปด้วยการหลอมผสมมากดทับให้เป็นฟิล์มแล้วนำไปหลอมและคงอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียสก่อนนำมาใช้

4.2 นำฟิล์มที่ได้ไปติดกับแท่นตัวอย่างของ XRD โดยให้จุดตกกระทบของลำแสงอยู่ในส่วนที่เป็นฟิล์ม

4.3 ทำการวัดค่าความเข้มของแสงที่มุมตกกระทบต่างๆ โดยตั้งค่า XRD เอาไว้ดังนี้ 30 kV, 30 aM โดยใช้การวัดค่าที่มุมต่างๆกันทุก 0.04 องศา/วินาที และใช้มุมในระหว่าง 10-40 องศา

5. การหาค่าปริมาณการเป็นผลึก

โดยปรกติแล้วจะสามารถหาความเป็นผลึกได้จากทั้ง DSC และ XRD โดยที่การหาค่าจาก XRD จะให้ผลที่แม่นยำกว่า เนื่องจากการวัดค่าพลังงานการหลอมละลายใน DSC มีค่าแปรเปลี่ยนอย่างมาก เมื่อเลือกค่าตั้งต้นและค่าสุดท้ายที่ใช้ในการหาพื้นที่ใต้กราฟของการหลอมเหลวผลึก ในขณะที่ XRD ใช้การวัดความแตกต่างในการกระเจิงแสงซึ่งมีความคลาดเคลื่อนได้น้อยกว่ามาก ในที่นี้จึงจะขอล่าวแต่การหาค่าความเป็นผลึกของ XRD เท่านั้น

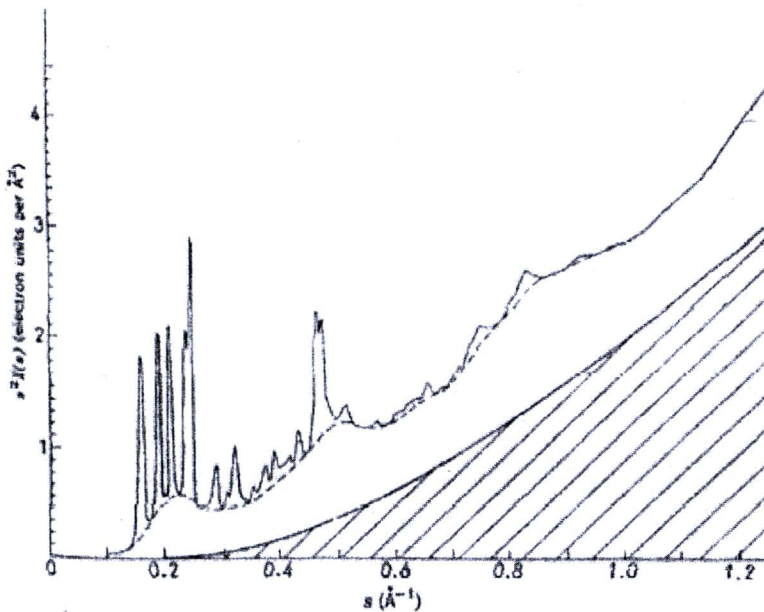
การหาค่าปริมาณการเป็นผลึกใช้วิธีของ Ruland โดยปรับปรุงให้เหมาะสมกับองศาที่ใช้ในการวัด โดยประมาณให้ความเข้มแสงที่ปรับปรุงโดยดัชนีองศาเป็นค่าสมบูรณ์ และค่าการกระเจิงแสง เนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของผลึกมีค่าเปลี่ยนแปลงในช่วงที่ทำกรวัดมีปริมาณไม่แตกต่างจากผลึกสมบูรณ์ ($K=1$) จึงไม่ส่งผลต่อค่าของผลึกที่ได้ ค่าดัชนีองศา (s) สามารถคำนวณได้จากสมการ (1)

$$s = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (1)$$

และสามารถหาความเป็นผลึกได้จากพื้นที่ใต้กราฟรูปที่ 1 ระหว่าง s^2_1 โดยที่ l เป็นความเข้มของแสงรังสีเอกซ์ โดยเป็นอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของ s^2_1 ซึ่งก็คือ l_c คือความเข้มแสงที่กระเจิงโดยผลึก อัตราความเป็นผลึกสามารถคำนวณได้โดยสมการ (2)

$$x_c = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I_c ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I ds} \times K \quad (2)$$

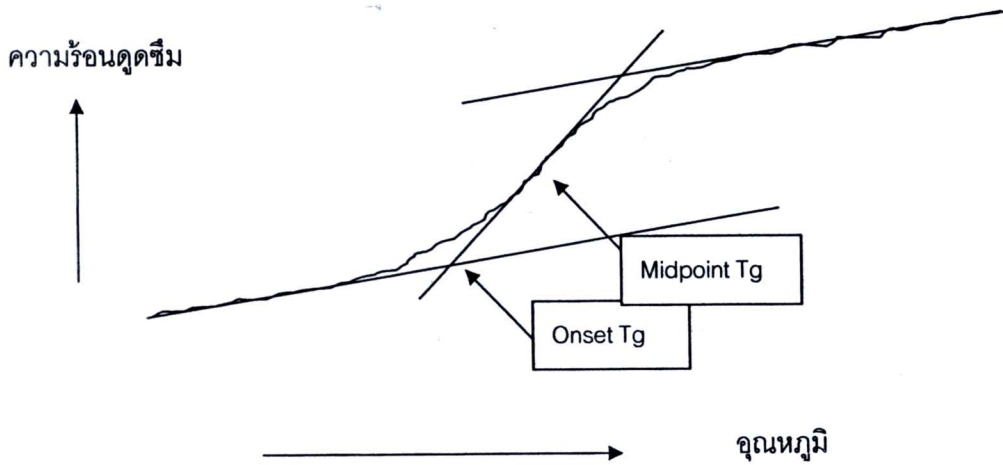
โดยที่สมมุติให้ค่า K มีค่าเป็นหนึ่งดังที่ได้กล่าวมา ค่าพื้นที่ใต้กราฟของความเป็นผลึกสามารถหาได้มาจาก พื้นที่ใต้กราฟรวมลบด้วยพื้นที่ใต้กราฟของส่วนที่เป็นอสัณฐานที่สามารถหาได้จาก I_a ซึ่งทำการวัดค่าการกระเจิงแสงของสารเดียวกันกับผลึก แต่อยู่ในสภาพอสัณฐานที่องค์เดียวกันกับการวัดค่าการกระเจิงแสงของผลึก นอกจากนี้ยังสมมุติให้ค่า s^2 มีค่าน้อยมากจนไม่ต้องหักลบจากพื้นที่ใต้กราฟดังกล่าวในช่วงองค์การกระเจิงแสงที่พิจารณา



รูปที่ 0.1 กราฟของการคำนวณค่าพื้นที่ใต้กราฟของความเป็นผลึก

6. การอ่านค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว(T_g) อุณหภูมิก่อนผลึก (T_c) และอุณหภูมิหลอมผลึก (T_m) จาก DSC

โดยปกติแล้วมีวิธีอ่านค่า T_g อยู่สองวิธี คือการหาค่าเชิงราบ (onset) และการหาค่าจุดกึ่งกลาง (midpoint) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้จะให้ค่าที่แตกต่างกันดังรูปที่ 2



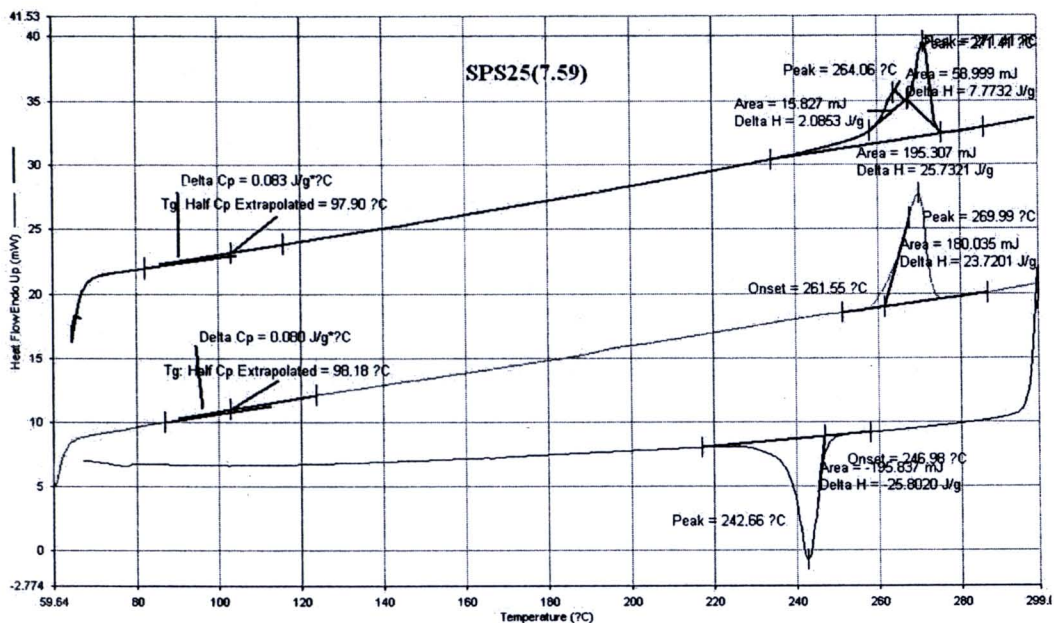
รูปที่ 0.2 แสดงค่า T_g ตามการหาค่าเชิงราบ (onset) และการหาค่าจุดกึ่งกลาง (midpoint)

7. การอ่านค่าอุณหภูมิหลอมผลึก (T_m) และอุณหภูมิก่อผลึก (T_c)

โดยปกติแล้วการอ่านค่าอุณหภูมิหลอมผลึก (T_m) และอุณหภูมิก่อผลึก (T_c) มีอยู่ด้วยกันสองวิธีเช่นเดียวกัน คือการอ่านค่าเชิงราบ (onset) และการอ่านค่าสูงสุด (peak) โดยวิธีเชิงราบมีวิธีการอ่านค่าเช่นเดียวกับ T_g แต่เนื่องจากการหลอมผลึกจะให้ค่าที่เป็นค่าสูงสุด จึงใช้ค่าที่ไม่เหมือนกับ T_g แต่จะใช้ค่ายอดสุดของจุดสูงสุดแทน

การอ่านค่าโดยใช้ค่าเชิงราบจะให้ประโยชน์ในการดูอุณหภูมิก่อนหลอมเหลวของผลึกซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับค่าอุณหภูมิสูงสุดที่จะสามารถใช้งานพอลิเมอร์ได้ ส่วนการอ่านค่าสูงสุดจะแสดงถึงการที่ผลึกส่วนใหญ่หลอมละลาย ซึ่งเป็นค่าโดยเฉพาะของผลึกชนิดนั้น และการที่มีผลึกหลายชนิดหลอมละลายอาจทำให้เกิดค่าสูงสุดมากกว่าหนึ่งได้ ซึ่งการอ่านค่าเชิงราบไม่สามารถแสดงตำแหน่งที่ซ้อนกันอยู่ของค่าสูงสุดได้ ในกรณีนี้การอ่านค่าสูงสุดจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมกว่า

ตัวอย่างการอ่านค่าอุณหภูมิจาก DSC



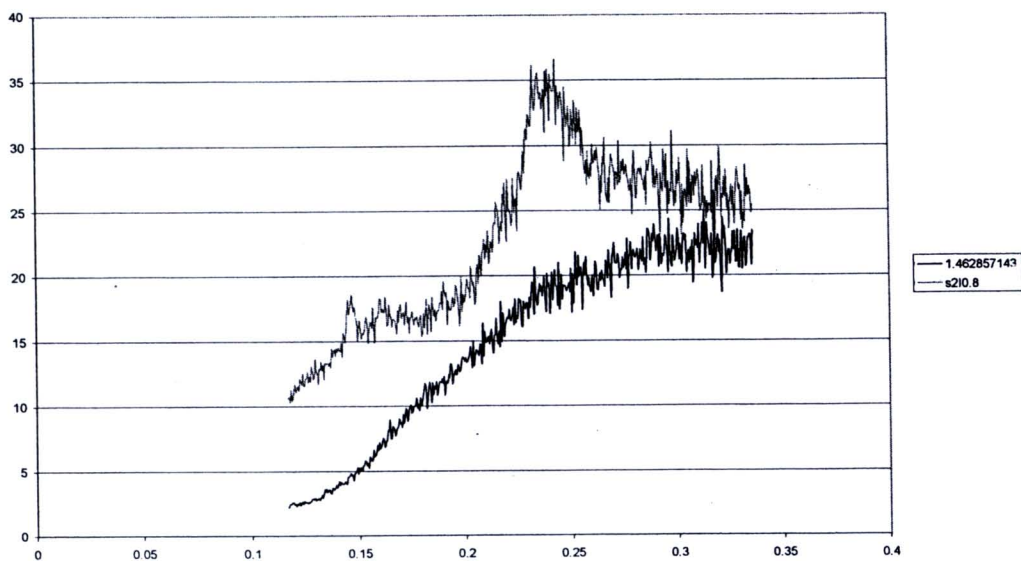
รูปที่ 0.3 ผลจากเครื่อง DSC

8. การหาปริมาณ SPS ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน

เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดกึ่งผลึก (Semicrystalline) จะมีทั้งส่วนที่เป็นอสัณฐานและส่วนที่เป็นผลึก ซึ่งจะสามารถหาเปอร์เซ็นต์ของผลึกได้โดยใช้ XRD ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว และส่วนที่นอกเหนือจากเปอร์เซ็นต์ของผลึกจึงเป็นส่วนที่เป็นอสัณฐาน การผสมพอลิเมอร์ที่เป็นอสัณฐานเป็นการเพิ่มเนื้ออสัณฐานเท่านั้นแต่อาจส่งผลรบกวนผลึกโดยจะทำให้เปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกมีค่าน้อยลง

จากค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกจะสามารถหาปริมาณเปอร์เซ็นต์อสัณฐานทั้งหมดได้ และจากปริมาณการเติมสารเติมแต่งชนิดอสัณฐานจะทำให้สามารถคำนวณปริมาณ SPS ที่ปนอยู่ในอสัณฐานได้ แต่อย่างไรก็ตามอาจเกิดความคลาดเคลื่อนที่ทำให้เปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกมีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์ SPS ที่อยู่ในพอลิเมอร์ผสมได้ซึ่งไม่เป็นความจริง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการสูญเสียพอลิเมอร์อสัณฐานที่เติมลงใน SPS ในขั้นตอนการกวนผสม ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวจะมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวต่ำกว่า SPS มากทำให้ละลายติดกับแผ่นกวน หรือเกิดการเสื่อมสภาพในขณะที่ผสมได้ ทั้งนี้จากการทดลองเท่าที่พบจะปรากฏเหตุการณ์นี้ขึ้นเมื่อปริมาณ SPS ลดลงเหลือ 20%w เท่านั้น

ตัวอย่างข้อมูลดิบของ XRD ตามรูปที่ 4 แสดงกราฟการกระเจิงแสงของตัวอย่างที่มีผลึก (เส้นบน) และ การกระเจิงแสงของตัวอย่างเดียวกันที่เป็นโครงสร้างอสัณฐาน (เส้นล่าง) แกน X แสดงดัชนีองศา (s) แกน Y แสดงค่าของ s^2I โดยที่พื้นที่ใต้กราฟระหว่างเส้นทั้งสองแสดงถึงปริมาณส่วนที่เป็นผลึก และพื้นที่ใต้กราฟบนแสดงถึงการกระเจิงแสงทั้งหมด



รูปที่ 0.4 ตัวอย่างข้อมูลดิบของ XRD เป็นกราฟการกระเจิงแสง

ตารางที่ 0.1 ตัวอย่างการแสดงค่าประมาณผลจาก XRD

%sPS total	%Crystal	%sPS amorphous in blend	%sPS in amorphous
50	0.27	22.98	0.31
60	0.26	34.12	0.46
70	0.31	38.97	0.57
80	0.35	45.22	0.69
90	0.39	50.95	0.84
100	0.42	57.79	1.00

ในคอลัมน์แรกแสดงถึงปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ SPS ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมี ส่วนผสมพอลิเมอร์หรือฐานอื่นรวมอยู่ด้วย ในคอลัมน์ที่สองเป็นอัตราส่วนของผลึกในเนื้อพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดที่สามารถหาได้จาก XRD ในคอลัมน์ที่สามเป็นปริมาณโดยน้ำหนักของ SPS ที่ไม่ได้ก่อตัวเป็นผลึก และในคอลัมน์สุดท้ายแสดงปริมาณ SPS ในส่วนที่เป็นอสัณฐานเมื่อคิดรวมกับพอลิเมอร์ชนิดที่สองซึ่งก็ไม่ได้ก่อตัวเป็นผลึก ทั้งนี้เพื่อประโยชน์ในการทำนายค่า T_g ของส่วนที่เป็นอสัณฐาน

ตารางที่ 0.2 ตัวอย่างการแสดงค่าประมาณผลจาก DSC

sPS1 (weight fraction)	T_g1 (°C)	T_g2 (°C)	T_c (°C)	T_m1 (°C)	$T_m2.1$ (°C)	$T_m2.2$ (°C)
0.5	63.61	64.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	69.52	72.02	223.84	261.90	261.49	n.d.
0.7	72.99	74.26	226.74	262.70	262.33	n.d.
0.8	76.18	77.42	230.97	261.89	261.92	n.d.
0.9	78.65	81.09	239.64	268.52	262.73	n.d.
1.0	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

Tg1 คือค่า Tg ที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งแรก โดยจะแสดงถึงสภาพการก่อผลึกที่อุณหภูมิคงที่โดยผลสืบเนื่องมาจากการทิ้งให้เกิดผลึกจากการหลอมละลายที่อุณหภูมิ 200°C และ Tm1 คือจุดยอดสุดของการหลอมละลายผลึกที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งเช่นกัน ค่า Tc คือค่าอุณหภูมิการก่อผลึกที่ตรวจวัดจากการเย็นตัวลงที่อัตรา 20°C ต่อนาที และ Tg2, Tm2 แสดงค่าที่ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง โดยผลึกจะมีประวัติการก่อผลึกที่อัตรา 20°C ต่อนาทีเหมือนกันในทุกค่า

9. การสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน

9.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

Cp*TiCl₃ น้ำหนัก 0.014 กรัม ละลายใน 35 ml ของโทลูอีน ภายใต้บรรยากาศอากาศเฉื่อย (Ar) ใน Glove Box โดยทำการกวนผสมจนกระทั่งละลายโดยสมบูรณ์ และจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ MMAO (Modified-Methylaluminoxane) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน

9.2 การเตรียมสไตรีนโมโนเมอร์

จะทำการสกัดสไตรีนโมโนเมอร์ด้วยสารละลาย NaOH 5%w/w ในน้ำกลั่น และนำไปกลั่นภายใต้โซเดียมที่ 50°C ภายใต้สภาวะสูญญากาศ ก่อนการนำไปสังเคราะห์

9.3 การสังเคราะห์พอลิสไตรีน

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนทำในขวดแก้วทรงกลมขนาด 250 ml ที่มีแท่งกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิที่กำหนดภายใต้บรรยากาศอากาศเฉื่อย โดยทำการผสม 46 ml ของโทลูอีน, 32 ml ของสารละลายตัวเร่งปฏิกิริยา, 13.6 ml ของ MMAO และ 28.4 ml ของสไตรีนโมโนเมอร์ที่กลั่นแล้ว สารผสมจะทำปฏิกิริยาจนกระทั่งครบตามกำหนดเวลาและจะหยุดปฏิกิริยาโดยการเติมสารละลายเมทานอลที่มีกรด HCl ผสมอยู่ 10% พอลิสไตรีนที่ได้จะตกตะกอนออกจากสารละลายจะถูกกรองและล้างตะกอนด้วยเมทานอลและทำการชั่งน้ำหนัก

9.4 การหาปริมาณซินดิโอเทคติก

พอลิสไตรีนที่ไม่ใช่การต่อสายโซ่ที่เป็นซินดิโอเทคติกจะสามารถละลายในตัวทำละลาย MEK (เมทิล เอทิล คีโตน) พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกล้างโดยการละลายในสารละลายควบแน่นเป็นเวลา 12 ชั่วโมง น้ำหนักพอลิสไตรีนที่เหลืออยู่จากการสกัดด้วยน้ำหนักเริ่มต้นและคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์จะเป็นค่าดัชนีซินดิโอเทคติกของพอลิเมอร์ที่ได้มาจากการสังเคราะห์สภาวะในการทำปฏิกิริยาจะสามารถสรุปได้ดังนี้

[Cp*TiCl ₃]	=	3.68×10 ⁻⁴ M
[MMAO]	=	1.83 M
[Styrene]	=	2.06 M
Al _{MMAO} /Ti mole ratio	=	563
Toluene	=	46 ml
Polymerization Time (t _p)	=	6 h, 1 h and 6 min
Polymerization Temperature (T _p)	=	0, 10 and 20°C

9.5 การทำเจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography)

การทำเจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟีดำเนินการโดย บริษัทไทยปิโตรเคมีคอล อินดัสตรีโดยใช้เครื่อง PL-GPC 220 โดยการใช้ฮือโร-ไดคลอโรเบนซีนเป็นตัวทำละลายโดยการ ผ่านไปในคอลัมน์ PL-SP 260 ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้พอลิสไตรีนอัสฐาน เป็นตัวเทียบ จากการเทียบเวลาที่ใช้ในการผ่านคอลัมน์จะทำให้ทราบมวลโมเลกุลเฉลี่ยโดย น้ำหนักและโดยจำนวน (M_w, M_n) และค่าการกระจายตัวของมวลโมเลกุล ของพอลิเมอร์ที่ สังเคราะห์ได้ (M_w/M_n)

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. ชุดสังเคราะห์ Syndiotactic Polystyrene (sPS): ใช้เครื่องมือของศูนย์เชี่ยวชาญทางตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.1 Schelenk Line

1.2 Schelenk Tube

1.3 Glove Box

1.4 Vacuum Pump

1.5 Inert Gas Supply

1.6 Glass Reactor, Syringe and Needle

1.7 Magnetic Stirrer and Hot plate

1.8 Soxhlet Extractor

2. ชุดวิเคราะห์พอลิเมอร์

2.1 Digital hot plate Stirrer

2.2 Small angle light scattering (SALS): เครื่องมือประกอบในประเทศ
ห้องปฏิบัติการวิจัยพอลิเมอร์,

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC): Perkin-Elmer DSC7,
ศูนย์เครื่องมือ, มหาวิทยาลัยมหิดล

2.4 Scanning Electron Microscope (SEM): JSM-5410LV
ศูนย์เครื่องมือ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.5 Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXD):

Philips Expert PW3710 BASED HT10

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6 เครื่องมือของศูนย์เชี่ยวชาญทางตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี,
คณะวิศวกรรมศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6.1 DSC, Perkin-Elmer, Diamond DSC

2.6.2 DMA, Dynamic Mechanical Analysis, Perkin-Elmer

2.6.3 WAXD

ผลการทดลอง ตอนที่หนึ่ง

1.1 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนทำในสภาวะอุณหภูมิคงที่ เพื่อที่จะได้มวลโมเลกุลที่มีขนาดต่างกันการสังเคราะห์จะทำให้อุณหภูมิที่แตกต่างกันสามค่าคือ 0, 10 และ 20°C การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ นั้นจะทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าแตกต่างกันออกไปดังจะสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ตารางร้อยละผลได้และค่า catalytic activity ของการสังเคราะห์พอลิสไตรีนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ (Percent Yield and catalytic activity of polystyrene produced at various polymerization temperatures) ^a

Polymerization Temperature (°C)	Yield (%)	Catalytic Activity (g PS / mmol Ti-hr)
0 ^b	11.47	11.13
10 ^c	13.95	79.48
20 ^d	15.22	885.42

^a Polymerization conditions : $[Cp^*TiCl_3] = 3.68 \times 10^{-4}$ M, $[MMAO] = 1.83$ M, $[Styrene] = 2.06$, $Al/Ti = 563$

^{b, c, d} Polymerization time = 6 h, 1 h and 6 min, respectively.

โดยจะเห็นได้ว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเช่นเดียวกับการเพิ่มร้อยละผลได้ (Yield) ซึ่งตรงกับผลการทดลองที่มีการศึกษามาก่อนหน้า

1.2 ผลของอุณหภูมิต่อความเป็นซินดิโอเทคติก

โดยการวัดเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่คงเหลือจากการสกัดด้วยตัวทำละลายเดือด (Soxhlet Extraction) โดยใช้ MEK เป็นตัวทำละลายในเวลา 12 ชั่วโมงจะทำให้สามารถประมาณดัชนีความเป็นซินดิโอเทคติกได้ดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ร้อยละดัชนีของความเป็นซินดิโอเทคติก (% S.I.) ของการสังเคราะห์พอลิสไตรีนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ (Percent Syndiotactic index (% S.I.) of polystyrene products at various polymerization temperatures)^a

Polymerization Temperature (°C)	Weight of Polystyrene Product		% Syndiotactic Index (% S.I.)
	Before Extracted (g)	After Extracted (g)	
0 ^b	2.9506	2.7589	93.50
10 ^c	3.5132	3.3148	94.35
20 ^d	3.9164	3.7209	95.01

^a Polymerization conditions :[Cp*TiCl₃] = 3.68×10⁻⁴ M, [MMAO] = 1.83 M, [Styrene] = 2.06, Al/Ti = 563

^{b, c, d} Polymerization time = 6 h, 1 h and 6 min, respectively.

ซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณดัชนีซินดิโอเทคติกจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามอุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยา โดยจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 94 เปอร์เซนต์

1.3 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อมวลโมเลกุลของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน
 ดังจะสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 5

ตารางที่ 1.3 แสดงค่ามวลโมเลกุลและมวลโมเลกุลตามจำนวนของการสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่างๆ (Molecular weights and molecular weight distributions of syndiotactic polystyrene at various polymerization temperatures)^a

Polymerization Temperature (°C)	M _n	M _w	M _w /M _n
0 ^b (sPS3)	372,900	1,083,300	2.9
10 ^c (sPS1)	636,400	1,663,000	2.6
20 ^d (sPS2)	379,300	1,040,500	2.8

^a Polymerization conditions :[Cp*TiCl₃] = 3.68×10⁻⁴ M, [MMAO] = 1.83 M, [Styrene] = 2.06, Al/Ti = 563

^{b, c, d} Polymerization time = 6 h, 1 h and 6 min, respectively.

ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อมวลโมเลกุลของซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนจะแตกต่างกัน ออกไปขึ้นอยู่กับทั้งอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในที่นี้จะเรียกซินติโอ เทคติกพอลิสไตรีนที่ได้จากอุณหภูมิต่างๆเรียงลำดับตามปริมาณมวลโมเลกุลตามจำนวน (Mn) ว่า sPS1, sPS2, และ sPS3 ตามลำดับดังจะสามารถแสดงไว้ดังตารางข้างต้น

1.4 ผลการทดลองโดยเครื่อง DSC (Differential Scanning Calorimetry)

ดังที่ได้กล่าวในช่วงการวิเคราะห์ข้อมูลและวิธีดำเนินการทดลอง จากการทดลองตรวจวัด ด้วย DSC จะสามารถทำให้ทราบอุณหภูมิคล้ายแก้ว, T_g (Glass Transition Temperature) อุณหภูมิหลอมเหลวตัวของผลึก, T_m (Crystalline Melting Point Temperature) และอุณหภูมิก่อ ตัวของผลึก, T_c (Crystallization Temperature) ของพอลิเมอร์ก่อนการผสมและหลังจากการผสม โดยจะสังเกตความเข้ากันได้ทางความร้อนโดยที่ ถ้าค่าอุณหภูมิ T_g ของพอลิเมอร์ผสมจะมีอยู่ เพียงค่าเดียวและมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิ T_g ของ พอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสองจะแสดงถึงความเข้า กันเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscibility) และถ้าอุณหภูมิ T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีสองค่าอยู่ระหว่าง อุณหภูมิ T_g ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสองจะแสดงถึงการเข้ากันได้เพียงบางส่วน (Partial Miscibility) และถ้าค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีสองค่าและไม่เปลี่ยนไปจากอุณหภูมิ T_g ของ พอลิ เมอร์บริสุทธิ์ทั้งสองจะถือได้ว่าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ (Immiscible) แต่อย่างไรก็ดีการคาดเดาการเข้ากันได้จากอุณหภูมิลายแก้ว ยังมีอุปสรรคจากการที่การ เปลี่ยนแปลงที่สามารถตรวจวัดได้สามารถสังเกตได้โดยยาก ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะของซินติของ พอลิเมอร์ที่มาผสมและความเข้มข้นของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ในพอลิเมอร์ผสมที่มีค่าต่ำ การยืนยัน ความเป็นเนื้อเดียวกันจึงควรสอดคล้องกันไม่แต่เฉพาะการตรวจวัดโดย DSC เท่านั้นแต่ควรใช้ เครื่องมือชนิดอื่นๆเพื่อยืนยันการเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์อีกด้วย

ในการทดลองนี้จะทำการตรวจวัดโดย DSC ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50 – 300 °C โดยใช้ อัตราการให้ความร้อน 20°C ต่อนาที ตัวอย่างจะถูกทำให้หลอมเหลวที่ 300°C และนำไปพัก เพื่อให้เกิดผลึกที่ 200°C ก่อนการนำเข้าเครื่อง DSC เพื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิและตรวจวัดเป็นครั้ง ที่หนึ่ง หลังจากตรวจวัดและอุณหภูมิขึ้นสูงถึง 300°C DSC จะลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 20°C ต่อ นาทีพร้อมทำการตรวจวัดอุณหภูมิก่อนผลึกในที่ที่มีอัตราการเย็นตัวลงคงที่ จนอุณหภูมิลดลงเหลือ 50°C แล้วจึงทำการให้ความร้อนและตรวจวัดครั้งที่สองด้วยอัตราการให้ความร้อนเช่นเดียวกันกับ ในการตรวจวัดครั้งที่หนึ่ง ระหว่างการให้ความร้อนค่าอุณหภูมิลายแก้วและอุณหภูมิลอมเหลว ละลายผลึกจะถูกบันทึก ตารางสรุปของอุณหภูมิที่เป็นจุดเปลี่ยนทั้งสามจะสามารถแสดงได้โดย ตารางที่ 6 เริ่มจากการตรวจวัดซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนบริสุทธิ์ทั้งสามตัวดังนี้

ตารางที่ 1.4 แสดงค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิก่อตัวของผลึก (T_c) และค่าอุณหภูมิหลอมเหลวตัวผลึก (T_m) ของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนบริสุทธิ์ (Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of pure syndiotactic polystyrenes)

Sample	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
sPS1	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21
sPS2	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57
sPS3	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางจะเห็นได้ว่าค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมละลายของผลึก T_m จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มขนาดมวลโมเลกุล (มวลโมเลกุล sPS1>sPS2>sPS3) แต่อย่างไรก็ตามการที่อุณหภูมิทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันอาจมองได้ว่าอิทธิพลเนื่องจากมวลโมเลกุลต่อ T_g , T_m ของพอลิเมอร์มวลโมเลกุลใหญ่ระดับแสนจะมีน้อยกว่าในพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำกว่านี้

จากการศึกษาสมบัติของอสัญฐานพอลิสไตรีนซึ่งจะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ PBMA, PCHA, PEMA, Poly(α -methyl-Styrene), Polyisoprene และ PVME จึงเกิดแนวคิดที่จะผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวกับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน เพื่อเปิดช่องทางการใช้พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวที่มีโอกาสเป็นเนื้อเดียวกับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนเพื่อการใช้งานทางอุตสาหกรรมอีกด้วย

ตารางที่ 1.5 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS1/PBMA blends at various compositions (T_g of pure PBMA = 31.85°C)

sPS1 (weight fraction)	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	67.83	64.80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	68.27	n.d.	210.10	254.43	249.58	n.d.
0.7	68.94	n.d.	213.69	255.21	250.34	n.d.
0.8	69.37	n.d.	214.77	255.58	251.07	n.d.
0.9	70.83	n.d.	234.25	265.30	262.90	n.d.
1.0	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

ตารางที่ 1.6 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS2/PBMA blends at various compositions (T_g of pure PBMA = 31.85°C)

sPS2 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	66.67	63.41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	67.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.7	67.73	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.8	68.19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.9	69.29	n.d.	233.28	263.26	262.61	n.d.
1.0	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57

ตารางที่ 1.7 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS3/PBMA blends at various compositions (T_g of pure PBMA = 31.85°C)

sPS3 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	64.56	61.72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	65.75	n.d.	197.51	238.31	236.71	n.d.
0.7	66.12	n.d.	206.30	247.48	244.82	n.d.
0.8	66.98	n.d.	201.71	247.74	241.16	n.d.
0.9	67.64	n.d.	214.85	251.61	248.70	n.d.
1.0	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางที่ 7-9 จะเห็นได้ว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีความเข้มข้นเปลี่ยนไป จะยังคงมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถทำนายได้ว่าพอลิเมอร์ PBMA สามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวได้กับ ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนทั้งสาม นอกจากนี้ถ้าอุณหภูมิคล้ายแก้วมีค่าสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนมีค่าสูงขึ้น จะตรงกับทฤษฎีของ Flory-Fox ที่อธิบายการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิคล้ายแก้วเมื่อปริมาณอัตราส่วนของสารที่มีอุณหภูมิคล้ายแก้วที่สูงกว่าได้อีกด้วย



ตารางที่ 1.8 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS1/PCHA blends at various compositions (T_g of pure PCHA = 25.81°C)

sPS1 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	63.61	64.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	69.52	72.02	223.84	261.90	261.49	n.d.
0.7	72.99	74.26	226.74	262.70	262.33	n.d.
0.8	76.18	77.42	230.97	261.89	261.92	n.d.
0.9	78.65	81.09	239.64	268.52	262.73	n.d.
1.0	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

ตารางที่ 1.9 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS2/PCHA blends at various compositions (T_g of pure PCHA = 25.81°C)

sPS2 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	59.05	60.89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	60.64	63.08	223.94	263.88	263.48	n.d.
0.7	61.31	64.05	215.61	255.59	253.08	n.d.
0.8	62.12	65.15	215.39	262.69	249.87	n.d.
0.9	66.50	68.72	234.32	261.10	255.27	n.d.
1.0	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57

ตารางที่ 1.10 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS3/PCHA blends at various compositions (T_g of pure PCHA = 25.81°C)

sPS3 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	53.68	56.69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	55.18	58.80	223.87	261.09	261.5	n.d.
0.7	56.91	61.00	220.10	257.73	258.14	n.d.
0.8	58.57	61.96	216.89	258.70	255.76	n.d.
0.9	61.40	62.37	220.64	253.94	253.52	n.d.
1.0	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางที่ 10-12 จะสามารถคาดเดาได้ว่า PCHA จะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวได้กับ ซินดีโอเทคติกพอลิสไตรีนทั้งสาม โดยมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียวและเพิ่มขึ้นตาม อัตราส่วนของซินดีโอเทคติกพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1.11 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS1/PEMA blends at various compositions (T_g of pure PEMA = 65.54°C)

sPS1 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	73.12	73.90	216.60	255.05	256.48	n.d.
0.6	74.96	n.d.	203.94	228.19	245.44	n.d.
0.7	75.83	n.d.	203.23	247.16	243.70	n.d.
0.8	76.01	n.d.	207.10	246.83	246.52	n.d.
0.9	78.76	n.d.	225.79	260.77	258.13	n.d.
1.0	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

ตารางที่ 1.12 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS2/PEMA blends at various compositions (T_g of pure PEMA = 65.54 °C)

sPS2 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	67.94	69.63	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	68.65	n.d.	195.46	228.12	235.55	n.d.
0.7	69.79	n.d.	199.36	245.38	240.51	n.d.
0.8	70.53	n.d.	213.94	249.86	247.81	n.d.
0.9	71.76	n.d.	212.97	252.02	247.86	n.d.
1.0	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57

ตารางที่ 1.13 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS3/PEMA blends at various compositions (T_g of pure PEMA = 65.54 °C)

sPS3 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	66.70	66.96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	67.87	n.d.	204.01	250.44	246.31	n.d.
0.7	68.81	n.d.	199.66	240.62	238.66	n.d.
0.8	69.60	n.d.	216.81	255.53	251.02	n.d.
0.9	70.32	n.d.	199.21	245.61	236.55	n.d.
1.0	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางที่ 13-15 จะสามารถคาดเดาได้ว่า PEMA จะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวได้กับ ซินดีโอเทคติกพอลิสไตรีนทั้งสาม โดยมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียวและเพิ่มขึ้นตาม อัตราส่วนของซินดีโอเทคติกพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1.14 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS1/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions (T_g of pure Poly(α -methylstyrene) = 87.33 °C)

sPS1 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	84.27	85.37	223.79	258.38	243.36	257.24
0.6	89.06	92.48	229.79	262.58	251.75	263.67
0.7	92.59	94.89	233.43	263.02	256.81	266.63
0.8	93.56	95.79	236.68	267.01	260.75	268.82
0.9	95.35	96.11	238.13	268.81	263.25	270.26
1.0	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

ตารางที่ 1.15 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS2/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions (T_g of pure Poly(α -methylstyrene) = 87.33 °C)

sPS2 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	83.79	84.97	217.73	250.90	237.80	252.40
0.6	87.27	91.05	226.49	261.72	249.88	261.46
0.7	88.63	92.39	235.75	266.43	258.06	267.54
0.8	90.51	93.31	237.86	267.13	259.81	268.57
0.9	92.86	94.92	240.86	268.43	262.87	269.90
1.0	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57

ตารางที่ 1.16 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS3/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions (T_g of pure Poly(α -methylstyrene) = 87.33 °C)

sPS3 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	77.26	79.17	207.31	241.54	229.59	246.80
0.6	80.01	83.75	221.43	253.57	240.74	255.84
0.7	85.08	86.55	215.80	252.60	235.14	250.93
0.8	89.46	92.23	224.18	257.68	241.30	256.39
0.9	91.31	93.67	225.53	256.56	242.24	257.67
1.0	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางที่ 15-18 จะสามารถคาดเดาได้ว่า Poly(α -methyl-Styrene) จะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวได้กับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนทั้งสาม โดยมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียวและเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1.17 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS1/Polyisoprene blends at various compositions (T_g of pure Polyisoprene = -47.02 °C)

sPS1 (weight fraction)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	70.17	63.51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.6	74.66	71.15	217.20	259.04	261.54	n.d.
0.7	76.85	73.10	221.37	263.16	264.87	n.d.
0.8	77.90	80.45	220.94	260.68	259.44	n.d.
0.9	78.83	82.23	225.12	258.83	257.51	n.d.
1.0	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

ตารางที่ 1.18 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS2/Polyisoprene blends at various compositions (T_g of pure Polyisoprene = -47.02°C)

sPS2 (weight fraction)	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	45.12	49.73	217.76	250.60	253.22	n.d.
0.6	58.83	63.28	217.16	259.82	263.96	n.d.
0.7	60.03	64.57	221.72	261.45	265.23	n.d.
0.8	70.14	71.12	223.84	262.27	262.67	n.d.
0.9	73.43	73.64	236.72	265.45	265.90	n.d.
1.0	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57

ตารางที่ 1.19 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS3/Polyisoprene blends at various compositions (T_g of pure Polyisoprene = -47.02°C)

sPS3 (weight fraction)	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	44.18	45.75	220.94	255.86	257.91	n.d.
0.6	48.16	52.16	215.97	259.04	261.51	n.d.
0.7	56.82	53.38	218.90	261.53	262.38	n.d.
0.8	61.22	57.67	225.99	263.60	264.00	n.d.
0.9	69.28	73.99	225.95	256.89	256.91	n.d.
1.0	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางที่ 19-21 จะสามารถคาดเดาได้ว่า Polyisoprene จะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวได้กับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนทั้งสาม โดยมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียวและเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1.20 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS1/PVME blends at various compositions (T_g of pure PVME = -27.10 °C)

sPS1 (weight fraction)	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	-24.19	46.13	-20.10	218.15	265.00	267.19	n.d.
0.6	-23.73	47.84	-18.47	227.16	266.26	267.81	n.d.
0.7	-22.31	50.29	-17.82	223.49	262.08	264.66	n.d.
0.8	56.91	56.91	57.02	234.85	265.16	265.69	n.d.
0.9	57.14	57.14	57.51	237.13	268.19	268.17	n.d.
1.0	97.28	97.28	97.41	243.25	268.88	263.53	271.21

ตารางที่ 1.21 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS2/PVME blends at various compositions (T_g of pure PVME = -27.10 °C)

sPS2 (weight fraction)	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)
0.5	-22.80	50.37	-17.13	215.86	262.69	267.12	n.d.
0.6	-22.10	53.49	-16.11	219.36	264.67	266.70	n.d.
0.7	-21.72	55.32	-15.97	223.96	263.58	266.71	n.d.
0.8	57.76	57.76	57.98	221.90	259.44	261.53	n.d.
0.9	58.22	58.22	58.90	236.32	269.70	269.73	n.d.
1.0	94.00	94.00	95.34	242.57	268.73	263.55	270.57

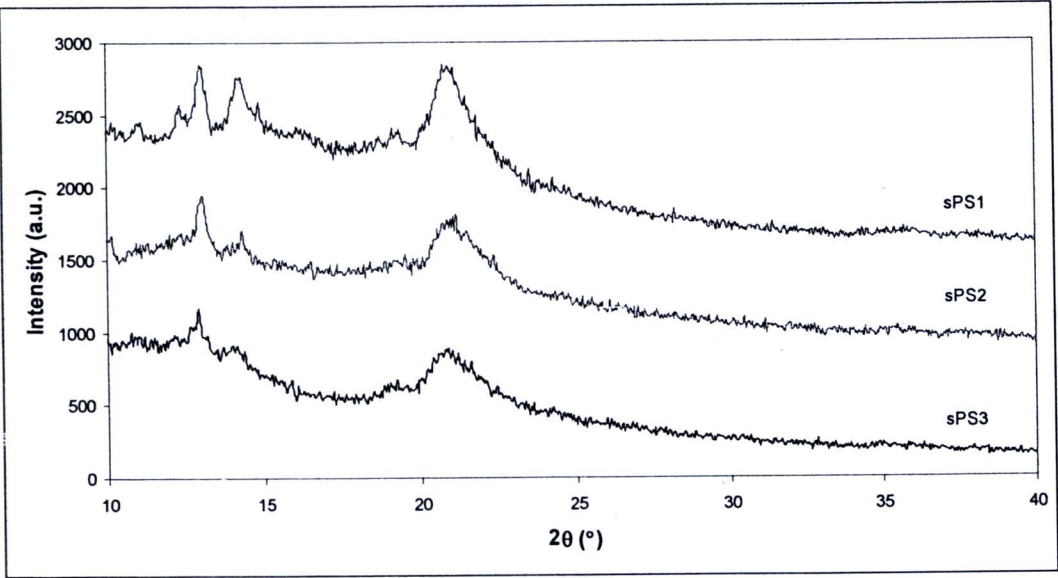
ตารางที่ 1.22 Glass transition temperature (T_g), crystalline temperature (T_c) and crystalline melting temperature (T_m) of sPS3/PVME blends at various compositions (T_g of pure PVME = $-27.10\text{ }^{\circ}\text{C}$)

sPS3 (weight fraction)	$T_{g1.1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{g1.2}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.1}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2.2}$ ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	-22.23	52.19	-15.79	228.63	265.13	265.64	n.d.
0.6	-21.53	56.60	-14.90	219.83	263.59	266.17	n.d.
0.7	-21.01	57.43	-14.26	221.36	262.53	265.12	n.d.
0.8	58.86	58.86	59.54	220.81	262.00	263.36	n.d.
0.9	59.37	59.37	60.15	228.63	265.13	265.64	n.d.
1.0	93.48	93.48	94.19	240.78	268.69	263.14	270.17

จากตารางที่ 22-24 จะสามารถสรุปได้ว่า การที่พอลิเมอร์ผสมของ PVME มีค่าอุณหภูมิ คล้ายแกวสองค่าที่อยู่ระหว่าง T_g ของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนและ PVME แสดงถึงการเข้ากันได้ เพียงบางส่วน (Partial miscibility) และเกิดการแยกเฟสขึ้นในสภาพที่ทำการวัดโดย DSC

1.5 ผลการทดลองโดยเครื่อง XRD

กราฟการกระเจิงแสงเอ็กซ์เรย์และปริมาณส่วนที่เป็นผลึกที่คำนวณจากวิธีของ Ruland สามารถแสดงได้ตามรูปที่ 5และตารางที่ 25



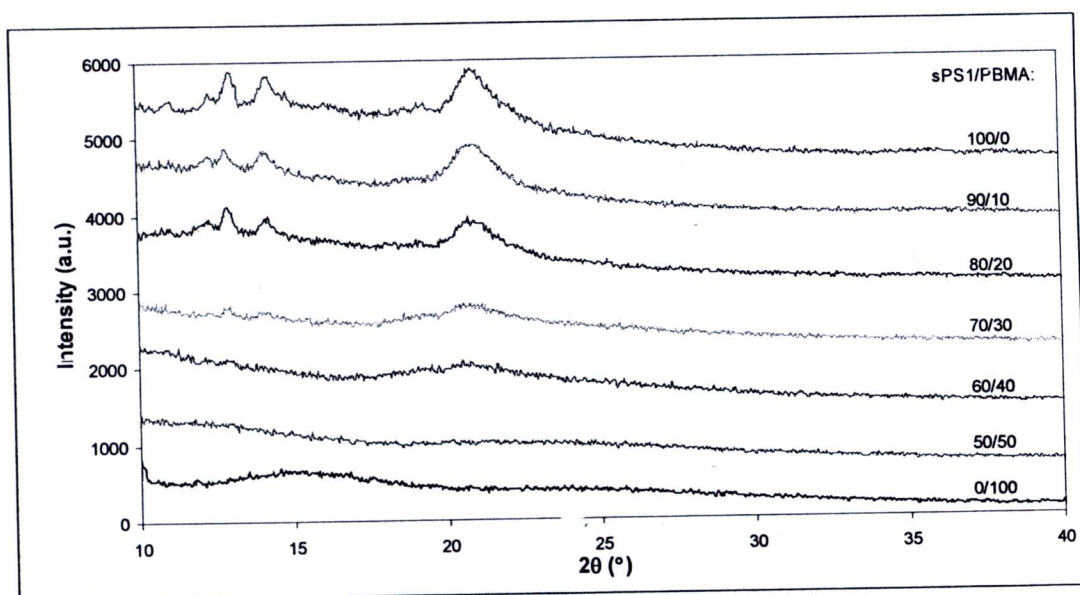
รูปที่ 1.1 X-ray diffractogram of syndiotactic polystyrenes

ตารางที่ 1.23 แสดงปริมาณส่วนที่เป็นผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน (% Crystallinity of syndiotactic polystyrenes)

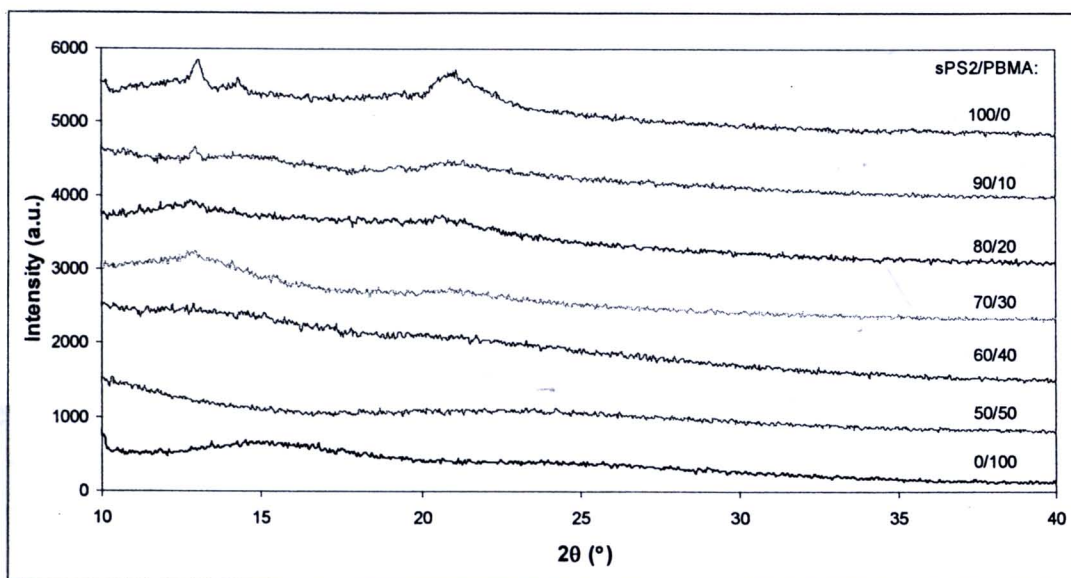
Sample	% Crystallinity
sPS1	52.38
sPS2	36.72
sPS3	42.21

จากการคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก แสดงว่า sPS1 มีปริมาณผลึกมากที่สุด กราฟการกระเจิงแสงของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนทั้งสามสามารถแสดงได้ตามรูปที่ 5

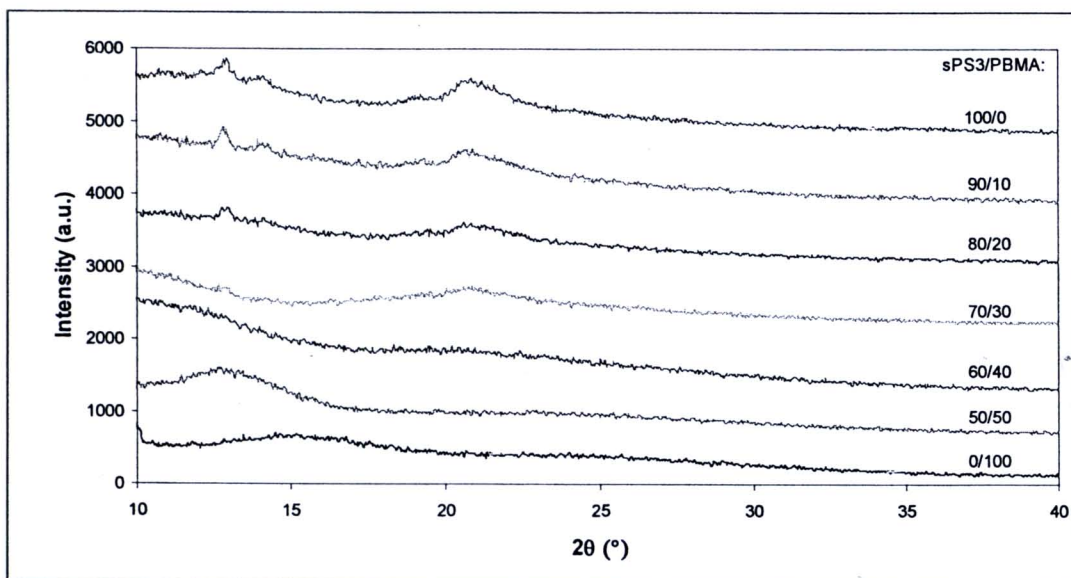
การกระเจิงแสงของพอลิเมอร์ผสม PBMA



รูปที่ 1.2 X-ray diffractogram of sPS1/PBMA blends at various compositions



รูปที่ 1.3 X-ray diffractogram of sPS2/PBMA blends at various compositions

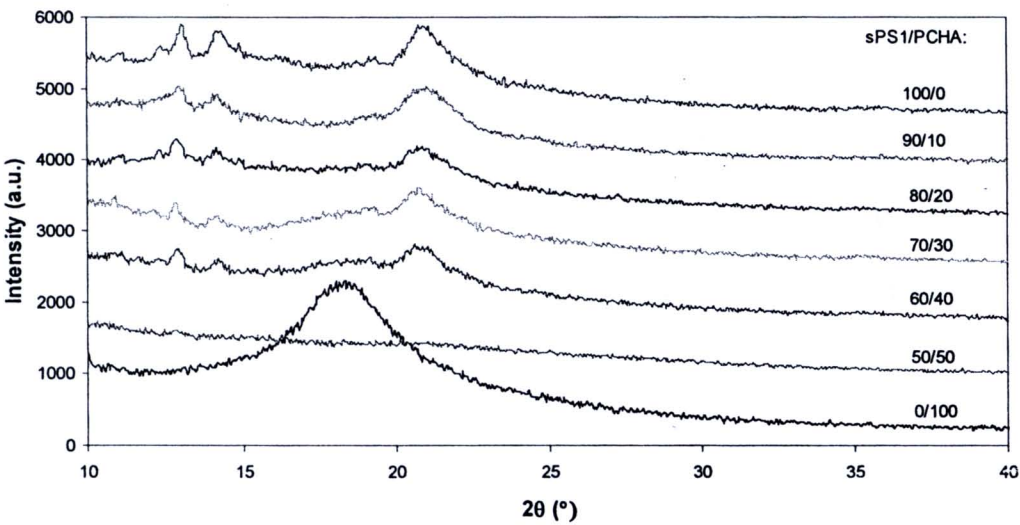


รูปที่ 1.4 X-ray diffractogram of sPS3/PBMA blends at various compositions

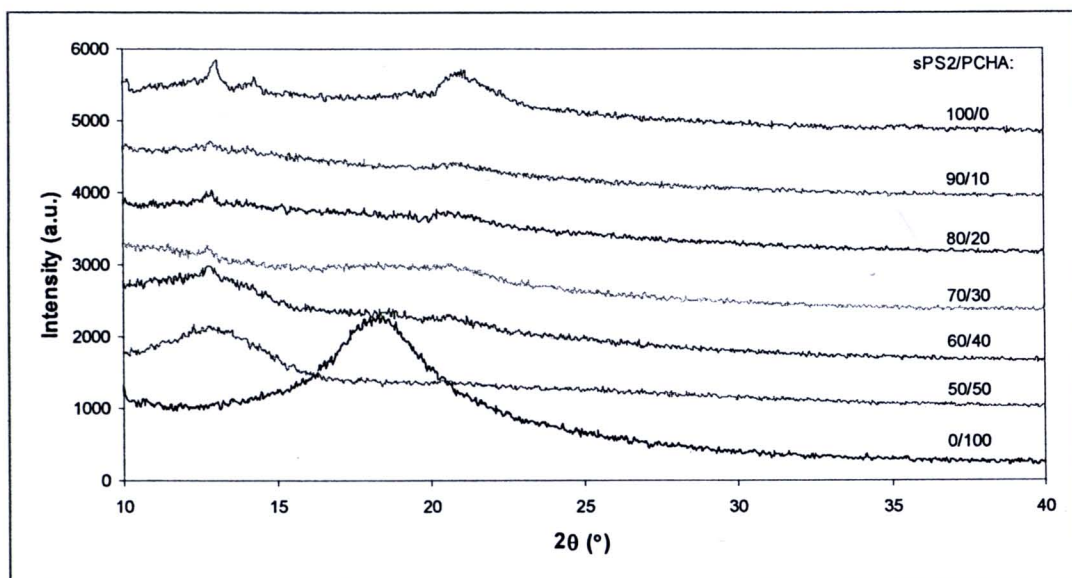
ตารางที่ 1.24 ค่าปริมาณความเป็นผลึกของ sPS/PBMA ที่องค์ประกอบต่างๆ (% Crystallinity of sPS/PBMA blends at various compositions)

sPS (weight fraction)	% Crystallinity		
	sPS1/PBMA	sPS2/PBMA	sPS3/PBMA
0.5	24.29	32.96	27.02
0.6	24.85	27.31	25.88
0.7	27.08	35.63	31.03
0.8	44.21	34.59	34.78
0.9	44.22	28.05	39.05
1.0	52.38	36.72	42.21

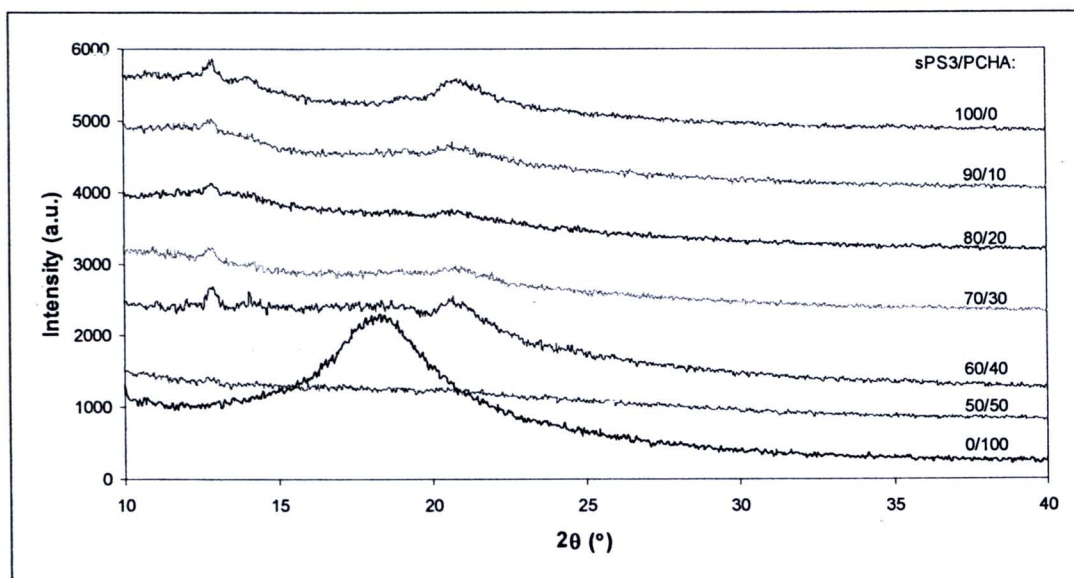
กราฟการกระเจิงแสงของพอลิเมอร์ผสม PCHA



รูปที่ 1.5 X-ray diffractogram of sPS1/PCHA blends at various compositions



รูปที่ 1.6 X-ray diffractogram of sPS2/PCHA blends at various compositions

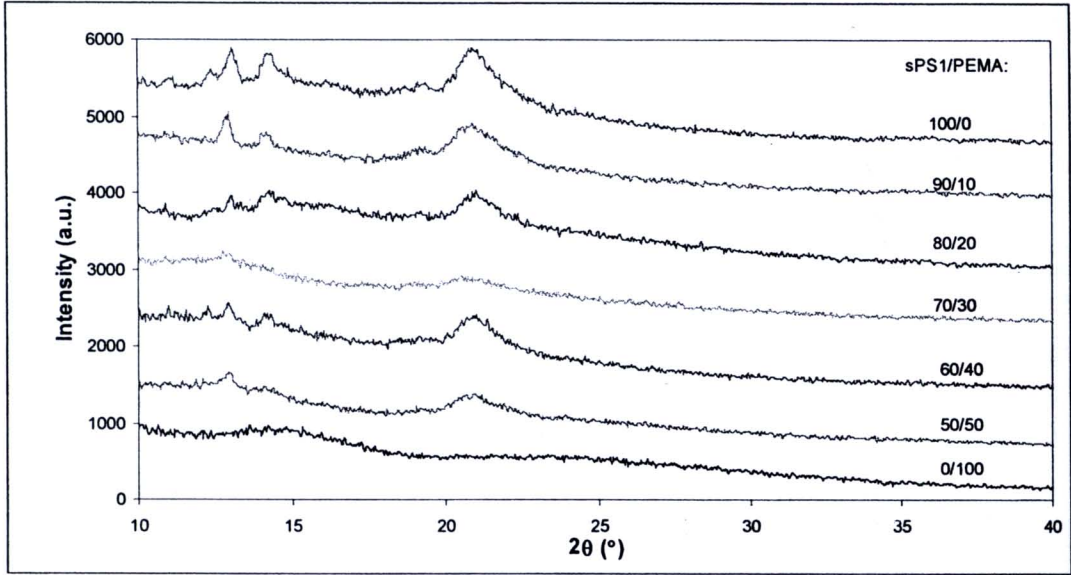


รูปที่ 1.7 X-ray diffractogram of sPS3/PCHA blends at various compositions

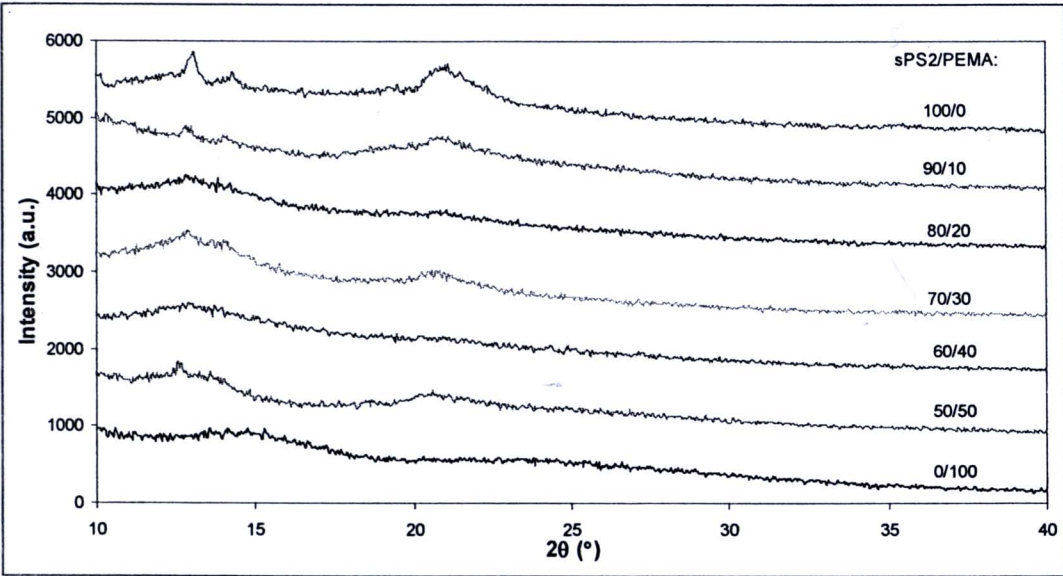
ตารางที่ 1.25 ค่าปริมาณความเป็นผลึกของ sPS/PCHA ที่องค์ประกอบต่างๆ (% Crystallinity of sPS/PCHA blends at various compositions)

sPS (weight fraction)	% Crystallinity		
	sPS1/PCHA	sPS2/PCHA	sPS3/PCHA
0.5	42.21	35.01	41.93
0.6	35.87	34.94	36.36
0.7	40.77	35.16	40.36
0.8	37.52	34.59	40.42
0.9	38.88	34.80	36.30
1.0	52.38	36.72	42.21

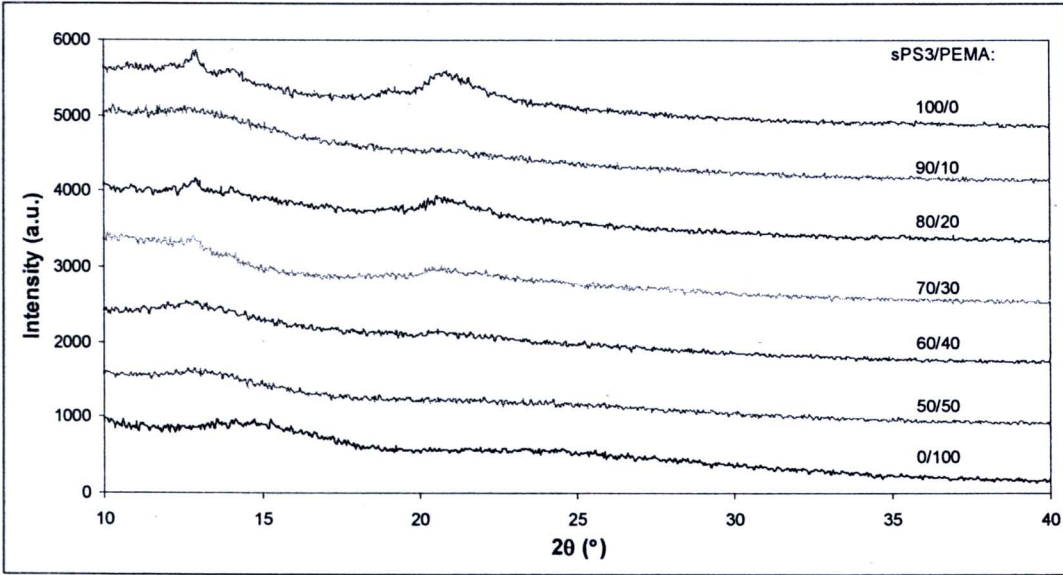
กราฟการกระเจิงแสงของพอลิเมอร์ผสม PEMA



รูปที่ 1.8 X-ray diffractogram of sPS1/PEMA blends at various compositions



รูปที่ 1.9 X-ray diffractogram of sPS2/PEMA blends at various compositions

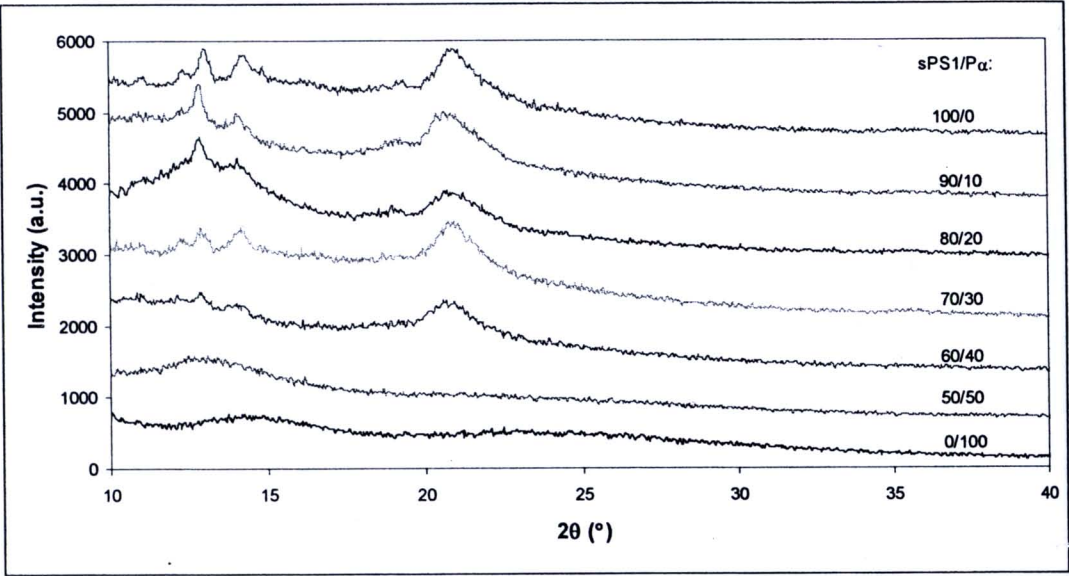


รูปที่ 1.10 X-ray diffractogram of sPS3/PEMA blends at various compositions

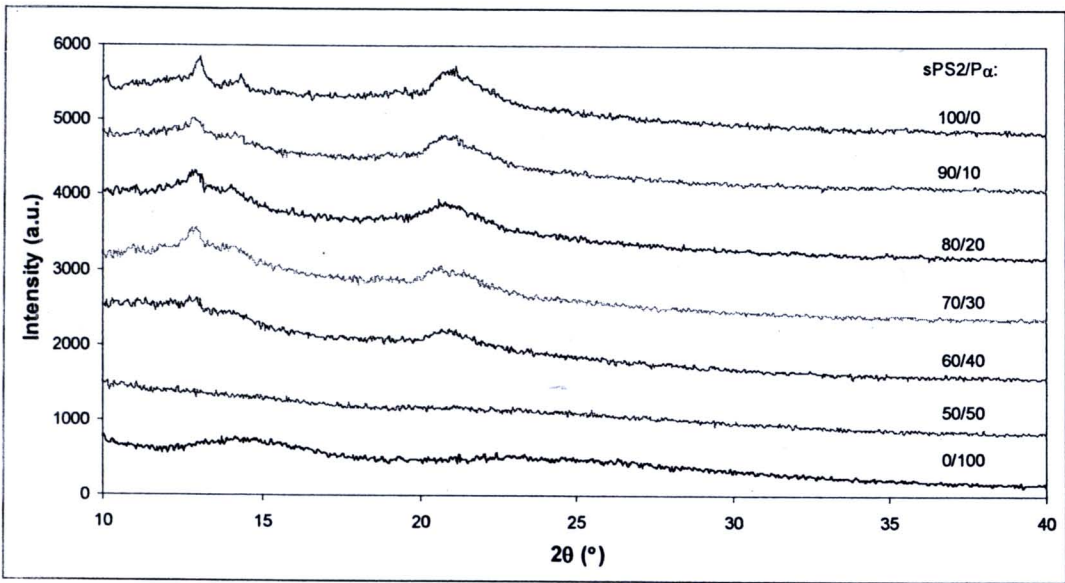
ตารางที่ 1.26 ค่าปริมาณความเป็นผลึกของ sPS/PEMA ที่องค์ประกอบต่างๆ (% Crystallinity of sPS/PEMA blends at various compositions)

sPS (weight fraction)	% Crystallinity		
	sPS1/PEMA	sPS2/PEMA	sPS3/PEMA
0.5	27.79	29.20	32.72
0.6	32.19	31.55	33.53
0.7	33.58	32.40	32.68
0.8	31.78	34.01	33.01
0.9	42.51	34.87	37.17
1.0	52.38	36.72	42.21

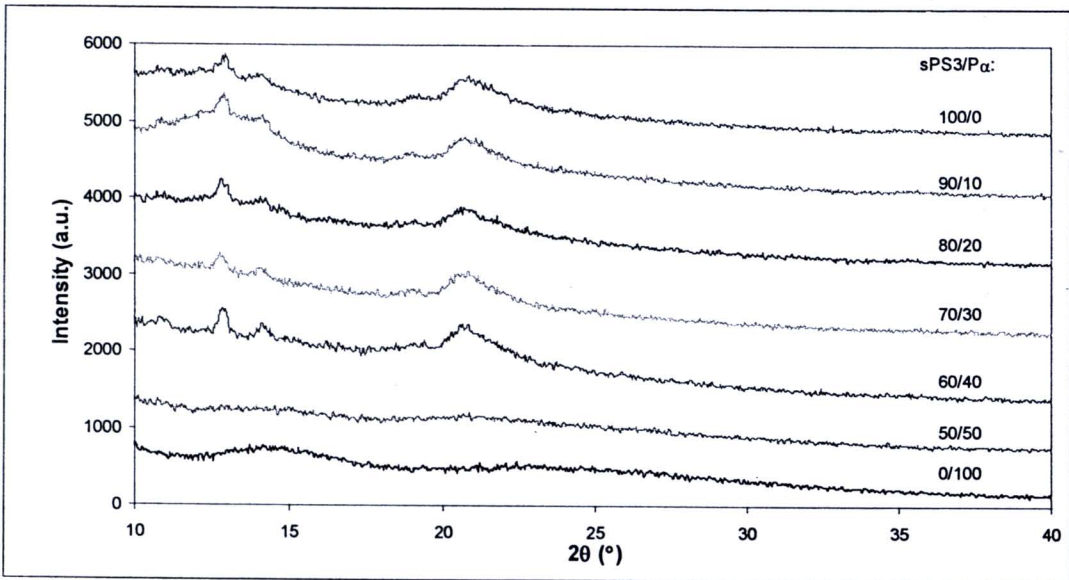
กราฟการกระเจิงแสงของพอลิเมอร์ผสม Poly(α -methyl-Styrene)



รูปที่ 1.11 X-ray diffractogram of sPS1/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions



รูปที่ 1.12 X-ray diffractogram of sPS2/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions

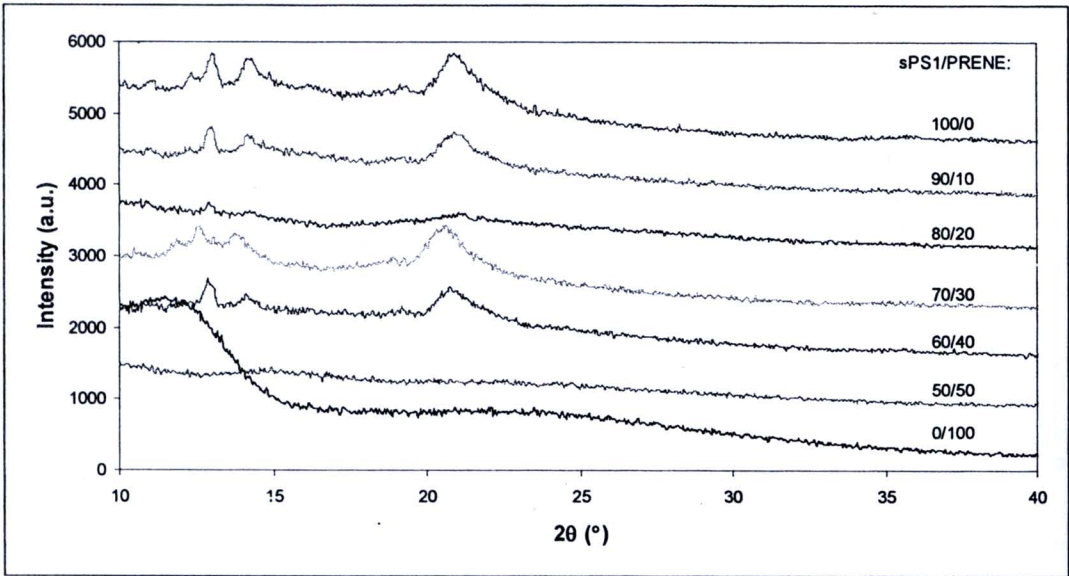


รูปที่ 1.13 X-ray diffractogram of sPS3/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions

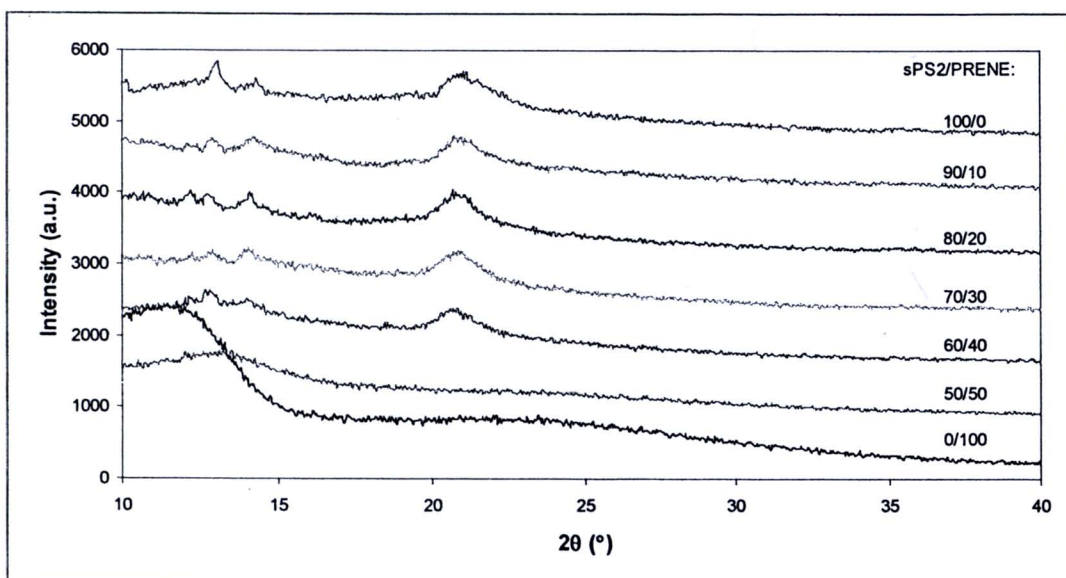
ตารางที่ 1.27 ค่าปริมาณความเป็นผลึกของ sPS/Poly(α -methylstyrene) ที่องค์ประกอบต่างๆ
 (% Crystallinity of sPS/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions)

sPS (weight fraction)	% Crystallinity		
	sPS1/P α	sPS2/P α	sPS3/P α
0.5	34.54	24.78	21.01
0.6	41.83	34.10	40.16
0.7	43.91	35.80	39.55
0.8	49.00	36.29	39.71
0.9	49.69	36.44	39.33
1.0	52.38	36.72	42.21

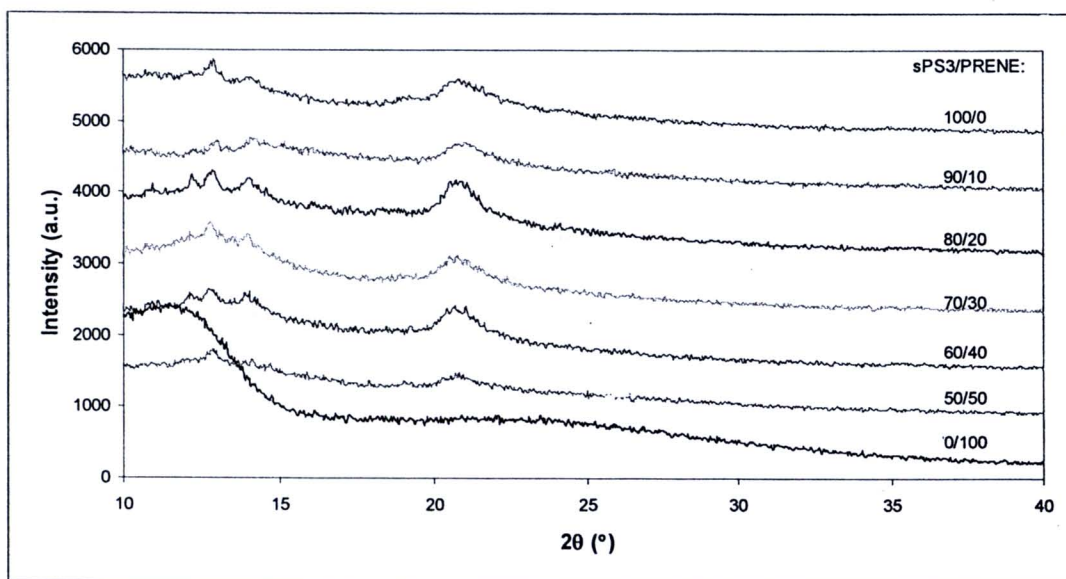
กราฟการกระเจิงแสงของพอลิเมอร์ผสม Polyisoprene



รูปที่ 1.14 X-ray diffractogram of sPS1/Polyisoprene blends at various compositions



รูปที่ 1.15 X-ray diffractogram of sPS2/Polyisoprene blends at various compositions



รูปที่ 1.16 X-ray diffractogram of sPS3/Polyisoprene blends at various compositions



ตารางที่ 1.28 ค่าปริมาณความเป็นผลึกของ sPS/Polyisoprene ที่องค์ประกอบต่างๆ (% Crystallinity of sPS/Polyisoprene blends at various compositions)

sPS (weight fraction)	% Crystallinity		
	sPS1/Prene	sPS2/Prene	sPS3/Prene
0.5	46.75	28.82	34.60
0.6	42.34	32.64	34.94
0.7	34.19	34.64	35.01
0.8	30.92	35.94	35.11
0.9	33.94	29.48	33.25
1.0	52.38	36.72	42.21

1.6 การแปรผลข้อมูล DSC และ XRD

1.6.1 ความสอดคล้องกันในด้านเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของผล DSC และ XRD

เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนจะมีค่าลดลงเป็นลำดับเมื่อเติมพอลิเมอร์ผสมในอัตราที่มากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการลดลงของอุณหภูมิหลอมผลึกในการวัดครั้งแรก, T_m1 โดยจะมีค่าลดลงเรื่อยๆเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ผสมให้มากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีส่วนที่เป็นอสัญฐานมากขึ้นจากการเพิ่มพอลิเมอร์ที่สามารถเข้ากันได้ลงไป การวัดครั้งแรกของ DSC แสดงปริมาณและคุณภาพของผลึกที่สมดุลที่อุณหภูมิ 200°C แต่การวัดครั้งที่สองแสดงปริมาณและคุณภาพของผลึกที่มาจากการลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่ ซึ่งจะให้ค่าที่อาจไม่เหมือนการวัดในครั้งแรก

นอกจากนี้เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมจะเข้ากันได้ในส่วนที่เป็นอสัญฐาน การเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ที่มาผสมกับซินติโอเทคติกพอลิสไตรีน จะเป็นการเพิ่มปริมาณส่วนที่เป็นอสัญฐานโดยตรงซึ่งจะส่งผลถึงการลดลงของค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม และการที่ต้องแบ่งปริมาณซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนลงเจือจางในส่วนที่เป็นอสัญฐาน จะทำให้ปริมาณความเป็นผลึกโดยรวมของซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนมีปริมาณลดลง ความสอดคล้องกันนี้จะสามารถเห็นได้จากการลดลงของอุณหภูมิคล้ายแก้วเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ที่มาผสม และการลดลงของความเป็นผลึกเมื่อเพิ่มปริมาณของพอลิเมอร์ที่มาผสมอีกด้วย

1.6.2 ความสอดคล้องกันของอุณหภูมิคล้ายแก้วและความเป็นผลึกของส่วนอสัญฐาน

จากสมการการทำนายค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสมของ Flory-Fox ดังจะสามารถแสดงได้โดยสมการ (1.1)

$$\text{Flory-Fox equation : } 1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (1.1)$$

ซึ่งส่วนกลับของอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม จะเป็นสัดส่วนกับอุณหภูมิคล้ายแก้วขององค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมที่ถ่วงน้ำหนักตามปริมาณอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบทั้งสอง (w_1, w_2) ทั้งนี้เมื่อทราบค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม (T_g) และของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสอง (T_{g1}, T_{g2}) และค่าอัตราส่วนน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่มาผสม (w_2) ก็จะสามารถประมาณคร่าวๆได้ถึงปริมาณอัตราส่วนของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนที่เป็นองค์ประกอบในส่วนที่เป็นอสัญฐาน (w_1) ได้โดยคร่าวๆ ซึ่งจากปริมาณพอลิสไตรีนที่เป็นอสัญฐาน จะสามารถประมาณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนได้ซึ่งเมื่อนำมาเทียบกับค่าที่วัดได้จาก XRD จะสามารถเปรียบเทียบความเป็นผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนได้ ดังจะสามารถแสดงได้ดังตารางดังต่อไปนี้

ตารางที่ 1.29 Weight fraction of sPS in amorphous from XRD and Flory-Fox equation of sPS/PBMA blends at various compositions

sPS (weight fraction)	sPS1/PBMA		sPS2/PBMA		sPS3/PBMA	
	XRD	Fox	XRD	Fox	XRD	Fox
0.5	0.3396	0.5974	0.2542	0.6053	0.3149	0.5762
0.6	0.4677	0.6039	0.4497	0.6198	0.4603	0.5951
0.7	0.5886	0.6138	0.5340	0.6218	0.5650	0.6009
0.8	0.6415	0.6202	0.6942	0.6289	0.6933	0.6144
0.9	0.8207	0.6416	0.8610	0.6459	0.8359	0.6248
1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

ตารางที่ 1.30 Weight fraction of sPS in amorphous from XRD and Flory-Fox equation of sPS/PCHA blends at various compositions

sPS (weight fraction)	sPS1/PCHA		sPS2/PCHA		sPS3/PCHA	
	XRD	Fox	XRD	Fox	XRD	Fox
0.5	0.1348	0.5841	0.2306	0.5414	0.1389	0.4651
0.6	0.3763	0.6630	0.3852	0.5643	0.3715	0.4876
0.7	0.4935	0.7081	0.5373	0.5740	0.4970	0.5133
0.8	0.6799	0.7487	0.6942	0.5855	0.6643	0.5377
0.9	0.8364	0.7797	0.8466	0.6471	0.8430	0.5788
1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

ตารางที่ 1.31 Weight fraction of sPS in amorphous from XRD and Flory-Fox equation of sPS/PEMA blends at various compositions

sPS (weight fraction)	sPS1/PEMA		sPS2/PEMA		sPS3/PEMA	
	XRD	Fox	XRD	Fox	XRD	Fox
0.5	0.3076	0.2555	0.2938	0.0908	0.2568	0.0448
0.6	0.4101	0.3158	0.4156	0.1174	0.3982	0.0897
0.7	0.5483	0.3441	0.5562	0.1599	0.5544	0.1255
0.8	0.7068	0.3500	0.6969	0.1873	0.7014	0.1554
0.9	0.8260	0.4384	0.8465	0.2326	0.8408	0.1826
1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

ตารางที่ 1.32 Weight fraction of sPS in amorphous from XRD and Flory-Fox equation of sPS/Poly(α -methylstyrene) blends at various compositions

sPS (weight fraction)	sPS1/P α		sPS2/P α		sPS3/P α	
	XRD	Fox	XRD	Fox	XRD	Fox
0.5	0.2362	-0.3187	0.3353	-0.5459	0.3670	-1.7132
0.6	0.3123	0.1778	0.3930	-0.0092	0.3316	-1.2356
0.7	0.4652	0.5354	0.5327	0.1978	0.5037	-0.3744
0.8	0.6079	0.6325	0.6861	0.4813	0.6683	0.3502
0.9	0.8012	0.8103	0.8427	0.8317	0.8352	0.6510
1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

ตารางที่ 1.33 Weight fraction of sPS in amorphous from XRD and Flory-Fox equation of sPS/Polyisoprene blends at various compositions

sPS (weight fraction)	sPS1/Prene		sPS2/Prene		sPS3/Prene	
	XRD	Fox	XRD	Fox	XRD	Fox
0.5	0.0611	0.8543	0.2976	0.7093	0.2354	0.7048
0.6	0.3063	0.8800	0.4062	0.7995	0.3852	0.7320
0.7	0.5441	0.8923	0.5410	0.8070	0.5384	0.7889
0.8	0.7105	0.8982	0.6878	0.8685	0.6918	0.8167
0.9	0.8486	0.9033	0.8582	0.8877	0.8502	0.8657
1.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่ามีความสอดคล้องกันในทิศทางของปริมาณซินดิโอเทคติกพอลิไสไตรีนที่เป็นองค์ประกอบของออสัญฐานซึ่งจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณพอลิเมอร์ที่มาผสมมีปริมาณโดยน้ำหนักมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามสมการของ Fox เป็นเพียงสมการที่แสดงแนวโน้มของทิศทางของอุณหภูมิคล้ายเท่านั้น ค่าที่คำนวณได้จึงมีค่าผิดไปจากค่าที่วัดได้จาก XRD ซึ่งจะมีความแม่นยำกว่า

นอกจากนี้ในการคำนวณปริมาณความเป็นผลึกจาก Fox จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าไม่สามารถประมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมของ Poly(α -methyl-Styrene) ได้ทั้งนี้เนื่องจากสมการของ Fox ไม่สามารถประมาณความเสริมแรง (Synergistic) ของพอลิเมอร์ผสมที่

มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วที่เบี่ยงเบนไปจากค่าเฉลี่ยโดยน้ำหนักของสารบริสุทธิ์ได้ ซึ่งอาจให้ค่าการประมาณที่เป็นลบได้ดังแสดง และทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ Poly(α -methyl-Styrene) มีอุณหภูมิคล้ายแก้วใกล้เคียงกับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนอีกส่วนหนึ่งด้วย

1.6.3 ลักษณะความเป็นผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน

โดยปกติแล้วผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนสามารถอยู่ในรูปแบบต่างๆได้ ซึ่งขึ้นกับการจัดเรียงตัวของโมเลกุล ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะสามารถตรวจหาลักษณะของผลึกได้จากการทำ XRD ดังเช่น ผลึกชนิด α จะมีการกระเจิงแสงที่ 2θ เท่ากับ 11.6 และ 12.2 องศา ซึ่งจากข้อมูลที่ได้ จะแสดงให้เห็นว่าผลึกส่วนใหญ่ที่ตรวจพบไม่ใช่ผลึกชนิด α เนื่องจากการกระเจิงแสงที่มุมดังกล่าวมีค่าน้อยมาก

ผลการทดลอง ตอนที่สอง

2.1 การสังเคราะห์ซินติโอเทคติกพอลิสไตรีน

ในที่นี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพนตะเมทิลไซโคลเพนตะไดอินิลไทเทเนียมไทรคลอไรด์ (Penta methyl cyclopentadienyl titanium trichloride (Cp^*TiCl_3)) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคือ เมทิลอลูมิเนียมออกเซนที่ผ่านการดัดแปลง (modified-methylaluminoxane (MMAO)) สภาวะในการสังเคราะห์สามารถสรุปได้ดังตารางที่

ตารางที่ 2.1 Polymerization of Styrene using Cp^*TiCl_3 with MMAO^a

% Yield ^b	72.67 wt %
Catalytic Activity	5,084.67 g PS/mmole Ti·hr
% Syndiotactic Index	93.38 %
M_w^c	1,943,500 g/mole
M_n^c	592,300 g/mole
Molecular weight distribution (MWD) ^c	3.3
T_g^d	97.90 °C
T_m^d	271.41 °C

^aConditions; $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3] = 3.68 \times 10^{-4}$ M, $[\text{MMAO}] = 1.83$ M, $[\text{Styrene}] = 2.06$, Al/Ti = 563, 25 °C

^bCalculated from (weight of synthesized polymer/weight of monomer)×100

^cObtained from GPC and MWD was calculated from M_w/M_n

^dObtained from DSC

2.2 การเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของซินติโอเทคติกพอลิสไตรีน

การเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนสามารถตรวจวัดได้ โดยใช้การพิจารณาอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ในการทดลองนี้ซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนผสมจะทำการผสมแบบหลอมเหลว (ซึ่งในการทดลองตอนที่แล้วใช้การผสมโดยใช้ตัวทำละลายร่วม) และมีการผสมผลึกเหลวโมเลกุลต่ำ (LCC) หรือสารหล่อลื่น (Lubricant) ซึ่งในที่นี้จะใช้ กลีเซอรอลโมโนสเตียเรท (GMS) ในปริมาณที่เท่ากับ LCC เพื่อเป็นการเปรียบเทียบอีกด้วย

ในการทดลองนี้จะใช้พอลิเมอร์ทั้งหมดหกชนิดเพื่อนำมาผสมกับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน (sPS) ดังจะสามารถสรุปได้ดังนี้

ระบบที่ 1: SPS และ poly(α -methyl styrene), (PaMS)

ระบบที่ 2: SPS และ poly(ethyl methacrylate), (PEMA)

ระบบที่ 3: SPS และ poly(*n*-butyl methacrylate), (PBMA)

ระบบที่ 4: SPS และ poly(cyclohexyl acrylate), (PCHA)

ระบบที่ 5: SPS และ poly(*cis*-isoprene), (PIP)

ระบบที่ 6: SPS และ poly(vinyl methyl ether), (PVME)

ในขั้นนี้การทดลองจะใช้ Differential Scanning Calorimeter (DSC) เพื่อตรวจวัดอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) , อุณหภูมิหลอมละลายผลึก (T_m), และอุณหภูมิก่อตัวของผลึก (T_c) ซึ่งจะตรวจวัดในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 50°C ถึง 300°C ด้วยอัตราความเร็ว $20^\circ\text{C}/\text{min}$ โดยจะทำการตรวจวัดในช่วงเพิ่มอุณหภูมิสองครั้ง คือทำการตรวจวัดในช่วงเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่หนึ่ง และทำการตรวจวัดในช่วงลดอุณหภูมิ จากนั้นจะทำการตรวจวัดในช่วงเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง นอกจากนี้ก่อนการตรวจวัดโดย DSC ตัวอย่างจะถูกทำให้หลอมละลายอีกครั้งที่อุณหภูมิ 300°C แล้วนำมาพักอบไว้ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 10 นาที ทั้งนี้เพื่อที่จะลบความทรงจำของพอลิเมอร์โดยการหลอมละลาย และทำให้เกิดการก่อตัวที่อุณหภูมิคงที่ (200°C) เพื่อทำการตรวจวัดอุณหภูมิต่างๆ จากพอลิเมอร์ที่มีประวัติการให้ความร้อนที่เป็นไปในทางเดียวกัน

จากภาพโดยรวมจะเห็นได้ว่าค่า T_g ของการให้ความร้อนต่อพอลิเมอร์ผสมในครั้งที่หนึ่งจะมีสองค่าซึ่งแสดงถึงการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสมสองชนิด ทั้งนี้อาจเนื่องจากการผสมโดยวิธีหลอมละลายยังไม่สามารถผสมพอลิเมอร์ทั้งสอง (sPS และพอลิเมอร์อีกชนิดดังที่ได้กล่าวมาแล้ว) ให้เป็นเนื้อเดียวกันได้โดยสมบูรณ์ แต่อย่างไรก็ดีเมื่อพอลิเมอร์ผสมผ่านการหลอมละลายภายใน DSC แล้ว จากการตรวจวัดครั้งที่สองจะพบว่าค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมจะมีเพียงค่าเดียว ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ทั้งสอง ทำให้ค่า T_g ที่ตรวจวัดได้มีปรากฏเพียงค่าเดียว การผสมโดยการให้ความร้อนหลอมละลายอาจไม่เหมาะสมกับการผสมพอลิเมอร์จำนวนน้อยๆ แต่อย่างไรก็ดีวิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรม การทดสอบจึงส่งผลต่อการผลิตในทางอุตสาหกรรมโดยตรง

2.3 การผสมกับ PaMS

การวัดโดย DSC สามารถแสดงได้ดังในตาราง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการวัดระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิครั้งแรก (Tg1) จะสามารถตรวจพบสอง Tg ดังแสดงได้โดย (Tg1.1, Tg1.2) แต่อย่างไรก็ดีในการตรวจวัดโดยการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง จะสามารถตรวจสอบได้ค่า Tg2 เพียงค่าเดียวจากที่ได้กล่าวมาแล้ว วิธีในการผสมจะมีผลต่อลักษณะของโพลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนของ sPS ยังจะทำให้ค่า Tg2 เปลี่ยนแปลงไปโดยจะเพิ่มจาก Tg ของ PaMS บริสุทธิ์ จนกระทั่งมีค่าสูงถึง Tg ของ sPS บริสุทธิ์ นอกจากนี้ ค่าความร้อนในการหลอมละลายผลึก (ΔH_m) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม แสดงถึงการลดความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมเมื่อมีปริมาณ PaMS เพิ่มขึ้นอีกด้วย

ตารางที่ 2.2 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PaMS blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	98.18	97.90	269.99	271.41	264.06	242.66	25.73
80	78.29	96.54	94.03	266.06	266.34	n.a	237.91	22.54
60	77.68	92.29	87.90	263.13	263.87	n.a	233.35	20.33
40	76.32	92.45	86.95	260.85	261.05	n.a	232.46	11.74
20	76.98	98.53	85.61	259.26	260.59	n.a	230.78	10.90
0	87.33	n.a.	87.33	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

n.a. = not available

ผลการตรวจวัดพอลิเมอร์ผสมที่เดิม LCC และ GMS สามารถแสดงได้ดังตาราง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่ม LCC หรือ GMS ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง T_g , T_m ได้โดยเด่นชัด แนวโน้มโดยรวมจะเหมือนกับพอลิเมอร์ผสมดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณ LCC หรือ GMS มีปริมาณน้อยมากและไม่สามารถกวนผสมได้อย่างดีในที่มีสารตัวอย่างน้อย

ตารางที่ 2.3 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PaMS/LCC blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a	97.84	97.73	269.13	270.57	262.51	239.06	23.91
80	78.39	94.83	93.59	266.85	267.12	n.a	239.47	21.62
60	78.12	93.59	88.48	264.95	265.63	n.a	235.92	20.10
40	77.79	95.09	87.74	263.65	263.61	n.a	235.38	19.14
20	77.94	96.74	84.81	263.45	263.54	n.a	234.11	15.68
0	89.81	n.a	89.81	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

n.a. = not available

ตารางที่ 2.4 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PaMS/GMS blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a	99.66	99.25	270.62	271.01	263.30	240.64	24.60
80	79.44	94.82	93.26	267.82	268.57	n.a	236.41	22.94
60	78.36	92.12	88.25	265.25	265.60	n.a	232.46	20.57
40	79.53	94.89	87.36	263.18	262.90	n.a	229.66	16.54
20	77.69	95.69	86.04	260.76	261.87	n.a	225.71	11.49
0	89.89	n.a	89.89	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

n.a. = not available

2.4 การผสมกับ PEMA

การผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ PEMA สามารถแสดงได้ดังตาราง โดยจะสามารถสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของ T_g ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS และ การมี T_g เพียงค่าเดียว การเพิ่มอุณหภูมิครั้งแรก (T_{g1}) จะสามารถตรวจพบสอง T_g ดังแสดงได้โดย ($T_{g1.1}$, $T_{g1.2}$) แต่อย่างไรก็ดีในการตรวจวัดโดยการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง จะสามารถตรวจสอบได้ค่า T_{g2} เพียงค่าเดียว จากที่ได้กล่าวมาแล้ว วิธีในการผสมจะมีผลต่อลักษณะของโพลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนของ sPS ยังจะทำให้ค่า T_{g2} เปลี่ยนแปลงไปโดยจะเพิ่มจาก T_g ของ PEMA บริสุทธิ์ จนกระทั่งมีค่าสูงถึง T_g ของ sPS บริสุทธิ์ นอกจากนี้ ค่าความร้อนในการหลอมละลายผลึก (ΔH_m) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม แสดงถึงการลดความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมเมื่อมีปริมาณ PEMA เพิ่มขึ้นอีกด้วย

ตารางที่ 2.5 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PEMA blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	98.18	97.90	269.99	271.41	264.06	242.66	25.72
80	75.63	95.95	95.43	269.70	270.06	n.a.	239.44	23.64
60	91.29	91.29	91.17	269.54	269.22	n.a.	238.12	23.92
40	86.38	86.38	88.71	269.26	269.41	n.a.	238.19	20.51
20	62.24	92.12	80.70	267.66	267.61	n.a.	234.07	15.77
0	65.54	n.a.	65.54	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ผลการตรวจวัดพอลิเมอร์ผสมที่เติม LCC และ GMS สามารถแสดงได้ดังตาราง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่ม LCC หรือ GMS ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง T_g , T_m ได้โดยเด่นชัด แนวโน้มโดยรวมจะเหมือนกับพอลิเมอร์ผสมดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณ LCC หรือ GMS มีปริมาณน้อยมากและไม่สามารถกวนผสมได้อย่างดีในที่มีสารตัวอย่งน้อย

ตารางที่ 2.6 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PEMA/LCC blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	98.26	97.88	269.13	270.57	262.51	239.06	23.91
80	69.39	95.32	95.18	268.55	268.58	n.a.	234.00	22.14
60	67.40	90.16	90.29	265.74	266.52	n.a.	232.40	19.38
40	66.78	66.78	87.42	266.76	267.15	n.a.	230.42	16.40
20	62.76	62.76	79.94	263.95	265.75	n.a.	223.43	7.60
0	52.94	n.a.	62.72	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ตารางที่ 2.7 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PEMA/GMS blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	99.66	99.25	270.62	271.01	263.30	240.64	24.60
80	95.51	95.51	95.72	269.29	270.03	n.a.	239.29	22.28
60	67.55	95.28	90.06	266.87	268.02	n.a.	236.19	18.27
40	67.27	92.43	86.15	268.42	268.02	n.a.	233.15	17.91
20	60.07	86.94	80.57	266.15	266.92	n.a.	223.89	12.05
0	61.38	n.a.	58.82	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

2.5 การผสมกับ PBMA

การผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ PBMA สามารถแสดงได้ดังตาราง โดยจะสามารถสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของ T_g ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS และ การมี T_g เพียงค่าเดียว การเพิ่มอุณหภูมิครั้งแรก (T_{g1}) จะสามารถตรวจพบสอง T_g ดังแสดงได้โดย ($T_{g1.1}$, $T_{g1.2}$) แต่อย่างไรก็ดีในการตรวจวัดโดยการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง จะสามารถตรวจสอบได้ค่า T_{g2} เพียงค่าเดียว จากที่ได้กล่าวมาแล้ว วิธีในการผสมจะมีผลต่อลักษณะของโพลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้การเพิ่ม

อัตราส่วนของ sPS ยังจะทำให้ค่า Tg2 เปลี่ยนแปลงไปโดยจะเพิ่มจาก Tg ของ PBMA บริสุทธิ์ จนกระทั่งมีค่าสูงถึง Tg ของ sPS บริสุทธิ์ นอกจากนี้ ค่าความร้อนในการหลอมละลายผลึก (ΔH_m) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม แสดงถึงการลดความเป็นผลึกของ พอลิเมอร์ผสมเมื่อมีปริมาณ PBMA เพิ่มขึ้นอีกด้วย

ตารางที่ 2.8 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PBMA blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	98.18	97.90	269.99	271.41	264.06	242.66	25.72
80	79.21	96.13	94.81	269.48	270.24	n.a.	240.53	25.57
60	66.92	95.71	93.33	269.43	270.55	n.a.	238.37	23.19
40	77.14	96.80	89.36	268.13	268.89	n.a.	238.48	22.42
20	68.89	94.13	84.32	267.41	266.99	n.a.	234.39	21.14
0	31.85	n.a.	31.85	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ผลการตรวจวัดพอลิเมอร์ผสมที่เติม LCC และ GMS สามารถแสดงได้ดังตาราง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่ม LCC หรือ GMS ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง T_g , T_m ได้โดยเด่นชัด แนวโน้มโดยรวมจะเหมือนกับพอลิเมอร์ผสมดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณ LCC หรือ GMS มีปริมาณน้อยมากและไม่สามารถกวนผสมได้อย่างดีในที่มีสารตัวอย่างน้อย

ตารางที่ 2.9 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PBMA/LCC blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	97.84	97.73	269.13	270.57	262.51	239.06	23.91
80	74.88	97.66	94.02	268.07	268.48	n.a.	238.07	24.20
60	70.74	93.89	91.69	267.22	267.34	n.a.	235.79	22.52
40	75.45	95.15	90.79	267.41	268.23	n.a.	235.65	21.83
20	72.51	93.99	85.30	266.98	267.40	n.a.	234.39	21.68
0	29.85	n.a.	29.85	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ตารางที่ 2.10 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PBMA/GMS blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	99.66	99.25	270.62	271.01	263.30	240.64	24.60
80	74.85	95.93	93.98	267.29	267.70	n.a.	237.58	20.77
60	72.36	97.89	91.84	268.13	268.14	n.a.	236.75	20.93
40	69.73	91.32	89.51	266.94	266.97	n.a.	235.57	20.02
20	69.72	92.54	84.90	266.60	267.00	n.a.	234.82	19.85
0	29.88	n.a.	29.88	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

2.6 การผสมกับ PCHA

การผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ PCHA สามารถแสดงได้ดังตาราง โดยจะสามารถสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของ T_g ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS และ การมี T_g เพียงค่าเดียว การเพิ่มอุณหภูมิครั้งแรก (T_{g1}) จะสามารถตรวจพบสอง T_g ดังแสดงได้โดย ($T_{g1.1}$, $T_{g1.2}$) แต่อย่างไรก็ดีในการตรวจวัดโดยการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง จะสามารถตรวจสอบได้ค่า T_{g2} เพียงค่า

เดียว จากที่ได้กล่าวมาแล้ว วิธีในการผสมจะมีผลต่อลักษณะของโพลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนของ sPS ยังจะทำให้ค่า Tg2 เปลี่ยนแปลงไปโดยจะเพิ่มจาก Tg ของ PCHA บริสุทธิ์ จนกระทั่งมีค่าสูงถึง Tg ของ sPS บริสุทธิ์ นอกจากนี้ ค่าความร้อนในการหลอมละลายผลึก (ΔH_m) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม แสดงถึงการลดความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมเมื่อมีปริมาณ PCHA เพิ่มขึ้นอีกด้วย

ตารางที่ 2.11 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PCHA blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	98.18	97.90	269.99	271.41	264.06	242.66	25.72
80	66.84	94.02	90.21	268.24	268.23	n.a.	234.80	18.53
60	51.86	95.33	87.80	268.63	268.22	n.a.	233.51	15.05
40	44.61	85.88	78.40	268.46	268.04	n.a.	229.28	14.20
20	53.5	91.92	57.86	266.98	266.51	n.a.	225.16	12.05
0	25.49	n.a.	25.49	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ผลการตรวจวัดพอลิเมอร์ผสมที่เติม LCC และ GMS สามารถแสดงได้ดังตาราง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่ม LCC หรือ GMS ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง Tg, Tm ได้โดยเด่นชัด แนวโน้มโดยรวมจะเหมือนกับพอลิเมอร์ผสมดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้อาจเนื่องจากปริมาณ LCC หรือ GMS มีปริมาณน้อยมากและไม่สามารถกวนผสมได้อย่างดีในที่มีสารตัวอย่างน้อย



ตารางที่ 2.12 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PCHA/LCC blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	97.84	97.73	269.13	270.57	262.51	239.06	23.91
80	64.76	92.49	87.09	264.14	265.38	n.a.	229.86	18.74
60	53.75	90.62	86.20	264.90	264.89	n.a.	229.77	15.52
40	49.22	98.84	80.61	266.58	265.76	n.a.	227.27	10.18
20	53.72	89.82	56.23	264.45	264.09	n.a.	225.54	6.46
0	26.46	n.a.	26.46	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ตารางที่ 2.13 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PCHA/GMS blends

%SPS	$T_{g1.1}$ (°C)	$T_{g1.2}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	n.a.	99.66	99.25	270.62	271.01	263.30	240.64	24.60
80	51.19	94.19	90.26	269.08	268.03	n.a.	233.13	17.54
60	49.27	93.44	88.77	268.62	267.37	n.a.	228.48	16.02
40	47.08	90.07	80.75	266.50	266.08	n.a.	225.14	11.60
20	50.49	90.44	58.57	266.93	267.05	n.a.	225.13	6.16
0	25.29	n.a.	25.29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

2.7 การผสมกับ PIP

การผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ PIP สามารถแสดงได้ดังตาราง โดยจะสามารถสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของ T_g ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS และการมี T_g เพียงค่าเดียว การเพิ่มอุณหภูมิครั้งแรก (T_{g1}) จะสามารถตรวจพบสอง T_g ดังแสดงได้โดย ($T_{g1.1}$, $T_{g1.2}$) แต่อย่างไรก็ดีในการตรวจวัดโดยการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง จะสามารถตรวจพบได้ค่า T_{g2} เพียงค่าเดียว จากที่ได้กล่าวมาแล้ว วิธีในการผสมจะมีผลต่อลักษณะของโพลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้การเพิ่ม

อัตราส่วนของ sPS ยังจะทำให้ค่า T_{g2} เปลี่ยนแปลงไปโดยจะเพิ่มจาก T_g ของ PIP บริสุทธิ์ จนกระทั่งมีค่าสูงถึง T_g ของ sPS บริสุทธิ์ นอกจากนี้ ค่าความร้อนในการหลอมละลายผลึก (ΔH_m) จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม แสดงถึงการลดความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมเมื่อมีปริมาณ PIP เพิ่มขึ้นอีกด้วย

ตารางที่ 2.14 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PIP blends

%SPS	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	98.18	97.90	269.99	271.41	264.06	242.66	25.72
80	64.12	86.61	267.85	268.86	n.a.	228.46	18.04
60	58.14	80.16	266.55	267.48	n.a.	223.09	15.22
40	44.25	65.96	264.57	266.69	n.a.	220.18	15.02
20	42.40	56.38	264.00	265.46	n.a.	219.75	14.06
0	-32.93	-32.93	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ผลการตรวจวัดพอลิเมอร์ผสมที่เติม LCC และ GMS สามารถแสดงได้ดังตาราง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่ม LCC หรือ GMS ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลง T_g , T_m ได้โดยเด่นชัด แนวโน้มโดยรวมจะเหมือนกับพอลิเมอร์ผสมดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณ LCC หรือ GMS มีปริมาณน้อยมากและไม่สามารถกวนผสมได้อย่างดีในที่มีสารตัวอย่างน้อย

ตารางที่ 2.15 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PIP/LCC blends

%SPS	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	98.26	97.88	269.13	270.57	262.51	239.06	23.91
80	64.90	87.12	265.94	266.39	n.a.	225.56	17.58
60	59.40	81.98	265.45	266.88	n.a.	221.20	15.74
40	44.42	69.77	263.04	265.42	n.a.	215.38	10.72
20	38.38	56.88	262.12	264.58	n.a.	213.50	9.68
0	-33.84	-33.87	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

ตารางที่ 2.16 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c) and melting enthalpy of SPS/PIP/GMS blends

%SPS	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{m2.1}$ (°C)	$T_{m2.2}$ (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)
100	99.66	99.25	270.62	271.01	263.30	240.64	24.60
80	61.64	90.07	265.89	266.87	n.a.	221.65	18.38
60	58.03	82.75	264.47	265.91	n.a.	221.68	15.59
40	49.9	66.50	264.93	265.42	n.a.	218.74	15.01
20	35.03	53.00	262.07	264.48	n.a.	217.33	5.31
0	-30.74	-30.74	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

2.8 การผสมกับ PVME

จากข้อมูลการทดลอง แสดงให้เห็นถึงการไม่เป็นเนื้อเดียวกันเมื่อผสม sPS กับ PVME ทั้งนี้อาจสังเกตได้จากการที่มี T_g ถึงสองค่าในการตรวจวัดในครั้งที่สอง และการที่ sPS มี T_m ที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ถึงแม้ว่าค่า T_c จะเปลี่ยนแปลงไปบ้างเมื่อเพิ่มปริมาณ PVME นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลง T_g เมื่อปริมาณ PVME เปลี่ยนไปมีค่าการเปลี่ยนแปลงที่น้อย โดยเกือบจะไม่เปลี่ยนแปลงไปจากค่า T_g ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งในด้านของ sPS หรือ PVME

การเข้ากันไม่ได้นี้อาจเนื่องมาจากการที่พอลิเมอร์ผสมดูดซับความชื้นอันจะเร่งให้เกิดการเข้ากันไม่ได้ของพอลิเมอร์ทั้งสอง โดยปรกติแล้ว PVME จะเป็นพอลิเมอร์ที่ดูดซับความชื้นและมักจะก่อให้เกิดการเข้ากันไม่ได้ของพอลิเมอร์ผสม ค่าที่ตรวจวัดได้ดังแสดงในตาราง

ตารางที่ 2.17 Glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c) of SPS/PVME blends

%SPS	$T_{g2.1}$ (°C)	$T_{g2.2}$ (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
100	n.a.	97.90	242.66	271.41
80	-15.70	97.23	237.38	269.26
60	-14.52	97.74	233.77	269.83
40	-19.33	91.83	234.83	268.76
20	-17.43	96.76	227.05	270.30
0	-26.68	n.a.	n.a.	n.a.

n.a. = not available

2.9 สรุปผลของการเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน

จากผลการตรวจวัดจาก DSC จะเห็นได้ว่า sPS จะสามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ PaMS, PEMA, PBMA, PCHA, PIP และจะเกิดการแยกเฟสในกรณีของการผสมกับ PVME ทั้งนี้ อาจสังเกตได้จากการที่พอลิเมอร์ผสมมี T_g เพียงค่าเดียวในการตรวจวัดในครั้งที่สอง ซึ่งการผสมกับ PVME จะแสดงค่า T_g ถึงสองค่าในการตรวจวัดครั้งที่สอง ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมอื่นๆ แสดงการเข้ากันได้โดยมี T_g เพียงค่าเดียว นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของ T_g เมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ยังแสดงให้เห็นถึงการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้โดยการเปลี่ยนแปลงนี้จะทำให้ T_g มีค่าสูงขึ้นและเข้าใกล้ T_g ของ sPS (100°C) เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ sPS ในพอลิเมอร์ผสมอีกด้วย

2.10 ผลของการใส่ LCC และ GMS ต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

2.10.1 ผลกระทบต่ออุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g)

การเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากการผสม LCC หรือ GMS ต่อการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสมนั้นจะสังเกตเห็นได้ว่าถ้าพอลิเมอร์สามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว การผสม LCC หรือ GMS จะไม่ก่อให้เกิดการแยกเฟส โดยทุกตัวอย่างที่พบการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้จะไม่พบการแยกเฟสหรืออีกนัยหนึ่งการมีสอง T_g ในการตรวจวัดครั้งที่สองเมื่อผสม LCC หรือ GMS และในทางกลับกันเมื่อพิจารณาการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของ PVME การผสม LCC หรือ GMS ก็ไม่สามารถทำให้เกิดการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ จากผลการทดลองที่ผ่านมาการผสม LCC หรือ GMS แม้เพียง 1% ก็จะทำให้เกิดการลดความหนืดหลอมละลายในพอลิเมอร์ผสมได้ แต่การเพิ่มหนึ่งเปอร์เซ็นต์ของ LCC หรือ GMS ในการทดลองนี้ ยังไม่สามารถเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสมได้อย่างชัดเจนนัก

2.10.2 ผลกระทบต่ออุณหภูมิก่อตัวของผลึก (T_c)

อุณหภูมิก่อตัวของผลึกจะลดลงเมื่อลดปริมาณของ sPS ในพอลิเมอร์ผสม การใส่ LCC หรือ GMS ไม่ทำให้การลดลงนี้เปลี่ยนแปลงไปซึ่งก็สอดคล้องกับทฤษฎีของพอลิเมอร์ผสม แต่เมื่อนำการเปลี่ยนแปลงนี้ไปเทียบกับระหว่างการลดลงของ T_c เมื่อไม่ได้ผสม LCC หรือ GMS จะมีความแตกต่างของอุณหภูมิที่ลดลงที่เปลี่ยนแปลงในทำนองเดียวกัน ซึ่งโดยสรุปแล้วการใส่ LCC หรือ GMS จะลดอุณหภูมิการก่อตัวของผลึกลงได้มากกว่าการไม่ผสม LCC หรือ GMS โดยแต่ละชนิดของพอลิเมอร์ผสมจะมีความแตกต่างนี้ไม่เท่ากันอันจะสามารถสรุปได้ดังนี้

สำหรับระบบของ PaMS การเพิ่มปริมาณ PaMS จะทำให้อุณหภูมิก่อตัวของผลึกมีค่าลดลง ซึ่งเป็นไปในทำนองเดียวกับเมื่อใส่ LCC หรือ GMS แต่อย่างไรก็ดีเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการก่อตัวของผลึกที่ลดลงแล้วนี้ จะพบได้ว่าการใส่ LCC จะทำให้อัตราการลดลงนี้ลดลงไปน้อยที่สุด หรืออีกนัยหนึ่งการใส่ LCC จะเพิ่มอุณหภูมิก่อตัวของผลึกเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสมประมาณ 3°C การเพิ่มขึ้นนี้เป็นลักษณะเฉพาะของ PaMS เท่านั้น ส่วนการใส่ GMS จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงมากกว่าในพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม GMS อยู่ประมาณ 3°C ซึ่งจะสอดคล้องกับการผสม GMS ในระบบพอลิเมอร์อื่นๆ ซึ่งการลดลงนี้เป็นไปในทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มปริมาณของ PaMS ในพอลิเมอร์ผสม

สำหรับระบบของ PEMA การเพิ่มขึ้นของปริมาณ PEMA ในพอลิเมอร์ผสมจะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงตามลำดับ และการเพิ่ม LCC จะทำให้การลดลงนี้ลดลงมากยิ่งขึ้น โดยเมื่อผสม LCC อุณหภูมิก่อตัวของผลึกจะลดลงมากกว่าเมื่อไม่ผสม LCC ที่อัตราส่วนการผสม PEMA ต่างๆมีค่าลดลงไปมากขึ้น ถึง $4-10^{\circ}\text{C}$ และการเพิ่ม GMS จะสามารถลดอุณหภูมิการก่อตัวของผลึกลงมากกว่าการเพิ่ม PEMA ธรรมดาถึง $2-10^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะสามารถสรุปได้

ว่าการเพิ่มสารเติมแต่ง LCC หรือ GMS จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีการลดลงเพิ่มจากปรกติอย่างเห็นได้อย่างชัดเจน (โดยปรกติแล้ว การวัดอุณหภูมิโดยใช้ DSC จะทำให้ค่าอุณหภูมิที่วัดได้เปลี่ยนแปลงไปได้ในช่วง $\pm 5^{\circ}\text{C}$)

สำหรับระบบของ PBMA เมื่อเพิ่มปริมาณของ PBMA จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงตามลำดับ และการเพิ่มของ LCC และ GMS จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงเพิ่มขึ้นอีกประมาณ 3°C โดยลำดับ การลดลงนี้แม้จะไม่มากแต่เป็นการลดลงโดยตลอดซึ่งทำให้เชื่อได้ว่าการลดลงที่เพิ่มขึ้นจากปรกตินี้มีนัยสำคัญ

สำหรับระบบของ PCHA เมื่อเพิ่มปริมาณของ PCHA จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงตามลำดับ และการเพิ่มของ LCC และ GMS จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงมากกว่าการลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PCHA ลงถึงโดยประมาณ $2-5^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมีนัยสำคัญพอที่จะเชื่อได้ว่าการใส่สารโมเลกุลเล็กเหล่านี้จะทำให้ T_c มีค่าลดลงมากกว่าการลดลงโดยปรกติ

สำหรับระบบของ PIP ในทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มปริมาณของ PIP จะทำให้ T_c ลดลงตามลำดับ การเพิ่มสาร LCC หรือ GMS จะทำให้ T_c มีค่าลดลงโดยสม่ำเสมอประมาณ $2-7^{\circ}\text{C}$ ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มสารเติมแต่งนี้จะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลง

จากผลการทดลองดังที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณของส่วนที่เป็นอสัญฐาน (พอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งนอกจาก sPS) จะทำให้ค่าอุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงโดยลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการกีดขวางการจัดเรียงตัวของ sPS ซึ่งต้องแพร่เข้าหากันเพื่อจัดเรียงตัวในโครงผลึก การเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์อสัญฐานนี้จะทำให้การกีดขวางการจัดเรียงตัวมีค่าเพิ่มขึ้นโดยลำดับ ทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าน้อยกว่า sPS บริสุทธิ์

การเพิ่มปริมาณ LCC หรือ GMS ในพอลิเมอร์ผสมจะเป็นการลดความหนืดเมื่อหลอมละลาย (Melt Viscosity) ของระบบ อันจะทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ไหลและแพร่กันได้ง่ายยิ่งขึ้น จากการทดลองจะพบว่าเมื่อใส่ LCC หรือ GMS ในพอลิเมอร์ผสมจะทำให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงมากกว่าการก่อตัวของระบบเมื่อไม่ได้ใส่สารเติมแต่ง ทั้งนี้โดยปรกติแล้วพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้จะมีแนวโน้มที่จะคงสภาพการผสมเพราะการผสมจะทำให้ Gibbs Free Energy มีค่าต่ำที่สุด การลดความหนืดของการหลอมละลายจะทำให้พอลิเมอร์ผสมนี้แยกออกจากกันได้ยากยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นเหตุให้อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกมีค่าลดลง เพราะโมเลกุลของ sPS จะต้องแพร่ออกจากสารผสมไปจัดเรียงตัวเป็นผลึก อันจะทำให้ด้านต่อการผสมตัวในสภาพอสัญฐานของพอลิเมอร์หลอมละลาย อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกในระบบพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวจะมีค่าลดลงไปอีกเพิ่มเติมจากการกีดขวางกันของโมเลกุล

2.10.3 ผลกระทบต่ออุณหภูมิหลอมละลายผลึก (T_m)

การหลอมละลายของสารโดยทั่วไปที่ไม่มีการปนของสารที่เติมลงไปในโครงสร้างของของแข็งสามารถสรุปได้ดังสมการ

$$\ln x_B = \frac{\Delta H}{RT} \left(\frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T_{md}} \right) \quad (2.1)$$

โดยที่

x_B = อัตราส่วนโมลของสารที่เกิดการแข็งตัว (sPS)

T_m^* = อุณหภูมิหลอมละลายผลึกของสาร B (sPS) ที่บริสุทธิ์

T_{md} = อุณหภูมิหลอมละลายผลึกเมื่อมีสารปนเปื้อน

จากสมการนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อมีสารปนเปื้อน อุณหภูมิ หลอมเหลวของสารที่เป็นของแข็งจะมีค่าลดลงทั้งนี้เนื่องจากการเกิดสารผสมในสภาพที่เป็นของเหลวจะมีค่า Gibbs' Free Energy ที่ต่ำลงและการเกิดความสมดุลนี้จะเกิดได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำลง

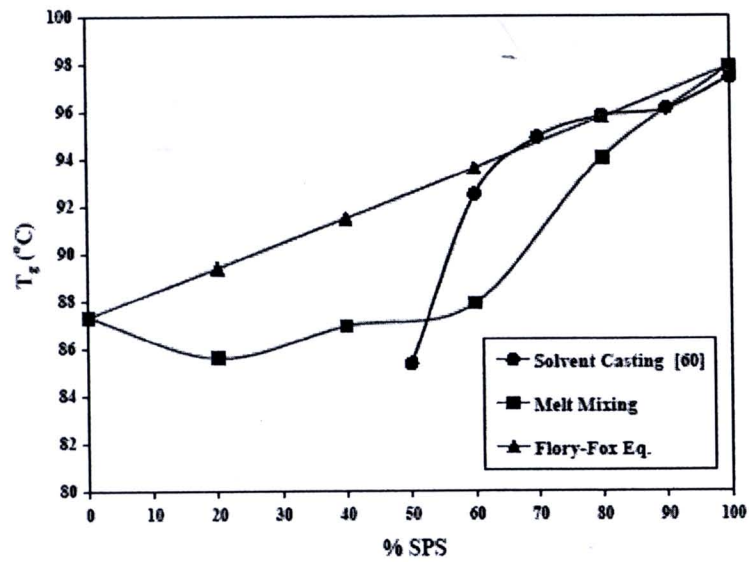
สำหรับสารที่มีการจัดเรียงตัวเมื่อแข็งตัวดังเช่นพอลิเมอร์ สมการนี้จะไม่สามารถอธิบายปรากฏการณ์ได้อย่างเด่นชัด แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มที่จะลดอุณหภูมิหลอมละลายผลึกลงเมื่อมีพอลิเมอร์ผสมอีกชนิดผสมอยู่ และดังที่ได้กล่าวมาการลดลงนี้ไม่สามารถประมาณได้โดยใช้สมการทั่วไป จากข้อมูลที่มีการเติมพอลิเมอร์อีกชนิดในปริมาณที่สูงถึง 80% ยังทำให้ค่าอุณหภูมิหลอมละลายผลึกลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ($1-2^\circ\text{C}$) การเติมสาร LCC หรือ GMS ในปริมาณที่ต่ำ (1%) ไม่ควรที่จะลดอุณหภูมิหลอมละลายของผลึกลงได้อย่างมากเลย แต่จากผลการทดลองสารเติมแต่งโมเลกุลต่ำเหล่านี้จะสามารถลดอุณหภูมิหลอมละลายผลึกลงได้เพิ่มเติมจากการลดลงเนื่องจากการทำระบบให้เป็นพอลิเมอร์ผสมอีกถึง $1-2^\circ\text{C}$ โดยถ้าปริมาณของพอลิเมอร์ที่มาผสมกับ sPS มีค่ามากขึ้น การลดลงของอุณหภูมิหลอมละลายผลึกโดย LCC หรือ GMS จะมีค่าที่ชัดเจนมากขึ้น การหลอมละลายที่เกิดเร็วขึ้นนี้จะสามารถพิจารณาได้จากการลดความหนืดหลอมละลายของพอลิเมอร์ผสม โมเลกุลของ sPS จะเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้นในสภาวะที่เป็นอัญฐานที่หลอมละลายซึ่งจะสามารถลด Gibbs' Free Energy ของระบบลงได้อีกอย่างรวดเร็วขึ้น จึงเป็นที่สังเกตได้ว่าการใส่สารเติมแต่งลงในพอลิเมอร์ผสมจะทำให้ระบบมีค่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ต่ำลง อุณหภูมิหลอมละลายผลึกของ sPS ในระบบต่างๆเมื่อไม่เติมและเติมสารเติมแต่งจะสามารถสรุปได้ดังตาราง

ตารางที่ 2.18 Melting temperature depression of their blends

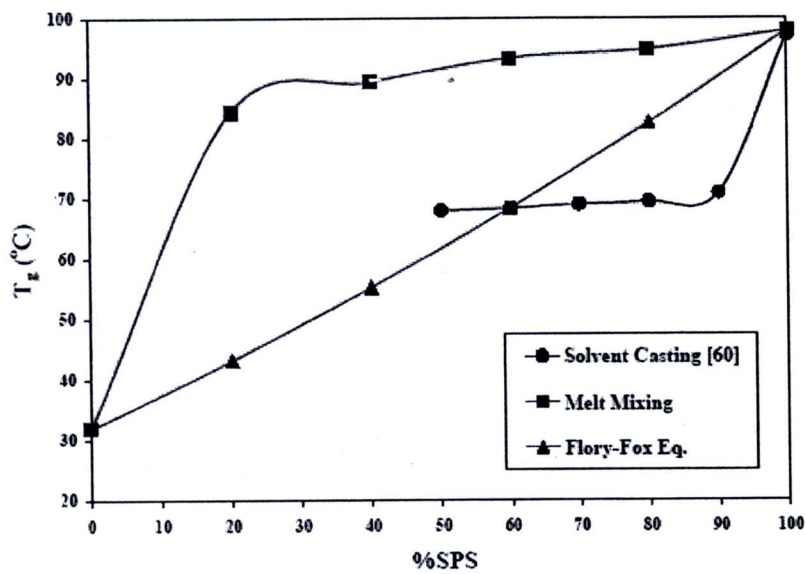
Samples	Melting Temperature Depression (°C)				
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80
SPS/PaMS	271.41	271.14	271.05	270.70	270.53
SPS/PaMS/LCC	270.57	270.27	270.19	270.12	269.95
SPS/PaMS/GMS	271.01	270.72	270.64	270.49	270.16
SPS/PEMA	271.41	271.29	271.24	270.17	271.02
SPS/PEMA/LCC	270.57	270.33	270.27	270.17	269.58
SPS/PEMA/GMS	271.01	270.76	270.68	270.64	270.38
SPS/PBMA	271.41	271.35	271.29	271.25	271.18
SPS/PBMA/LCC	270.57	270.57	270.57	270.57	270.57
SPS/PBMA/GMS	271.01	270.75	270.73	270.69	270.64
SPS/PCHA	271.41	271.31	271.22	271.14	270.99
SPS/PCHA/LCC	270.57	270.29	270.20	269.95	269.45
SPS/PCHA/GMS	271.01	270.70	270.65	270.46	269.82
SPS/PIP	271.41	271.38	271.33	271.28	271.20
SPS/PIP/LCC	270.57	270.27	270.21	270.00	269.84
SPS/PIP/GMS	271.01	270.72	270.64	270.59	269.66

2.10.4 ผลกระทบจากวิธีเตรียมสารต่อการเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสม

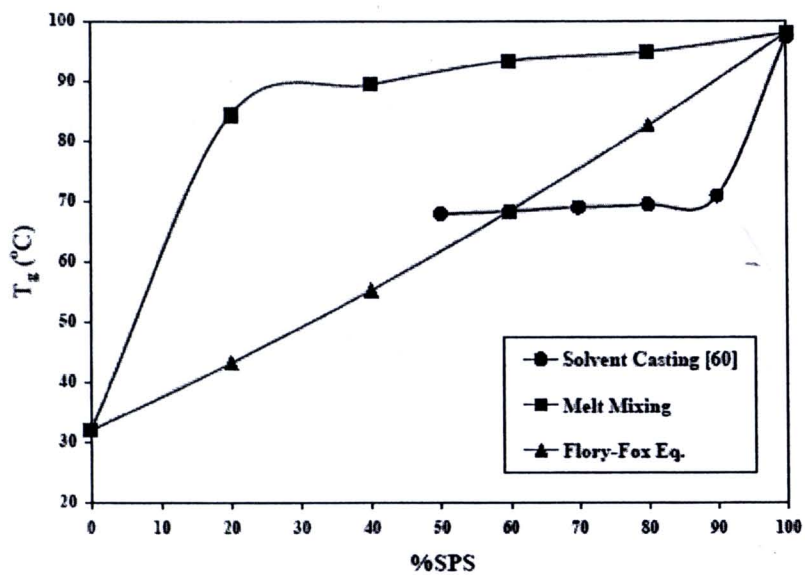
ในผลการทดลองนี้ใช้การเตรียมตัวอย่างโดยวิธีหลอมละลายซึ่งต่างจากการทดลองในตอนแรกที่ใช้วิธีเตรียมตัวอย่างโดยการผสมในตัวทำละลายเดียวกัน การผสมโดยใช้ตัวทำละลายเดียวกันอาจเกิดผล กระทบจากตัวทำละลาย ทำให้ค่าทางความร้อนที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนไป ถึงแม้จะระเหยตัวทำละลายออกไปหมดแล้วก็ตาม การผสมโดยวิธีหลอมละลายหากไม่สามารถกวนผสมสารทั้งสองได้โดยทั่วถึงแล้วอาจทำให้การวัดค่าทางความร้อนแสดงเฟสทั้งสองที่ผสมกันอย่างไม่ดีได้ ในการทดลองนี้ได้ใช้ข้อมูลจากการทดลองตอนที่แล้วเพื่อเปรียบเทียบกัน และผลการทดลองจะสามารถสรุปได้เป็นกราฟดังนี้



รูปที่ 2.1 Comparison of method in blending SPS/PaMS blends with Fox equation



รูปที่ 2.2 Comparison of method in blending SPS/PEMA with Fox equation

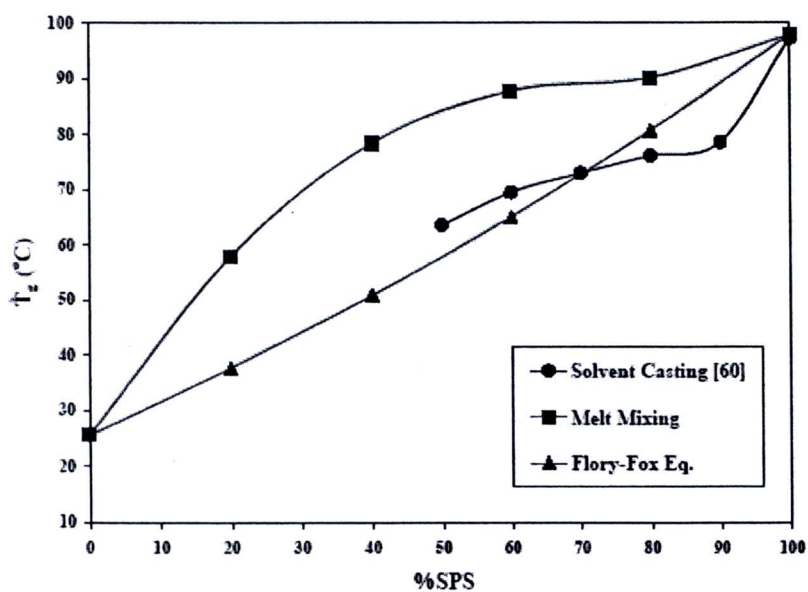


รูปที่

2.3

Comparison of r

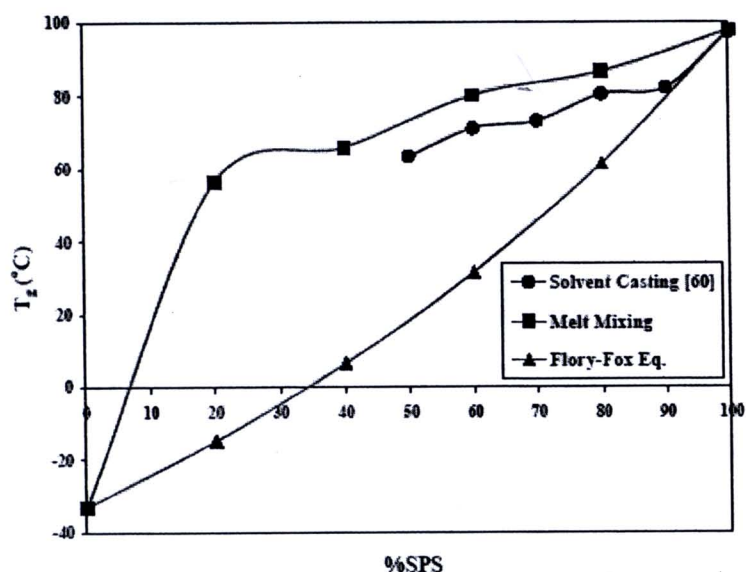
Comparison of method in blending SPS/PBMA with Fox equation



รูป

ที่ 2.4

Comparison of method in blending SPS/PCHA with Fox equation



รูปที่ 2.5 Comparison of method in blending of SPS/PIP blends with Fox equation

จากผลการทดลองในขั้นนี้ ตัวอย่างทั้งหมดจะถูกเตรียมโดยวิธีหลอมละลาย ในการตรวจวัดอุณหภูมิคล้ายแก้วในการเพิ่มอุณหภูมิในครั้งแรก จะพบว่าระบบจะมีสอง T_g และในการตรวจวัดการเพิ่มอุณหภูมิในครั้งที่สอง จะพบว่าระบบจะมีเพียง T_g เดียว ซึ่งแสดงให้เห็นถึงจุดอ่อนของการผสมแบบหลอมละลาย โดยที่ตัวอย่างในขั้นต้นจะเกิดการแยกเฟส ทั้งนี้เนื่องจากความลำบากในการกวนผสมพอลิเมอร์จำนวนที่น้อยให้ได้สารเนื้อเดียวในทันที ส่วนในการวัดการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง พอลิเมอร์จะถูกทำให้หลอมละลายใน DSC ซึ่งพอลิเมอร์ที่สามารถเข้ากันเป็นเนื้อเดียวจะเกิดการผสมกันโดยอัตโนมัติ ทำให้มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียว ซึ่งเป็นลักษณะของพอลิเมอร์ที่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ ทั้งนี้จะยืนยันผลการทดลองในตอนแรก ที่พบว่าพอลิเมอร์ผสมระบบต่าง ๆ นี้จะสามารถผสมกันเป็นเนื้อเดียวกันได้ แม้ว่าจะใช้วิธีการผสมพอลิเมอร์โดยวิธีที่ไม่เหมือนกันก็ตาม

นอกจากนี้ความแตกต่างของวิธีการผสมจะส่งผลถึงสภาพการเกิดผลึก ซึ่งจากการทดลองในตอนแรก ค่าเปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกที่ตรวจวัดโดย XRD จะมีค่าสูงกว่าค่าเปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกของการผสมในตอนที่สอง ทั้งนี้อาจเนื่องจากการจัดเรียงตัวเป็นผลึกของ sPS จะทำได้ง่ายกว่าในการผสมแบบตัวทำละลายเดียวกันและจะมีการกระจายตัวที่ดีกว่า ซึ่งเป็นเหตุให้มีความเป็นผลึกในตัวอย่างสูงกว่าวิธีหลอมละลาย ถึงแม้จะถูกหลอมละลายครั้งหนึ่งและทิ้งให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิ 200°C เหมือนกันทั้งสองวิธีผสมก็ตาม ความแตกต่างนี้จะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีปริมาณ sPS ที่อยู่ในเฟสอสัณฐานที่ไม่เท่ากัน การที่มีค่าความเป็นผลึกสูงจะทำให้มีปริมาณ sPS

ในส่วนที่เป็นอสังฐานมีปริมาณน้อยกว่า การที่มีค่าความเป็นผลึกต่ำเมื่อปริมาณโดยน้ำหนักของ sPS ในระบบมีค่าเท่ากัน ความแตกต่างนี้จะส่งผลถึงค่าอุณหภูมิ T_g ซึ่งสะท้อนค่าส่วนที่เป็นอสังฐานของระบบการที่มีปริมาณ sPS ในระบบมากจะทำให้ค่า T_g มีค่าสูงกว่า ระบบที่มีปริมาณ sPS ในส่วนที่เป็นอสังฐานน้อยกว่า ผลกระทบนี้จะสามารถตรวจพบได้ในการตรวจวัดค่า T_g ในการให้ความร้อนในครั้งที่สอง จึงสามารถสรุปได้ว่าการผสม แบบหลอมละลายจะมีค่า T_g ที่สูงกว่าค่า T_g ของการผสมโดยใช้ตัวทำละลายเดียวกัน ที่ปริมาณอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ sPS ที่มีค่าเท่ากัน

แต่ทั้งนี้ในระบบของ PaMS การผสมจะทำให้ค่า T_g มีค่าต่ำกว่าค่าเฉลี่ยของ T_g ของทั้งสองพอลิเมอร์บริสุทธิ์ ซึ่งก็ยังสอดคล้องกับการสรุปข้างต้นดังกล่าว โดยในระบบนี้ถ้ามีปริมาณ sPS ในส่วนที่เป็นอสังฐานมากจะทำให้ค่า T_g ของระบบมีค่าต่ำลงมากกว่าการที่มี sPS ในส่วนที่เป็นอสังฐานน้อย (ซึ่งกลับกับระบบอื่นๆที่มีการเพิ่มของ T_g ถ้ามี sPS ในปริมาณที่มากขึ้น) การผสมโดยวิธีละลายในตัวทำละลายเดียวกันจึงมีค่า T_g ที่สูงกว่าการผสมโดยวิธีหลอมละลายที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของปริมาณ sPS ทั้งหมดในระบบที่มีค่าเท่ากัน

ข้อด้อยของวิธีการผสมแบบหลอมละลายไม่ได้เป็นอุปสรรคในการผสมพอลิเมอร์ในทางอุตสาหกรรม ทั้งนี้เนื่องจากต้นทุนที่ต่ำกว่าและไม่มีปัญหาในการกำจัดตัวทำละลายซึ่งมีราคาแพง และไม่ต้องมีระบบที่นำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ การผสมในปริมาณที่มากจะลดจุดอ่อนในเรื่องความเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสมได้เป็นอย่างดี จึงเป็นที่นิยมใช้มากกว่าในทางอุตสาหกรรม

จากค่า T_g ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ในระบบทั้งสององค์ประกอบจะสามารถคำนวณค่า T_g ของระบบพอลิเมอร์ผสมได้จากการใช้สมการที่เชื่อมกันระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วของสารบริสุทธิ์ และอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม สมการพื้นฐานที่เป็นที่รู้จักดีคือสมการของ Flory-Fox ดังจะสามารถแสดงได้ดังนี้

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{(1 - W_1)}{T_{g2}} \tag{2.2}$$

โดยที่

- T_g = อุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม (ได้จากการตรวจวัด)
- 1, 2 = SPS และ พอลิเมอร์อสังฐานอีกองค์ประกอบ
- W_i = อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ i

จากสมการของ Flory-Fox ดังกล่าว ถ้าทราบอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสอง (T_{g1} , T_{g2}) และอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม (T_g) จะสามารถคำนวณค่าอัตราส่วน

โดยน้ำหนักในทางทฤษฎี (W_1) ได้เป็นการต่อมาซึ่งเป็นค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ sPS ในส่วนที่เป็นอิสระฐานตามทฤษฎีได้โดยประมาณ ค่าที่คำนวณได้ในระบบต่างๆ จะสามารถสรุปเป็นตารางได้ดังนี้

ตารางที่ 2.19 Percentage of SPS in binary blends from calculation

% SPS (real)	% SPS from calculation ($W_1 \times 100$)				
	SPS/PaMS	SPS/PEMA	SPS/PBMA	SPS/PCHA	SPS/PIP
100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
80	64.06	92.99	96.12	91.27	94.24
60	5.54	80.67	94.24	88.46	90.78
40	-3.70	73.42	89.12	77.12	82.71

จะเห็นได้ว่าค่าที่ประมาณจาก Fox Equation จะมีค่าคลาดเคลื่อนจากอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่แท้จริงเป็นอย่างมาก โดยจะมีการคาดเดาอัตราส่วนโดยน้ำหนัก sPS ของส่วนที่เป็นอิสระฐานมีค่าสูงกว่มาก ซึ่งจะเป็นไปได้ในกรณีเดียวคือมีการแยกเฟสขององค์ประกอบที่เป็นอิสระฐานอย่างใดก็ตามการ Fox เป็นสมการที่สามารถมีความคลาดเคลื่อนได้มาก ทั้งนี้เนื่องจากการประมาณเชิงค่าเฉลี่ย และความสามารถประมาณระบบที่เกิด Synergistic หรือ non-Synergistic มากๆได้

2.10.5 ผลของสารเติมแต่งต่อปริมาณการเป็นผลึก

การคำนวณหาปริมาณการเป็นผลึกใช้วิธีของ Ruland โดยการตรวจวัดการกระเจิงแสง X-Ray ที่เกิดขึ้นที่มุมสะท้อนต่างๆ โดยการใช้ XRD การคำนวณจะใช้ผลต่างของการกระเจิงแสงของพอลิเมอร์ที่มีผลึกลบด้วยการกระเจิงแสงของพอลิเมอร์เดียวกัน ในสภาวะที่เป็นอิสระฐานการกระเจิงแสงจะประกอบด้วย ส่วนที่เป็นการกระเจิงแสงโดยผลึกและส่วนการกระเจิงแสงจากส่วนที่เป็นอิสระฐานไปพร้อมกัน วิธีของ Ruland ใช้การคำนวณตัวแปรที่เป็นฟังก์ชันกับมุมการกระเจิงแสงดังนี้

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.3)$$

ซึ่งค่า λ เป็นความยาวคลื่นของ X-Ray และ θ คือมุมสะท้อนของลำแสงตกกระทบ
ซึ่งค่าปริมาณการเป็นผลึก (x_c) จะสามารถคำนวณได้จาก

$$x_c = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I_c ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 I ds} \left(K(s_0, s_p, D, \bar{f}^2) \right) = \text{const.} \quad (2.4)$$

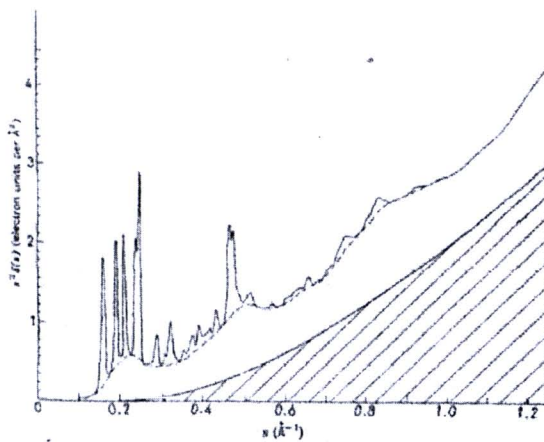


$I(s)$ = ความเข้มข้นของการกระเจิงแสงใดๆที่ตำแหน่ง s

$I_c(s)$ = ความเข้มข้นของการกระเจิงแสงโดยผลึกที่ตำแหน่ง s

$\left(K(s_0, s_p, D, \bar{f}^2) \right)$ = ค่าการกระเจิงแสงของฉากหลังอันเนื่องมาจากการสั่นไหวโดย
ความร้อนของโมเลกุลและความบกพร่องของโครงสร้างผลึก ซึ่ง
จะสามารถประมาณได้โดยการอ่านค่าตัวเลขจากตารางและ
สมมติให้มีค่าคงที่ในระบบหนึ่งๆ

ตัวอย่างการกระเจิงแสงของ พอลิโพรไพลีนจะสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 Curve of $s^2 I (s)$ versus s for polypropene

โดยที่เส้นประจะแสดงการกระเจิงแสงของส่วนที่เป็นอสัณฐาน ส่วนการกระเจิงแสงของ
ผลึกจะสามารถแสดงได้ โดยแท่งระหว่างเส้นประกับแท่งการกระเจิงแสงที่เป็นส่วนยอดที่เพิ่มเติม

ขึ้นไปในกราฟ ส่วนที่เป็นพื้นผิวที่แรงาคือค่า s^2 เมื่อ I มีค่าเป็น 1 ซึ่งต้องหักทิ้งในการคำนวณปริมาณผลึกโดย XRD

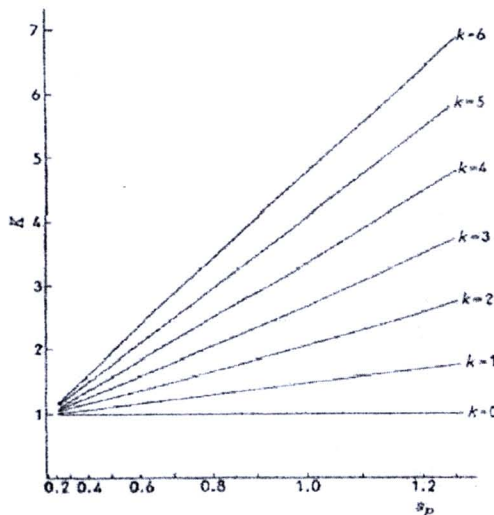
การคำนวณหาค่า K นี้สามารถแสดงเป็นสมการ 2.5 ดังนี้

$$K = \frac{\int_{s_0}^{s_p} s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_{s_0}^{s_p} s^2 \bar{f}^2 D ds} \quad (2.5)$$

ซึ่งค่า f คือฟังก์ชันขององค์ประกอบทางเคมี และ

ค่า D คือค่าความไม่สมบูรณ์ของผลึก $D = \exp(-ks^2)$.

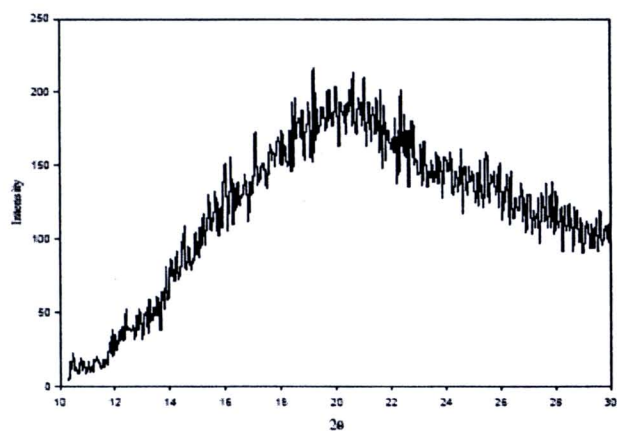
โดยมากแล้วค่า K จะอ่านได้จากกราฟโดยเป็นฟังก์ชันของค่า s ของพอลิเมอร์ และจะปรับค่า k ใน D เพื่อให้ค่า x_c แปรผันเชิงเส้นตรงต่อค่า s ค่าเชิงตัวเลขของ K จะสามารถแสดงได้โดยกราฟ



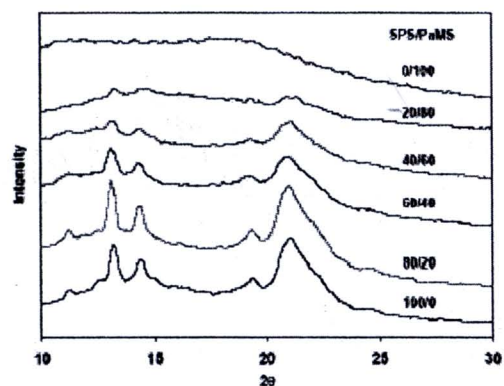
รูปที่ 2.7 Nomogram of K values as a function of k and s_p calculated for the chemical composition $(CH_2)_n$ and $s_0 = 0.1$

ซึ่งในการทดลองนี้ค่า s จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0.1-0.3 ซึ่งจากกราฟข้างต้นจะสามารถอ่านค่า K ที่ไม่ว่าค่า k จะเป็นเท่าใดได้ค่า K เท่ากับ 1-1.2 ในที่นี้จึงจะประมาณค่า K ให้เท่ากับ 1 ในทุกๆ มุม สมการที่ซับซ้อนดังกล่าวจะลดรูปลงเหลือเพียงค่าอัตราส่วนกำลังสองของ s^2 เท่านั้น

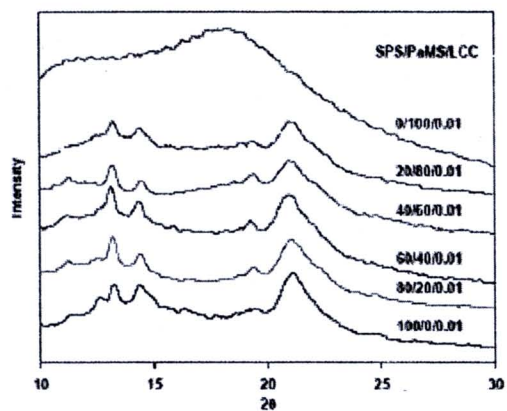
ค่าการกระเจิงแสงของส่วนที่เป็นอสัณฐานจะสามารถคำนวณได้จากกราฟรูปที่ 2.7



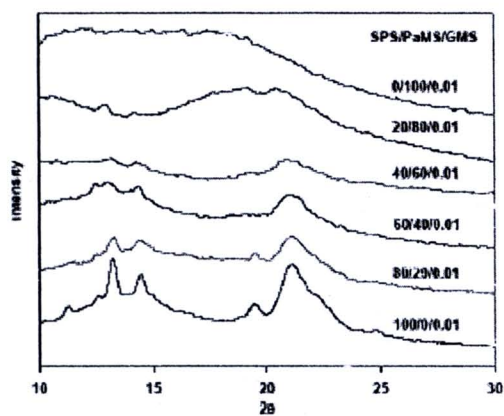
รูปที่ 2.8 X-ray diffraction pattern of amorphous SPS



(a)

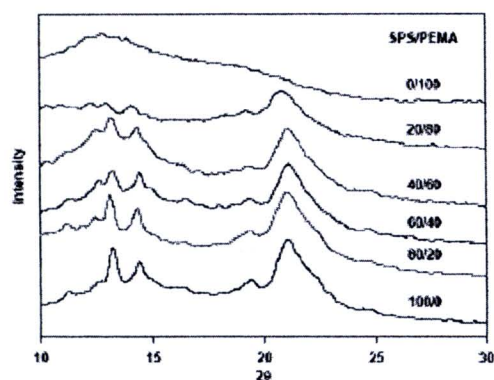


(b)

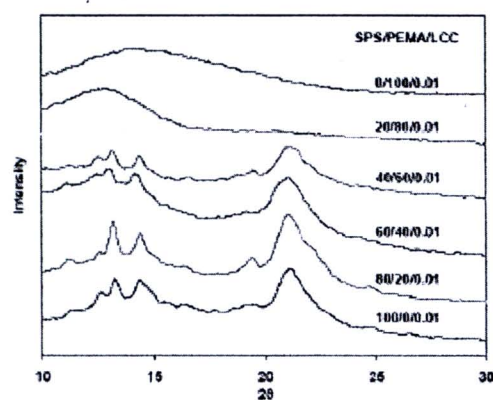


(c)

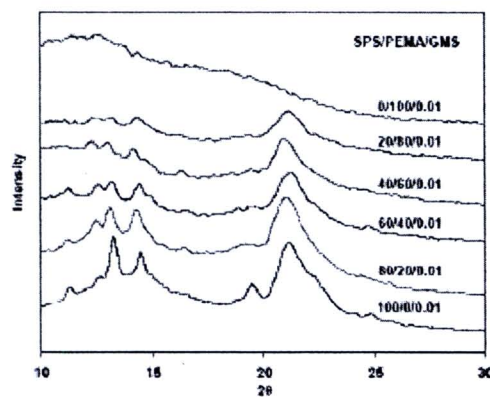
รูปที่ 2.9 The X-ray diffraction patterns for SPS/PaMS blends and their blend with additives at various compositions: (a) SPS/PaMS blends; (b) SPS/PaMS/LCC blends and (c) SPS/PaMS/GMS blends



(a)

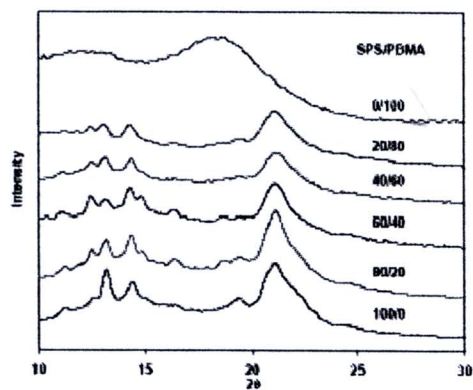


(b)

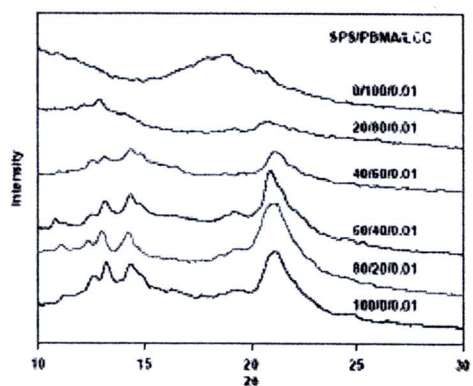


(c)

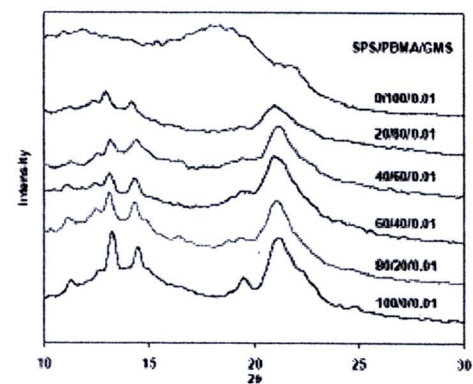
รูปที่ 2.10 The X-ray diffraction patterns for SPS/PEMA blends and their blend with additives at various compositions: (a) SPS/PEMA blends; (b) SPS/PEMA/LCC blends and (c) SPS/PEMA/GMS blends



(a)

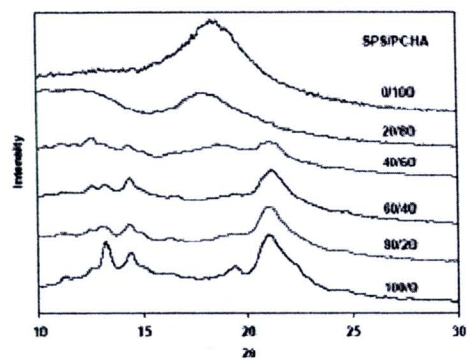


(b)

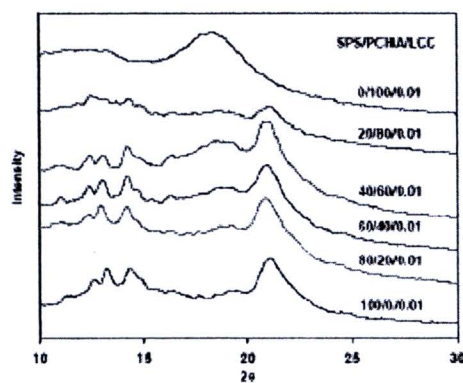


(c)

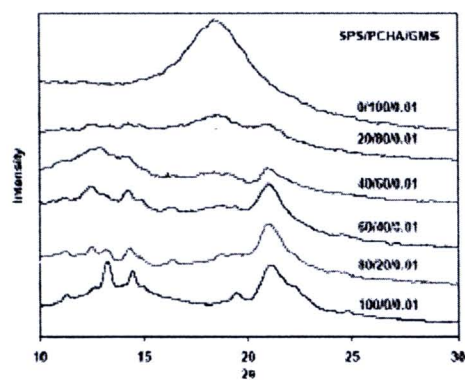
รูปที่ 2.11 The X-ray diffraction patterns for SPS/PBMA blends and their blend with additives at various compositions: (a) SPS/PBMA blends; (b) SPS/PBMA/LCC blends and (c) SPS/PBMA/GMS blends



(a)

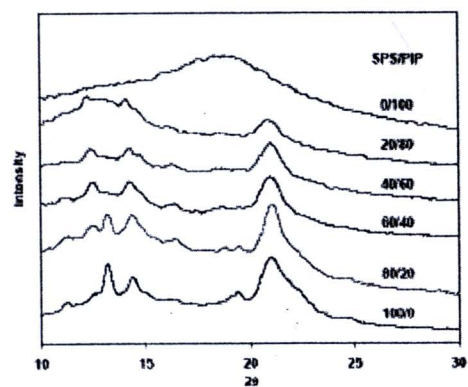


(b)

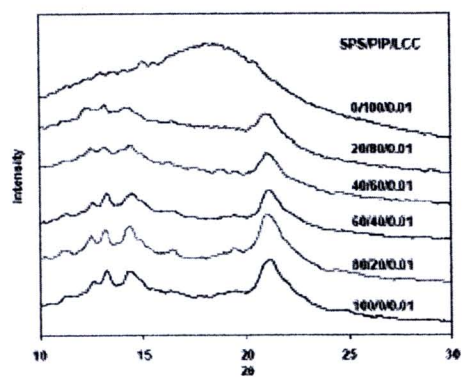


(c)

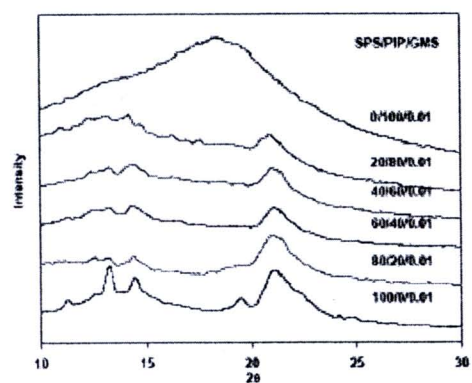
รูปที่ 2.12 The X-ray diffraction patterns for SPS/PCHA blends and their blend with additives at various compositions: (a) SPS/PCHA blends; (b) SPS/PCHA/LCC blends and (c) SPS/PCHA/GMS blends



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 2.13 The X-ray diffraction patterns for SPS/PIP blends and their blend with additives at various compositions: (a) SPS/PIP blends; (b) SPS/PIP/LCC blends and (c) SPS/PIP/GMS blends

ค่าปริมาณผลึก x_c จะสามารถคำนวณได้จากกราฟข้างต้นและสามารถแสดงได้ในตารางดังต่อไปนี้โดยแยกเป็นระบบขององค์ประกอบพื้นฐาน โดยวิธีที่แสดงไว้ข้างต้น

ตารางที่ 2.20 % Crystallinity of SPS/PaMS, SPS/PaMS/GMS and SPS/PaMS/LCC blends at various compositions

% SPS	% Crystallinity		
	SPS/PaMS	SPS/PaMS/GMS	SPS/PaMS/LCC
40	19.37	38.54	20.00
60	23.93	27.27	23.49
80	38.42	27.23	28.98
100	57.26	49.59	51.63

จากข้อมูลอาจสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ปริมาณการเกิดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น แนวโน้มดังกล่าวยังสามารถเห็นได้เมื่อพิจารณาผลจาก DSC โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS พอลิเมอร์ผสมจะใช้พลังงานเพื่อหลอมละลายผลึกต่อน้ำหนักพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามลำดับ และเมื่อผสม LCC หรือ GMS จะทำให้ปริมาณผลึกลดลง 1-6% จากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม

ตารางที่ 2.21 % Crystallinity of SPS/PEMA, SPS/PEMA/GMS and SPS/PEMA/LCC blends at various compositions

% SPS	% Crystallinity		
	SPS/PEMA	SPS/PEMA/GMS	SPS/PEMA/LCC
40	27.00	29.33	31.58
60	37.25	35.38	41.07
80	41.43	44.75	44.41
100	57.26	49.59	51.63

จากข้อมูลอาจสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ปริมาณการเกิดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น แนวโน้มดังกล่าวยังสามารถเห็นได้เมื่อพิจารณาผลจาก DSC โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS พอลิเมอร์ผสมจะใช้พลังงานเพื่อหลอมละลายผลึกต่อน้ำหนักพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามลำดับ และเมื่อผสม LCC หรือ GMS จะทำให้ปริมาณผลึกลดลง 1-6% จากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม

ตารางที่ 2.22 % Crystallinity of SPS/PBMA, SPS/PBMA/GMS and SPS/PBMA/LCC blends at various compositions

% SPS	% Crystallinity		
	SPS/PBMA	SPS/PBMA/GMS	SPS/PBMA/LCC
40	39.57	36.95	34.79
60	36.65	34.12	30.58
80	37.79	38.12	41.94
100	57.26	49.59	51.63

จากข้อมูลข้างสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ปริมาณการเกิดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น แนวโน้มดังกล่าวยังสามารถเห็นได้เมื่อพิจารณาผลจาก DSC โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS พอลิเมอร์ผสมจะใช้พลังงานเพื่อหลอมละลายผลึกต่อน้ำหนักพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามลำดับ และเมื่อผสม LCC หรือ GMS จะทำให้ปริมาณผลึกลดลง 1-6% จากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม

ตารางที่ 2.23 % Crystallinity of SPS/PCHA, SPS/PCHA/GMS and SPS/PCHA/LCC blends at various compositions

% SPS	% Crystallinity		
	SPS/PCHA	SPS/PCHA/GMS	SPS/PCHA/LCC
40	34.80	37.00	28.93
60	46.77	36.50	28.38
80	43.68	40.34	29.49
100	57.26	49.59	51.63

จากข้อมูลข้างสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ปริมาณการเกิดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น แนวโน้มดังกล่าวยังสามารถเห็นได้เมื่อพิจารณาผลจาก DSC โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS พอลิเมอร์ผสมจะใช้พลังงานเพื่อหลอมละลายผลึกต่อน้ำหนักพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามลำดับ และเมื่อผสม LCC หรือ GMS จะทำให้ปริมาณผลึกลดลง 1-6% จากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม

ตารางที่ 2.24 % Crystallinity of SPS/PIP, SPS/PIP/GMS and SPS/PIP/LCC blends at various compositions

% SPS	% Crystallinity		
	SPS/PIP	SPS/PIP/GMS	SPS/PIP/LCC
40	23.37	21.58	24.45
60	27.76	29.70	31.13
80	32.62	43.00	31.34
100	57.26	49.59	51.63

จากข้อมูลอาจสังเกตได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ปริมาณการเกิดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น แนวโน้มดังกล่าวยังสามารถเห็นได้เมื่อพิจารณาผลจาก DSC โดยเมื่อเพิ่มปริมาณ sPS พอลิเมอร์ผสมจะใช้พลังงานเพื่อหลอมละลายผลึกต่อน้ำหนักพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามลำดับ และเมื่อผสม LCC หรือ GMS จะทำให้ปริมาณผลึกลดลง 1-6% จากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้ผสม

จากข้อมูลที่ได้แสดง การลดปริมาณ sPS ในระบบจะทำให้ปริมาณผลึกมีค่าน้อยลงตามลำดับ นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ LCC หรือ GMS จะส่งผลให้ปริมาณการเป็นผลึกของ sPS มีค่าลดลง ทั้งนี้อาจพิจารณาได้จากการมีส่วนที่เป็นอิสระฐานที่มากขึ้นในกรณีของการเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์อิสระฐานที่เข้าผสมกับ sPS หรือการมีส่วนที่เป็นอิสระฐานที่เสถียรมากขึ้นในกรณีของ LCC หรือ GMS การใส่สารเติมแต่งดังกล่าวอาจเป็นเหตุให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีอัตราส่วนที่เป็นอิสระฐานมีค่าเพิ่มขึ้น

ผลการทดลองตอนที่สาม

ในการทดลองตอนนี้ ใช้พอลิเมอร์ sPS ในท้องตลาดเพื่อทดสอบสมบัติทางกล โดย Dynamics Mechanical Analysis (DMA) เป็นเครื่องมือหลักในการวิเคราะห์ พอลิเมอร์ที่ใช้แทนด้วยสัญลักษณ์ sPS1 และ sPS2 ซึ่งมีมวลโมเลกุลแตกต่างกัน โดยที่ sPS1 มีมวลโมเลกุล 3.17×10^5 และ sPS2 มีมวลโมเลกุล 1.30×10^5 จะทำการผสมกับพอลิเมอร์ 5 ชนิด คือ Poly (alpha methylstyrene), (PaMS); Poly (n-butyl methacrylate), (PBMA); Poly (cis-isoprene), (PIP); Poly (ethyl methacrylate), (PEMA); Poly (cyclohexyl methacrylate), (PHMA) โดยวิธีหลอมละลายผสมกันแต่จะมีปริมาณตัวอย่างมากกว่าการทดลองในส่วนที่สอง ซึ่งจะให้ชิ้นงานขนาดใหญ่เพื่อทดสอบสมบัติทางกล ทำให้การผสมโดยการหลอมละลายให้ผลการผสมที่ดีกว่าในการทดลองตอนที่สองอย่างเห็นได้อย่างชัดเจน

3.1 ค่าสมบัติทางความร้อนโดย DSC

พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ sPS1 และ sPS2 เมื่อนำมาผสมกับพอลิเมอร์ฐานทั้งห้าชนิดดังกล่าว เมื่อตรวจวัดสมบัติทางความร้อนโดย DSC แล้วจะสามารถแสดงผลการตรวจวัดได้ดังนี้

ตารางที่ 3.1 Glass transition temperatures (T_g), melting temperatures (T_m) and crystallization temperatures (T_c) of sPS1 blend system

System ^a	Heat up 1		Cool down	Heat up 2	
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
sPS1	100.42	267.00	213.34	100.36	268.15
sPS1/PIP	88.58	268.74	220.26	74.88	268.75
sPS1/PBMA	85.85	268.81	220.59	88.03	265.59
sPS1/PEMA	75.13	268.33	214.88	83.50	263.52
sPS1/PHMA	70.75	265.45	222.06	75.54	263.26
sPS1/PaMS	88.74	266.84	221.12	93.33	265.37

^aConditions: Temperature 300°C , MW of sPS 31.7×10^4 and composition sPS : another polymer =80/20 (wt/wt) by melt mixing method

ตารางที่ 3.2 Glass transition temperatures (T_g), melting temperatures (T_m) and crystallization temperatures (T_c) of sPS2 blend system

System ^a	Heat up 1		Cool down	Heat up 2	
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
sPS2	97.47	267.52	234.70	100.25	265.73
sPS2/PIP	56.85	263.02	215.15	70.71	263.50
sPS2/PBMA	64.39	260.18	213.86	84.22	260.54
sPS2/PEMA	92.86	260.02	217.34	81.95	261.63
sPS2/PHMA	98.70	260.77	212.08	79.22	257.71
sPS2/PaMS	86.96	263.71	219.03	90.24	265.47

^aConditions: Temperature 300 $^{\circ}\text{C}$, MW of sPS 13.0×10^4 and composition sPS : another polymer =80/20 (wt/wt) by melt mixing method

ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับข้อสรุปเดิมที่แสดงว่าพอลิเมอร์ทั้งห้าชนิดนี้สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ sPS ถึงแม้ว่าจะใช้ sPS ที่มีสมบัติมวลโมเลกุลที่แตกต่างกันออกไป และเมื่อนำค่าที่วัดได้นี้ไปเทียบกับการทดลองในตอนที่สองจะสามารถแสดงผลได้ดังนี้

ตารางที่ 3.3 Glass transition temperature (T_g) of sPS polymer blend

Blending system ^a	T_g of Previous work($^{\circ}\text{C}$)		T_g of This work($^{\circ}\text{C}$)	
	Heat 1	Heat 2	Heat 1	Heat 2
sPS2/PIP	86.61	64.12	56.85	70.71
sPS2/PBMA	94.81	79.21	64.39	84.22
sPS2/PEMA	95.43	75.63	92.86	81.95
sPS2/PHMA	99.45	99.61	98.70	79.22
sPS2/PaMS	94.03	96.54	86.96	90.24

^aConditions: Temperature 300 $^{\circ}\text{C}$, MW of sPS 13.0×10^4 for this work, MW of sPS 1.9×10^6 for previous work and composition sPS : another polymer =80/20 (wt/wt) by melt mixing method

จากการเทียบกันจะแสดงถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสม และการที่ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g)เปลี่ยนแปลงไปในทิศทางเดียวกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าพอลิเมอร์ทั้งห้า

สามารถลดค่า Tg ของ sPS ได้ ทั้งนี้จะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้งานได้อย่างยั่งยืนเหนียว (ระหว่างค่า Tg และ Tm) อันจะทำให้สามารถใช้งาน sPS ได้ในช่วงกว้างขึ้นต่อไป แต่อย่างไรก็ตามค่า Tg ที่วัดได้มีค่าไม่เท่ากัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการใช้ sPS ที่มีมวลโมเลกุลต่างกันออกไป รวมถึงการใช้สารเติมแต่งในพอลิเมอร์ sPS2, sPS1 ซึ่งในการทดลองตอนที่ 1 และ 2 ใช้พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์เองจึงไม่มีการเติมสารเติมแต่ง ในการทดลองตอนนี้เนื่องจากจะพยายามหาการประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมโดยตรง จึงใช้ sPS ที่ได้มาจากทางท้องตลาดถึงแม้ว่าจะสามารถสังเคราะห์ได้เองก็ตาม

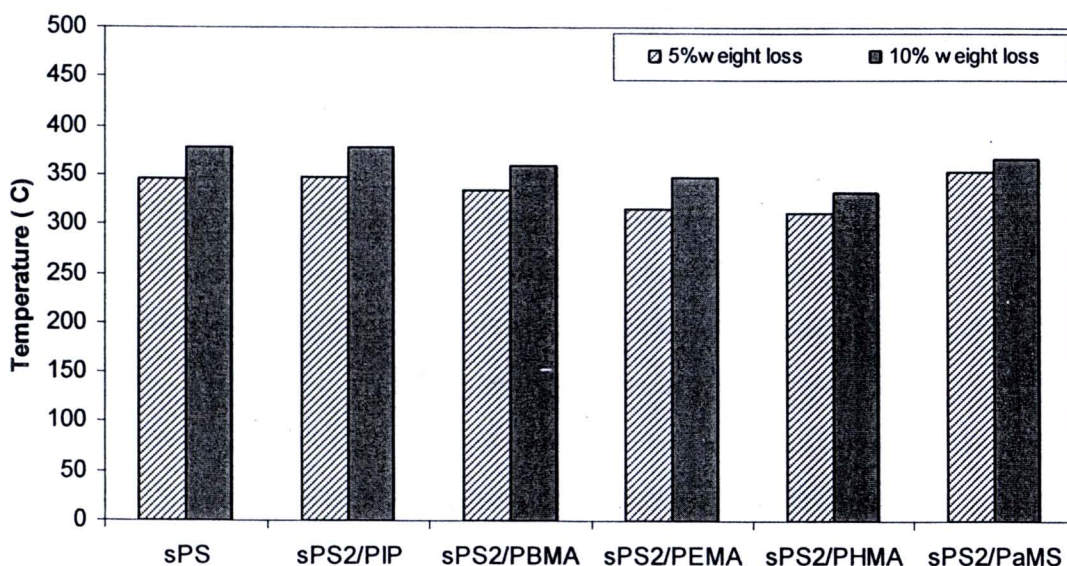
3.2 ค่าสมบัติทางความร้อนโดย TGA

จากการวัดการทนต่อความร้อนของ sPS2 และพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่อง Thermal Gravimetric Analysis (TGA) ที่วัดน้ำหนักของตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ โดยการเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 20°C ต่อนาทีโดยตรวจวัดระหว่างอุณหภูมิ 50-400°C ภายใต้บรรยากาศ N₂ ที่อัตราการไหล 100 ml/min การทนต่อความร้อนจะวัดได้จากอุณหภูมิเมื่อน้ำหนักของพอลิเมอร์หายไป 5% และ 10% ตามลำดับ ทั้งนี้การที่มีอุณหภูมิดังกล่าวสูงจะเป็นการแสดงว่าพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถจะทนต่อความร้อนได้ดีกว่า เมื่อนำตัวอย่างระบบของ sPS2 มาตรวจสอบด้วยเครื่องดังกล่าวจะสามารถสรุปเป็นข้อมูลได้ดังนี้

ตารางที่ 3.4 Sample temperature at 5 % and 10 % weight loss^a

Blending system	Temperature at 5% weight loss (°C)	Temperature at 10% weight loss (°C)
sPS2	345.94	377.48
sPS2/PIP	347.26	377.67
sPS2/PBMA	335.13	359.81
sPS2/PEMA	316.38	348.50
sPS2/PHMA	311.72	333.18
sPS2/PaMS	353.19	366.99

^aObtained from TGA



รูปที่ 3.1 Temperature at 5% and 10% weight loss for blending system

จากตารางและกราฟดังกล่าวจะสามารถสรุปได้ว่า การทนต่อความร้อนของ sPS เมื่อผสมพอลิเมอร์อีกชนิดลงไป จะทำให้การทนต่อความร้อนของ sPS เปลี่ยนไป โดยจะมีแนวโน้มที่ลดลงแต่ไม่มากนัก อุณหภูมิน้ำหนักลด 5% และ 10% ของพอลิเมอร์ผสม PIP มีค่าสูงที่สุด และต่ำที่สุดเป็นของพอลิเมอร์ผสม PHMA การประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงจำเป็นต้องทดสอบความทนต่อความร้อนเนื่องจากเมื่อพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวจะสูญเสียน้ำหนักและทำให้สมบัติทางกลมีค่าที่ด้อยลง

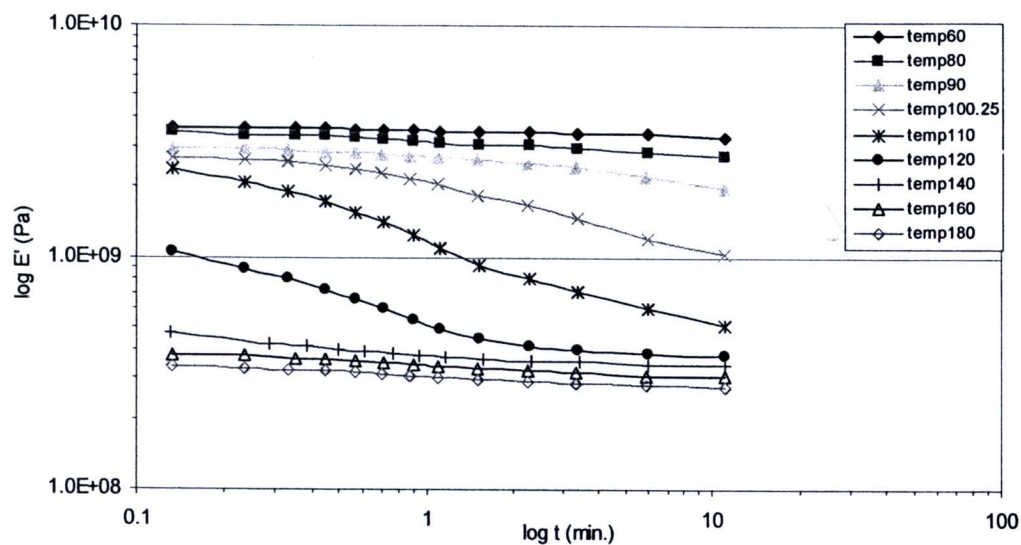
3.3 สมบัติทางกลโดย DMA

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการทดสอบสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์บริสุทธิ์ (sPS1, sPS2) โดยการใช้ Dynamic Mechanical Analysis (DMA) ซึ่งจะทดสอบในช่วงอุณหภูมิต่างๆ โดยจะวัดสมบัติ E' , E'' , $\tan \delta$ ซึ่งเป็นค่าโมดูลัสที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา $5^\circ/\text{min}$ ค่าโมดูลัส E' จะแสดงถึงความสามารถในการรับแรงในทำนองเดียวกับค่า tensile modulus ส่วนค่า E'' จะวัดพลังงานที่เปลี่ยนไปเป็นความร้อนอันเนื่องมาจากการรับแรง (Loss Modulus) และค่า $\tan \delta$ แสดงค่า E''/E' ซึ่งจะมีค่าสูงเมื่อสามารถรับแรงได้ดี นอกจากนี้ยังจะสามารถบอกถึงค่า T_g ได้โดยการสังเกตจุดยอดของ $\tan \delta$ ได้อีกด้วย

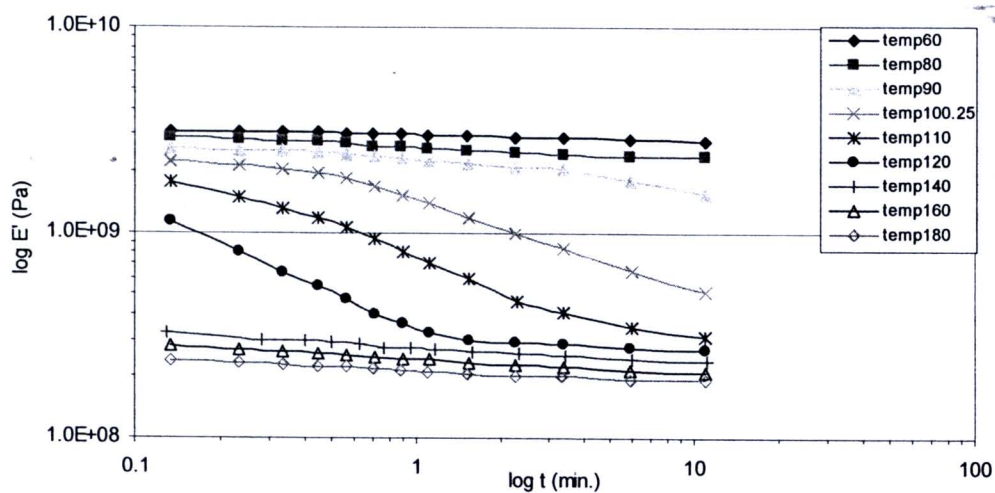
3.4 ผลกระทบเนื่องจากอุณหภูมิและเวลา

เครื่อง DMA จะทำการวัดค่า E' ที่ความถี่ต่างๆ ตลอดช่วงอุณหภูมิที่กำหนด โดยจะวัดค่า E' ตามช่วงความถี่เรียงลำดับไป เช่น วัดที่ความถี่ 0.1, 1, 10 Hz เรียงไปที่ละความถี่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่โดยตลอด จากค่า E' ที่แต่ละความถี่ที่อุณหภูมิต่างๆ ก็จะสามารถคำนวณหาค่าเวลาที่รับแรงหรืออีกนัยหนึ่งส่วนกลับของความถี่ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อนำค่า E' และเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ มาแสดงเป็นกราฟ โดยลากเส้นเชื่อมต่อที่อุณหภูมิเดียวกัน จะได้กราฟดังแสดงดังต่อไปนี้

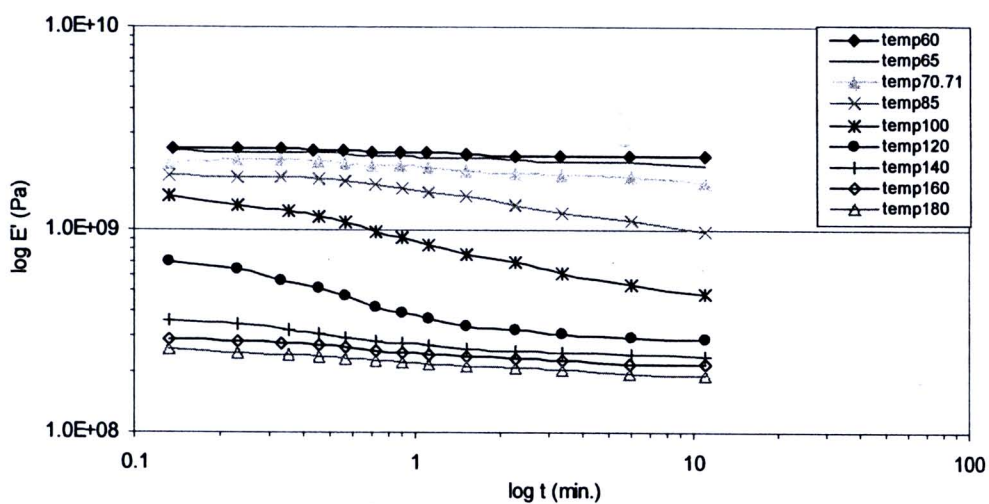
ที่เวลารับแรงสูงๆ หรือความถี่ต่ำ พอลิเมอร์จะมีเวลาจัดเรียงตัวเพื่อการรับแรงที่มากกว่า จึงทำให้ค่า E' มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มเวลาที่อุณหภูมิคงที่ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิ T_g การเพิ่มเวลาในการรับแรงหรือการลดความถี่ จะทำให้ค่า E' ลดลงเป็นอย่างมากที่เวลาเพิ่มขึ้นและความถี่ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g จะไม่สามารถขยับได้อย่างอิสระทำให้พลังงานที่รับได้มีค่าสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_g พอลิเมอร์โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่ได้โดยง่ายและอิสระมากขึ้น ทำให้ความสามารถในการคืนพลังงานมีค่าลดลง นั่นคือ E' จะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อเทียบเวลาเดียวกันจะสังเกตเห็นได้ว่าค่า E' จะมีค่าลดลงตามลำดับทั้งนี้เนื่องมาจากความสามารถในการรับแรงจะลดลงเมื่อโมเลกุลใช้พลังงานที่น้อยลงในการรับแรงหรือพลังงานที่ป้อนให้ในช่วงเวลาที่กำหนดจะสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกลได้ง่ายกว่าเมื่อระบบมีอุณหภูมิสูงขึ้น ค่า E' ที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ จะสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้



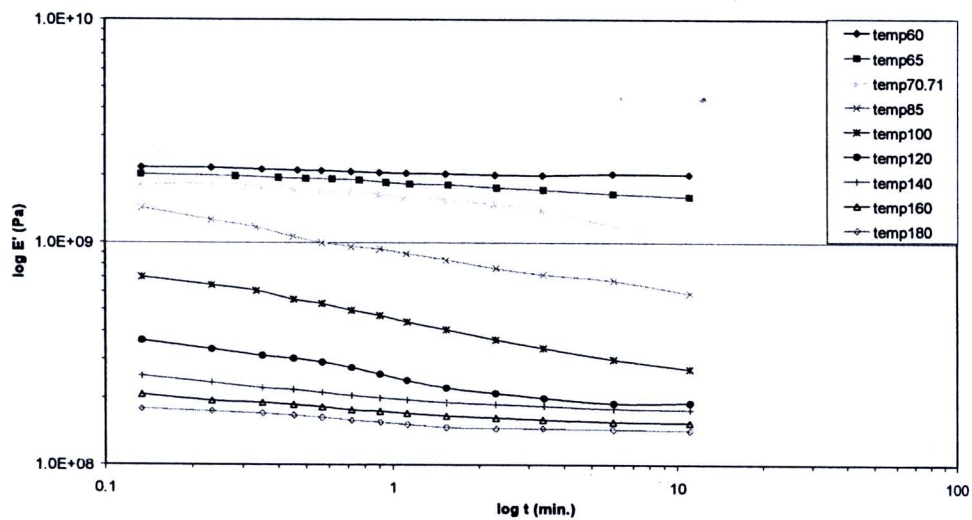
รูปที่ 3.2 E' curve as time function for sPS1



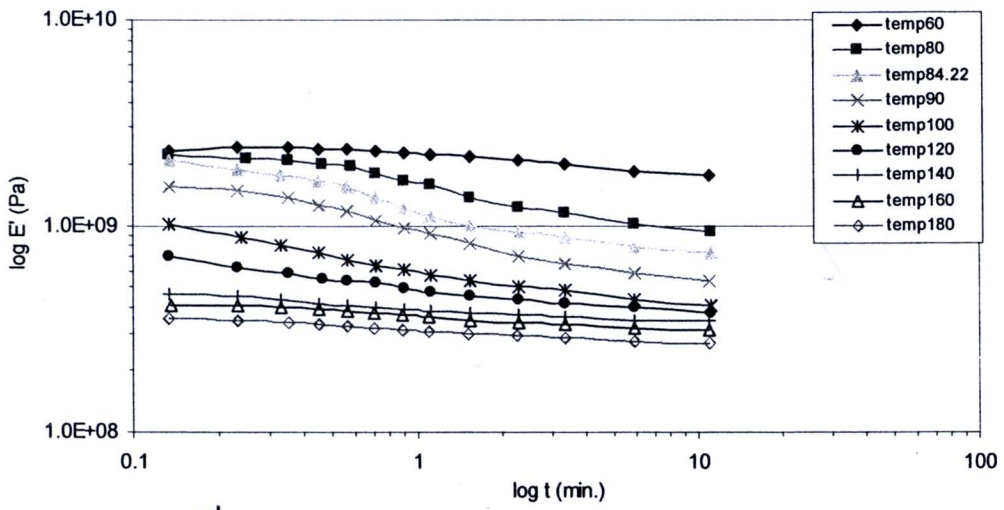
รูปที่ 3.3 E' curve as time function for sPS2



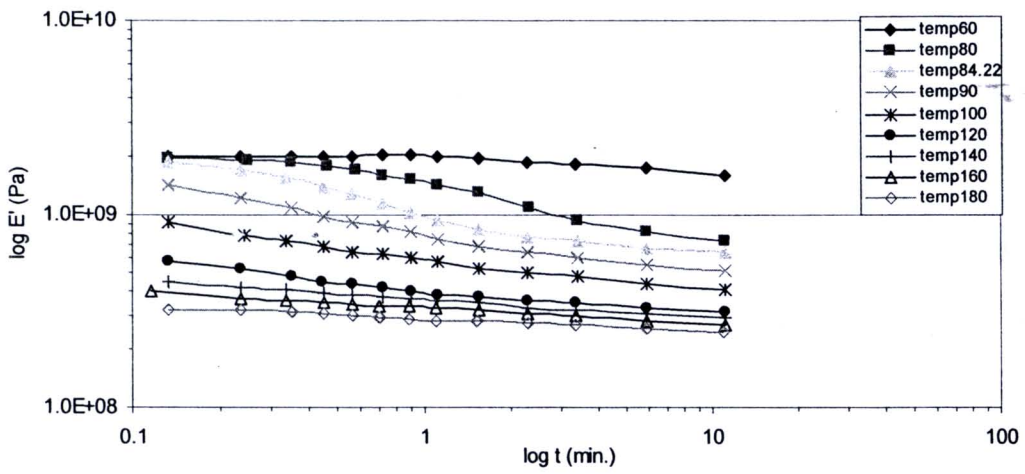
รูปที่ 3.4 E' curve as time function for sPS1/PIP blend



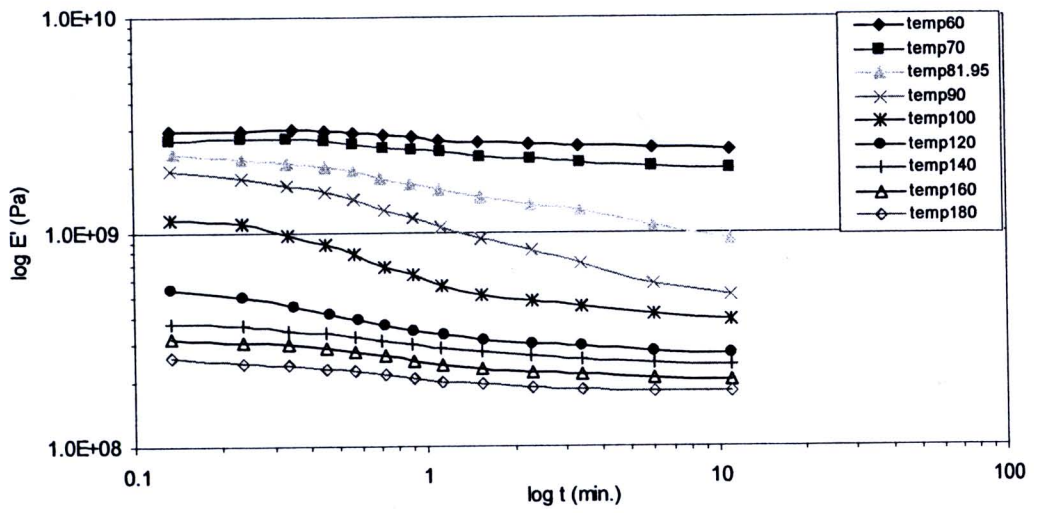
รูปที่ 3.5 E' curve as time function for sPS2/PIP blend



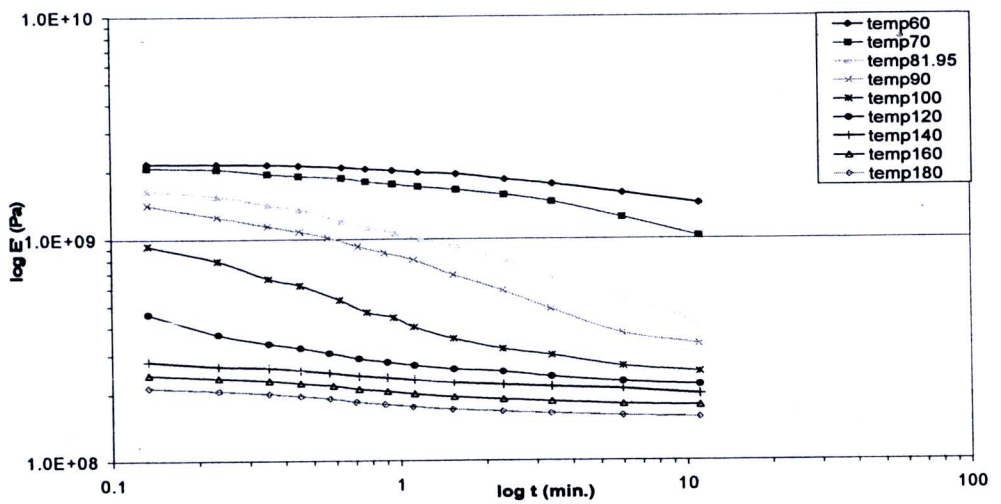
รูปที่ 3.6 E' curve as time function for sPS1/PBMA blend



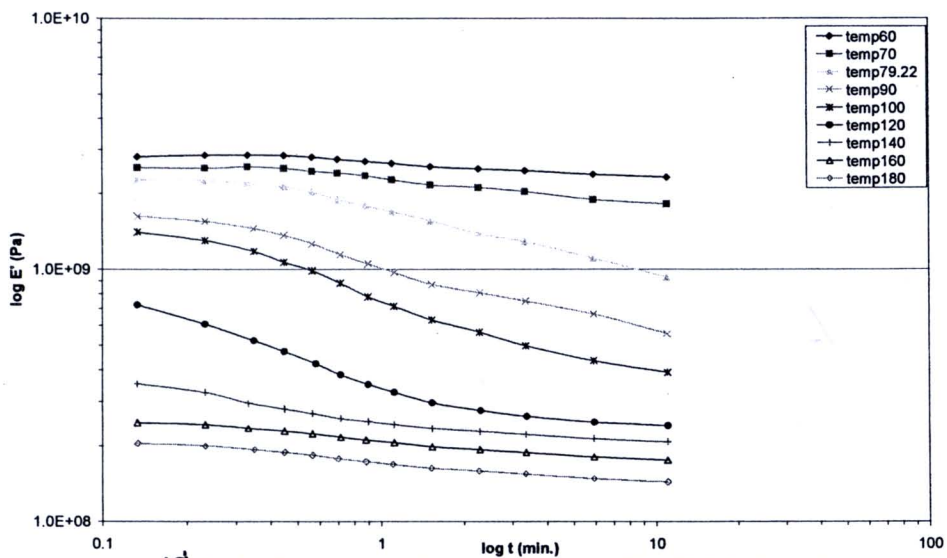
รูปที่ 3.7 E' curve as time function for sPS2/PBMA blend



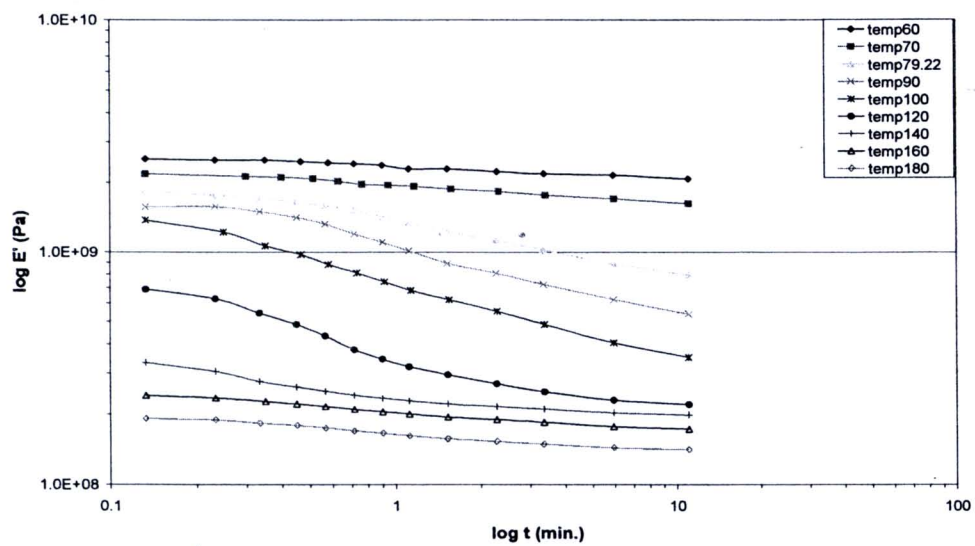
รูปที่ 3.8 E' curve as time function for sPS1/PEMA blend



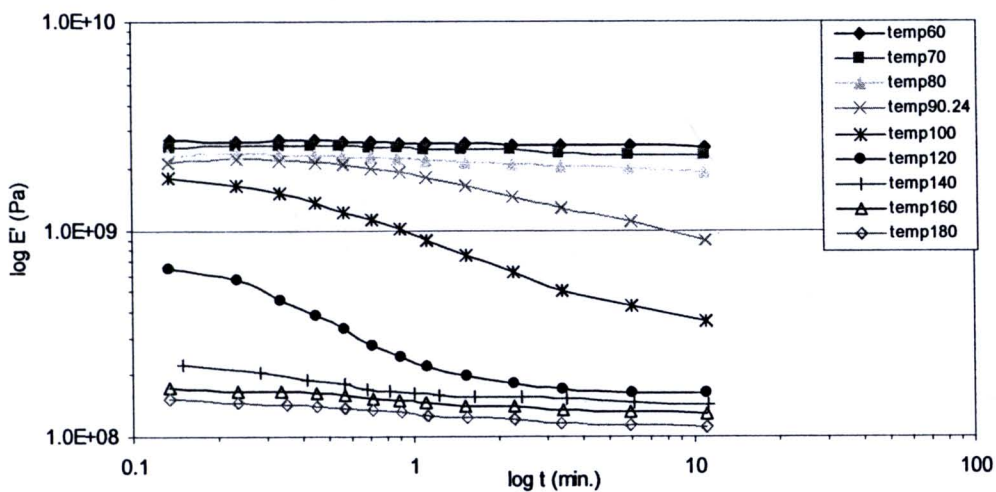
รูปที่ 3.9 E' curve as time function for sPS2/PEMA blend



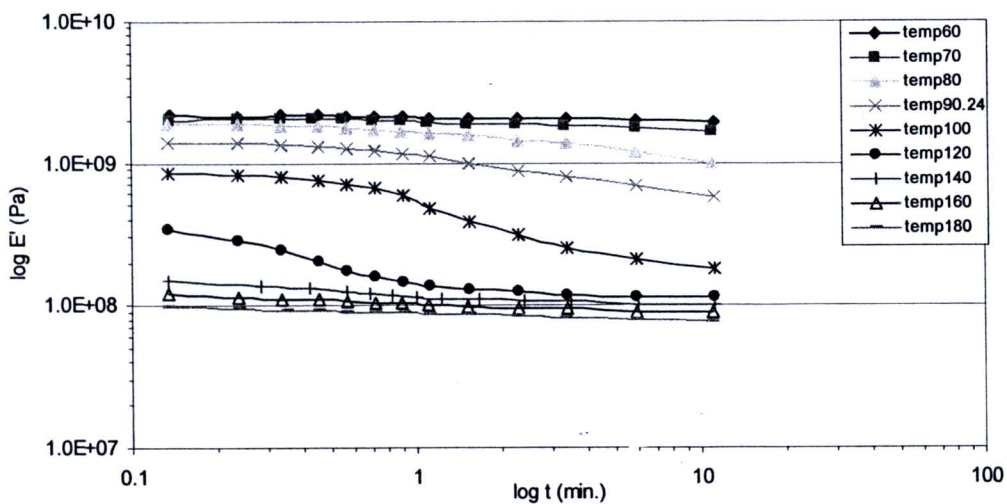
รูปที่ 3.10 E' curve as time function for sPS1/PHMA blend



รูปที่ 3.11 E' curve as time function for sPS2/PHMA blend



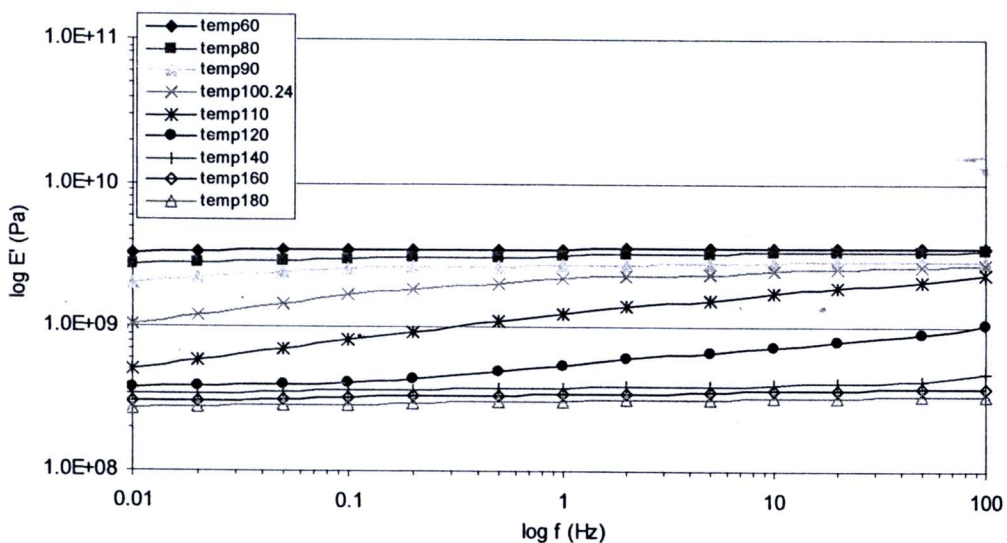
รูปที่ 3.12 E' curve as time function for sPS1/PaMS blend



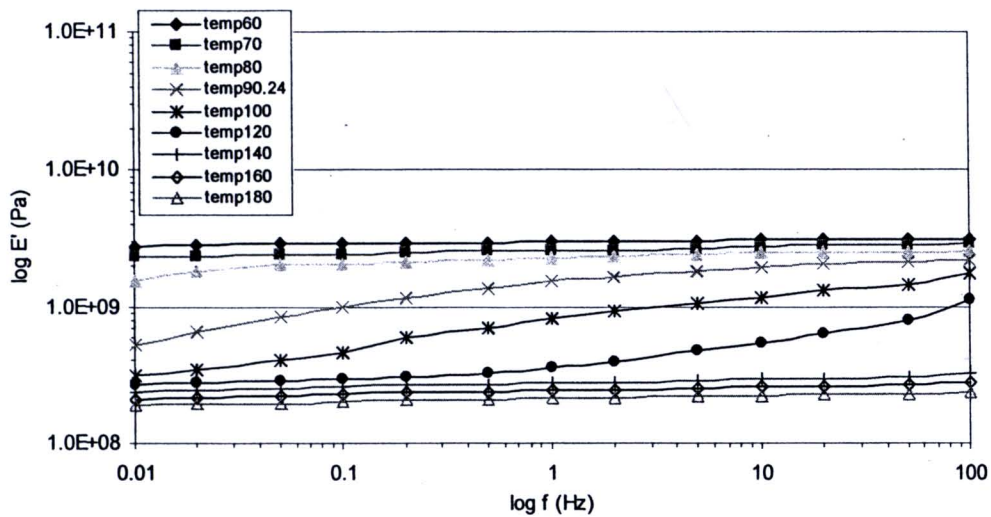
รูปที่ 3.13 E' curve of time as time function for sPS2/PaMS blend

3.5 ผลกระทบเนื่องจากความถี่

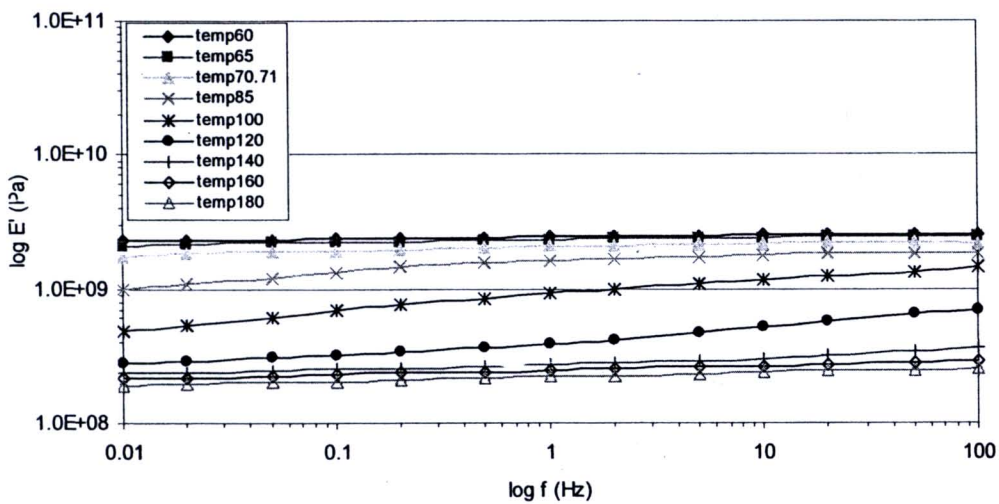
ความถี่ของการให้แรงมีค่าอยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 10 Hz (s^{-1}) และเมื่อทดสอบค่า E' จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อความถี่สูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากที่ความถี่สูงแรงที่ป้อนลงบนชิ้นงานในช่วงเวลาหนึ่งๆจะมีช่วงเวลาคืนตัวต่ำหรือแรงที่ป้อนให้ชิ้นงานจะมีช่วงที่ให้แรงที่สั้นกว่า ทำให้สามารถเก็บพลังงานกลับคืนได้สูงกว่าในช่วงที่มีความถี่ต่ำเนื่องจากความถี่เป็นส่วนกลับของเวลา การตอบสนองต่อความถี่ที่เพิ่มขึ้นจะเป็นการตอบสนองต่อเวลาที่ลดลง E' จึงมีการตอบสนองในทิศที่กลับกับการตอบสนองของเวลา อันจะสามารถสรุปได้ในกรณีเดียวกับเวลา ที่อุณหภูมิต่ำ E' จะมีค่าสูงและเมื่อลดความถี่ค่า E' จะมีค่าลดลง เมื่อการเพิ่มอุณหภูมิอยู่ในช่วง T_g ค่า E' จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วโดยเมื่อลดความถี่ค่า E' จะมีค่าลดลงอย่างยิ่ง และที่เหนืออุณหภูมิ T_g โมเลกุลพอลิเมอร์จะเคลื่อนที่ได้เป็นอิสระมากขึ้น ทำให้ความสามารถในการคืนแรงมีค่าต่ำลง อันจะทำให้ค่า E' มีค่าลดลง



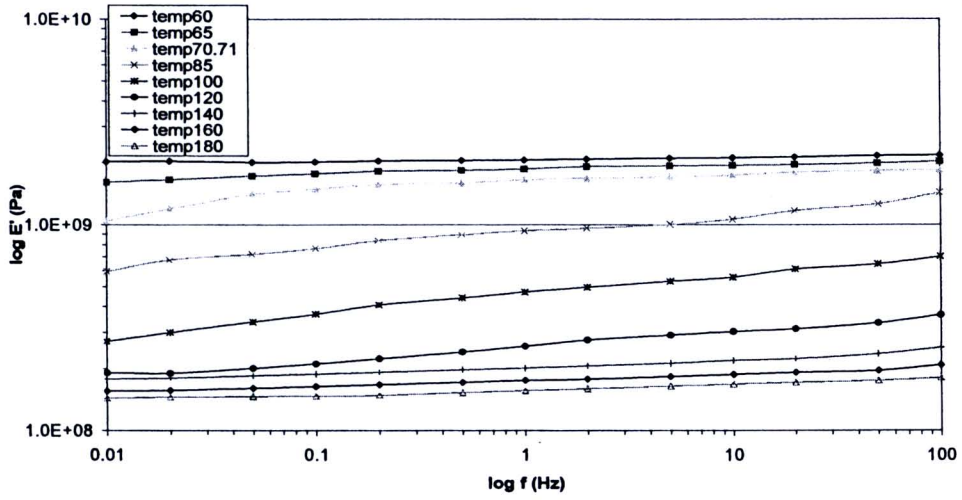
รูปที่ 3.14 E' curve as frequency function for sPS1



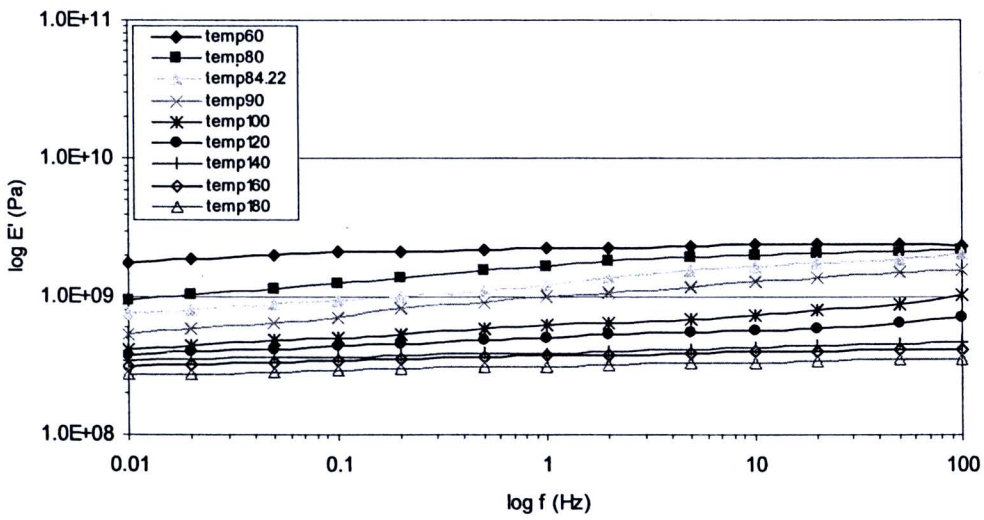
รูปที่ 3.15 E' curve as frequency function for sPS2



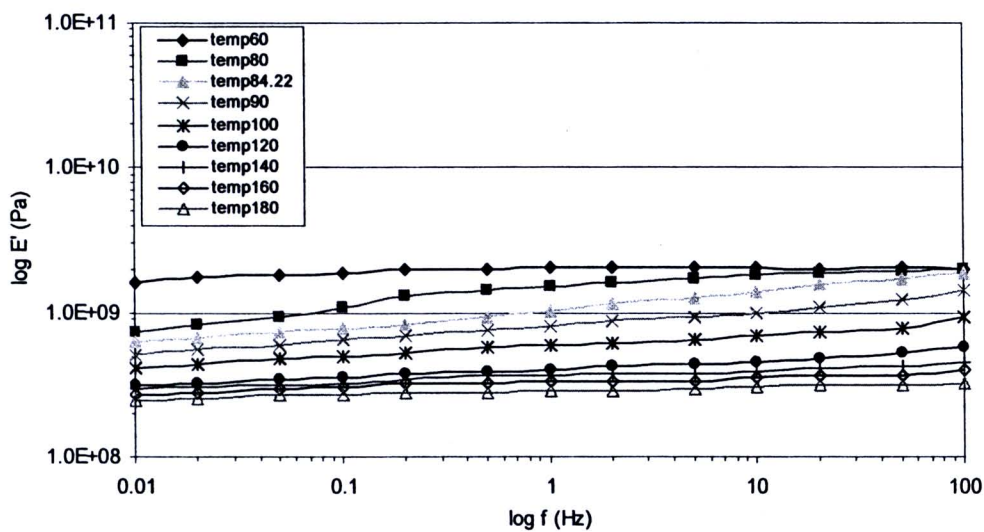
รูปที่ 3.16 E' curve as frequency function for sPS1/PIP blend



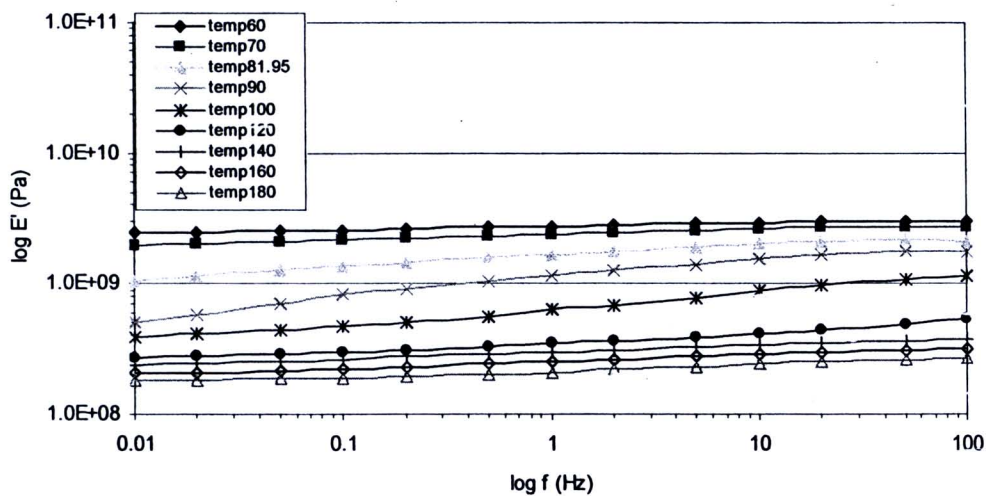
รูปที่ 3.17 E' curve as frequency function for sPS2/PIP blend



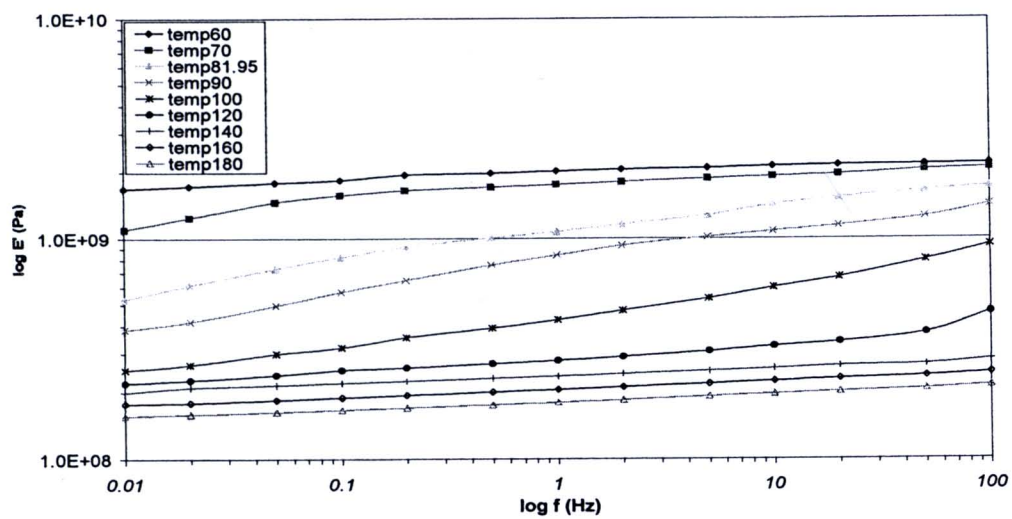
รูปที่ 3.18 E' curve as frequency function for sPS1/PBMA blend



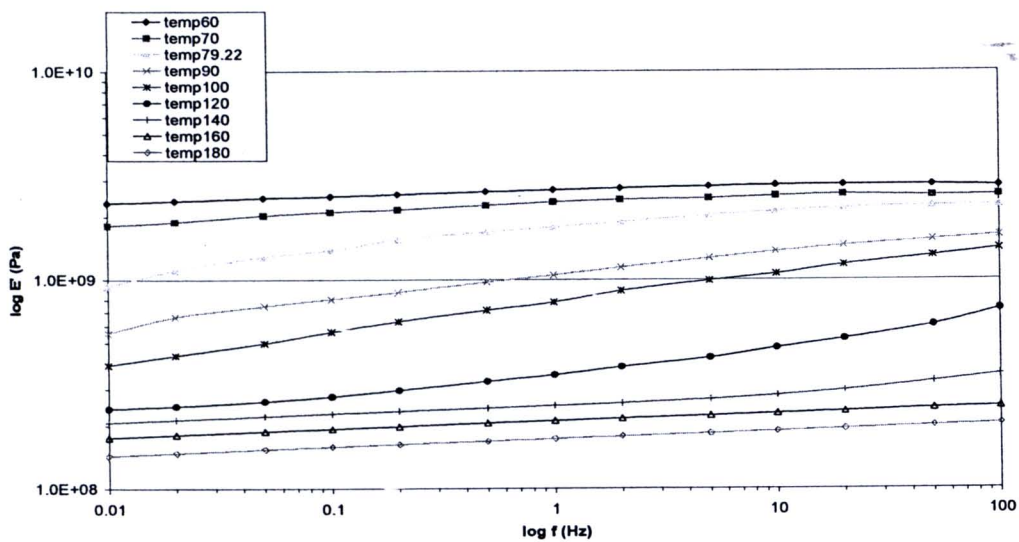
รูปที่ 3.19 E' curve as frequency function for sPS2/PBMA blend



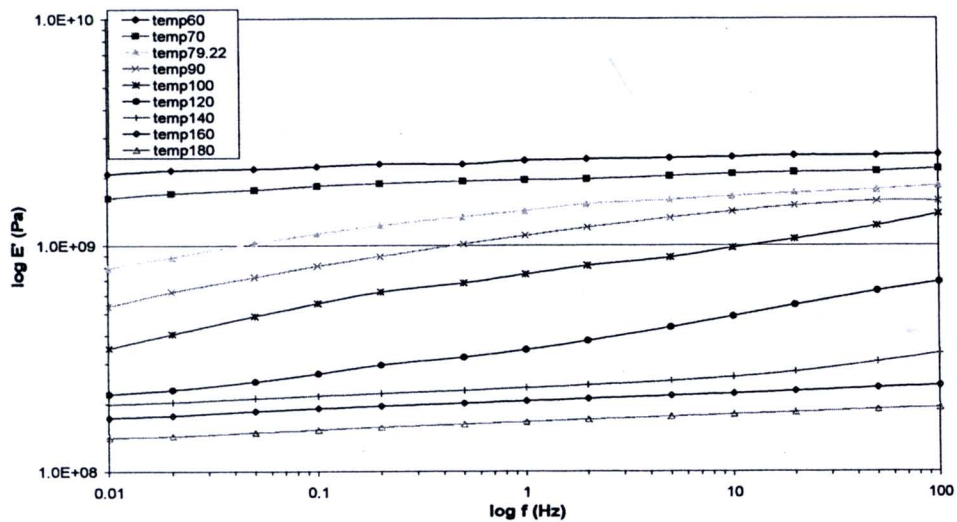
รูปที่ 3.20 E' curve as frequency function for sPS1/PEMA blend



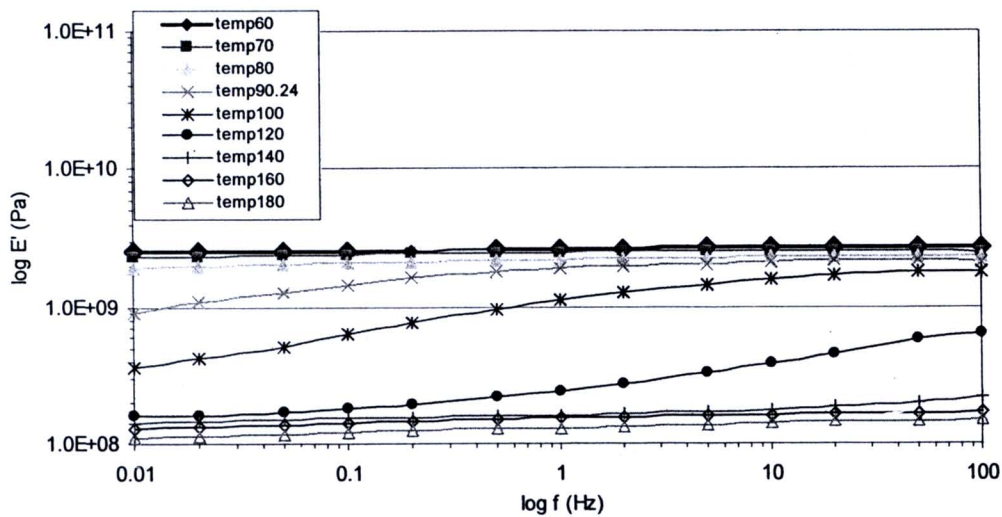
รูปที่ 3.21 E' curve as frequency function for sPS2/PEMA blend



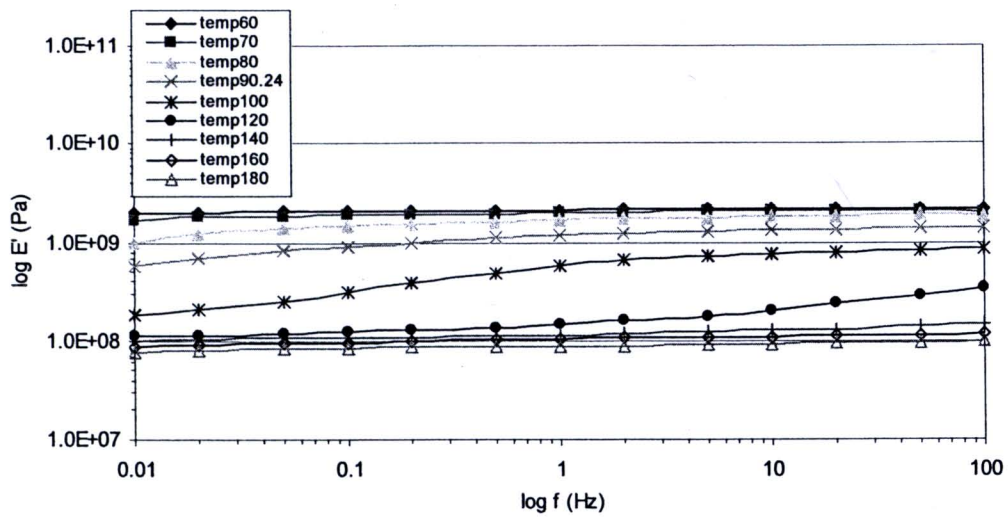
รูปที่ 3.22 E' curve as frequency function for sPS1/PHMA blend



รูปที่ 3.23 E' curve as frequency function for sPS2/PHMA blend



รูปที่ 3.24 E' curve as frequency function for sPS1/PaMS blend

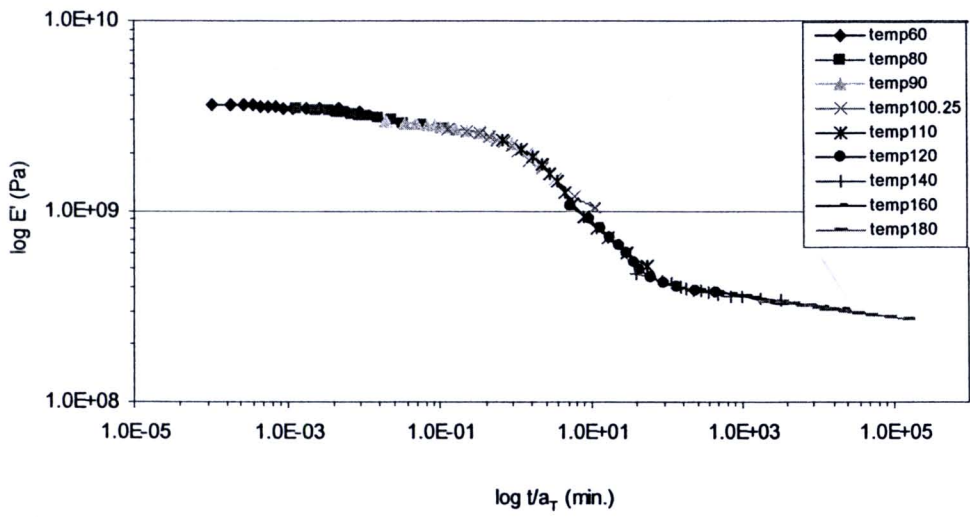


รูปที่ 3.25 E' curve as frequency function for sPS2/PaMS blend

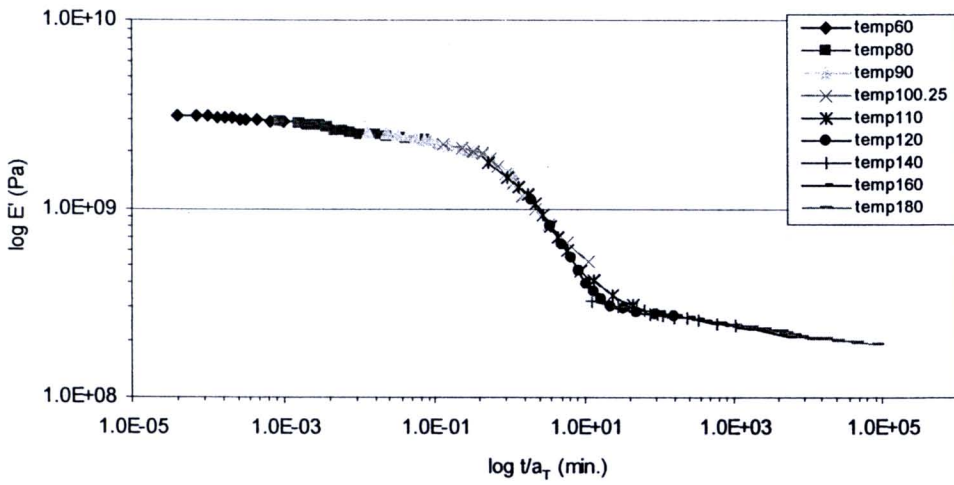
3.6 การสร้างกราฟการรับแรงแรงรวมโดยการใช้ Time-Temperature Superposition (TTS)

ในขั้นนี้กราฟรอยยดที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า E' และเวลาโดยที่จะสร้างกราฟจากการเปลี่ยนค่าในแกนเวลาให้เลื่อนไปด้านข้างโดยการหารค่าในแกน X ด้วยค่า a_T ซึ่งเป็นค่าคงที่หรือคือการเลื่อนกราฟไปด้านข้างจนซ้อนทับกันกับกราฟที่ยึดถือเป็นหลักที่ค่า T_g ทั้งนี้เนื่องจากค่า T_g เป็นค่ามาตรฐานที่มีการเปลี่ยนแปลงของ E' มากที่สุดและโดยมากจะยึดถือเป็นอุณหภูมิที่บ่งบอกการใช้งานของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่มีการใช้งานในช่วงหยุ่นเหนียวจะใช้งานในช่วงที่สูงกว่าค่า T_g และพอลิเมอร์ที่ใช้งานในช่วงแข็งเกร็งจะใช้งานในช่วงที่อุณหภูมิต่ำกว่าค่า T_g และโดยปกติแล้วหากพอลิเมอร์ไม่มีผลึก จะใช้งานในช่วงที่เป็นการแข็งเกร็งและพอลิเมอร์ที่มีผลึกจะใช้งานในช่วงหยุ่นเหนียว ทั้งนี้เนื่องจากจะทำให้ค่าความทนทานที่ดีที่สุดตามลักษณะของพอลิเมอร์ ส่วน sPS การใช้งานจะมองความหยุ่นเหนียวเป็นหลักเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดผลึกได้ แต่การใช้งานพอลิสไตรีนชนิดอสัญฐานจะใช้งานในช่วงที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g

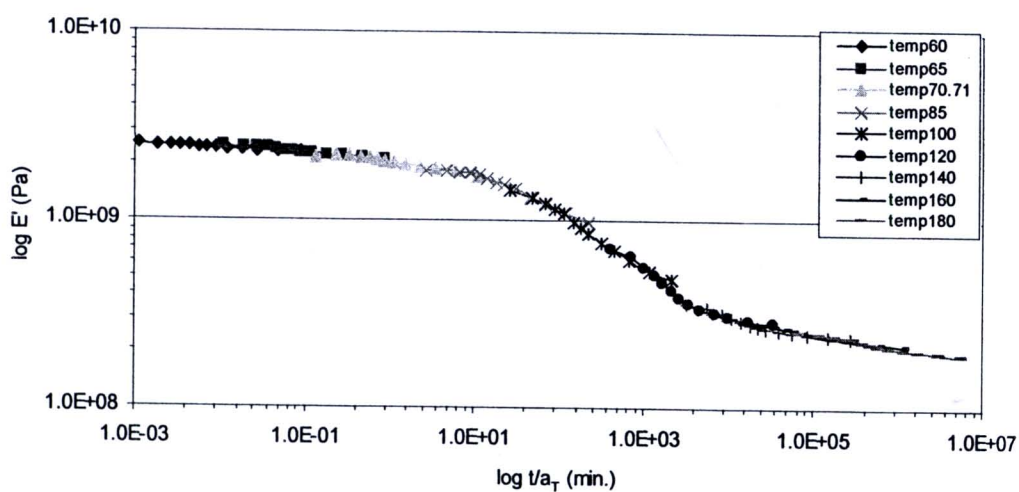
การเลื่อนกราฟไปด้านข้างทั้งสองด้านนี้เป็นการประมาณการใช้งานที่เวลาต่างไปจาก 1 วินาทีที่ถือเอาค่า T_g และกราฟของ E' เป็นหลัก โดยธรรมชาติแล้วกราฟ E' ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g จะมีค่า E' ที่ต่ำกว่าค่า E' ที่อุณหภูมิ T_g และกราฟดังกล่าวเมื่อใช้ Time-Temperature superposition แล้วจะเลื่อนไปทางด้านขวา และเมื่อบางส่วนของการกราฟซ้อนทับกันเป็นเนื้อเดียวแล้วส่วนที่ยื่นออกไปทางด้านขวาจะแสดงถึงการใช้งานรับแรงที่มีเวลาในการรับแรงที่นานขึ้น และในทำนองเดียวกันกับกราฟ E' ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g จะมีค่า E' สูงกว่าค่า E' ของอุณหภูมิมาตรฐาน ทำให้สามารถเลื่อนกราฟไปซ้อนทับกับกราฟหลักที่ T_g โดยการเลื่อนไปทางซ้าย เมื่อบางส่วนของการกราฟซ้อนทับกัน ส่วนที่ยื่นออกไปทางด้านซ้ายจะแสดงถึงการรับแรงที่เวลาน้อยๆ หรือคือการรับแรงกระแทก เมื่อซ้อนทับและเลื่อนกราฟไปด้านข้างแล้วจะสามารถเขียนเป็นกราฟรับแรงหลักได้ดังสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้



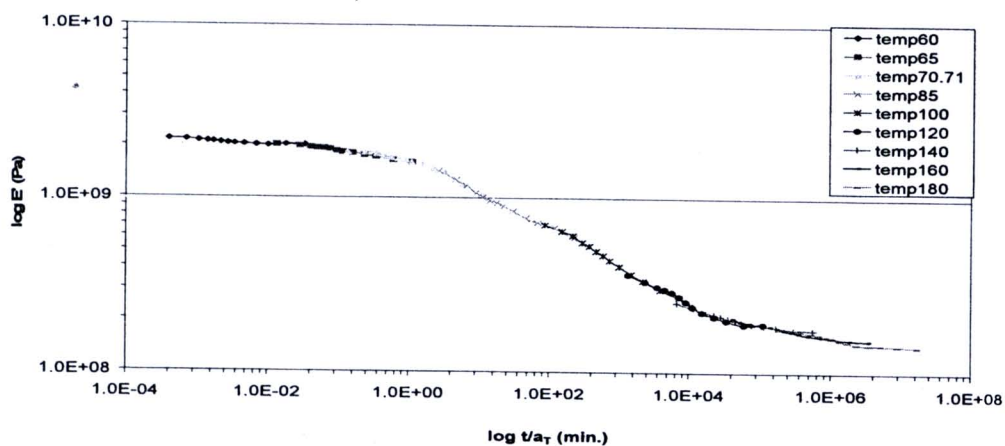
รูปที่ 3.26 Master curve for sPS1 as time function with T_r 100.25 °C



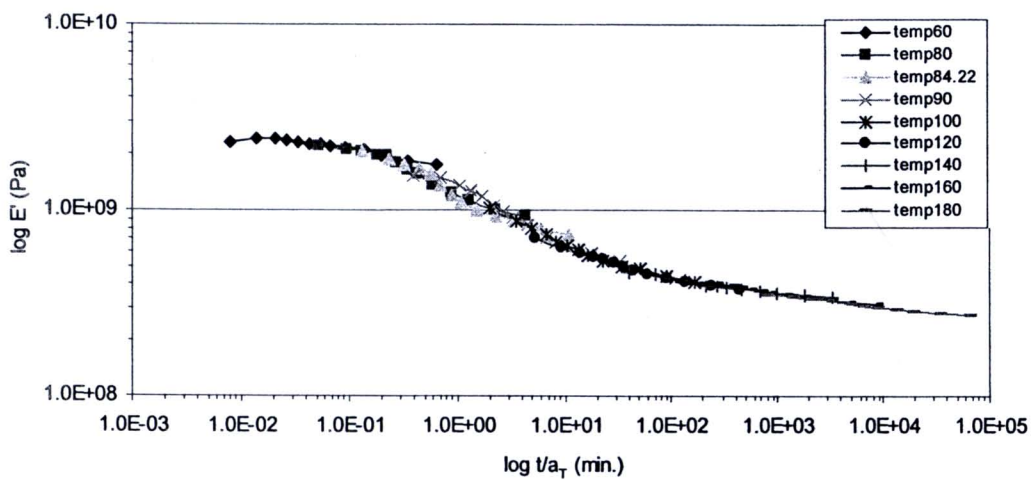
รูปที่ 3.27 Master curve for sPS2 as time function with T_r 100.25 °C



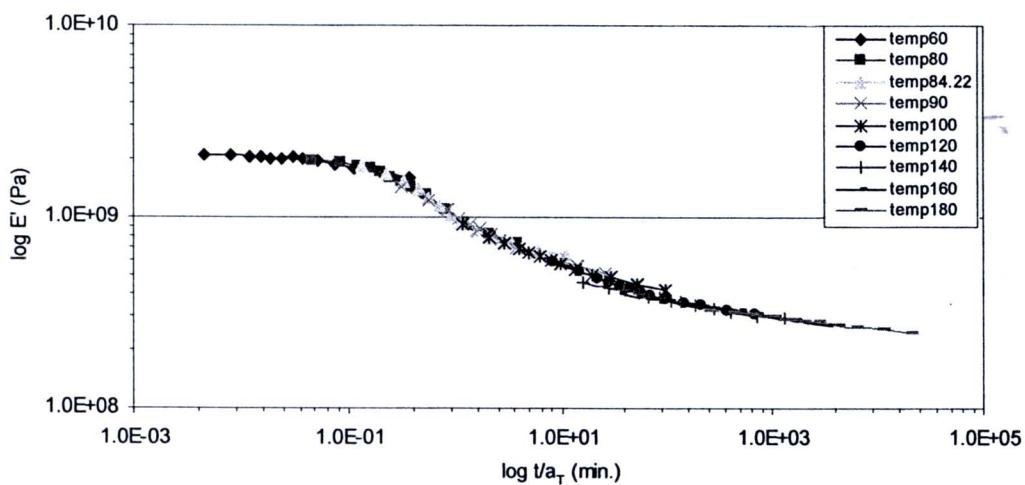
รูปที่ 3.28 Master curve for sPS2 as time function with T_r 100.25 °C



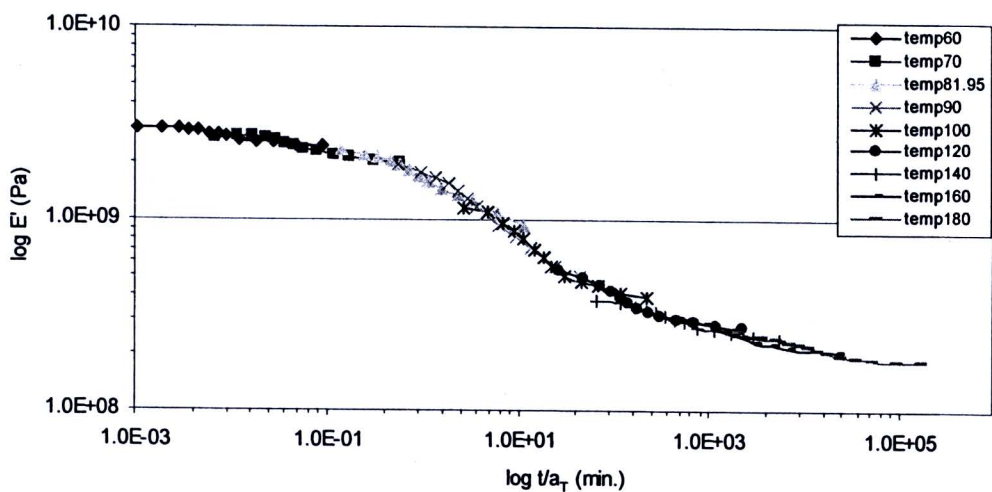
รูปที่ 3.29 Master curve for sPS2/PIP blend as time function with T_r 70.71 °C



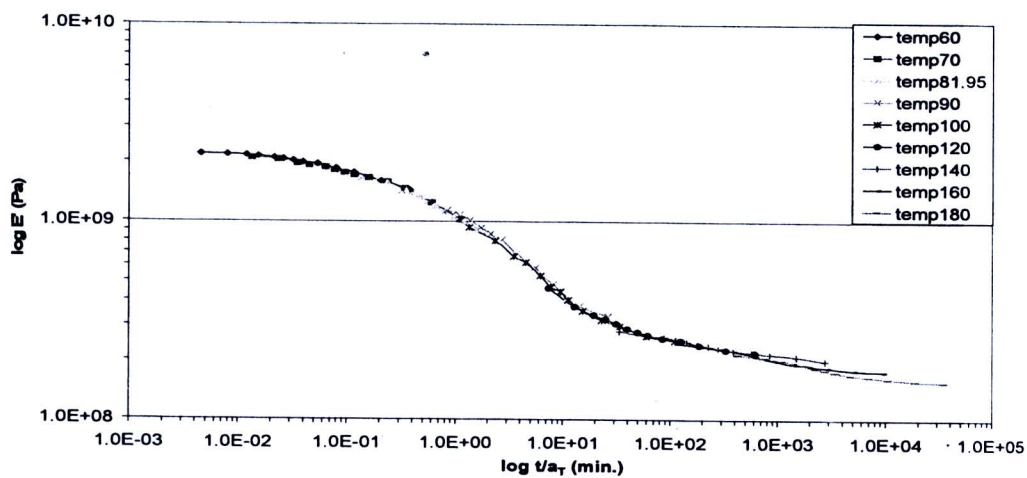
รูปที่ 3.30 Master curve for sPS1/PBMA blend as time function with T_r 84.22 °C



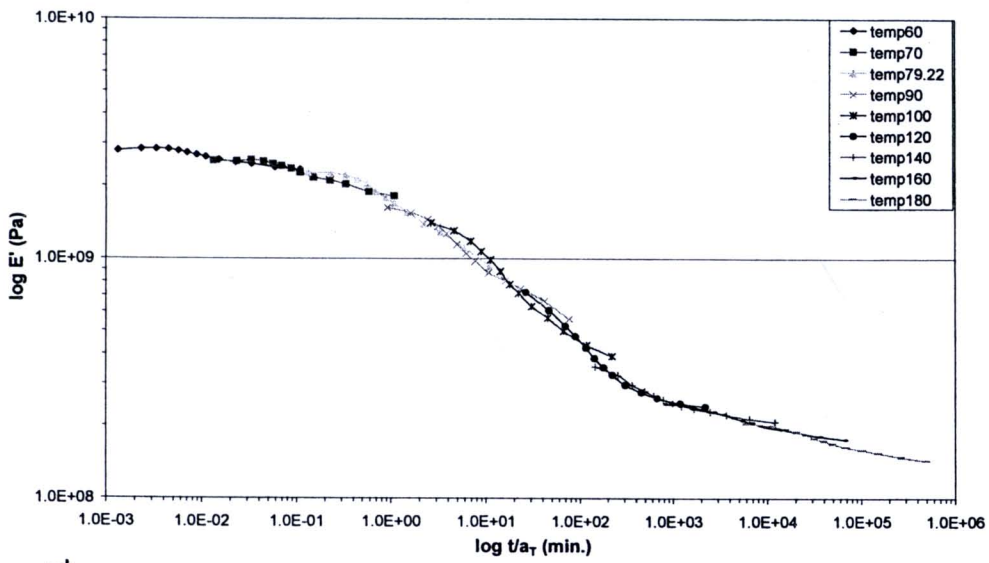
รูปที่ 3.31 Master curve for sPS2/PBMA blend as time function with T_r 84.22 °C



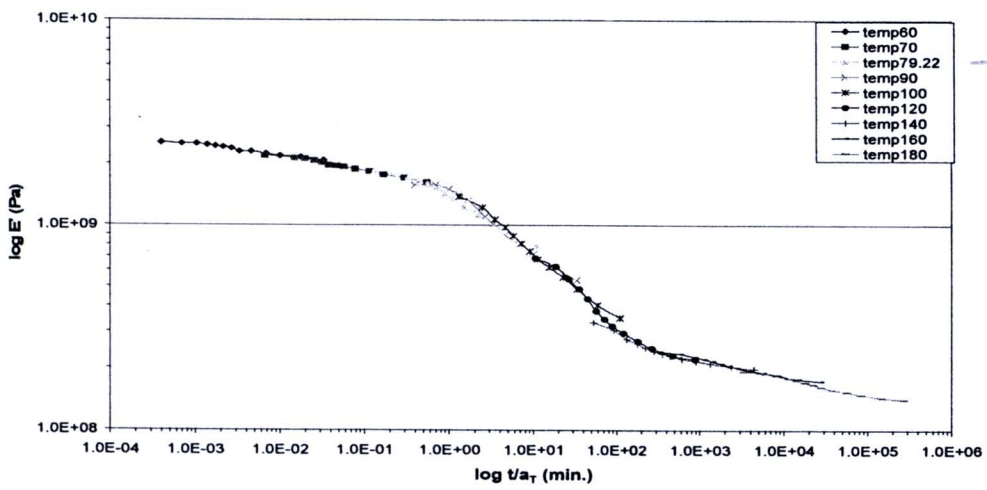
รูปที่ 3.32 Master curve for sPS1/PEMA blend as time function with T_r 81.95 °C



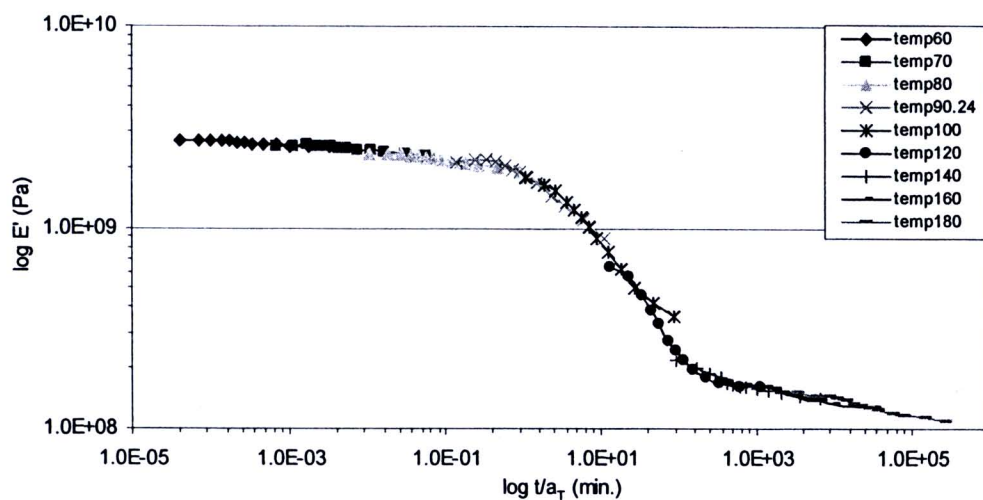
รูปที่ 3.33 Master curve for sPS2/PEMA blend as time function with T_r 81.95 °C



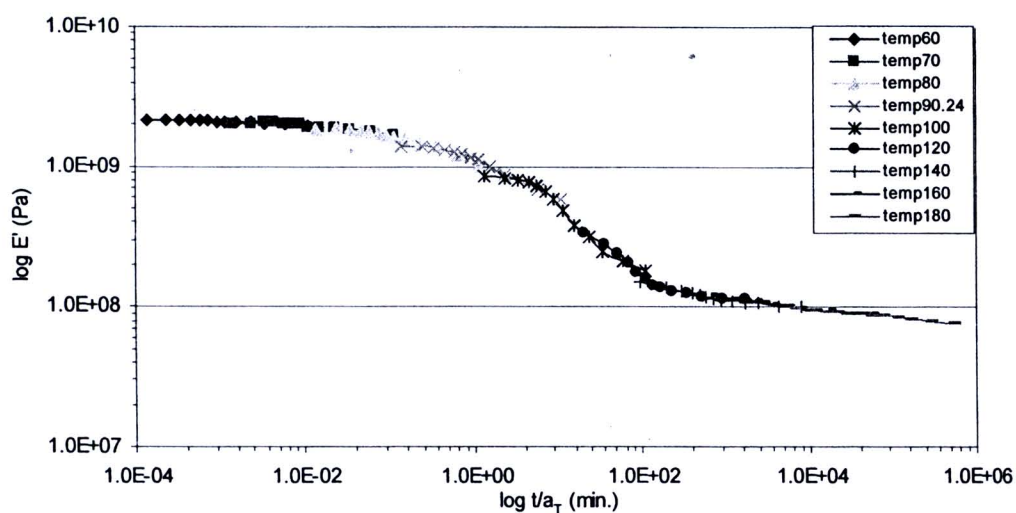
รูปที่ 3.34 Master curve for sPS1/PHMA blend as time function with T_r 79.22 °C



รูปที่ 3.35 Master curve for sPS2/PHMA blend as time function with T_r 79.22 °C

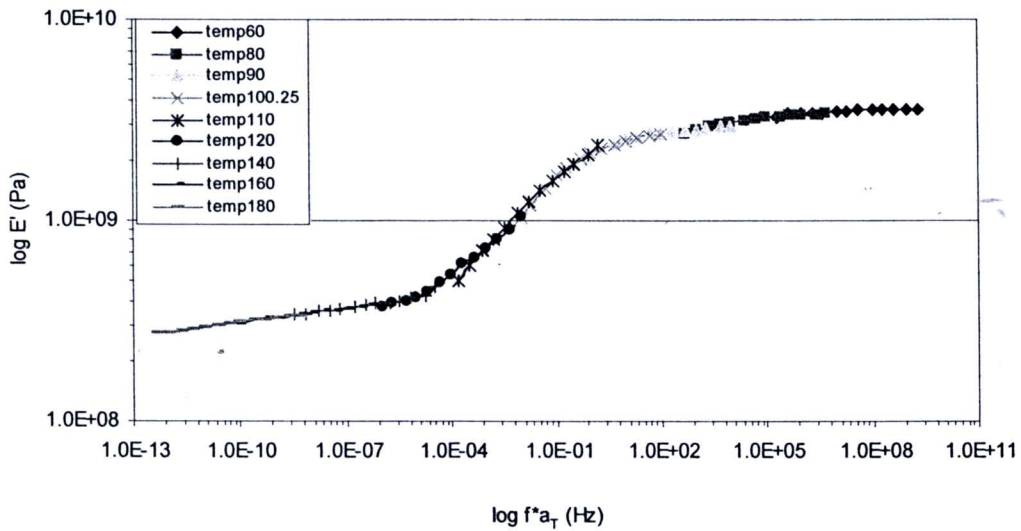


รูปที่ 3.36 Master curve for sPS1/PaMS blend as time function with T_r 90.24 °C

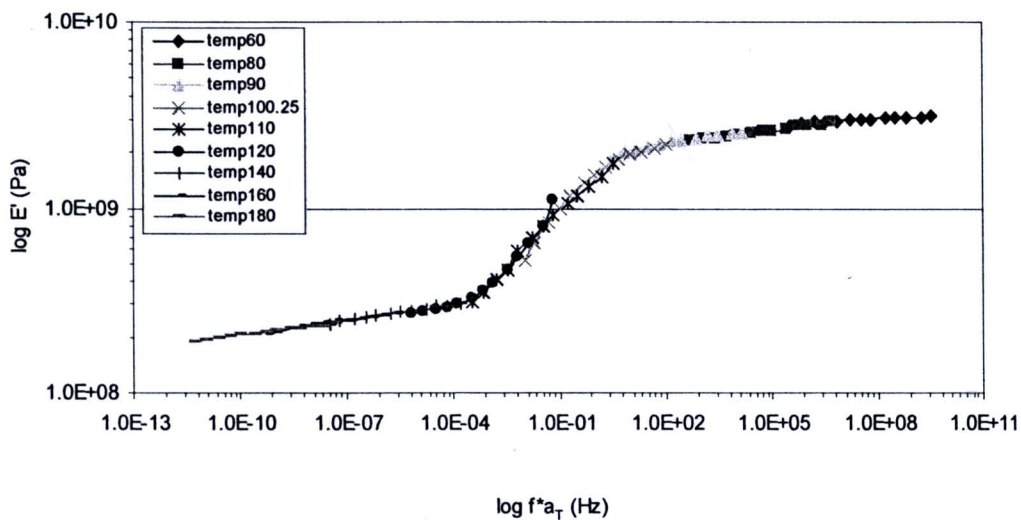


รูปที่ 3.37 Master curve for sPS2/PaMS blend as time function with T_r 90.24 °C

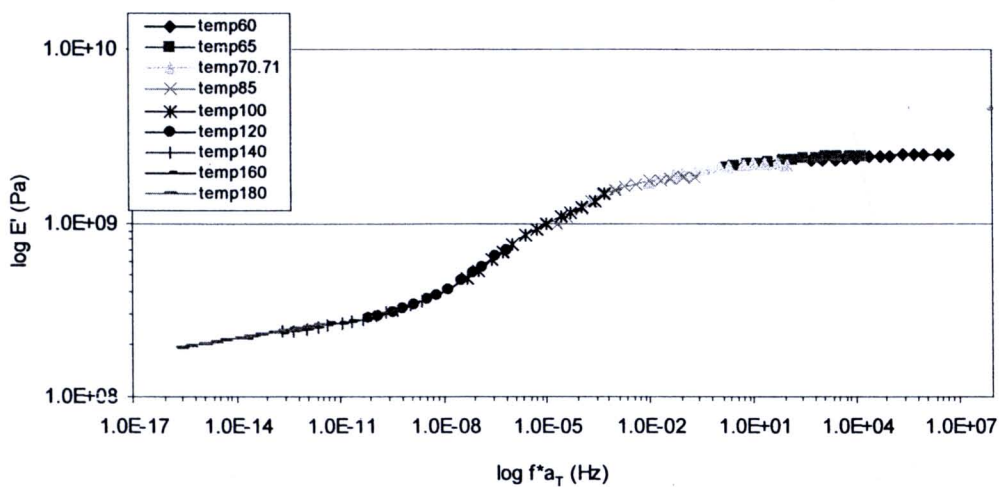
การที่สามารถเลื่อนกราฟ E' ที่อุณหภูมิต่างๆ ไปด้านข้างได้นี้จะทำให้สามารถประมาณการรับแรงที่มีจังหวะต่างออกไปที่อุณหภูมิอ้างอิง (ซึ่งในที่นี้คืออุณหภูมิ T_g) ได้ซึ่งจะมีประโยชน์อย่างยิ่งในการคำนวณการรับแรงที่มีเงื่อนไขการรับแรงที่สภาวะต่างๆ โดยทั่วไปแล้วจะสามารถสร้างกราฟรับแรงหลักนี้ได้ที่อุณหภูมิที่ออกแบบให้รับแรงโดยจะเลื่อนกราฟออกไปทั้งซ้ายและขวาโดยเทียบจากอุณหภูมิอ้างอิงและจะสามารถประมาณค่า E' ที่เงื่อนไขของการรับแรงต่างๆ ที่อุณหภูมินั้นๆ ได้ทันที ซึ่งอุณหภูมิที่ถือเป็นมาตรฐานจะมีค่ากลางเป็น 1 วินาที หรือนั่นคือการเปลี่ยนแปลงแกนนอนโดยแกนตั้งไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิอ้างอิงไปที่อุณหภูมิอื่นๆ และกราฟการรับแรงหลัก (E') จะมีรูปร่างเหมือนเดิม นอกจากนี้ยังสามารถเขียนกราฟการรับแรงหลักให้เป็นตัวแปรของความถี่นอกเหนือจากอุณหภูมิได้อีกด้วยดังต่อไปนี้



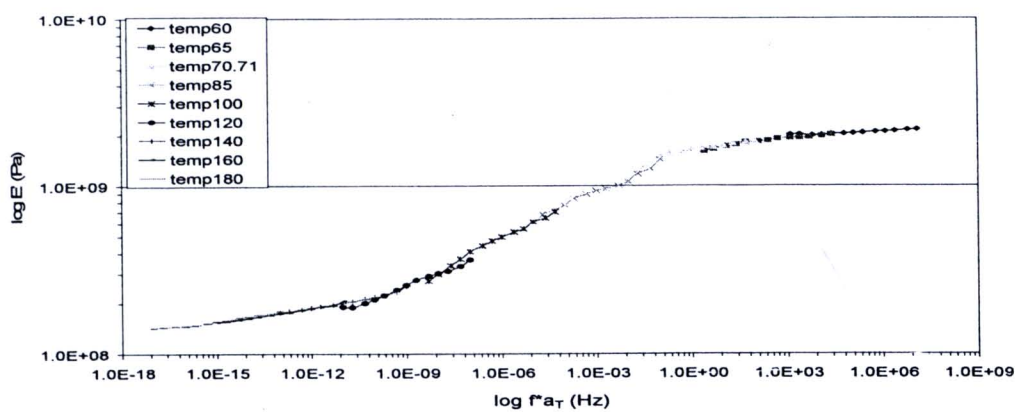
รูปที่ 3.38 Master curve for sPS1 as frequency function with T_r 100.25 °C



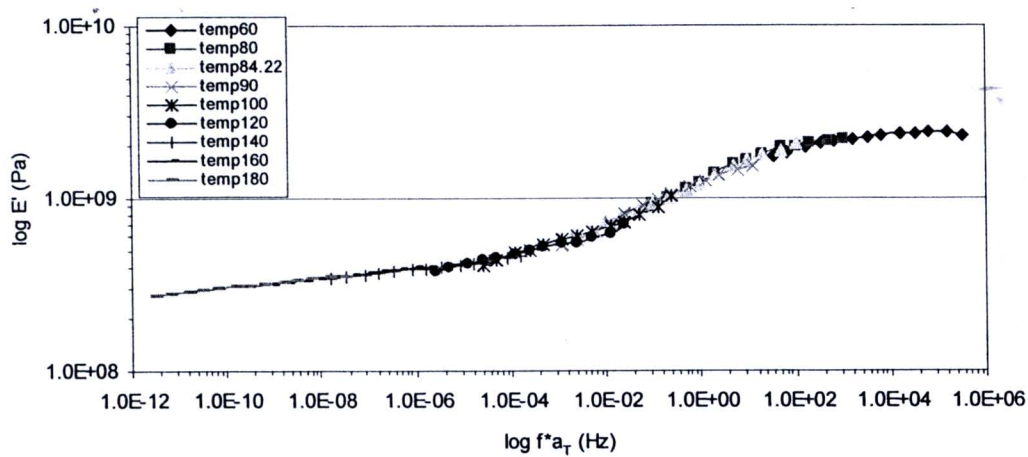
รูปที่ 3.39 Master curve for sPS2 as frequency function with T_r 100.25 °C



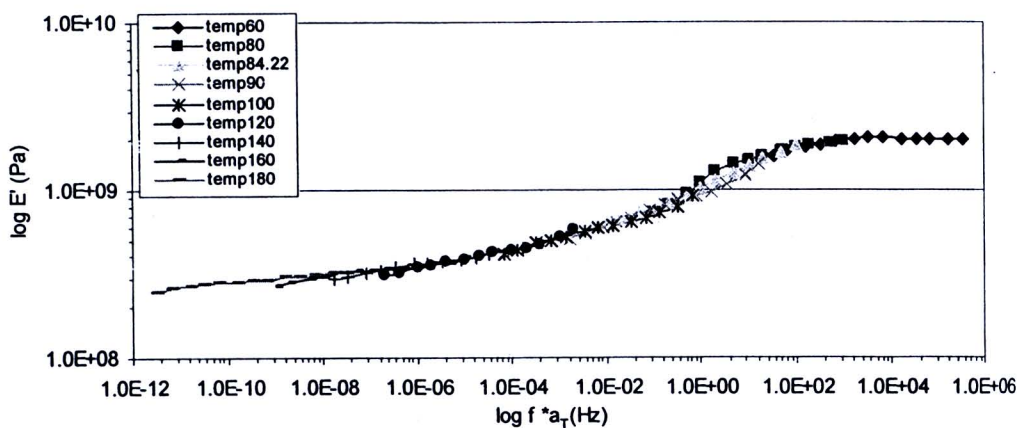
รูปที่ 3.40 Master curve for sPS1/PIP blend as frequency function with T_r 70.71 °C



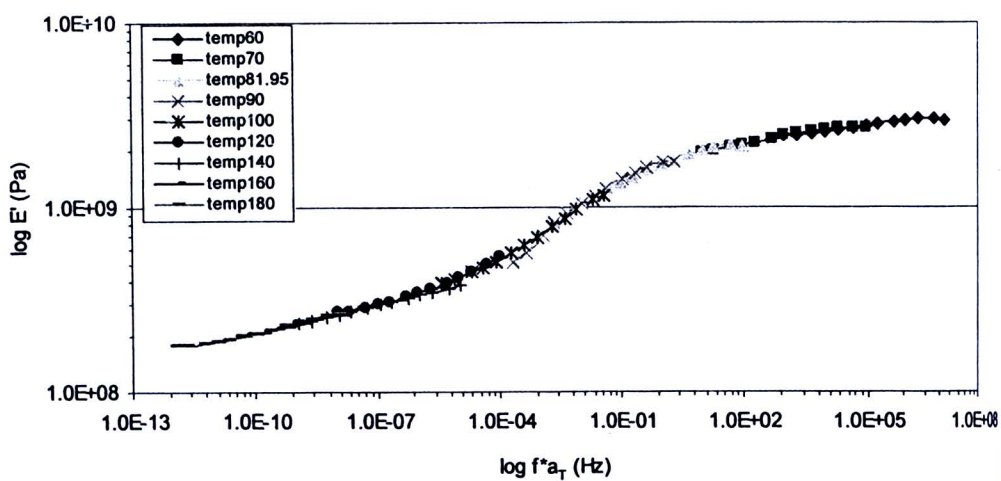
รูปที่ 3.41 Master curve for sPS2/PIP blend as frequency function
with T_r 70.71 °C



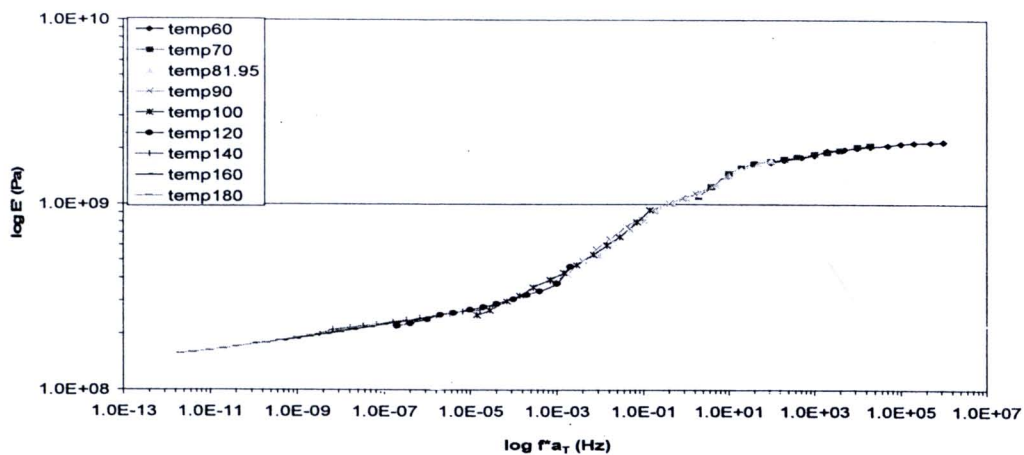
รูปที่ 3.42 Master curve for sPS1/PBMA blend as frequency function
with T_r 84.22 °C



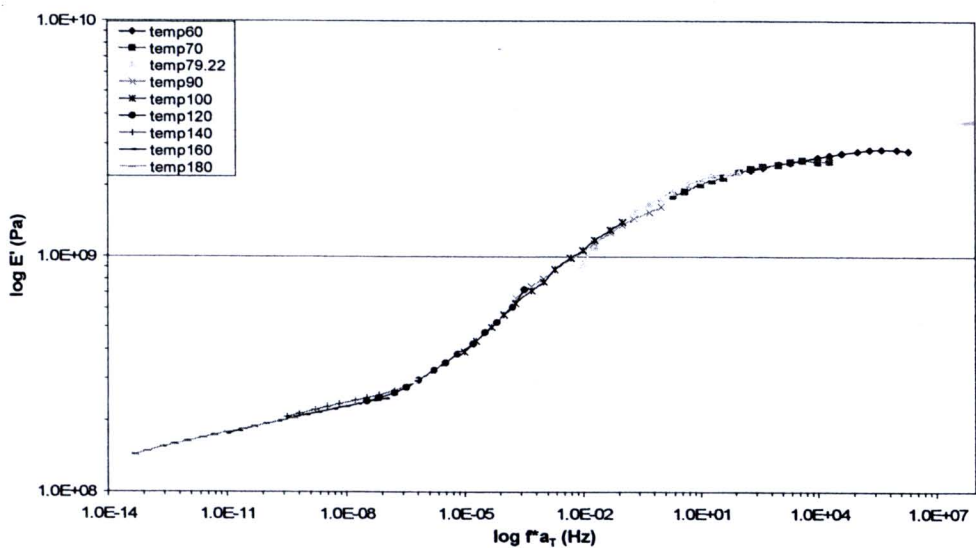
รูปที่ 3.43 Master curve for sPS2/PBMA blend as frequency function
with T_r 84.22 °C



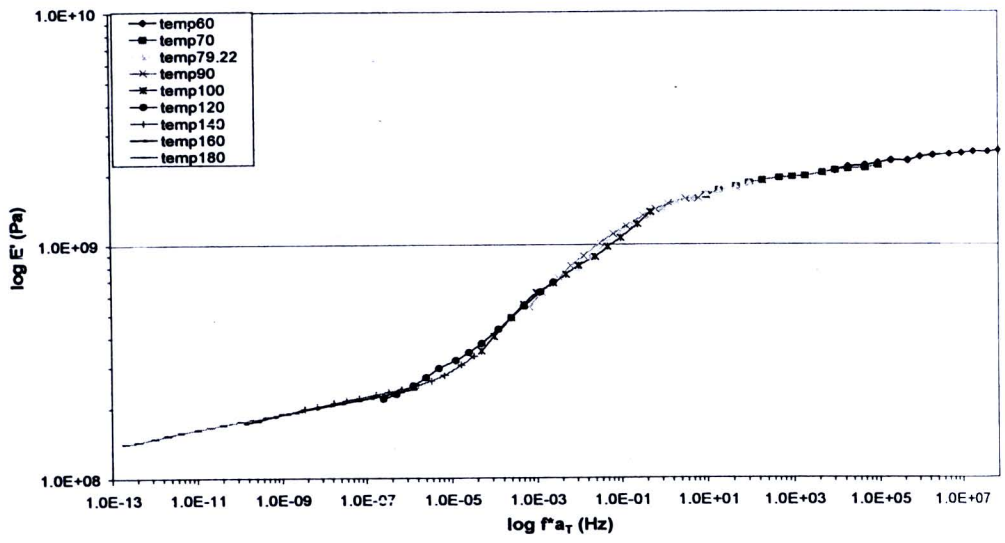
รูปที่ 3.44 Master curve for sPS1/PEMA blend as frequency function
with T_r 81.95 °C



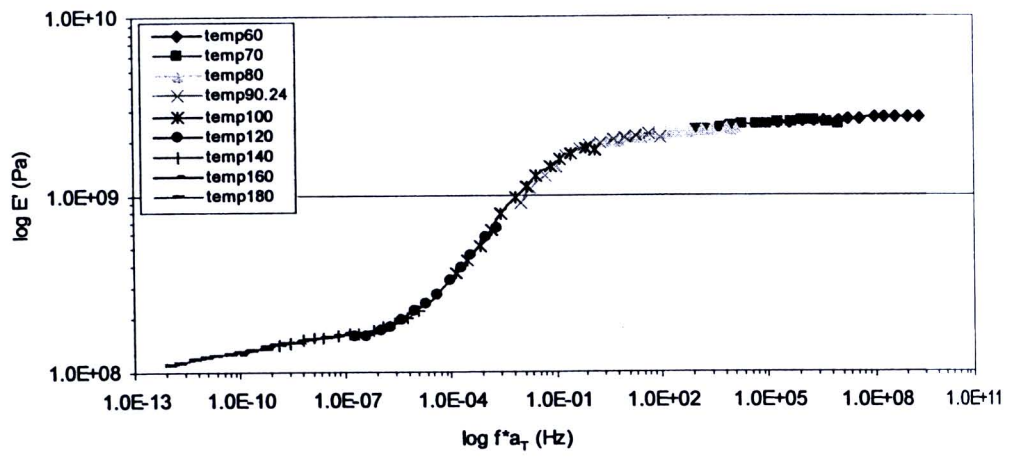
รูปที่ 3.45 Master curve for sPS2/PEMA blend as frequency function
with $T_r 81.95^{\circ}\text{C}$



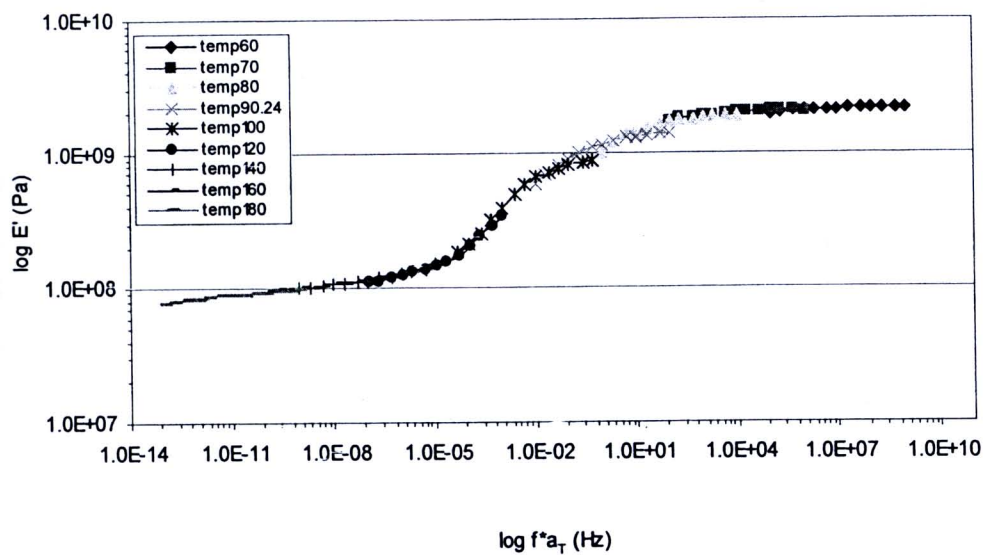
รูปที่ 3.46 Master curve for sPS1/PHMA blend as frequency function
with $T_r 79.22^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 3.47 Master curve for sPS2/PHMA blend as frequency function
with T_r 79.22°C



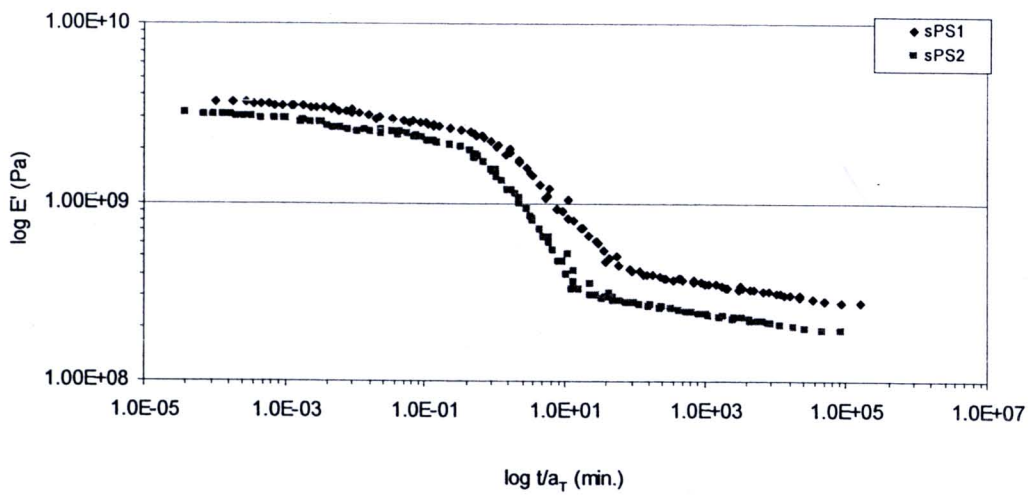
รูปที่ 3.48 Master curve for sPS1/PaMSblend as frequency function
with T_r 90.24°C



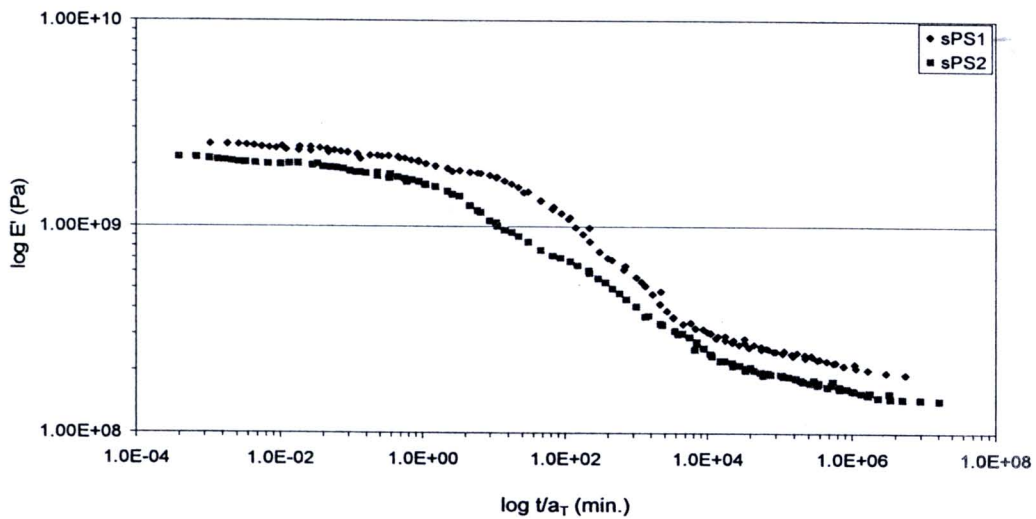
รูปที่ 3.49 Master curve for sPS2/PaMSblend as frequency function
with T_r 90.24°C

3.7 ผลกระทบอันเนื่องมาจากองค์ประกอบหลัก (sPS)

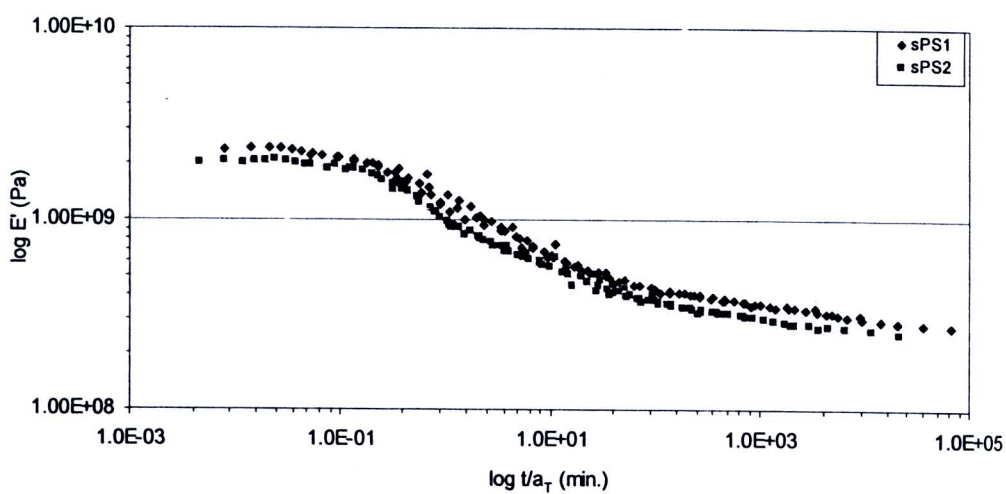
เนื่องจากพอลิเมอร์หลักที่ใช้ในการผสมคือ sPS โดยทุกพอลิเมอร์ผสมจะมีอัตราส่วนของ sPS อยู่ที่ 80% และมีพอลิเมอร์อื่นอยู่ที่ 20% และ sPS ที่ใช้ผสมจะมีความวอลโมเลกุลที่แตกต่างกัน (sPS1, sPS2) ซึ่งกราฟการรับแรงหลักจะสามารถบอกถึงความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุลได้เป็นอย่างดี โดยปรกติแล้วถ้าพอลิเมอร์มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น ความสามารถในการรับแรงจะดีขึ้น และ ยากยิ่งขึ้นที่จะแยกพอลิเมอร์นั้นออกเป็นสองส่วนหรือขาดออกจากกันเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูงกว่าจะมีมากกว่าและการเกี่ยวพันกัน (Entanglement) ของพอลิเมอร์ ที่มีมวลโมเลกุลสูงกว่าก็จะมีมากกว่า ทำให้ยากยิ่งขึ้นที่จะแยกพอลิเมอร์ออกจากกัน กราฟการรับแรงรวมของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในการทดลองนี้สามารถแสดงถึงการที่ E' ของ sPS1 จะมากกว่า sPS2 โดยตลอดทั้งในพอลิเมอร์บริสุทธิ์และในระบบของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งสมบัติในการรับแรงที่ดีกว่านี้มาจากการที่ sPS1 มีมวลโมเลกุลสูงกว่า sPS2 กราฟต่างๆจะสามารถแสดงได้ดังนี้



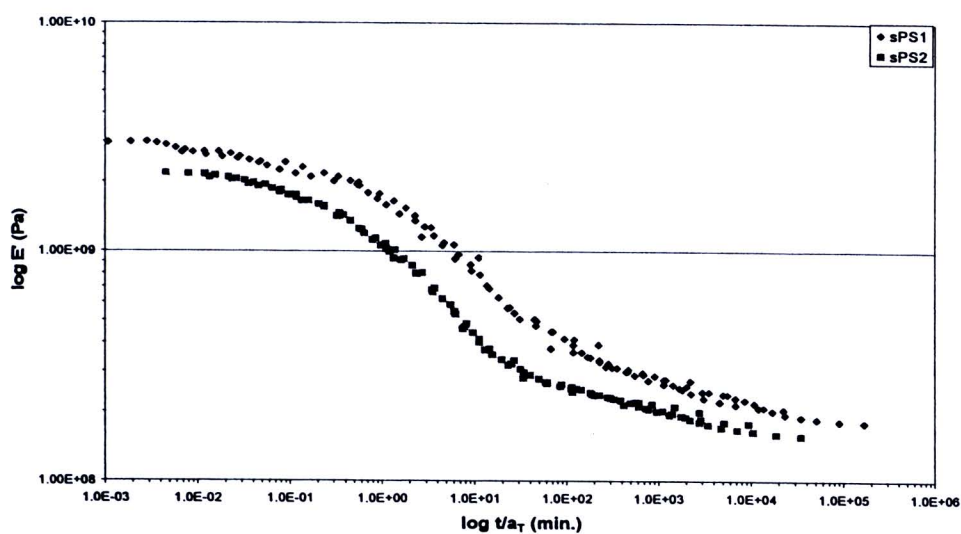
รูปที่ 3.50 Master curve for sPS1 and sPS2



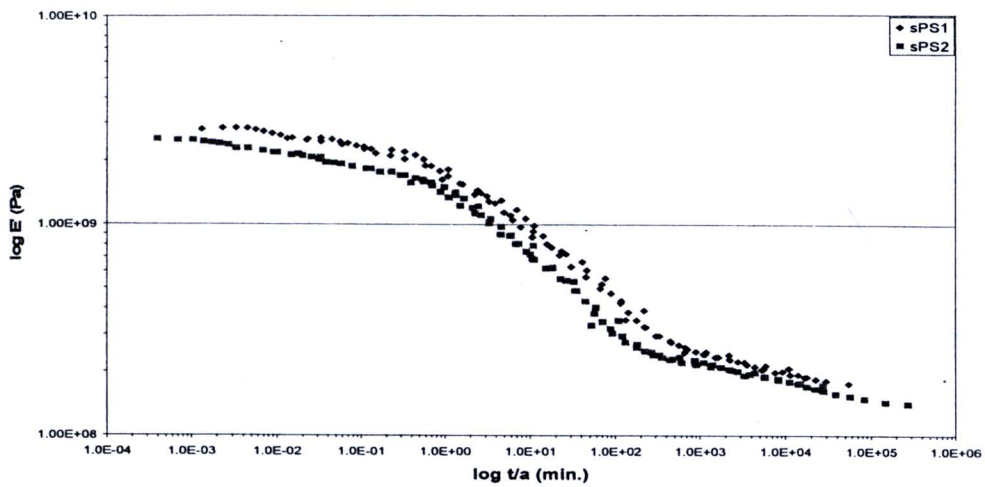
รูปที่ 3.51 Master curve for sPS1 and sPS2 blended with PIP



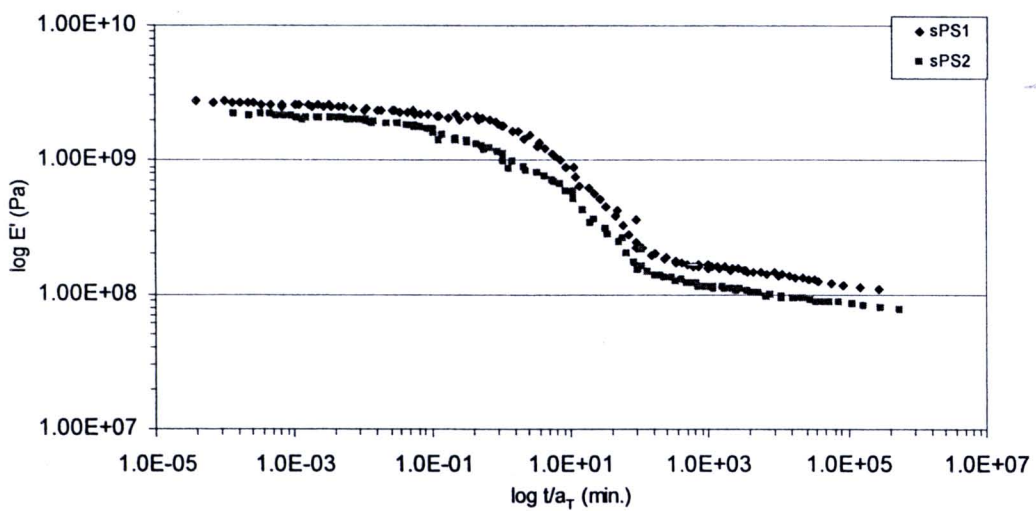
รูปที่ 3.52 Master curve for sPS1 and sPS2 blended with PBMA



รูปที่ 3.53 Master curve for sPS1 and sPS2 blended with PEMA



รูปที่ 3.54 Master curve for sPS1 and sPS2 blended with PHMA



รูปที่ 3.55 Master curve for sPS1 and sPS2 blended with PaMS

3.8 ค่าคงที่ของ Williams Landel and Ferry (WLF)

สมการของ WLF แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง T_g และค่าตัวเลื่อนกราฟการรับแรงรวม a_T โดยจะสามารถแสดงได้ดังสมการ

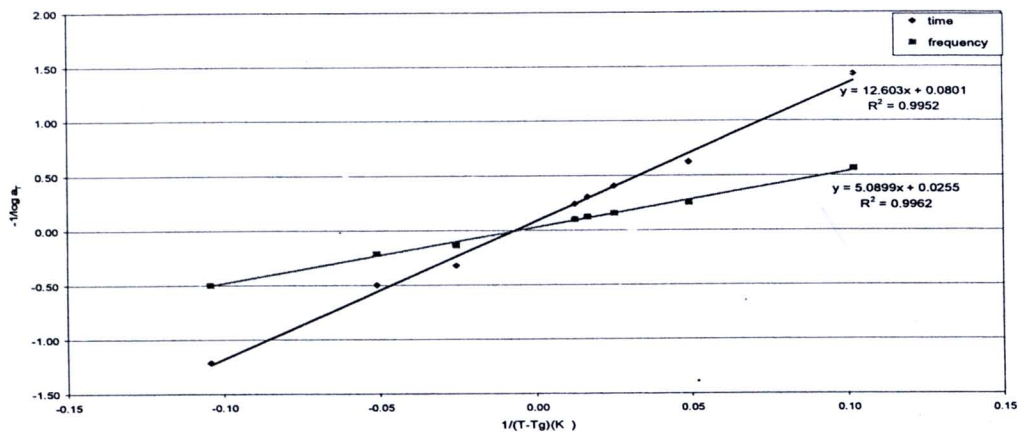
$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (3.1)$$

ซึ่งค่า C_1 และ C_2 จะเป็นค่าคงที่ของ WLF เนื่องจากในการทดลองนี้ค่า T_g และ ค่า a_T จะสามารถหามาได้จากการทดลองจริง ค่า C_1 และ C_2 จะสามารถกำหนดได้โดยการแทนค่าส่วนกลับของสมการ WLF ได้ดังต่อไปนี้

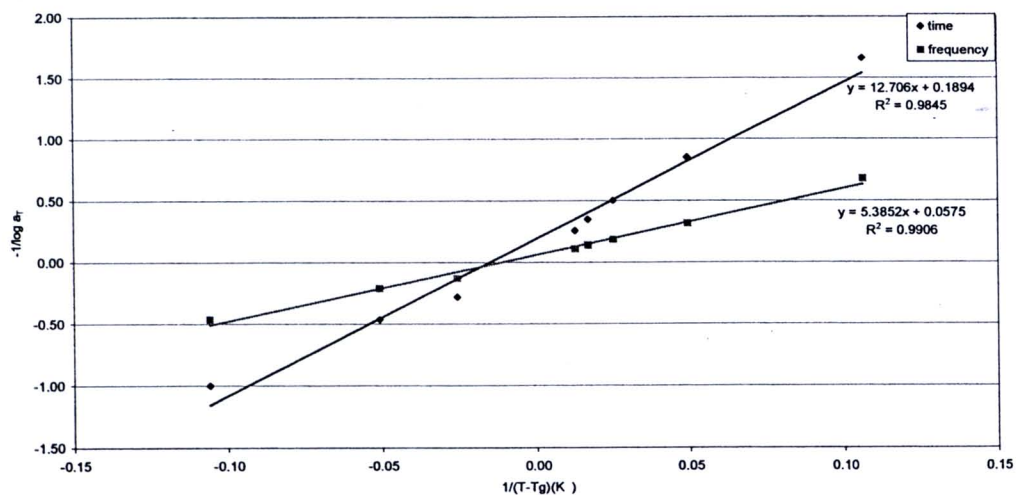
$$\frac{-1}{\log a_T} = \frac{C_2}{C_1} \frac{1}{(T - T_g)} + \frac{1}{C_1} \quad (3.2)$$

ซึ่งถ้าสมการของ WLF สามารถใช้ได้กับผลการทดลองนี้ ค่าส่วนกลับนี้จะเป็นสมการเส้นตรงซึ่งจะสามารถหาค่า C_1 และ C_2 ได้จากค่าความชัน และจุดตัดแกนของกราฟดังกล่าว

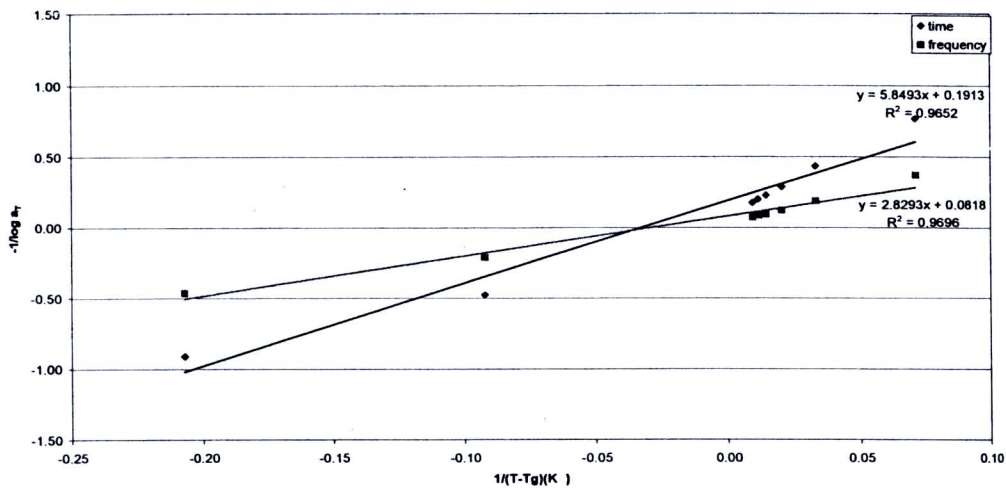
ในการทดลองนี้พบว่าสมการ WLF สามารถประยุกต์ใช้ได้กับข้อมูลดังกล่าวโดยจะสามารถเขียนสมการเส้นตรงได้ดังแสดง



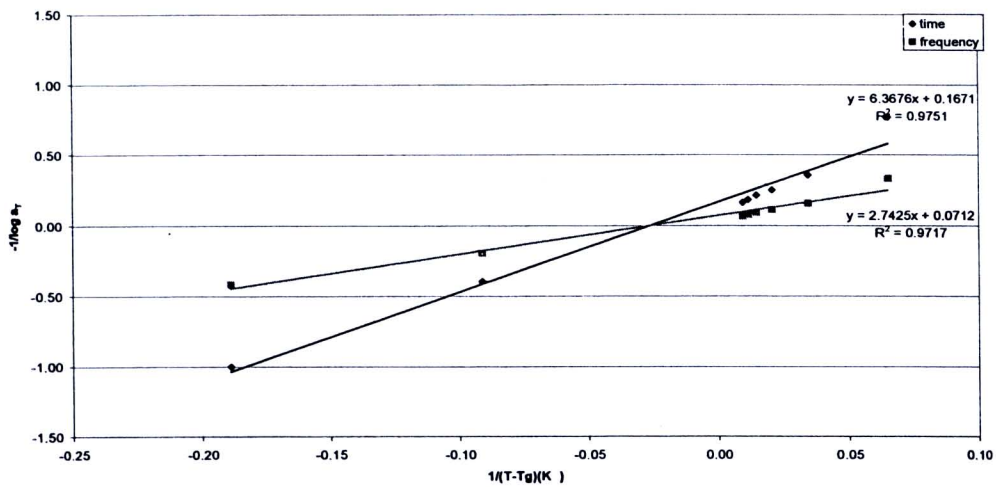
รูปที่ 3.56 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS1



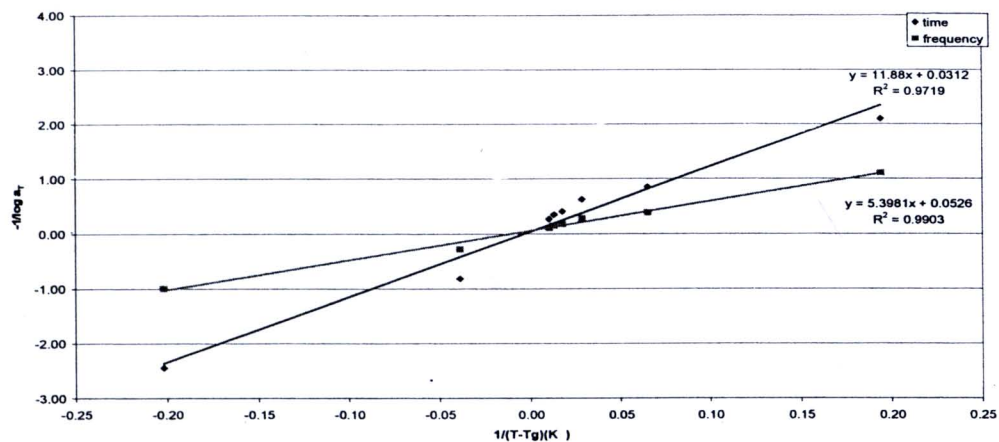
รูปที่ 3.57 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS2



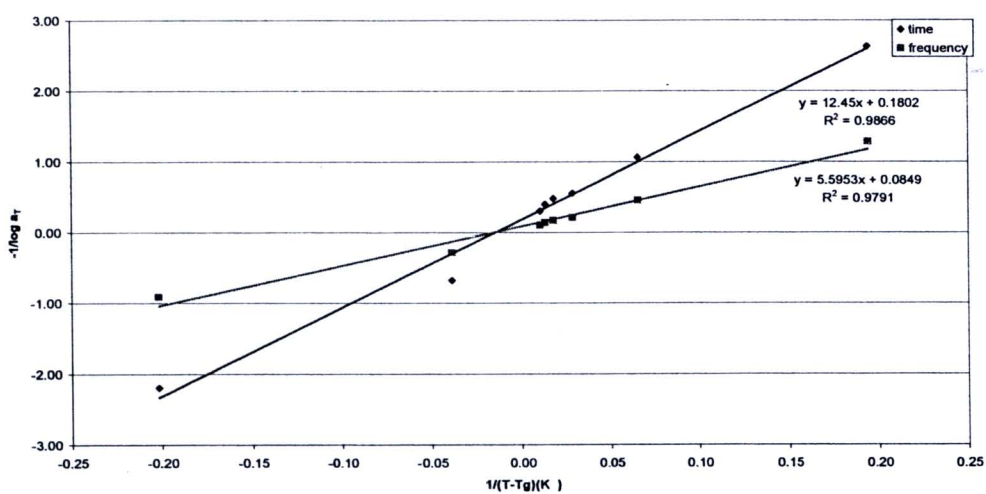
รูปที่ 3.58 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS1/PIP



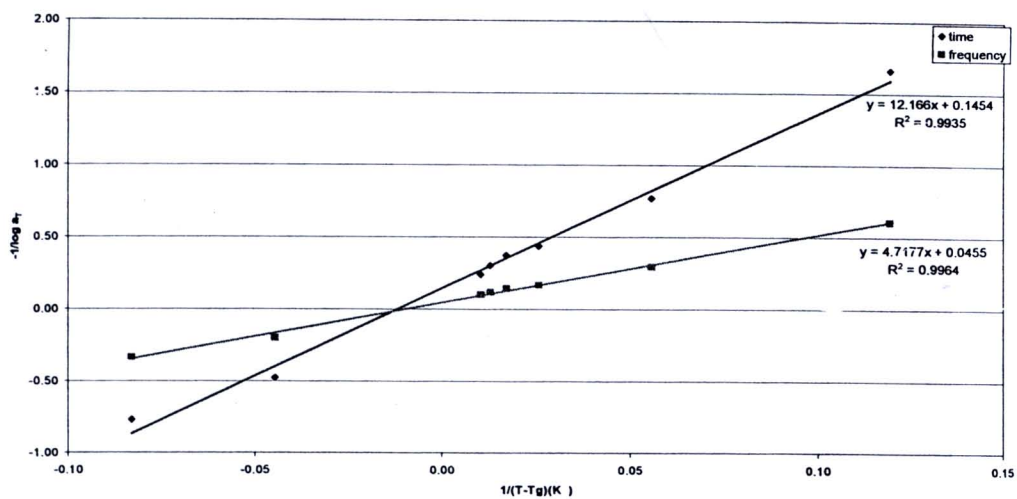
รูปที่ 3.59 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS2/PIP



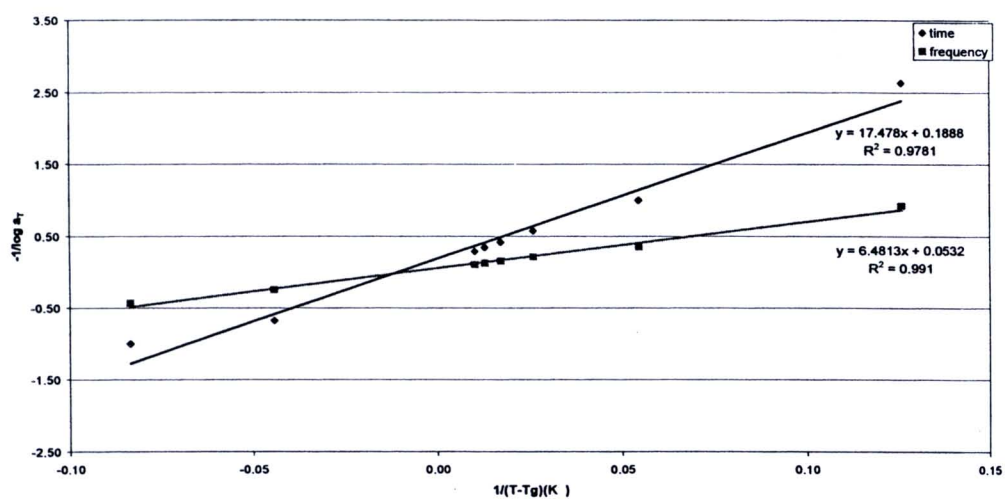
รูปที่ 3.60 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS1/PBMA



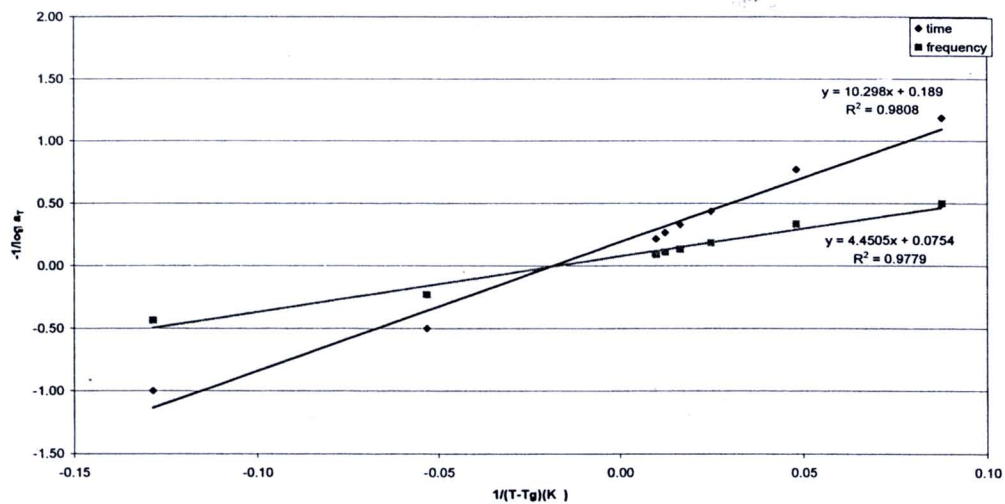
รูปที่ 3.61 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS2/PBMA



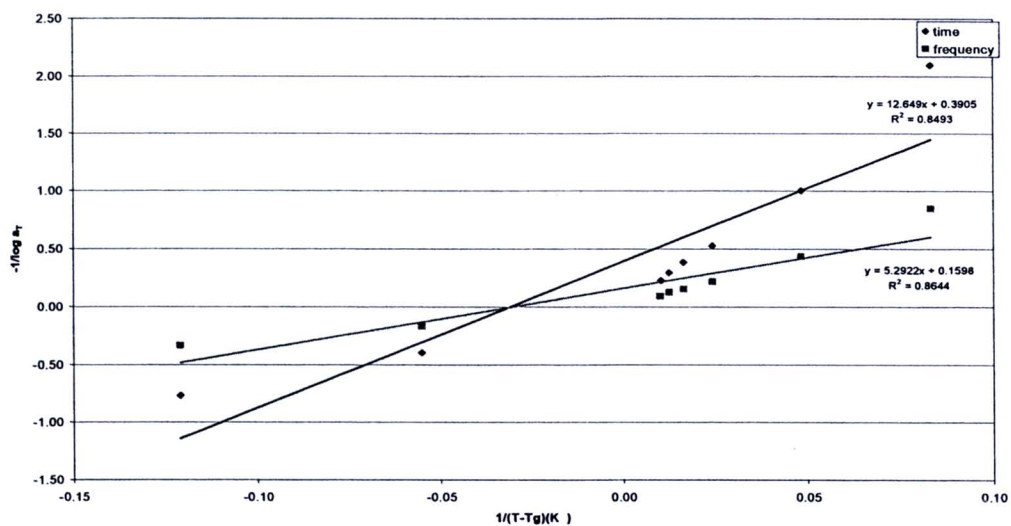
รูปที่ 3.62 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS1/PEMA



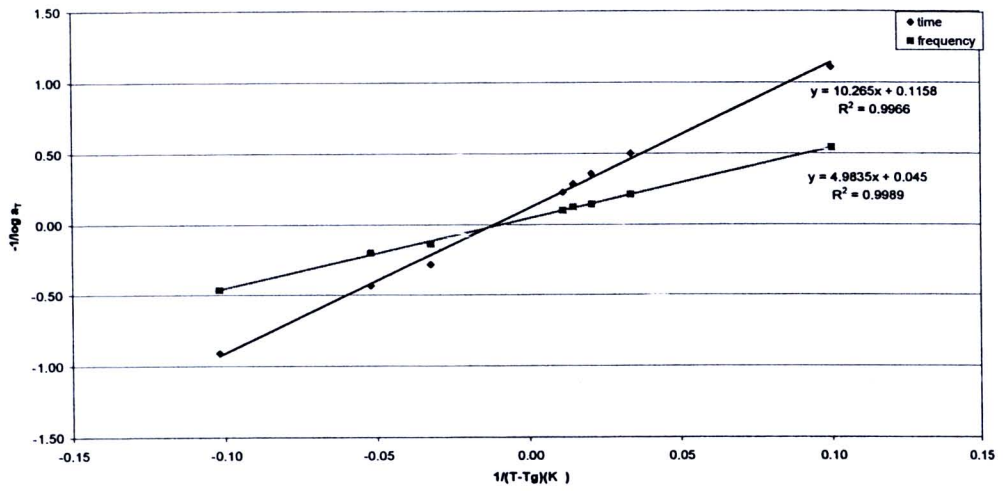
รูปที่ 3.63 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS2/PEMA



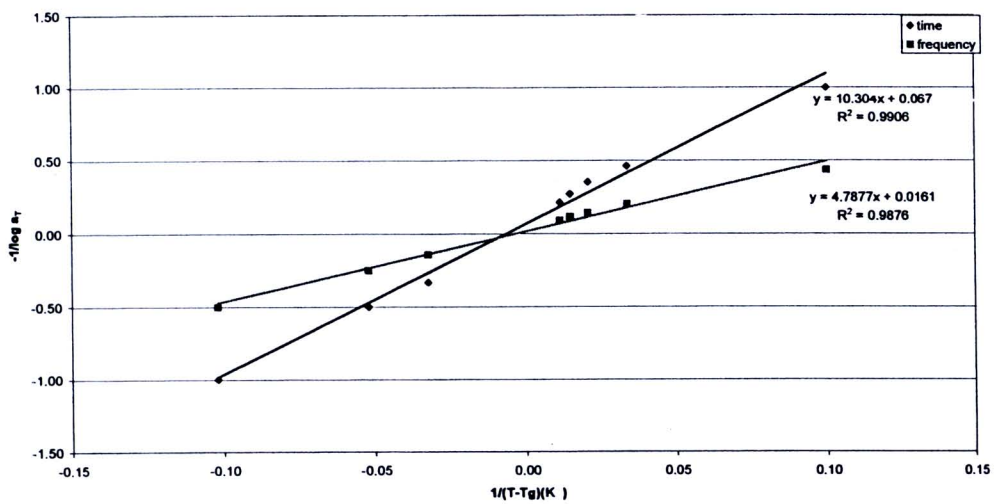
รูปที่ 3.64 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS1/PHMA



รูปที่ 3.65 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS2/PHMA



รูปที่ 3.66 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS1/PaMS



รูปที่ 3.67 Relationship between $-1/\log a_T$ versus $1/(T-T_g)$ for sPS2/PaMS

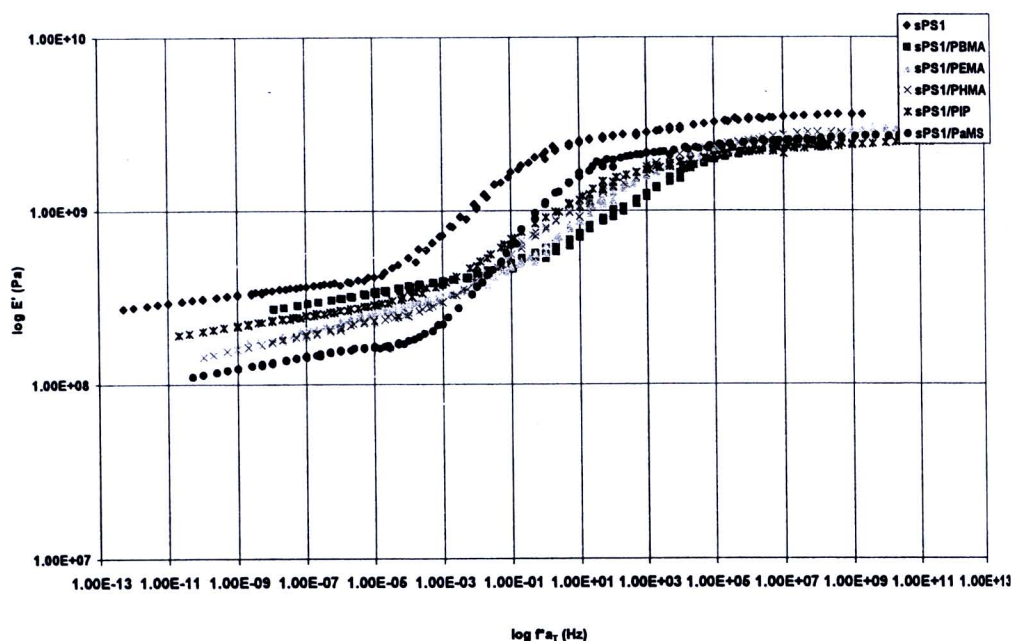
ค่า C_1 และ C_2 ที่สามารถหาได้จากเส้นตรงดังกล่าวจะสามารถสรุปได้ดังตารางด้านล่าง

ตารางที่ 3.5 C_1 and C_2 for pure sPS and all blend systems

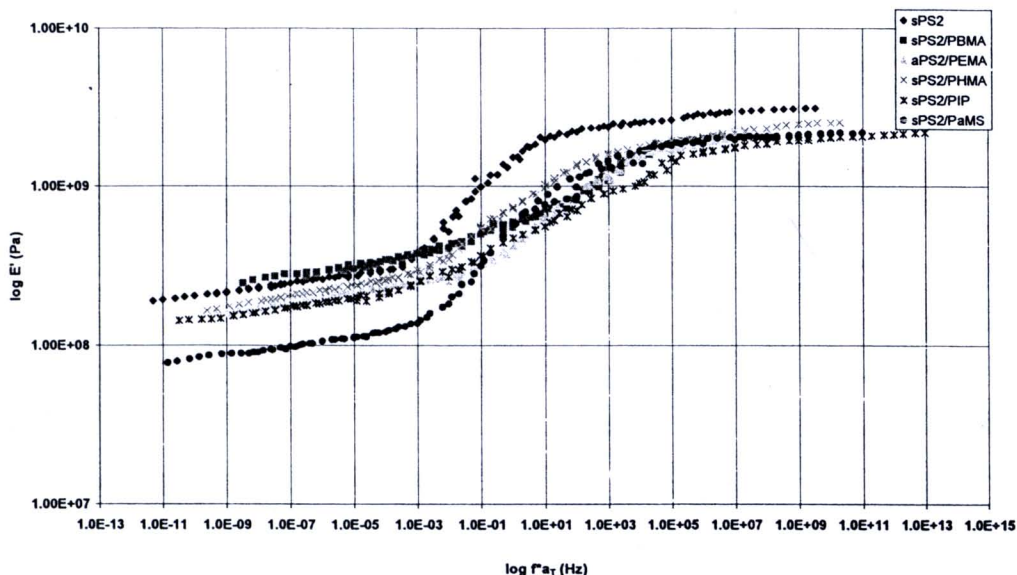
System	Time dependence		Frequency dependence	
	C_1	C_2	C_1	C_2
sPS1	12.48	157.34	39.22	199.60
sPS1/PIP	5.23	30.58	12.22	34.59
sPS1/PBMA	32.05	380.77	19.01	102.63
sPS1/PEMA	6.88	83.67	21.98	103.69
sPS1/PHMA	5.29	54.49	13.26	59.03
sPS1/PaMS	8.64	88.64	22.22	110.74
sPS2	5.28	67.09	10.39	93.66
sPS2/PIP	5.98	38.11	14.04	36.16
sPS2/PBMA	5.55	69.09	11.78	65.90
sPS2/PEMA	5.30	92.57	18.80	121.83
sPS2/PHMA	2.56	32.39	6.26	33.12
sPS2/PaMS	14.93	153.79	62.11	297.37

3.9 ผลกระทบอันเนื่องมาจากการผสมพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ผสมจะทำให้อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ของระบบมีค่าลดลง อันจะทำให้สามารถรับแรงในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิใช้งานของ sPS จะทำให้สมบัติทางกลมีค่าด้อยลงบ้างอันเป็นผลกระทบต่อเนื่องของการลดค่า T_g แต่อย่างไรก็ตามปริมาณเนื้อ sPS ในพอลิเมอร์ผสมจะมีปริมาณน้อยลงซึ่งเป็นการประหยัดต้นทุนในการนำพอลิเมอร์ผสมไปใช้อีกทางหนึ่งด้วย ในการทดลองในตอนนี้สามารถสรุประบบที่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับ sPS ได้ทั้งหมดห้าระบบคือ sPS/PIP, sPS/PBMA, sPS/PEMA, sPS/PHMA และ sPS/PaMS ซึ่งเมื่อให้อุณหภูมิเปรียบเทียบเป็น 100.25°C แล้วจะสามารถเขียนกราฟการรับแรงรวมที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ได้ดังนี้



รูปที่ 3.68 E' master curve for all sPS1 blend systems



รูปที่ 3.69 E' master curve for all sPS2 blend systems

จากกราฟดังกล่าวจะเห็นได้ว่าค่าความคงตัว (Storage Modulus, E') ของระบบพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าลดลงโดยตลอดที่น้อยกว่าค่า E' ของ sPS บริสุทธิ์อันเป็นผลมาจากการลดปริมาณ sPS ในพอลิเมอร์ผสมลง และจะสามารถแบ่งกราฟดังกล่าวได้เป็นสามช่วงโดยการพิจารณาความถี่ ช่วงทั้งสามในการแบ่งพิจารณาค่าความถี่คือ ช่วงที่น้อยกว่า $1 \cdot 10^{-3}$, ช่วง $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^5$ และช่วงที่มากกว่า $1 \cdot 10^5$

เมื่อพิจารณาระบบของ sPS1 นอกจากค่า E' จะลดลงในทุกช่วงแล้ว ช่วงที่มีความถี่สูง (มากกว่า $1 \cdot 10^5$) จะสามารถเทียบได้กับการรับแรงกระแทก เนื่องจากพลังงานที่ให้ในเวลาที่สั้นมาก (เวลาเป็นส่วนกลับของความถี่) ค่าการลดลงของ E' เป็นในทำนองเดียวกันในทุกระบบ คือจะมีค่าน้อยลงจนเท่ากับค่าของพอลิเมอร์ผสม sPS/PaMS และในช่วงที่มีความถี่ต่ำ (น้อยกว่า $1 \cdot 10^{-3}$) เป็นการรับแรงที่ใช้เวลารับแรงเป็นเวลานาน (เวลาเป็นส่วนกลับของความถี่) จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ผสมมีการลดลงของ E' ที่ไม่เท่ากัน โดยจะสามารถเรียงลำดับได้จาก PBMA > PIP > PEMA > PHMA > PaMS ซึ่งการลดลงนี้ถ้ามีการลดลงน้อยแสดงถึงการรับแรงที่ใช้เวลานานได้ดีกว่า ช่วงกลางของความถี่ ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^5$) กราฟจะมีการแปรเปลี่ยนที่แตกต่างกันออกไปเมื่อความถี่ลากผ่านค่า T_g ของแต่ละพอลิเมอร์ผสมที่มีค่าไม่เท่ากัน อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบนี้ทำที่อุณหภูมิ 100.25°C ซึ่งอุณหภูมิในการใช้งานที่อุณหภูมิห้องก็จะมีค่า E' ที่แตกต่างไปจากนี้ ซึ่งในระบบของ sPS2 ก็จะสามารถสรุปได้ในทำนองเดียวกัน

อย่างไรก็ตามกราฟที่แสดงเป็นกราฟ log เพื่อเปรียบเทียบช่วงความถี่ที่ใกล้เคียงกัน จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะสรุปค่าความแตกต่างของ E' ณ ช่วงต่างๆได้ดังนี้

$$\Delta E'_{avg} = E'_{sPS} - E'_{blended\ polymer} \tag{3.3}$$

ตารางที่ 3.6 Average storage modulus difference of all blend systems for sPS1

Range (Hz)	$\Delta E'_{avg}$ of sPS1 blend system				
	PIP	PBMA	PEMA	PHMA	PaMS
Over1x10 ⁵	1.23E+09	1.18E+09	9.68E+08	7.88E+08	8.76E+08
Under1x10 ⁻³	1.70E+08	1.35E+08	2.13E+08	2.36+08	2.92E+08

ตารางที่ 3.7 Average storage modulus difference of all blend systems for sPS2

Range (Hz)	$\Delta E'_{avg}$ of sPS2 blend system (Pa)				
	PIP	PBMA	PEMA	PHMA	PaMS
Over 1x10 ⁵	1.16E+09	8.81E+08	1.97E+09	7.59E+08	9.17E+08
Under 1x10 ⁻³	8.51E+07	-2.74E+07	7.61E+07	6.89E+07	1.74E+08

จากตารางดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการลดลงของ E' ในช่วงความถี่สูงจะลดลงมากกว่าในช่วงความถี่ต่ำ ซึ่งจะสรุปได้ว่าการลดลงของ E' มีผลมากกว่าในการรับแรงกระแทกและ พอลิเมอร์ที่มีค่าสมบัติลดลงน้อยที่สุดคือ PBMA ซึ่งน่าจะเป็นทางออกในการเลือกพอลิเมอร์ผสมเพื่อการใช้งานทดแทนพอลิเมอร์ sPS บริสุทธิ์ในทางหนึ่งด้วย

สรุปผลการทดลองตอนที่หนึ่ง

1. อัตราส่วนผลได้ (yield) ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนมีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาขึ้น
2. ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Activity) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา แต่จะมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น
3. การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ความเป็นซินดิโอเทคติกมีค่าสูงขึ้น
4. อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มมวลโมเลกุลของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนบริสุทธิ์ขึ้น
5. ในพอลิเมอร์ผสมทุกตัว (PBMA, PEMA, PCHA, Poly(α -methyl-Styrene), Polyisoprene) ยกเว้น PVME จะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้กับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนและมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพียงค่าเดียวซึ่งอยู่ระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วของสารบริสุทธิ์ทั้งสอง และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนในพอลิเมอร์ผสมขึ้น
6. ส่วน PVME จะแสดงถึงความเข้ากันได้เป็นบางส่วน (partial miscibility) ซึ่งจะตรวจวัดอุณหภูมิคล้ายแก้วได้สองค่าและมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสอง ซึ่งแสดงถึงการแยกเฟสในพอลิเมอร์ผสม
7. อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนบริสุทธิ์ และจะมีค่าลดลงเรื่อยๆเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ที่มาผสมมากยิ่งขึ้น
8. ความเป็นผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของพอลิเมอร์ที่มาผสม และสอดคล้องกับค่า T_m ซึ่งแสดงถึงคุณภาพของผลึกเมื่อมีค่าลดลงเรื่อยๆตามปริมาณของพอลิเมอร์ที่มาผสมในทุกพอลิเมอร์ผสมที่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้กับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน
9. เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (Percent Crystallinity) ของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิเมอร์ที่มาผสมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งใน sPS1 ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเพิ่มปริมาณของพอลิเมอร์ที่มาผสม ยกเว้นในกรณีของพอลิเมอร์ผสมของ Poly(α -methyl-Styrene)
10. การคำนวณเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของส่วนที่เป็นอสัณฐานในพอลิเมอร์ผสมจากสมการของ Flory-Fox มีค่าสอดคล้องกับการคำนวณเปอร์เซ็นต์ส่วนที่เป็นอสัณฐานของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนที่คำนวณมาจากเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกที่ตรวจวัดโดย XRD
11. ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วและปริมาณความเป็นผลึกของ sPS2 และ sPS3 มีค่าใกล้เคียงกัน โดยจะแตกต่างกันไม่เกิน 5% ทั้งนี้เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองมีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน

สรุปผลการทดลองตอนที่สอง

1. จากผลการทดลองโดย DSC พบว่า sPS สามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้กับ poly(α -methyl styrene), poly(ethyl methacrylate), poly(*n*-butyl methacrylate), poly(cyclohexyl acrylate), poly(*cis*-isoprene) และจะแยกเฟสเมื่อผสมกับ poly(vinyl methyl ether) ทั้งนี้เป็นการเตรียมตัวอย่างโดยวิธีหลอมละลายผสมกัน

2. การเติม LCC หรือ GMS ไม่มีผลทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้ใส่สารเติมแต่ง ทั้งนี้เป็นการตรวจสอบค่า T_g โดยใช้วิธีเตรียมตัวอย่างโดยการหลอมละลายผสมกัน

3. การเติม LCC หรือ GMS มีผลทำให้ค่า T_m ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเล็กน้อยจากพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง การหลอมละลายที่เกิดขึ้นนี้ จะสามารถพิจารณาได้จากการลดความหนืดหลอมละลายของพอลิเมอร์ผสมโดยสารเติมแต่ง โมเลกุลของ sPS จะเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้นในสถานะที่เป็นอสัณฐานที่หลอมละลายซึ่งจะสามารถลด Gibbs' Free Energy ของระบบลงได้อีกอย่างรวดเร็ว จึงเป็นที่สังเกตได้ว่าการใส่สารเติมแต่งลงในพอลิเมอร์ผสมจะทำให้ระบบมีค่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ต่ำลงเป็นพิเศษเพิ่มเติมจากการลดค่า T_m โดยเป็นผลมาจากพอลิเมอร์อสัณฐานที่เติมเข้าไป

4. การเติม LCC หรือ GMS มีผลทำให้ค่า T_c ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเล็กน้อยจากพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ทั้งนี้โดยปกติแล้วพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้จะมีแนวโน้มที่จะคงสภาพการผสมเพราะการผสมจะทำให้ Gibbs Free Energy มีค่าต่ำที่สุด การลดความหนืดของการหลอมละลายโดย LCC หรือ GMS จะทำให้พอลิเมอร์ผสมนี้แยกออกจากกันได้ง่ายยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นเหตุให้อุณหภูมิก่อตัวของผลึกมีค่าลดลงเพราะโมเลกุลของ sPS จะต้องแพร่ออกจากสารผสมไปจัดเรียงตัวเป็นผลึก อันจะทำให้ต้านต่อการผสมตัวในสภาพอสัณฐานของพอลิเมอร์ที่หลอมละลาย อุณหภูมิการก่อตัวของผลึกในระบบพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวจะมีค่าลดลงไปอีกเพิ่มเติมจากการกีดขวางกันของโมเลกุลธรรมดา

5. วิธีการผสมพอลิเมอร์มีผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ การผสมโดยการละลายในตัวย ทำละลายเดียวกันจะให้พอลิเมอร์ผสมที่เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าวิธีการผสมแบบหลอมละลาย เมื่อตัวอย่างมีปริมาณที่น้อย และพอลิเมอร์ที่ผสมด้วยวิธีการหลอมละลายจะให้ค่า T_g ที่สูงกว่าพอลิเมอร์ที่ผสมโดยตัวทำละลายเดียวกัน เมื่อมีปริมาณความเข้มข้นของ sPS ในสารเริ่มต้นเท่าๆกัน

6. จากผลการทดลองด้วย XRD สามารถสรุปได้ว่า เปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกจะลดลงเมื่อลดปริมาณ sPS ในตัวอย่างลง ทั้งนี้เกิดเนื่องจากในโครงสร้างอสัณฐานต้องการปริมาณ sPS เพื่อมาผสมมีปริมาณมากขึ้นเมื่อลดปริมาณ sPS ลง และการใส่ LCC หรือ GMS มีแนวโน้มที่จะทำให้ปริมาณผลึกมีค่าลดลงเพิ่มเติมจากการลดลงดังที่ได้กล่าวมาของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวเพิ่มอีก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความเสถียรยิ่งขึ้นในสภาพอสัณฐานเมื่อผสม LCC หรือ GMS ทำให้ง่ายยิ่งขึ้นที่จะหลอมละลายผลึก sPS ในพอลิเมอร์ผสม และทำให้เนื้อที่เป็นอสัณฐานต้องการปริมาณ sPS เพิ่มเติมเป็นพิเศษ

สรุปผลการทดลองตอนที่สาม

1. จากผลการทดลองโดย DSC ยืนยันการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง sPS และ poly(α -methyl styrene), poly(ethyl methacrylate), poly(*n*-butyl methacrylate), poly(cyclohexyl methacrylate) และ poly(*cis*-isoprene) โดยที่พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมี Tg เพียงค่าเดียวและ Tg อยู่ต่ำกว่าค่า Tg ของ sPS บริสุทธิ์

2. จากผลการทดลองโดย TGA พบว่าการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์เมื่อพบกับความร้อน (Degrade) ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าไม่เท่ากัน โดยพบว่า Poly(cyclohexyl methacrylate) มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 5% และ 10% เมื่อพบกับความร้อนที่อุณหภูมิต่ำที่สุด และ Poly(α -methyl styrene) มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 5% ที่อุณหภูมิสูงที่สุด และ poly(*cis*-isoprene) มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 10% ที่อุณหภูมิสูงที่สุด

3. ค่า E' (storage modulus) ของทุกพอลิเมอร์ผสมและของสอง sPS จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิหรือเวลาในการรับแรง ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถขยับตัวได้ง่ายขึ้นมี Mobility สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและเวลาในการรับแรงนานขึ้น สามารถเคลื่อนหลุดออกจากกันได้เร็วขึ้น

4. ค่า E' (storage modulus) ของทุกพอลิเมอร์ผสมและของสอง sPS จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความถี่ในการรับแรง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อให้แรงที่ความถี่สูงพอลิเมอร์จะไม่มีเวลาพอที่จะขยับออกจากกัน ดังนั้นจึงสามารถรับแรงได้สูงกว่าเมื่อให้แรงที่ความถี่ต่ำ

5. สามารถสร้างกราฟการรับแรงรวม (storage modulus master curves) ได้โดยอาศัยหลักการของการซ้อนทับของอุณหภูมิและเวลา (Time-Temperature Superposition (TTS) principle) ซึ่งสร้างขึ้นเพื่อประมาณการรับแรงที่อุณหภูมิอ้างอิงที่ความถี่หรือเวลาในการรับแรงต่างๆในช่วงที่กว้างกว่าการทดลองจริง ทั้งนี้โดยการประมาณให้ค่าการรับแรงที่อุณหภูมิสูงขึ้นแทนค่าความถี่ที่ลดลง และการประมาณให้ค่าการรับแรงที่อุณหภูมิต่ำลงแทนค่าความถี่ที่มากขึ้นกว่าที่ทำการทดลอง ดังนั้นจะสามารถเขียน E' ที่ความถี่ต่างๆได้ในช่วงที่กว้างขึ้นกว่าการทดลองจริง

6. เมื่อพิจารณาลักษณะการรับแรงโดยกราฟการรับแรงรวม จะพบว่า sPS ที่ต่างมวลโมเลกุลประพฤติตัวในทำนองเดียวกัน โดยที่ sPS1 ที่มีมวลโมเลกุลที่สูงกว่าจะมีค่า E' ที่มากกว่าโดยตลอด และยังคงคุณสมบัตินี้ไว้แม้ว่าจะเป็นพอลิเมอร์ผสม เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมีค่ามากกว่าและทำให้พอลิเมอร์สามารถขยับตัวได้ช้ากว่าพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลที่ต่ำกว่า

7. William Landel Ferry (WLF) สามารถใช้ได้กับข้อมูลที่ทดลองมา โดยสามารถแสดงความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงระหว่าง $1/\log a_T$ และ $1/(T-T_g)$ ซึ่งจะสามารถหาค่าคงที่ของ WLF ได้จากกราฟดังกล่าว

8. พอลิเมอร์ผสมจะมีค่า E' ที่ต่ำลงมากกว่า sPS บริสุทธิ์ โดย PBMA จะมีการลดลงของ E' น้อยที่สุดซึ่งจะเหมาะสมในการทำพอลิเมอร์ผสมของ sPS มากที่สุด