

บทที่ 3

พอลิเมอร์เบลนด์

พอลิเมอร์เบลนด์ [19] เป็นการผสมของพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่าในระดับโมเลกุล โดยอาจจะเป็นการเบลนด์ทางกายภาพ หรือเป็นการเบลนด์ทางเคมี ซึ่งการเบลนด์ทางกายภาพ เป็นการผสมกันของพอลิเมอร์ โดยอาศัยความร้อนในการทำให้หลอมตัวผสมกันหรือการผสมกันโดยใช้ตัวทำละลาย การเบลนด์ทางกายภาพไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสององค์ประกอบ แต่การเบลนด์ทางเคมีเป็นการผสมของพอลิเมอร์ในระดับโมเลกุล ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสององค์ประกอบนี้

ส่วนใหญ่ผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ มักนำไปประยุกต์ใช้ในงานของพอลิเมอร์ หรือพลาสติกสำหรับงานทางด้านวิศวกรรม การแพทย์ และการเกษตร เป็นต้น

3.1 การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ [20-21]

เนื่องจากพอลิเมอร์เดี่ยว (homopolymer) หลายชนิดมีสมบัติและการใช้งานไม่ดีพอจึงได้ทำการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้ดีขึ้น ซึ่งสามารถทำได้ 3 วิธี ได้แก่ การทำโคพอลิเมอร์โซ่สั้นของมอนอเมอร์สองชนิดหรือมากกว่า การใส่สารเติมแต่ง (additive) ผสมลงไปในพอลิเมอร์ และการทำพอลิเมอร์เบลนด์โดยนำเอาพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่ามาเบลนด์เข้าด้วยกัน ส่วนใหญ่พอลิเมอร์เบลนด์จะแสดงสมบัติที่ต่างไปจากพอลิเมอร์เดี่ยวๆ เช่น ความแข็งแรง หรือความทนทานต่อความร้อน เป็นต้น เพื่อให้ได้สมบัติของพอลิเมอร์ที่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน

3.1.1 การผสมสารเติมแต่ง [20]

การผสมสารเติมแต่งเข้าไปในพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้มีความเหมาะสมและคงทนต่อการใช้งาน ซึ่งสารเติมแต่งที่ใส่ในพอลิเมอร์มีหลายชนิดแตกต่างกันตามหน้าที่และการใช้งาน ตัวอย่างสารเติมแต่ง ได้แก่ สี สารช่วยในกระบวนการผลิต สารเพิ่มความหนืด สารเพิ่มความเสถียร สารช่วยหน่วงการติดไฟ สารป้องกันการเกิดประจุไฟฟ้าสถิตย์ สารป้องกันการติดกันของแผ่นฟิล์ม สารช่วยหล่อลื่น และสารแอนติออกซิแดนต์ที่ใช้เพื่อป้องกันการสลายตัวโดยการเกิดออกซิไดซ์ต่างๆ เป็นต้น

3.1.2 การทำโคพอลิเมอร์ [20-22]

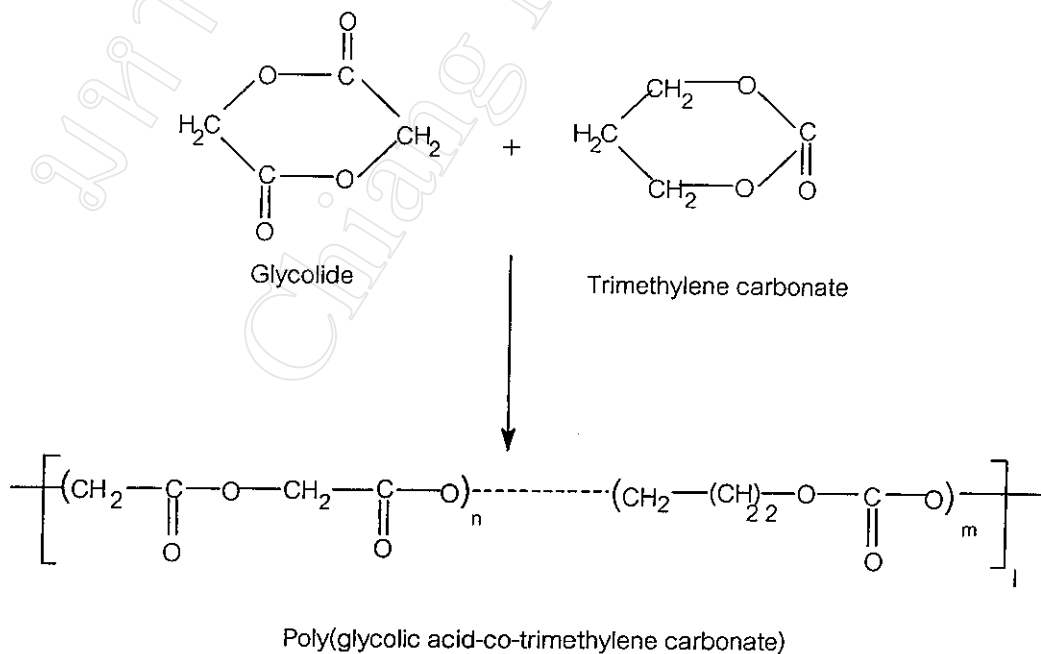
การนำเอามอนอเมอร์ 2 ชนิดหรือมากกว่ามาทำโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ในกรณีการทำโคพอลิเมอร์ที่นำเอามอนอเมอร์ 2 ชนิด สามารถแบ่งตามลักษณะการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์ได้เป็น 4 ลักษณะดังต่อไปนี้

ก. โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymers)

โดยสมมติให้มอนอเมอร์ชนิดหนึ่งเป็นมอนอเมอร์ A และมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งเป็นมอนอเมอร์ B อยู่ในสายโซ่โมเลกุล พบมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เรียงตัวกันปะปนอย่างไม่เป็นระบบ สามารถแสดงสัญลักษณ์ได้ดังนี้



จากสัญลักษณ์การจัดเรียงตัวของโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม ได้ว่าอาจจะพบ A 1 หน่วยหรือมากกว่า ในขณะที่เดียวกันก็อาจจะพบ B 1 หน่วยหรือมากกว่า ตัวอย่างเช่น



โดยมีชื่อทางการค้าว่า "MAXON" เป็นโพลีเอสเตอร์ชนิดโมโนฟิลาเมนต์

ข. โคพอลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymers)

การทำโคพอลิเมอร์แบบสลับนี้ ในกรณีที่มีมอนอเมอร์ A และมอนอเมอร์ B ในสายโซ่โมเลกุล ประกอบด้วย A และ B สลับกันอย่างสม่ำเสมอเป็นระบบ ซึ่งสัดส่วนของการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ถูกกำหนด 50:50 หรือ 1:1 เท่านั้น สามารถแสดงสัญลักษณ์ได้ คือ



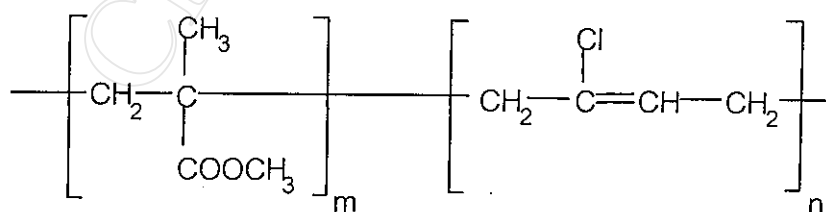
การทำโคพอลิเมอร์แบบสลับค่อนข้างยาก และต้องควบคุมมาก จึงไม่เป็นที่นิยมทำ

ค. โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymers)

การทำโคพอลิเมอร์แบบบล็อก ประกอบด้วย มอนอเมอร์ 2 ชนิด สมมติให้เป็น A และ B แต่ละชนิดอยู่เป็นกลุ่มๆ ในสายโซ่ที่อยู่ติดกันมากกว่าหนึ่งหน่วย ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางเชิงกลของโคพอลิเมอร์ มีลักษณะสัญลักษณ์เป็นดังนี้

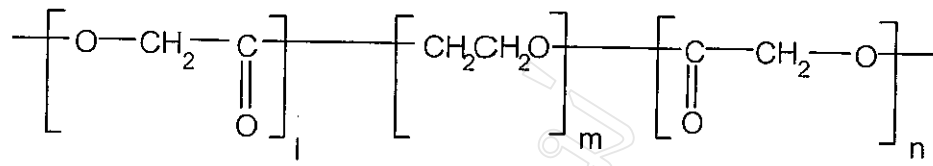


การทำโคพอลิเมอร์แบบบล็อก อาจทำเป็นแบบ 2 บล็อก 3 บล็อก หรือ 4 บล็อก ซึ่งได้ยกตัวอย่างในกรณีการทำโคพอลิเมอร์แบบบล็อก โดยเป็นแบบ 2 บล็อก ซึ่งเป็นการโคพอลิเมอร์ระหว่าง methylmethacrylate และ chloroprene มีสูตรโครงสร้างดังนี้



AB-poly(methylmethacrylate-b-chloroprene)

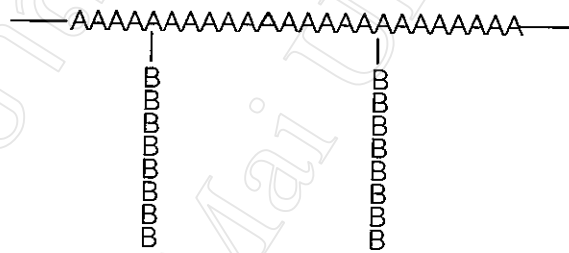
และตัวอย่างในกรณีของการทำโคพอลิเมอร์แบบบล็อก โดยทำแบบ 3 บล็อก ซึ่งเป็นการโคพอลิเมอร์ระหว่าง glycolic acid กับ oxyethylene มีสูตรโครงสร้างดังนี้



ABA-poly(glycolic acid-b-oxethylene)

ง. โคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ (graft copolymers)

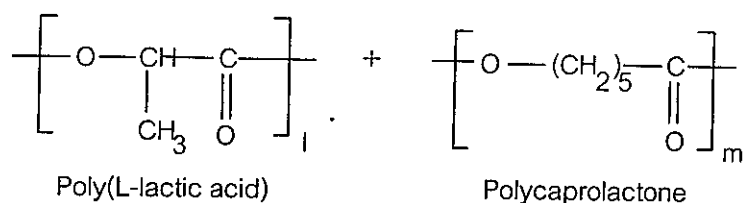
การทำโคพอลิเมอร์แบบกราฟท์ลักษณะเป็นสายโซ่โมเลกุลมีกิ่งแยกออกจากสายโซ่หลัก แต่หน่วยของมอนอเมอร์ในสายโซ่หลักจะมีชนิดเดียวเช่น มอนอเมอร์ A เป็น A ตลอดสายโซ่หลัก และมีหน่วยมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง เช่น B แยกเป็นกิ่งออกไป มีลักษณะดังนี้



ในขบวนการทำโคพอลิเมอร์แบบกราฟท์จะค่อนข้างยุ่งยาก จึงไม่ค่อยนิยมทำกัน

3.1.3 พอลิเมอร์เบลนด์

การนำพอลิเมอร์ 2 ชนิดหรือมากกว่า มาเบลนด์เข้าด้วยกัน ซึ่งจะได้พอลิเมอร์เบลนด์หลายชนิดที่อาจแสดงสมบัติที่ต่างไปจากขณะที่เป็นพอลิเมอร์เดี่ยว เช่น ความแข็งแรง ความต้านทานความร้อน ความยืดหยุ่น เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์เบลนด์สามารถนำไปใช้สำหรับงานด้านวิศวกรรม การแพทย์ การเกษตร และงานในด้านอื่นๆ เป็นต้น ตัวอย่างของพอลิเมอร์เบลนด์ เช่น poly(L-lactic acid) กับ polycaprolactone



3.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์

ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ มีหลายเทคนิค สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

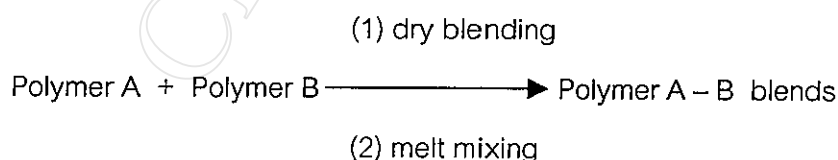
ก. การเบลนด์ทางกายภาพ เป็นการนำพอลิเมอร์มากกว่า 1 ชนิด มาผสมกันโดยการช่วยเหลือของตัวทำละลาย ความร้อน หรือทั้งสองอย่าง ซึ่งการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ทางกายภาพมีหลายชนิด เช่น การเบลนด์ทางเชิงกล (mechanical blending) [23-26] หรือเรียกว่า การผสมโดยการหลอมตัวผสมกัน (melt mixing) เป็นวิธีที่นิยมทำในทางอุตสาหกรรม การเบลนด์โดยทำเป็นสารละลาย (solution blending) [27-29] เป็นวิธีการเตรียมที่ค่อนข้างดี แต่ไม่นิยมทำในทางอุตสาหกรรม เช่นเดียวกับการเบลนด์โดยการทำเป็นลาเท็กซ์ [30] ไม่นิยมทำกันในทางอุตสาหกรรม

ข. การเบลนด์ทางเคมี ในกรณีการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ โดยการเบลนด์ทางเคมี มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในระหว่างทำการเบลนด์ โดยทั่วไปการเบลนด์ทางเคมีมี 2 เทคนิค คือ การแทรกตัวเข้าไปในโครงข่ายของพอลิเมอร์ (interpenetrating polymer network; IPN) และการกราฟท์โดยการละลาย (solution grafting; SG)

การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ที่นิยมเตรียมมี 3 วิธี ได้แก่ การเบลนด์โดยการทำเป็นสารละลาย และการเบลนด์โดยการหลอมตัวผสมกัน เป็นการเบลนด์ทางกายภาพ ส่วนการแทรกตัวเข้าไปในโครงข่ายของพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นการเบลนด์ทางเคมี โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.2.1 การเบลนด์โดยวิธีการหลอมตัว [31]

วิธีการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีหลอมตัวผสมกันมีดังนี้



เริ่มโดยนำพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่า ที่อยู่ในรูปผงหรือเม็ดมาผสมกัน จึงเรียกขั้นตอนแรกว่า “dry blending” แล้วจึงให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ให้หลอมตัวผสมเข้าด้วยกันเรียกขั้นตอนที่สองว่า “melt mixing” ซึ่งพอลิเมอร์มีการผสมกันในระดับโมเลกุล ในทางอุตสาหกรรมทำการหลอมตัวผสมกัน โดยการใช้เครื่องเอกทรูซ (extruder) หรือเครื่องฉีดเข้าเป้า (injection moulding) โดยการนำพอลิเมอร์ผสมใส่ในเครื่อง แล้วอัดความดัน พร้อมกับให้ความร้อนจน

พอลิเมอร์หลอมตัวผสมเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งวิธีนี้เป็นที่นิยมทำมากทางอุตสาหกรรมเพราะมีข้อดีคือ ผลที่ได้ในห้องปฏิบัติการสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางโรงงานอุตสาหกรรมได้โดยตรง แต่การเตรียมวิธีนี้มีข้อเสียคือในการทำให้พอลิเมอร์หลอมตัวต้องใช้อุณหภูมิสูง จึงส่งผลทำให้พอลิเมอร์ที่มีความเสถียรต่อความร้อนต่ำเกิดการเสื่อมสลาย หรือเกิดการสูญเสียสมบัติของพอลิเมอร์เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในการหลอมตัวผสมกันนั้นได้

3.2.2 การเบลนด์โดยทำเป็นสารละลาย [31]

ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีการทำเป็นสารละลายนี้ ควรเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยที่ตัวทำละลายนั้นต้องสามารถละลายพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาเบลนด์กันได้ เพื่อทำให้เกิดเป็นสารละลายพอลิเมอร์เบลนด์ หลังจากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกหรือตกตะกอนด้วยตัวทำละลายที่พอลิเมอร์เบลนด์ไม่ละลาย (non-solvent) ได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่อยู่ในรูปของแข็ง หลังจากนั้นทำให้แห้งในตู้อบสูญญากาศจนน้ำหนักคงที่ ซึ่งวิธีการเตรียมนี้มีข้อดีคือ สามารถหลีกเลี่ยงการใช้อุณหภูมิสูงในการเตรียม เพื่อลดความเสี่ยงต่อการที่พอลิเมอร์เกิดการเสื่อมสลายหรือเสียสภาพเนื่องจากความร้อน และการใช้ตัวทำละลายสามารถลดความหนืดของสารละลายของพอลิเมอร์เบลนด์ให้น้อยลงได้ จึงทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาผสมมีโอกาสที่จะเข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้น มีผลทำให้พอลิเมอร์สามารถผสมเข้ากันได้ดีขึ้นด้วย ซึ่งการเตรียมวิธีนี้มีข้อเสียคือ ต้องใช้ตัวทำละลายในปริมาณมาก จึงกำจัดตัวทำละลายออกจากระบบอย่างสมบูรณ์ทำได้ยาก แต่ถ้าพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมได้มีตัวทำละลายเหลือปะปนอยู่ กำจัดออกไม่หมด อาจทำให้มีผลต่อสมบัติทางเชิงกลของพอลิเมอร์ และอาจเป็นพิษต่อการนำไปใช้งานของพอลิเมอร์เบลนด์ได้ ในการกำจัดตัวทำละลายต้องใช้เครื่องมือและขั้นตอนที่ยุ่งยาก ทำให้การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมใช้ทางอุตสาหกรรมทั้งที่มีข้อดีอยู่มาก

3.2.3 การแทรกตัวเข้าไปในโครงข่ายของพอลิเมอร์ [31]

การแทรกตัวเข้าไปในโครงข่ายของพอลิเมอร์ เป็นการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีทางเคมี โดยพอลิเมอร์ต้องละลายได้ในมอนอเมอร์ตัวที่นำมาเบลนด์กัน แล้วทำพอลิเมอร์ไรเซชันเพื่อให้มอนอเมอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์ขึ้น ซึ่งการที่พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งแทรกตัวเข้าไปในพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง เรียกลักษณะนี้ว่า “การแทรกตัวเข้าไปในโครงข่ายของพอลิเมอร์ (interpenetrating polymer network หรือ IPN)” แต่การทำโดยวิธีนี้ในทางปฏิบัติทำได้ยาก เนื่องจากมอนอเมอร์เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันได้ไม่ถึง 100% ก่อนที่จะเกิดการแข็งตัว ผลที่ตามมาคือ อาจมีมอนอเมอร์

บางส่วนเหลืออยู่เจือปนในพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมได้ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อดีคือ อาจเกิดกราฟท์โคพอลิเมอร์ขึ้นได้ จะทำให้เกิดผสมของพอลิเมอร์เบลนด์ในระดับโมเลกุลผสมเข้ากันได้ดี แล้วยังสามารถเติมสารช่วยทำให้เกิดความเข้ากันได้ (compatibilizing agent) เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของการเบลนด์ได้ดีขึ้น

3.3 เทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายพอลิเมอร์ [19, 32-36]

ความสามารถในการละลาย หรือการพองตัวในตัวทำละลายของพอลิเมอร์ โดยพบว่าพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง หรือมีกิ่งสามารถละลายเกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวกันได้ แต่ในทางตรงกันข้าม ถ้าพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแหไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ แต่จะเกิดเพียงแต่การบวมพอง โดยอาศัยการดูดซับของตัวทำละลายที่อยู่รอบๆ ซึ่งความสามารถในการละลายและการบวมพองขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำละลายและชนิดของพอลิเมอร์ โดยการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย อธิบายได้โดยอาศัยสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนี้

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

เมื่อ

ΔG_m = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของกระบวนการผสม

ΔH_m = การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของกระบวนการผสม

ΔS_m = การเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปีของกระบวนการผสม

T = อุณหภูมิสมบูรณ์ มีหน่วยเป็น เคลวิน (K)

พอลิเมอร์สามารถละลายได้ในตัวทำละลายเกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อ พลังงานอิสระกิบส์ที่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการผสม มีค่าเป็น "ลบ" โดยที่พิจารณาสารละลายทั่วไป มีค่า ΔS_m เป็นบวกเสมอ ดังนั้นจากสมการ (3.1) เทอม $T\Delta S_m$ มีค่าเป็นบวก สำหรับเทอม ΔH_m ในสารละลายมีค่าเป็นบวกหรือลบขึ้นอยู่กับการละลายว่าจะเป็นการดูด หรือการคายความร้อน ถ้า ΔH_m มีค่าเป็น "บวก" การละลายเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ $\Delta H_m < T\Delta S_m$ เท่านั้น แต่ถ้า ΔH_m มีค่าเป็น "ลบ" การละลายจะเกิดขึ้นได้เสมอเพราะเทอม $T\Delta S_m$ มีค่าเป็น "บวก" ซึ่งการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายมีอยู่ 2 กรณี คือ

3.3.1 สารละลายอุดมคติ

ในกรณีของสารละลายอุดมคติ โมเลกุลของตัวทำถูกละลาย และตัวทำละลายมีขนาดและมีรูปร่างอย่างเดียวกัน ตลอดจนแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย-ตัวถูกละลาย ตัวทำละลาย-ตัวทำละลาย และตัวถูกละลาย-ตัวถูกละลาย มีค่าเท่ากัน จึงมีค่า ΔH_m เป็นศูนย์ นอกจากนี้ยังกำหนดว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในการผสม คือ ΔV_m มีค่าเป็นศูนย์ เพราะฉะนั้นได้ค่าพลังงานอิสระกิบส์ของการผสม [34] เป็น

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m \quad (3.2)$$

จากสมการ (3.2) จะเห็นได้ว่ามีเฉพาะเทอม ΔS_m เท่านั้น ที่ต้องคำนวณหา ซึ่งในกรณีของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กโดยทั่วไป Flory-Huggins [34] ได้อธิบายถึงการหาค่า ΔS_m โดยพิจารณาถึงโมเลกุลของตัวถูกละลายและตัวทำละลายจะมีโอกาสในการจัดเรียงตัวเข้าไปในโครงร่างรูปลูกบาศก์ที่สมมติขึ้น ดังรูป 3.1

○	●	○	○	○	○	○	○	○	●
●	○	○	○	●	○	○	○	○	○
○	●	○	○	○	○	○	●	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	●	○
○	○	○	○	○	○	○	●	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	●	○
○	○	○	○	●	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

รูป 3.1 การจัดตัวของโมเลกุลขนาดเล็กในโครงร่างรูปลูกบาศก์

เมื่อ ● = โมเลกุลของตัวถูกละลาย
 ○ = โมเลกุลของตัวทำละลาย

จากรูป 3.1 โมเลกุลของตัวถูกละลายกระจายตัวอยู่ในโครงร่างรูปลูกบาศก์เป็นแบบสุ่ม โดยมีข้อจำกัดที่ว่าในแต่ละหน่วยเซลล์ในโครงร่างรูปลูกบาศก์ จะมีโมเลกุลอยู่ได้ 1 โมเลกุล

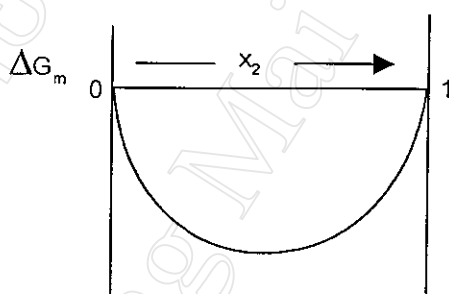
ดังนั้นโอกาสการจัดเรียงของโมเลกุลจะมีมาก ทำให้ค่า ΔS_m มีค่าสูง ซึ่ง Flory-Huggins [34] ได้คำนวณหาค่า ΔS_m ของสารละลายโมเลกุลเล็กทั่วไป ได้ดังสมการ

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.3)$$

เมื่อ n_1 และ n_2 = จำนวนโมลขององค์ประกอบชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ
 x_1 และ x_2 = สัดส่วนโมลขององค์ประกอบชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ
 ดังนั้นจากสมการ (3.2) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.4)$$

กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG_m กับ x_2 ที่อุณหภูมิใดๆ แสดงได้ดังรูป 3.2



รูป 3.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG_m กับ x_2

3.3.2 สารละลายพอลิเมอร์

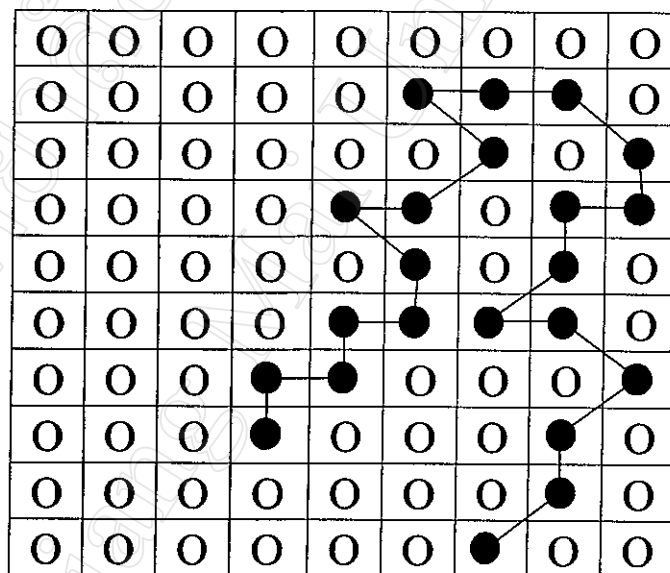
สารละลายพอลิเมอร์ จะไม่แสดงลักษณะของสารละลายอุดมคติ ในการละลายของพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย มีการเปลี่ยนแปลงความร้อนเกิดขึ้นด้วยอันเป็นผลมาจากความแตกต่างของแรงกระทำระหว่างโมเลกุล (intermolecular interaction force) ระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย ตัวถูกละลาย โมเลกุลของพอลิเมอร์ และโมเลกุลของตัวทำละลาย ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (ΔH_m) [19] แสดงได้ดังสมการ (3.5)

$$\Delta H_m = \frac{RTV\chi_{12}\phi_1\phi_2}{V_1} \quad (3.5)$$

$$\Delta H_m = \frac{RTV\chi_{12}\phi_1\phi_2}{V_1} \quad (3.5)$$

- เมื่อ χ_{12} = ค่าแรงกระทำของฟลอรี-ฮักกินส์
 ϕ_1, ϕ_2 = สัดส่วนปริมาตรของตัวทำละลายและพอลิเมอร์ตามลำดับ
 V_1 = ปริมาตรโมลาร์ของตัวทำละลาย
 V = ปริมาตรโมลาร์ของระบบ

พิจารณาการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ในโครงร่างรูปลูกบาศก์ สมมติว่าเป็นดังรูป 3.3



รูป 3.3 การจัดตัวของโมเลกุลพอลิเมอร์ในโครงร่างรูปลูกบาศก์

- เมื่อ $\bullet - \bullet$ = โมเลกุลของพอลิเมอร์
 O = โมเลกุลของตัวทำละลาย

โดยโมเลกุลของพอลิเมอร์ประกอบด้วย ส่วนของสายโซ่จำนวนมาก ซึ่งแต่ละหน่วยของสายโซ่ที่มีการจัดเรียงตัวลงในหน่วยเซลล์ต่างๆ จะเรียงตัวได้ในหนึ่งหน่วยเซลล์และอาจติดกับส่วนของสายโซ่เส้นอื่น มีผลทำให้โอกาสในการจัดเรียงตัวของโมเลกุลลดลง ดังนั้น ΔS_m จึงมีค่าต่ำ Flory-Huggins [34] คำนวณหาค่า ΔS_m ของสารละลายพอลิเมอร์ได้ดังนี้

$$\Delta G_m^V = \frac{\Delta G_m}{V} = RT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_1 \phi_2 \chi_{12}}{V_1} \right] \quad (3.7)$$

ส่วนระบบของพอลิเมอร์เบลนด์ได้ประยุกต์นำเอาทฤษฎีโครงสร้างรูปลูกบาศก์ของ Flory-Huggins มาใช้ โดยในระบบประกอบด้วยพอลิเมอร์ผสมกัน 2 ชนิด โดยตั้งสมมติฐานว่าปริมาตรของแต่ละส่วนของโมเลกุลพอลิเมอร์เท่ากับปริมาตรของตัวทำละลาย 1 โมเลกุล ดังนั้น เมื่อแทนค่าปริมาตรของสายโซ่ที่มีขนาดเล็กที่สุด ด้วยตัวแปร V_r และแทนค่าตัวแปรลงในสมการ (3.7) เพราะฉะนั้นมีค่าของ ΔG_m^V ดังสมการ (3.8)

$$\Delta G_m^V = \frac{\Delta G_m}{V} = RT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_1 \phi_2 \chi_{12}}{V_r} \right] \quad (3.8)$$

3.4 ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ (Polymer-Polymer Compatibility) [19, 36]

ในการนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป มาผสมกัน จะมีโอกาสของความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่ผสมกันในระดับโมเลกุลมีอยู่ 3 ลักษณะดังนี้

(ก) การเบลนด์ที่เข้ากันได้ (compatible blends) พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มี 1 วัฏภาค ไม่เกิดการแยกส่วน และมีค่า T_g เพียงค่าเดียว ซึ่งได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติสม่ำเสมอทั้งระบบ

(ข) การเบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ (incompatible blends) พอลิเมอร์ผสมเข้ากันไม่ได้มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) เกิดการแยกส่วน และมีค่า T_g มากกว่า 1 ค่า

(ค) การเบลนด์ที่เข้ากันได้บางส่วน (partially compatible blends) มีสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์แตกต่างกัน ในส่วนที่สามารถผสมเข้ากันได้มีการแลกเปลี่ยนสมบัติซึ่งกันและกัน มีค่า T_g เป็นค่าเดียว แต่มีช่วงกว้าง ในบางสัดส่วนที่ไม่สามารถผสมกันได้จะไม่มีการแลกเปลี่ยนสมบัติ อาจมีค่า T_g หลายค่า หรือมีค่า T_g ค่าเดียว แต่เป็นช่วงกว้าง ดังตัวอย่างเช่น เมื่อนำพอลิเมอร์ 2 ชนิด ที่มีลักษณะกึ่งผลึกมาเบลนด์ได้ว่า ในส่วนที่เป็นอสัณฐานสามารถผสมเข้ากันได้ แต่ในส่วนที่เป็นผลึก จะยึดติดกันแน่น แข็งแรงไม่สามารถผสมเข้ากันได้ จึงทำให้แต่ละส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์มีสมบัติที่แตกต่างกัน แม้จะควบคุมตัวแปรอื่นๆ แล้วก็ตาม

3.4.1 การตรวจสอบความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ [19, 37]

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันมีวิธีตรวจสอบสามารถแบ่งได้ 2 ประเภทใหญ่ คือ วิธีตรวจสอบโดยตรง และวิธีตรวจสอบโดยทางอ้อม มีรายละเอียดดังนี้

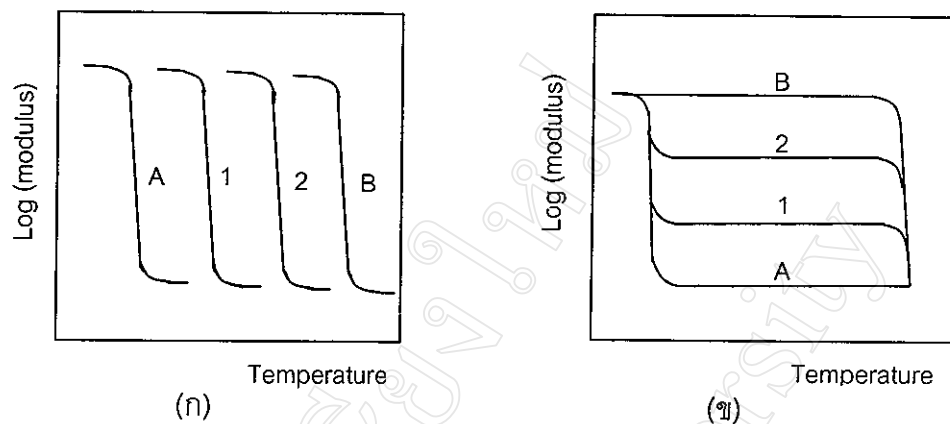
3.4.1.1 วิธีตรวจสอบโดยตรง [38-40] เป็นวิธีที่ใช้เครื่องมือต่างๆ ในการวัดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ มีวิธีการหา คือ

3.4.1.1.1 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature: T_g) ในการวัดค่า T_g ใช้หลักในการวัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิเมอร์ ดังตาราง 3. 1

ตาราง 3.1 แสดงเทคนิคที่ใช้วัดสมบัติของพอลิเมอร์

สมบัติของพอลิเมอร์	เทคนิคที่ใช้
- ปริมาตรจำเพาะ (specific volume)	- ไดลาโตเมตรี (dilatometry)
- ความจุความร้อน (heat capacity)	- ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมตรี (differential scanning calorimetry; DSC)
- ค่าดัชนีการหักเห (refractive index)	- รีแฟรคโตเมตรี (refractometry)
- ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant)	- การวัดค่าไดอิเล็กตริก (dielectric measurement)
- ไดนามิก มอดุลัส (dynamic modulus)	- ไดนามิก เมคานิคอล เทอร์มอล อะนาไลซิส (dynamic mechanical thermal analysis; DMTA)

ในกรณีพอลิเมอร์ที่ผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน มีวัฏภาคเดียว (single phase) และมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เพียงค่าเดียว แสดงในรูป 3.4 (ก) ส่วนกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้มีหลายวัฏภาค (multi phase) แสดงค่า T_g เป็นสองค่า หรือมีค่าเดียว แต่อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมาก ดังแสดงในรูป 3.4 (ข)



รูป 3.4 ค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยที่ (ก) แสดงค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ผสมเข้ากันได้และ (ข) ค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ผสมเข้ากันไม่ได้
เมื่อ 1 = พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วนพอลิเมอร์ A ต่อ B เป็น 70:30
2 = พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วนของพอลิเมอร์ A ต่อ B เป็น 30:70

3.4.1.1.2 ความขุ่นของแผ่นฟิล์ม (transparency of thin films) การตรวจสอบความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยดูความขุ่นของแผ่นฟิล์ม ถ้าแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์มีลักษณะโปร่งใส แสดงว่าพอลิเมอร์ทั้งสองอาจจะผสมเข้ากันได้ ซึ่งดูลักษณะของผสมได้เป็นเนื้อเดียวกัน แต่ถ้าแผ่นฟิล์มมีลักษณะขุ่น หรือมีการแยกส่วน มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน แสดงว่าพอลิเมอร์ทั้งสองอาจจะผสมเข้ากันไม่ได้ หรือผสมเข้ากันได้เพียงบางส่วน โดยใช้การสังเกตดูลักษณะแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์จากสายตา

3.4.1.1.3 กล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคป [41] การส่องดูโครงสร้างจุลภาค การแยกส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยการใช้กล้องอิเล็กตรอนไมโครสโคป ดังเช่น Transmission Electron Microscope (TEM) และ Scanning Electron Microscope (SEM)

3.4.1.2 วิธีตรวจสอบทางอ้อม

วิธีการตรวจสอบทางอ้อม เพื่อวัดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาผสมกันในทางอ้อม โดยใช้เครื่องมือวัดค่าต่างๆ แล้วนำมาเปรียบเทียบกันระหว่างพอลิเมอร์เบลนด์กับพอลิเมอร์ที่ไม่เบลนด์ โดยมีการใช้เครื่องมือที่ใช้วัดสมบัติต่างๆ ได้แก่

3.4.1.2.1 สมบัติทางเชิงกล เช่น ความทนแรงดึง (tensile strength) เป็นความแข็งแรงของพอลิเมอร์ว่าทนแรงดึงได้เท่าไรจึงขาด และความสามารถในการยืด (elongation) ซึ่งเป็นการวัดระยะยืดจนขาดที่แสดงถึงความยืดหยุ่น หรือความแข็งแรงกระด้างของพอลิเมอร์

3.4.1.2.2 การย่อยสลายโดยความร้อนและการออกซิไดซ์ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการย่อยสลาย ตัวแปรทางจุลศาสตร์ และทางเทอร์โมไดนามิกส์

3.4.1.2.3 ความหนาแน่น

3.4.1.2.4 ความหนืด สามารถหาโดยการหาจากเครื่องมือวัดความหนืดต่างๆ เช่น เครื่องรีโอมิเตอร์ (rheometer) หรือหาจากการวัดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ผสมโดยใช้เครื่องออสท์วาลด์วิสโคมิเตอร์ (ostwald viscometer) หรือ เครื่องอัลเบโลฮ์ดวิสโคมิเตอร์ (ubbelohde viscometer)

3.5 หลักเกณฑ์ในการทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ [19]

การนำพอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดมาผสมกัน มีขั้นตอนของการทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้ โดยเริ่มต้นจากการคำนวณหาค่าตัวแปรการละลายของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งนำไปสู่การคำนวณหาค่าของแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด และแรงกระทำที่จุดวิกฤติ หลังจากนั้นนำค่าแรงกระทำทั้งสองมาเปรียบเทียบกับ เพื่อตรวจสอบความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ โดยแบ่งขั้นตอนการทำนายความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เป็น 4 ขั้นตอน ดังนี้

3.5.1 ค่าตัวแปรของการละลาย (Solubility parameter: δ) ของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

โครงสร้างของสาร มีค่ากำลังสองของตัวแปรการละลาย (δ^2) หมายถึง ความหนาแน่นของพลังงานยึดรวม (cohesive energy density; CED) หรือความแข็งแรงของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ทำให้พอลิเมอร์อยู่ในสภาพของเหลวได้ ซึ่งก็คือ พลังงานของการกลายเป็นไอต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

$$\delta^2 = \text{CED}$$

$$\delta = \left[\frac{\Delta E_v}{V} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

เมื่อ ΔE_v = การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในของการระเหย มีหน่วยเป็น cal/mol

V = ปริมาตรโมลาร์ มีหน่วยเป็น cm^3/mol

โดยค่า ΔE_v หาได้จากปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลง เมื่อปริมาตรคงที่ในแต่ละการทดลองส่วนใหญ่จะกระทำที่ความดันคงที่ ซึ่งก็คือ การเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี (ΔH)

จากความสัมพันธ์ระหว่าง ΔE_V กับ ΔH_V ได้ $\Delta E_V = \Delta H_V - RT$ จึงได้ค่า δ เป็น;

$$\delta = \left[\frac{\Delta H_V - RT}{V} \right]^{1/2} \quad (3.10)$$

เมื่อ ΔH_V = ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ
 R = ค่าคงที่ของก๊าซ

แต่สมการ (3.10) ใช้ได้กับโมเลกุลขนาดเล็กเท่านั้น ส่วนในกรณีของพอลิเมอร์เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ฉะนั้นในการละลายกลายเป็นไอได้ต้องให้ความร้อนค่าหนึ่ง แต่ถ้าหากความร้อนที่ใช้มากเกินไป อาจทำให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อน ดังนั้นค่าตัวแปรการละลายของพอลิเมอร์หาได้ โดยใช้วิธีการทดลองในทางอ้อม

โดยทั่วไปพิจารณาพอลิเมอร์ มี 2 แบบ [19] ดังนี้

(ก) พอลิเมอร์แบบมีตัวเชื่อมต่อ การหาจุดสมดุลของการพองตัวของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายแต่ละชนิด ทราบค่าตัวแปรการละลายได้ และถือว่าตัวทำละลายชนิดใดก็ตามที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการพองตัวสูงสุด มีค่าตัวแปรการละลายเท่ากับค่าตัวแปรการละลายของพอลิเมอร์

(ข) พอลิเมอร์แบบไม่มีตัวเชื่อมต่อ ในการหาค่าความหนืดอินทรีนซิกของพอลิเมอร์แบบไม่มีตัวเชื่อมต่อในตัวทำละลายที่ต่างกัน จะถือว่าค่าตัวแปรการละลายของพอลิเมอร์มีค่าเท่ากับค่าตัวแปรการละลายของตัวทำละลายชนิดที่มีความหนืดสูงสุด

ในการวัดค่า δ ของพอลิเมอร์จากกระบวนการที่กล่าวมา จะใช้เวลาในการทดลองนานสำหรับพอลิเมอร์โดยทั่วไป ใช้การประมาณค่า δ ได้ โดยใช้ค่าความร้อนของการระเหย (heat of vaporisation; ΔH_V) จากอะตอม หรือกลุ่มของอะตอม แล้วนำมารวมกันเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งมีวิธีอยู่หลายวิธีด้วยกัน คือ

3.5.1.1 วิธีของ Dunkel [42] หาค่าความร้อนของการระเหย โดยหาได้จาก

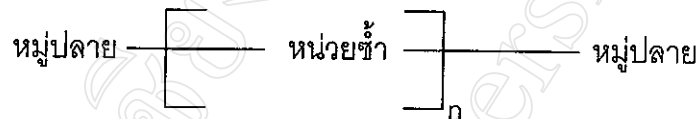
$$\Delta H_V = \sum \Delta h_i \quad (3.11)$$

เมื่อ Δh_i เป็นความร้อนโมลาร์ของการระเหยของอะตอม หรือกลุ่มอะตอมต่างๆ

แทนค่าที่ได้ลงในสมการ (3.10) จะได้เป็น

$$\delta = \left[\frac{\sum \Delta h_i}{v} - \frac{RT}{v} \right]^{1/2} \quad (3.12)$$

ส่วนพอลิเมอร์ที่เป็นสายโซ่โมเลกุล ประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำๆ กัน คือ



จากสมการ (3.12) เมื่อพิจารณาในเทอมแรกได้ว่า

$$\frac{\sum \Delta h_i}{v} = \rho \left[\frac{\sum \Delta h_{ir}}{M_r} + \frac{\sum \Delta h_{ie}}{M_e} \right] \quad (3.13)$$

เมื่อ M_r และ M_e เป็น มวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำและหมู่ปลาย และ $\sum \Delta h_{ir}$ กับ $\sum \Delta h_{ie}$ เป็นผลรวมของความร้อนโมลาร์ของการระเหยของอะตอม หรือกลุ่มอะตอมของหน่วยซ้ำและหมู่ปลายตามลำดับ

เนื่องจากพอลิเมอร์ประกอบด้วยหน่วยซ้ำกันจำนวนมากมาต่อกันเป็นสายโซ่ยาว ดังนั้น มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะคิดจากการรวมกันของมวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำและหมู่ปลาย แต่เนื่องจากมวลโมเลกุลของหมู่ปลายมีค่าน้อย จึงสามารถตัดเทอม $\sum \Delta h_{ie}/M_e$ ทิ้งได้ และจากสมการ (3.12) เมื่อพิจารณาในเทอมที่ 2

$$\frac{RT}{v} = \frac{\rho RT}{M} \quad (3.14)$$

เนื่องจากพอลิเมอร์มีมวลโมเลกุลสูง ทำให้เทอมของ $\rho RT/M$ มีค่าน้อยมาก จึงสามารถตัดทิ้งได้ ดังนั้นสามารถลดรูปสมการ (3.14) ได้เป็น

$$\delta = \left[\frac{\rho \sum \Delta h_{ir}}{M_r} \right]^{1/2} \quad (3.15)$$

3.5.1.2 วิธีการของ Small [43] การหาค่า δ โดยการคำนวณจากค่าคงที่ของการดึงดูดโมลาร์ (molar attraction constant; f_i)

$$\delta = \frac{\rho \sum f_{ir}}{M_r} \quad (3.16)$$

เมื่อ M_r เป็นมวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์โดยไม่คิดมวลโมเลกุลของหมู่ปลายในสายโซ่พอลิเมอร์ ส่วน $\sum f_{ir}$ เป็นผลรวมของค่าคงที่ของการดึงดูดโมลาร์ของกรุปต่างๆ ที่อยู่ในหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์

3.5.1.3 วิธีการของ Hoy [43] เป็นวิธีการปรับปรุงค่า f_i ใหม่ แต่ก็ยังอยู่บนพื้นฐานของวิธีของ Small

3.5.1.4 วิธีการของ Fedors [44] วิธีนี้ใช้เพื่อหาตัวแปรการละลายของพอลิเมอร์เมื่อไม่ทราบความหนาแน่น ซึ่งสามารถใช้ได้กับพอลิเมอร์ทุกชนิด โดยอาศัยความรู้ทางโครงสร้างในการประมาณค่าพลังงานของการกลายเป็นไอ (energy of evaporation; E_v) และปริมาตรโมลาร์ ได้ค่า δ โดยประมาณ ได้ดังนี้

$$\delta = \left[\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

เมื่อ $\sum \Delta e_i$ = ผลรวมของพลังงานของการกลายเป็นไอของอะตอมและกลุ่มอะตอมต่างๆ

$\sum \Delta v_i$ = ผลรวมของปริมาตรโมลาร์ของการกลายเป็นไอของอะตอมและกลุ่มอะตอมต่างๆ

วิธีการของ Fedors ถ้าพอลิเมอร์มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) มากกว่า 25°C ผลรวมของ V ที่คำนวณได้ จะมีค่าน้อยกว่าค่าที่ได้จากการทดลองเสมอ ดังนั้นต้องมีการเพิ่มค่าการปรับแก้ (correction factor) เข้าไปในเทอมของ V ดังนี้

$$V = \sum \Delta v_i + 2m \quad \text{สำหรับ } m \geq 3$$

$$V = \sum \Delta v_i + 4m \quad \text{สำหรับ } m < 3$$

เมื่อ m เป็น จำนวนอะตอมในสายโซ่หลัก (main chain skeletal atoms) ในหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์

การคำนวณหาค่า δ ของพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน ใช้การคำนวณในหัวข้อ 3.5.1.1-3.5.1.4 แต่ถ้าเป็นโคพอลิเมอร์ สามารถคำนวณค่า ได้ดังนี้

$$\delta_c = \sum \delta_i \phi_i \quad (3.18)$$

เมื่อ δ_c = ค่าตัวแปรการละลายของโคพอลิเมอร์

δ_i = ค่าตัวแปรการละลายของพอลิเมอร์ i

ϕ_i = สัดส่วนปริมาตรของพอลิเมอร์ i

3.5.2 การคำนวณหาค่าแรงกระทำ (Interaction parameter; χ_{12}) สำหรับพอลิเมอร์ทั้งสอง ชนิดค่าแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2 หาได้จากสมการ (3.19)

$$\chi_{12} = \frac{V_r(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (3.19)$$

เมื่อ χ_{12} = ค่าแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง

δ_1 = ค่าตัวแปรการละลายสำหรับพอลิเมอร์ชนิดที่ 1

δ_2 = ค่าตัวแปรการละลายสำหรับพอลิเมอร์ชนิดที่ 2

T = อุณหภูมิสมบูรณ์ มีหน่วย; K

R = ค่าคงที่ของก๊าสมีค่าเท่ากับ 1.987 cal / (deg-mole)

V_r = ปริมาตรโมลาร์ของพอลิเมอร์ที่มีหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุด

3.5.3 การหาค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤติ (Critical interaction parameter; $(\chi_{12})_{cr}$)

ค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤติ $(\chi_{12})_{cr}$ คำนวณได้จากค่าดีกรีพอลิเมอร์ไอโซชัน ดังสมการ

$$(\chi_{12})_{cr} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}} \right]^2 \quad (3.20)$$

โดยที่ x_1 และ x_2 เป็นดีกรีของพอลิเมอร์ไอโซชันของพอลิเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2

เมื่อดีกรีของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น ผลที่ตามมาคือ ค่า $(\chi_{12})_{cr}$ มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว นั่นคือ โอกาสที่พอลิเมอร์สองชนิดนั้นผสมเข้ากันได้มีค่าลดลง ในกรณีที่ต้องพิจารณาประกอบของพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนต่างๆ สามารถคำนวณหาค่าได้ดังสมการ (3.21)

$$(\chi_{12})_{sp} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_1 \phi_1} + \frac{1}{x_2 \phi_2} \right] \quad (3.21)$$

เมื่อ $(\chi_{12})_{sp}$ = ค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤติที่สัดส่วนจำเพาะ (specific composition)

ϕ_1 = สัดส่วนปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ชนิดที่ 1

ϕ_2 = สัดส่วนปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ชนิดที่ 2

x_1 = ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเมอร์ชนิดที่ 1

x_2 = ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเมอร์ชนิดที่ 2

3.5.4 เปรียบเทียบระหว่างค่าแรงกระทำ; χ_{12} กับค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤติ; $(\chi_{12})_{cr}$

การเปรียบเทียบระหว่างค่าแรงกระทำกับค่าแรงกระทำที่จุดวิกฤติสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณีดังนี้คือ ในกรณีแรกองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมทั้งสองมีอัตราส่วนที่เท่ากันได้ว่า ถ้าค่า $\chi_{12} > (\chi_{12})_{cr}$ แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์มีโอกาสที่จะเบลนด์เข้ากันได้บ้างเพียงบางส่วน (partial compatible blends) หรือเบลนด์เข้ากันไม่ได้เลย (incompatible blends) จะเกิดการแยกวัฏภาค และมีการแยกส่วนออกจากกัน แต่ถ้าค่า $\chi_{12} < (\chi_{12})_{cr}$ แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์ จะมีโอกาสเบลนด์เข้ากันได้ทุกสัดส่วน (compatible blends)

แต่ในกรณีที่ต้องพิจารณาประกอบของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วนในการเบลนด์ต่างกัน จะทำการเปรียบเทียบค่า χ_{12} กับ $(\chi_{12})_{sp}$ แทน $(\chi_{12})_{cr}$ ซึ่งได้ผลการเปรียบเทียบที่คล้ายคลึงกัน คือ ถ้า $\chi_{12} > (\chi_{12})_{sp}$ แสดงว่า พอลิเมอร์เบลนด์มีโอกาสที่จะเบลนด์เข้ากันได้บ้างบางส่วน หรือเบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ จึงเกิดแยกวัฏภาคและมีการแยกส่วนออกจากกัน แต่ถ้า $\chi_{12} < (\chi_{12})_{sp}$ แสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์มีโอกาสที่เบลนด์เข้ากันได้ทุกสัดส่วนและมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน

3.6 ลักษณะความสามารถเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ [19, 36, 46]

การศึกษาความสามารถในการผสมเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ ดูได้จากลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเชิงกล การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิทั้ง T_m และ T_g ขนาดและการจัดเรียงตัว รวมถึงแผนผังวัฏภาค (phase diagram) ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

3.6.1 ลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางเชิงกล

การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ เพื่อให้สามารถผสมเข้ากันได้ โดยการทำเป็นแผ่นฟิล์มหรือการหลอมตัวผสมกัน ถ้าพอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถผสมเข้ากันได้มีลักษณะโปร่งใส เมื่อสังเกตด้วยสายตาจะเห็นเป็นเนื้อเดียวกัน สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ควรผสมกันตามอัตราส่วนของส่วนประกอบทั้งสองพอลิเมอร์ที่มาทำการเบลนด์กัน หรือควรแสดงสมบัติที่ไม่อินเอนที่เป็นสมบัติของพอลิเมอร์ตัวใดตัวหนึ่ง หรืออาจจะมีสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ดีกว่าเดิมภายใต้พฤติกรรมเฉพาะที่ทำเป็นแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ผสมเข้ากันได้บางส่วน หรือผสมเข้ากันไม่ได้นั้น อาจมองด้วยสายตา แล้วว่ามีลักษณะโปร่งใสเหมือนกับว่าสามารถผสมกันได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากอาจเป็นเพราะแผ่นฟิล์มมีความบางมาก จึงยอมให้แสงสามารถส่องผ่านส่วนหนึ่งส่วนใดของทั้งสองส่วนประกอบทั้งสองพอลิเมอร์จะแสดงปรากฏการณ์ที่แผ่นฟิล์มมีลักษณะที่ใสได้ นอกจากนั้นอาจมีสาเหตุมาจากแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน ที่แสดงลักษณะใสเป็นเพราะพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาเบลนด์มีดัชนีหักเหของแสงใกล้เคียง หรืออาจมีผลมาจากการกระจายตัวของโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เป็นระเบียบ จึงทำให้การมองเห็นว่ามีลักษณะใสเหมือนกับว่าจะเป็นการผสมเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนใหญ่สมบัติทางเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์จะมีค่าดีขึ้น ถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาผสมกันนั้นสามารถผสมเข้ากันได้ดี [47] ดังเช่น ความทนต่อแรงดึงในระบบของพอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถผสมกันได้ดี มีค่าสูงกว่าของแต่ละพอลิเมอร์เดี่ยวๆ ที่นำมาเบลนด์

ส่วนในการทำพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีการหลอมตัวผสม ในกรณีพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นกิ่งผลึก ถ้าทำที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว ส่วนที่เป็น ออสัณฐานจะสามารถผสมเข้ากันได้ ทำให้มีค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ต่ำกว่า T_g ของพอลิเมอร์เดี่ยวๆ ของตัวที่มีค่า T_g สูง จึงทำให้มีความยืดหยุ่นมากขึ้นในกรณีที่ต้องการปรับปรุงความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ แต่ในส่วนที่เป็นผลึกจะไม่สามารถผสมกันได้ ในกรณีทำการหลอมที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลว จะทำให้ส่วนที่เป็นผลึกหลอมตัวกลายเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง ซึ่งมีผลทำให้มีความสามารถผสม

เข้ากันได้ดีขึ้น มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์เมื่อทำให้เย็นลงอย่างช้าๆ โมเลกุลของพอลิเมอร์แต่ละตัวมีการจัดเรียงตัวไปในแนวเดียวกัน มีความหนาแน่นสูง จึงสามารถเกิดผลึกได้ในแต่ละส่วนของพอลิเมอร์รวมกันอยู่ในพอลิเมอร์เบลนด์ ทำให้มีส่วนของผลึกมากขึ้น จึงมีผลทำให้มีสมบัติทางเชิงกลดีขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าความทนแรงดึงจะมีค่าเพิ่มขึ้น เป็นต้น

3.6.2 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

3.6.2.1 สัดส่วนมีผลต่อค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g)

การตรวจสอบความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ ซึ่งจะมีเกณฑ์มาตรฐานดูได้จากค่าของค่า T_g โดยถ้าพอลิเมอร์เบลนด์สามารถผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน มีค่า T_g เพียงค่าเดียว และค่า T_g พอลิเมอร์เบลนด์ต้องอยู่ระหว่างค่า T_g ของแต่ละพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน ซึ่งแนวโน้มของค่า T_g จะแปรตามสัดส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถวัดได้จากเครื่อง DSC เปรียบเทียบกับค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่คำนวณได้ในทางทฤษฎี โดยอาศัยสมการของ Fox [48] แต่ถ้าพอลิเมอร์เบลนด์ผสมเข้ากันไม่ได้ หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน มีค่า T_g 2 ค่า ซึ่งเป็นค่า T_g ของแต่ละพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน หรืออาจมีเพียงค่าเดียวแต่จะมีช่วงกว้าง

การหาค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL โดยอาศัยสมการของ Fox ดังแสดงในสมการ (3.19)

$$\frac{1}{T_{g(PLLA-PCL)}} = \frac{W_{PLLA}}{T_{g(PLLA)}} + \frac{W_{PCL}}{T_{g(PCL)}} \quad (3.19)$$

เมื่อ

$T_{g(PLLA-PCL)}$ = ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA กับ PCL มีหน่วย; K

$T_{g(PLLA)}$ = ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLLA มีค่าเป็น 333 K

$T_{g(PCL)}$ = ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PCL มีค่าเป็น 213 K

W_{PLLA} = สัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLLA

W_{PCL} = สัดส่วนโดยน้ำหนักของ PCL

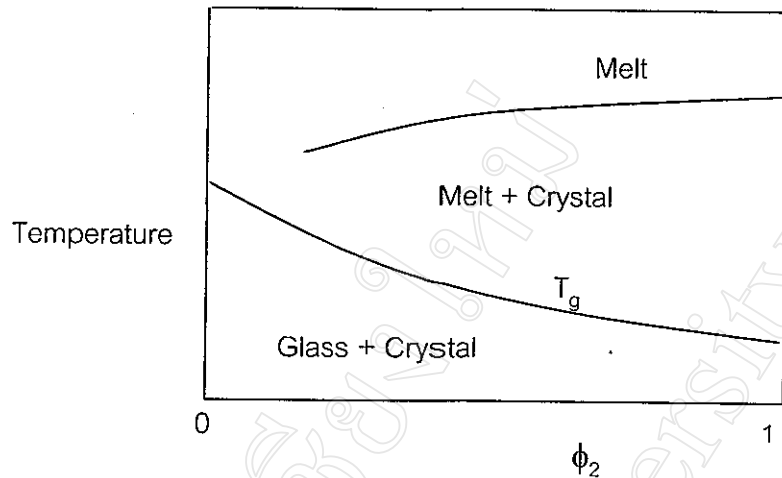
จากสมการ (3.19) เมื่อคำนวณหาค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่สัดส่วนต่างๆ โดยอาศัยสมการของ Fox แสดงไว้ในตาราง (3.2)

ตาราง 3.2 ค่า T_g ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLLA และ PCL ที่สัดส่วนต่างๆ

สัดส่วนของ PLLA /PCL	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	40/60	0/100
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	60	42	26	12	-1	-24	-60

3.6.2.2 การเปลี่ยนแปลงที่จุดหลอมเหลว [47]

โดยทั่วไปถ้าวัสดุเป็นโลหะ ในการผสมโลหะเข้าด้วยกันที่จุดเหนือจุดหลอมเหลวโลหะจะสามารถหลอมตัวผสมเข้ากันได้กับวัสดุอื่น แต่ถ้าวัสดุนั้นเป็นพอลิเมอร์ การผสมพอลิเมอร์เข้ากันจะแตกต่างจากโลหะก็ตรงที่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นกิ่งผลึก ดังนั้นการผสมพอลิเมอร์มีอยู่ 2 กรณี คือ ในกรณีที่ทำการผสมที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิของการหลอมเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์จะสามารถผสมเข้ากันได้บางส่วนคือ จะผสมเข้ากันได้ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน แต่ในส่วนที่เป็นผลึกไม่สามารถผสมเข้ากันเพราะพอลิเมอร์ส่วนที่เป็นผลึก จะมีขนาดและความจุที่แน่นอน มีความแข็งแรงสูง แต่ในกรณีที่ทำการเบลนด์ที่อุณหภูมิในการหลอมสูงกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์สามารถผสมเข้ากันได้มากขึ้น อาจมาจากในส่วนที่เป็นผลึกหลอมตัวเป็นของเหลวหนึ่งดี รวมกับจากส่วนของอสัณฐานทำให้สามารถผสมกันได้มากขึ้น การเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์เบลนด์มักเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว ดังรูป 3.5 เป็นลักษณะการเปลี่ยนแปลงการแบ่งขอบเขตต่างๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ มีการเปลี่ยนแปลงจากส่วนที่มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่าค่า T_g ไปเป็นส่วนที่มีลักษณะยืดหยุ่นคล้ายยางที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะเป็นการเปลี่ยนสถานะของส่วนที่เป็นอสัณฐาน แต่ในส่วนที่เป็นผลึกจะไม่เกิดเปลี่ยนแปลง จนกระทั่งอุณหภูมิสูงกว่า T_m จึงทำให้ส่วนที่เป็นผลึกหลอมได้



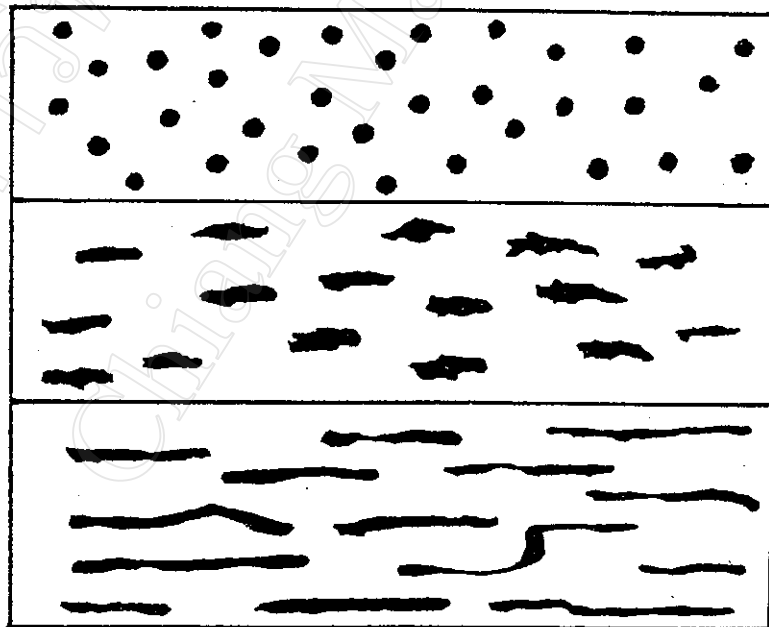
รูป 3.5 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของส่วนต่างๆ ของพอลิเมอร์
เมื่อ ϕ_2 เป็นเศษส่วนโดยน้ำหนักของส่วนผสมที่ 2

3.6.2.3 โอกาสความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่จะมีโอกาสผสมเข้ากันได้ในระดับโมเลกุลนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังเช่น ลักษณะโครงสร้างทางเคมี โดยที่ถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาเบลนด์กันมีโครงสร้างทางเคมีที่เหมือนกัน ทำให้มีโอกาสผสมเข้ากันได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างทางเคมีต่างกัน ปัจจัยต่อมาคือน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีผลต่อความเข้ากันได้ของการเบลนด์คือ ถ้าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะสามารถผสมเข้ากันได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สัดส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาเบลนด์กัน เมื่อให้พอลิเมอร์ตัวหนึ่งเป็นตัวหลัก เช่น PLLA แล้วนำพอลิเมอร์อีกตัวหนึ่งมาเบลนด์ เช่น PCL จะได้ว่าที่สัดส่วนของพอลิเมอร์ตัวที่สองที่นำมาเบลนด์ในปริมาณน้อยๆ จะมีโอกาสความเข้ากันได้มากกว่าสัดส่วนของพอลิเมอร์ตัวที่สองที่นำมาเบลนด์ในปริมาณมาก ดังนั้นในการทดลองจึงทำการผสม PCL เข้าไปใน PLLA ในปริมาณน้อยๆ คาดว่าน่าจะมีโอกาสความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์มากขึ้น ส่วนสภาวะในการเบลนด์และกระบวนการผลิตเป็นปัจจัยที่สำคัญ ทั้งวิธีในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ที่แปรอุณหภูมิและเวลาในการเบลนด์ รวมถึงกระบวนการผลิตทุกอย่างล้วนมีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสิ้น และปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ พื้นผิวสัมผัส (interface) แรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์และดีกรีของการยึดติดกันของพอลิเมอร์ทั้งสอง โดยปกติถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองมีแรงกระทำระหว่างกัน มีการเชื่อมโยงให้เกิดการยึดติดกัน หรืออาจเกิดการแลกเปลี่ยนตรงกลุ่มเอสเทอร์ (transesterification) ที่จะช่วยทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีโอกาสผสมเข้ากันได้ดีขึ้นอาจส่งผลทำให้มีสมบัติทางเชิงกลดีขึ้น

กว่าเดิม ดังนั้นถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่มีแรงกระทำในการยึดหรือการผสมเข้ากันไม่ได้ ทำให้สมบัติเชิงกลไม่ดีนัก สามารถแก้ไขโดยการใส่สารที่ช่วยทำให้พอลิเมอร์มีแรงกระทำต่อกัน หรือยึดติดกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนกันระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดได้ดีขึ้น จะเรียกสารที่ใส่ลงไปนี้ว่า “coupling agents” ส่วนปัจจัยที่มีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์อีกอย่างคือ เรื่องของขนาดและการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ทั้งสองส่วนที่ผสมกัน ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของพอลิเมอร์ ขบวนการผลิต ขบวนการขึ้นรูป ขบวนการอบผ้าใบ หรือการปั่นเป็นเส้นใย จึงมีผลต่อความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ ในขณะที่อยู่ในขบวนการผลิต

ในกรณีที่ทำเป็นแผ่นฟิล์ม จากการสังเกตลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ได้ว่า ถ้ามีลักษณะใส ดูเป็นวัสดุเนื้อเดียวและมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันแสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์สามารถผสมเข้ากันได้ แต่ถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถผสมเข้ากันได้หรือผสมเข้ากันได้บ้างจะมีลักษณะแผ่นฟิล์มภายนอกมองดูทึบแสง ทั้งนี้อาจขึ้นอยู่กับขนาดและการจัดเรียงตัวของส่วนผสมทั้งสองส่วนว่ามีการจัดเรียงตัวของส่วนต่างๆ แตกต่างกัน หรือจะมีการกระจายตัวของพอลิเมอร์ตัวหนึ่งในพอลิเมอร์อีกตัวหนึ่งที่มีการแยกส่วนที่มองเห็นได้ชัดเจน ทำให้เกิดการกระเจิงของแสงที่ส่องผ่านพอลิเมอร์เบลนด์ต่างกัน อาจมีลักษณะการกระจายของพอลิเมอร์ ดังรูป 3.6



รูป 3.6 ลักษณะการกระจายของพอลิเมอร์

จากรูป 3.6 ซึ่งจะเป็นลักษณะการกระจายตัวของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง โดยจะมีลักษณะเป็นรูปหยดทรงกลม ดังภาพบน หรืออาจเกิดการกระจายตัวของหยดทรงกลมหรือเป็นสายไปทางด้านข้างทั้งสองทิศทางดังรูปกลางและล่างตามลำดับ

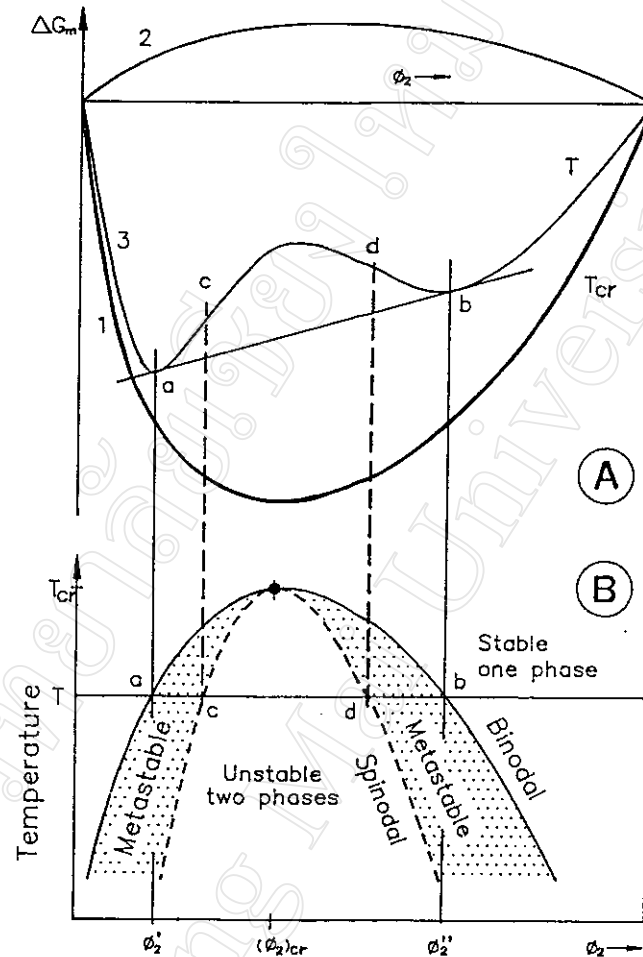
3.6.3 ลักษณะของสัณฐานวิทยา

การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้เหมาะสมในการนำไปใช้งาน สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือลักษณะสัณฐานวิทยา โดยถ้าต้องการปรับปรุงสมบัติและผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์ ควรทำการปรับปรุงและควบคุมสัณฐานวิทยา ในการนำพอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดมาผสมกัน ได้ลักษณะสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับลักษณะการเบลนด์ว่าจะสามารถผสมเข้ากันได้ หรือผสมเข้ากันไม่ได้หรือผสมเข้ากันได้บางส่วน นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับธรรมชาติของพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาเบลนด์กัน การจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ผสมและการกระจายตัวของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง สิ่งเหล่านี้จะมีผลทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่ต่างกัน

ซึ่งการศึกษาความเข้ากันได้ที่ได้จากลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยการพิจารณาแผนผังวัฏภาค (phase diagram) เพื่อจะดูลักษณะการแยกส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยอาศัยสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ ที่ได้จากการพล็อตกราฟหาความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระกิบส์ (ΔG_m^V) ที่แปรตามสัดส่วน โดยไม่ขึ้นกับปริมาตร (V) ดังสมการ (3.20) และ รูป 3.7

$$\Delta G_m^V = \frac{\Delta G_m}{V} = RT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_1 \phi_2 \chi_{12}}{V_r} \right] \quad (3.20)$$

จากสมการ (3.20) เมื่อนำข้อมูล ΔG_m^V และ ϕ_2 มาพล็อตกราฟ ณ อุณหภูมิหนึ่ง โดยทำการแปรสัดส่วนไปเรื่อยๆ ได้เส้นกราฟมา 1 เส้นตาม ϕ_2 แต่ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนไปก็จะได้เส้นกราฟเปลี่ยนตาม ดังรูป 3.7



รูป 3.7 กราฟ(A): ความสัมพันธ์ของ ΔG_m^V ที่แปรสัดส่วนปริมาตรของส่วนประกอบที่ 2 (ϕ_2) ได้กราฟเส้นที่ 1 เป็นการผสมที่เข้ากันได้ทุกสัดส่วน; กราฟเส้นที่ 2 เป็นการผสมที่เข้ากันไม่ได้ และกราฟเส้นที่ 3 เป็นการผสมที่เข้ากันได้บางส่วน
กราฟ(B): ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิ กับ ϕ_2 ของพอลิเมอร์ที่ผสมเข้ากันได้บางส่วน

จากกราฟในรูป 3.7 สามารถอธิบายได้คือ เส้นกราฟที่ 1 ในรูป 3.7(A) เมื่อ ΔG_m^V มีค่าต่ำกว่าศูนย์ เมื่อทำการแปรสัดส่วนปริมาตร (ϕ_2) ได้กราฟเป็นรูปโค้งหงาย ในกรณีของการผสมของพอลิเมอร์เบรนด์ที่สามารถผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน โดยที่จะมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน

ในกรณีที่ ΔG_m^v มีค่าสูงกว่าศูนย์ เมื่อทำการแปรค่า ϕ_2 ได้กราฟเส้นที่ 2 ในรูป 3.7 ④ ได้กราฟเป็นรูปโค้งคว่ำ ได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่ผสมเข้ากันไม่ได้ในทุกสัดส่วน

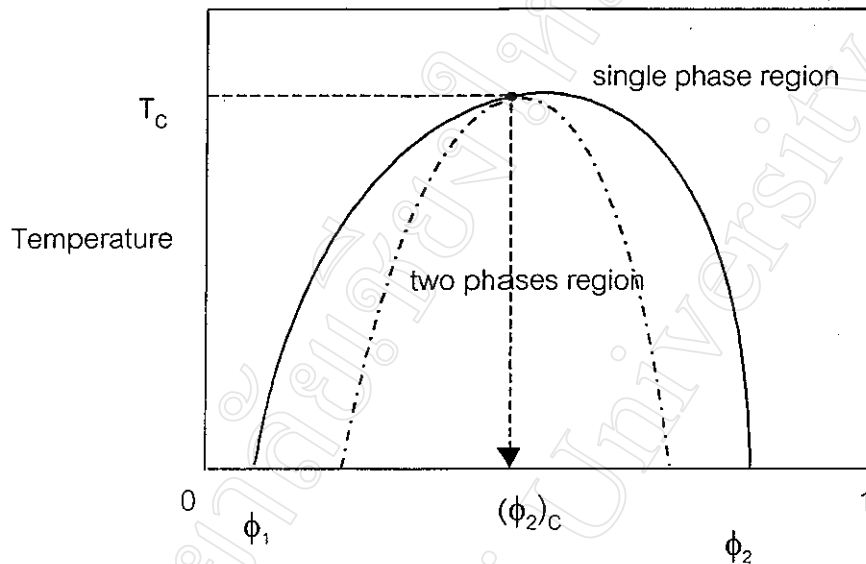
แต่สำหรับการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการผสมที่เข้ากันได้บางส่วน ได้กราฟเส้นที่ 3 ในรูป 3.7 ④ ได้กราฟเป็นรูปโค้งหงาย เมื่อมีค่า ΔG_m^v มีค่าต่ำกว่าศูนย์ โดยเส้นกราฟที่ได้มีจุดต่ำสุด 2 จุด คือ จุด a และ b ที่สัดส่วน ϕ_2' และ ϕ_2'' ตามลำดับ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ

การพล็อตกราฟระหว่าง ΔG_m^v กับ ϕ_2 เพื่อศึกษาถึงความเข้ากันได้ของคู่พอลิเมอร์คู่ใดคู่หนึ่ง มองเห็นการแยกส่วนได้ยาก ซึ่งการผสมพอลิเมอร์เข้ากันในการทดลองขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสัดส่วน ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการมองลักษณะการแยกส่วน จึงจัดเทอมต่างๆ ใหม่ได้ โดยเป็นการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และ ϕ_2 ที่อาศัยค่าต่างๆ จากกราฟเส้นที่ 3 ในรูป 3.7 ④ ได้ลักษณะกราฟเป็นรูปโค้งคว่ำ ดังรูป 3.7 ⑤ แต่โดยทั่วไป กราฟที่ได้อาจเป็นรูปโค้งคว่ำ (Upper Critical Solution Temperature; UCST) ดังรูป 3.8 หรือรูปโค้งหงาย (Lower Critical Solution Temperature; LCST) ดังรูป 3.9 ขึ้นอยู่กับว่าจะเป็นขบวนการดูดหรือคายความร้อน ซึ่งในกรณีดังรูป 3.7 ④ เป็นรูปโค้งคว่ำ (UCST) เป็นขบวนการดูดความร้อน โดยการผสมของพอลิเมอร์เบลนด์คู่นี้ สามารถผสมเข้ากันได้บางส่วน ซึ่งจากแผนผังวัฏภาค รูป 3.7 ⑤ มีบริเวณที่สำคัญ 3 ส่วน คือ

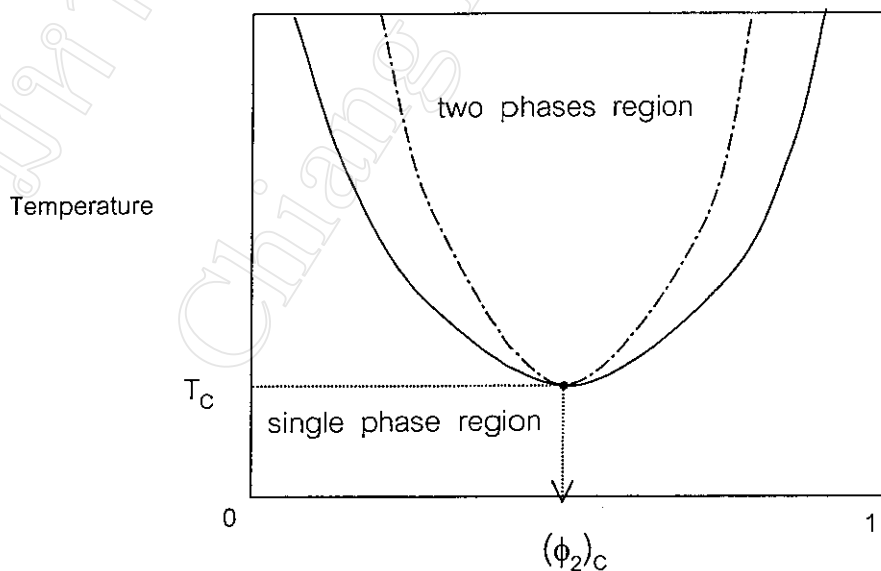
1. บริเวณที่มีความเสถียร (Stable region) เป็นบริเวณที่มีการผสมเข้ากันได้ทุกสัดส่วน มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (single phase)
2. บริเวณที่มีการเปลี่ยนแปลง (Metastable region) เป็นบริเวณที่มีการแยกส่วนเป็นสองส่วนหรือมากกว่า แต่ยังมองเห็นไม่ชัดเจนมากนัก ซึ่งขอบเขตที่แบ่งระหว่าง 2 บริเวณนี้คือเส้น binodal เป็นการแบ่งระหว่างบริเวณที่มีการผสมของสารเป็นเนื้อเดียวกัน กับบริเวณที่มีการแยกส่วน ดังนั้นเส้น binodal จะถือว่าเป็นขอบเขตของการแยกส่วนที่แท้จริง
3. บริเวณที่ไม่มีความเสถียร (Unstable region) เป็นบริเวณที่มีการแยกส่วนเป็นสองส่วนหรือมากกว่า ซึ่งขอบเขตของการแบ่งแยกระหว่างสองส่วนนี้คือ เส้น spinodal ที่ถือเป็นการแยกส่วนอย่างอ่อนๆ แต่ในการทดลองไม่สามารถหาขอบเขตนี้ได้

ค่าอุณหภูมิที่จุดวิกฤติ (T_c) และสัดส่วนวิกฤติ ($(\phi_2)_c$) เป็นค่าที่อุณหภูมิและสัดส่วนที่มีเส้น spinodal และเส้น binodal มาบรรจบติดกัน เป็นการแบ่งขอบเขตระหว่างบริเวณของสารที่เป็นเนื้อเดียวกันกับบริเวณที่มีการแยกส่วนเป็นสองส่วนหรือมากกว่า T_c เป็นค่าอุณหภูมิสูงสุด

ในกรณีของ UCST หรือต่ำสุดในกรณีของ LCST ที่สารพอลิเมอร์ผสมมีการแยกส่วนเป็นสองส่วนถ้าหากอุณหภูมิสูงกว่า T_c ในกรณีของ UCST หรือต่ำกว่าในกรณีของ LCST ได้สารผสมที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันทุกสัดส่วน และสัดส่วนที่อุณหภูมิวิกฤตินี้ เรียกว่า สัดส่วนวิกฤติ

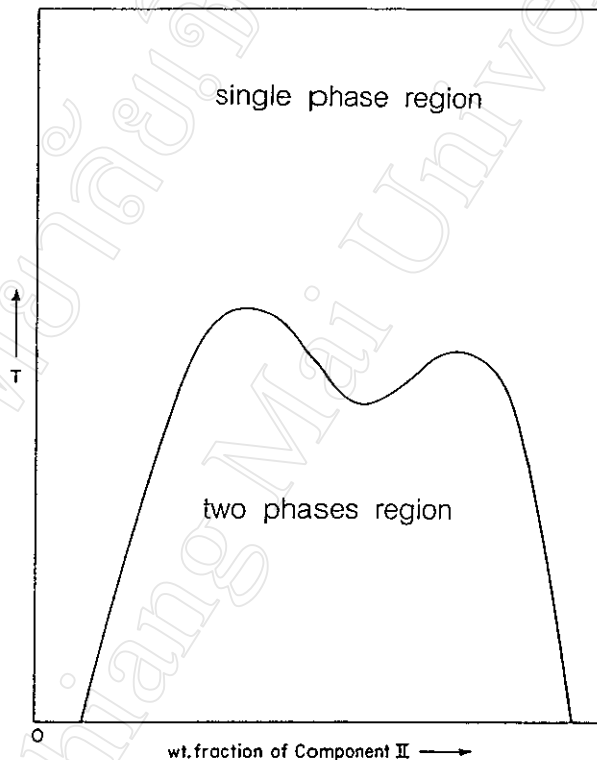


รูป 3.8 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ ϕ_2 ของพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เป็นแบบ UCST โดยที่ — แทน เส้น spinodal และ - - - - แทน เส้น binodal



รูป 3.9 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ ϕ_2 ของพอลิเมอร์เบลนด์ ที่เป็นแบบ LCST โดยที่ — แทน เส้น spinodal และ - - - - แทน เส้น binodal

ลักษณะของแผนผังวัฏภาคจะมีหลายรูปแบบดังที่กล่าวมา ในกรณีของสารที่เป็นพวกมอนอดีสเพอร์ส (monodisperse) ที่เป็นแผนผังวัฏภาคของสารที่มีขนาดเล็ก และมีขนาดโมเลกุลเท่าๆ กัน แต่ในกรณีการผสมของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ส่วนใหญ่เป็นพวกพอลิดีสเพอร์ส (polydisperse) ที่ประกอบด้วยสายโซ่ขนาดต่างๆ ปะปนกัน จึงได้แผนผังวัฏภาคที่มีลักษณะต่างไปจากสารพวกมอนอดีสเพอร์ส คือ เกิดการแยกส่วนที่ไม่ชัดเจน หรืออาจมีแผนผังวัฏภาคกว้าง มีรูปทรงที่ไม่สมมาตร บิดเบี้ยว ตัวอย่างดังรูป 3.10



รูป 3.10 แสดงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ ϕ_2 ของพอลิเมอร์เบลนด์ของพวกพอลิดีสเพอร์ส (polydisperse) ที่เป็นแบบ UCST