

ผลของยางนาในต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของเคโอดิน/ไอโซแทคติก  
พอลิพรพิลีนเบลนด์



นายณัฐพร ลายคราม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF NANO RUBBER ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND MECHANICAL  
PROPERTIES OF KAOLIN/ISOTACTIC POLYPROPYLENE BLEND

Mr. Nattaporn Laikram



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2014  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของยางนาในต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกล ของเคโอดิน/ไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนเบลนด์
โดย	นายณัฐพร ลายคราม
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร์ ชวศิริ)  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)  
..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพุกกะ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. สุธีร์วัฒน์ สมิ้งพราย)

ณัฐพร ลายคราม : ผลของยางนาโนต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของเคโอลิน/ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีนเบลนด์ (EFFECT OF NANO RUBBER ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND MECHANICAL PROPERTIES OF KAOLIN/ISOTACTIC POLYPROPYLENE BLEND) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ศิริลักษณ์ ฟูมประดับ, 75 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสารก่อผลึกบีตาชนิด สไตรีน บิวทาไดอีน ขนาดอนุภาคนาโน (nano-SBR) ต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต iPP (iPP ผสม PP-g-MA และ kaolin) ผลการศึกษาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันและดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์พบว่า nano-SBR สามารถเหนี่ยวนำให้คอมพอสิต iPP เกิดผลึกบีตาได้ ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกบีตา ( $k_b$ ) ที่ตรวจพบแปรผันตรงกับอัตราส่วนระหว่าง nano-SBR ต่อเคโอลิน นอกจากนี้ผลึกบีตาที่เกิดขึ้นส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติความต้านทานแรงกระทำของคอมพอสิต iPP โดยตรวจพบค่าความต้านทานแรงกระทำ 3.52 กิโลจูลต่อตารางเมตร และค่า  $k_b$  0.20 สูงที่สุดในคอมพอสิต iPP ที่มี PP-g-MA เคโอลิน และ nano-SBR 5 5 และ 0.5 ส่วนใน iPP หนึ่งร้อยละ ตามลำดับ การใส่ nano-SBR ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงกระทำเพิ่มขึ้นร้อยละ 11 และมีค่าความต้านทานแรงดัดโค้งลดลงร้อยละ 3 ตามลำดับเมื่อเปรียบเทียบกับคอมพอสิต iPP ที่ไม่มีการเติม nano-SBR



สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

## 5472402223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: BETA CRYSTAL / ISOTACTIC POLYPROPYLENE (IPP) / B-NUCLEATING AGENT / CRYSTALLIZATION

NATTAPORN LAIKRAM: EFFECT OF NANO RUBBER ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR AND MECHANICAL PROPERTIES OF KAOLIN/ISOTACTIC POLYPROPYLENE BLEND.  
ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. SIRILUX POOMPRADUB, 75 pp.

In this research, the effect of beta-nucleating agent as nano-styrene butadiene rubber (nano-SBR) on the crystallization behavior and mechanical properties of iPP composite (iPP mixed with PP-g-MA and kaolin) was studied. X-ray diffraction and differential scanning calorimeter results revealed that nano-SBR could induce beta-crystal in iPP composites. The fraction of beta-crystal phase ( $k_b$ ) is proportional to the ratio of nano-SBR to kaolin content. Moreover beta-crystal affected to the improvement of impact resistance of iPP composites. The highest impact resistance ( $3.52 \text{ kJ/m}^2$ ) and  $k_b$  value (0.20) were found in the iPP composite containing PP-g-MA 5 phr, kaolin 5 phr and nano-SBR 0.5 phr respectively. The addition of nano-SBR resulted in the increase in impact resistance by 11% and the decrease in stiffness property by 3% compared to the iPP composite without adding nano-SBR.



Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science  
Student's Signature .....  
Advisor's Signature .....

Academic Year: 2014

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ประจำภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นอย่างสูงสำหรับ ความเมตตา กรุณา ความเอาใจใส่ดูแล รวมถึงการให้คำปรึกษา คำแนะนำดี ๆ ในการทำวิจัย ตลอดจนการตรวจทานและแก้ไขจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงซึ่งประกอบไปด้วย รองศาสตราจารย์ ดร. วรินทร์ ชวศิริ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์ กรรมการหลักสูตร และ ดร.สุธีร์วัฒน์ สมิงพราย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ จากหน่วยงานเทคโนโลยีและนวัตกรรม บริษัท พีทีที โกลบอล เคมิคอล จำกัด (มหาชน)

ขอขอบคุณผู้บังคับบัญชา และพนักงานฝ่ายศูนย์วิเคราะห์และห้องปฏิบัติการ บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ที่มีความเข้าใจและให้การสนับสนุนอย่างเต็มที่ รวมถึงการสนับสนุนวัสดุและเครื่องมือวิเคราะห์ในการทำวิจัยในครั้งนี้

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบคุณสมาชิกทุกคนในครอบครัว สำหรับกำลังใจและการให้ความสนับสนุนอย่างเต็มที่ในการศึกษาปริญญาโทมาบัดนี้



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

**สารบัญ**

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญรูปภาพ .....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ปัญหาและความเป็นมาของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	5
2.1 พอลิโพรพิลีน (Polypropylene: PP) .....	5
2.1.1 ชนิดของพอลิโพรพิลีน.....	6
2.1.2 กลไกการเกิดผลึก .....	7
2.1.3 โครงสร้างผลึกและภาวะพหุสัณฐานของ PP (Crystal structure and crystallographic of PP).....	8
2.2 สารก่อผลึก .....	13
2.3 สารเสริมแรงประเภทดินขาวชนิดเคโอลิน (Kaolin).....	15
2.4 สารเสริมสภาพความเข้ากันได้.....	16
2.5 สารเติมแต่ง (Additive) ใน PP .....	17
2.6 พอลิเมอร์คอมพอสิตและกระบวนการหลอมผสม.....	19

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	22
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	30
3.1 วัตถุประสงค์.....	30
3.2 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	30
3.2.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของวัตถุประสงค์ที่มีต่อ iPP .....	30
3.2.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของ nano-SBR ที่มีต่อ คอมพอสิต iPP .....	31
3.3 เครื่องมือและวิธีการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์คอมพอสิต.....	33
3.3.1 การเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบ .....	33
3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD .....	34
3.3.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC .....	36
3.3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมเกิดการเกิดผลึก (Crystallization behavior) ด้วยเทคนิค POM และแทนให้ความร้อน.....	40
3.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกลและคุณสมบัติการโก่งตัวด้วยความร้อน.....	41
3.3.5.1 การทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile test) .....	41
3.3.5.2 การทดสอบสมบัติด้านโมดูลัสแรงดัดโค้ง (Flexural modulus test).....	42
3.3.5.3 การทดสอบแรงกระแทก (Impact test) .....	43
3.3.5.4 การทดสอบอุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน .....	44
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล .....	45
4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของวัตถุประสงค์และคอมพอสิต iPP (Crystallographic Characterization) .....	45
4.2 สมบัติทางความร้อน .....	49
4.3 พฤติกรรมเกิดการเกิดผลึก.....	51
4.4 สมบัติเชิงกล .....	56



4.5 คุณหมึกการโก่งตัวด้วยความร้อน.....	58
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	60
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	60
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	60
รายการอ้างอิง.....	62
ภาคผนวก ก .....	70
ภาคผนวก ข .....	71
ภาคผนวก ค .....	72
ภาคผนวก ง.....	73
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	75



## สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1	กระบวนการพอลิเมอไรเซชันของ PP ที่มีซีกเลอร์-แนตตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา .....	5
รูปที่ 2.2	ลักษณะการจัดเรียงของหมู่แทนที่ใน PP (ก) ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน (Isotactic polypropylene: iPP) (ข) ซินดีโอแทคติกพอลิโพรพิลีน (Syndiotactic polypropylene: sPP) (ค) อะแทคติกพอลิโพรพิลีน (Atactic polypropylene: aPP) .....	6
รูปที่ 2.3	แบบจำลองลามลาร์และการขยายผลึกแบบทรงกลม .....	7
รูปที่ 2.4	รูปของแบบจำลองโครงสร้างแบบเป็นระเบียบหรือผลึกและส่วนที่มีการจัดเรียงโครงสร้างไม่เป็นระเบียบหรืออสัณฐาน .....	8
รูปที่ 2.5	แบบจำลองของหน่วยผลึก (ก) แกนเอียงแบบมอนอคลินิก (ข) สามแกนราบแบบเฮกซะโกนอล (ค) สามแกนต่างแบบออร์โธโรมบิก .....	11
รูปที่ 2.6	XRD ดิฟแฟร็กโตแกรมของผลึกแอลฟา ( $\alpha$ -PP) และผลึกบีตา ( $\beta$ -PP) .....	12
รูปที่ 2.7	XRD ดิฟแฟร็กโตแกรมของผลึกแอลฟา ( $\alpha$ -PP), Mesomorphic และ PP ที่เป็นอสัณฐาน .....	12
รูปที่ 2.8	แบบจำลองลักษณะการเกิดผลึกเปรียบเทียบระหว่างพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึก กับพอลิเมอร์ที่มีสารก่อผลึก .....	14
รูปที่ 2.9	โครงสร้างของสารก่อผลึกชนิด NAPOW VP101T .....	15
รูปที่ 2.10	โครงสร้างแบบ 1:1 layer silicate clay ของเคโอลิน .....	16
รูปที่ 2.11	โครงสร้างโมเลกุลของสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ชนิด PP-g-MA .....	17
รูปที่ 2.12	กลไกการทำงานของสาร AO (ก) กลุ่มฟินอลิก (ข) กลุ่มฟอสไฟต์ .....	19
รูปที่ 2.13	การกระจายตัวของสารตัวเติมในพอลิเมอร์แบบ (ก) incorporation (ข) intercalation (ค) exfoliation .....	20
รูปที่ 2.14	(ก) เครื่องอัดรีด (ข) ลักษณะของสกรูในเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (ค) ลักษณะของ สกรูในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ .....	21

รูปที่ 3.1 (ก) เครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer) (ข) ก่อนและหลังทำการการผสม ผง PP กับสารอื่น .....	32
รูปที่ 3.2 (ก) เครื่องตัดเม็ด (Pelletizer) (ข) เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) .....	32
รูปที่ 3.3 เครื่องฉีดขึ้นรูปขึ้นงาน.....	33
รูปที่ 3.4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD).....	34
รูปที่ 3.5 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) .....	36
รูปที่ 3.6 พิกัดอุณหภูมิ $T_m$ และ $T_c$ ที่ได้จาก DSC เทอร์โมแกรม.....	37
รูปที่ 3.7 การอ่านค่าอุณหภูมิ $T_{co}$ .....	39
รูปที่ 3.8 การอ่านค่าอุณหภูมิ $T_{1/2}$ .....	39
รูปที่ 3.9 (ก) กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์และแทนให้ความร้อน (POM with hot stage) (ข) อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ .....	40
รูปที่ 3.10 รูปทรงและขนาดขึ้นงาน (มิลลิเมตร) ของขึ้นงานทดสอบค่า TSY และ EB.....	41
รูปที่ 3.11 (ก) เครื่อง Universal testing machine (ข) ขณะดึงทดสอบ คอมพอสิต iPP .....	41
รูปที่ 3.12 (ก) การทดสอบแบบแรงกดสามจุด (ข) รูปทรงและขนาดขึ้นงาน (มิลลิเมตร) ของขึ้นงานทดสอบสมบัติด้านแรงดัดโค้ง .....	42
รูปที่ 3.13 (ก) รูปทรงและขนาดขึ้นงาน (มิลลิเมตร)ของขึ้นงานทดสอบความต้านทานแรง กระแทก (ข) เครื่องทดสอบแรงกระแทก .....	43
รูปที่ 3.14 (ก) รูปทรงและขนาดขึ้นงาน (มิลลิเมตร) ของขึ้นงานทดสอบอุณหภูมิการโค้งตัว ด้วยความร้อน (ข) เครื่องทดสอบอุณหภูมิการโค้งตัวด้วยความร้อน .....	44
รูปที่ 4.1 XRD ดิฟแฟรกโตแกรมของ (ก) วัสดุดิบที่ใช้ในการเตรียมคอมพอสิต (ข) คอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR .....	46
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้อง POM (x100) ของ (ก) iPP (ข) $K_{10}G_5$ และ (ค) $N_{0.3}$ .....	53
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้อง POM (x100) ของ (ก) $K_5G_5N_{0.3}$ (ข) $K_5G_5N_{0.5}$ (ค) $K_{10}G_5N_{0.3}$ และ (ง) $K_{10}G_5N_{0.5}$ .....	55

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1	สูตรของพอลิเมอร์คอมพอลสิตที่ใช้ศึกษาในงานวิจัย .....	3
ตารางที่ 4.1	พื้นที่ใต้กราฟ XRD และสัดส่วนความเป็นผลึกปีตา ( $k\beta$ ) ของวัตุดิบที่ใช้ในการเตรียมคอมพอลสิต iPP และคอมพอลสิต iPP ผสม nano-SBR.....	48
ตารางที่ 4.2	ผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของคอมพอลสิต iPP ด้วยเทคนิค DSC .....	50
ตารางที่ 4.3	สมบัติเชิงกลและสมบัติการโก่งตัวด้วยความร้อนของคอมพอลสิต iPP .....	57



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ปัญหาและความเป็นมาของงานวิจัย

ปัจจุบันประเทศไทยมีกำลังการผลิตเม็ดพลาสติกพอลิโพรพิลีน (Polypropylene: PP) รวมมากกว่าปีละ 1.95 ล้านตัน [1] ซึ่งประกอบไปด้วย ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน (Isotactic Polypropylene: iPP) ซินดีโอแทคติกพอลิโพรพิลีน (Syndiotactic Polypropylene) และพอลิโพรพิลีนชนิดพอลิเมอร์ร่วมเอธิลีน (Copolymer polypropylene) โดย iPP ผลิตเกินกว่าครึ่งหนึ่งของกำลังการผลิตทั้งหมด iPP ถือเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline polymer) ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางทั้งในอุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมยานยนต์ และอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ ด้วยสมบัติที่โดดเด่นในหลายด้าน เช่น ค่าความหนาแน่นต่ำ อุณหภูมิการหลอมตัวค่อนข้างสูง และทนต่อสารเคมี อย่างไรก็ตาม iPP ยังมีสมบัติบางประการที่เป็นจุดด้อย คือ มีสมบัติแรงดัดโค้ง (Flexural strength) และความต้านทานแรงกระแทก (Impact resistance) ที่ต่ำเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์วิศวกรรม (Engineering polymer) การเพิ่มมูลค่าและความสามารถในการแข่งขันให้กับ iPP ด้วยการปรับปรุงข้อด้อยดังกล่าวสามารถทำได้สามวิธีหลักดังปรากฏให้เห็นในหลากหลายงานวิจัยและที่มีการใช้งานจริงในทางอุตสาหกรรม ดังนี้

- ก) การเติมสารตัวเติม (Filler) และรวมถึงสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ (Compatibiliser) เป็นแนวทางการแก้ไขสมบัติของพอลิเมอร์ที่มีความสะดวกและใช้กันทั่วไปในทางอุตสาหกรรม อนุภาคของสารตัวเติมทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง (Reinforcement agent) เช่น ทาล (Talc) โยแก้ว (Glass fiber) คาร์บอนแบล็ค (Carbon black) และแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) มีผลต่อการปรับปรุงสมบัติแรงดัดโค้งให้เพิ่มขึ้น แต่โดยทั่วไปพบว่าพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ได้มักสูญเสียความสามารถในการต้านทานแรงกระแทก แม้ว่าจะมีการใช้สารเสริมสภาพความเข้ากันได้แล้วก็ตาม
- ข) การเติมสารก่อผลึก (Nucleating agent: NA) วิธีนี้เริ่มเป็นที่นิยมในทางอุตสาหกรรมมากขึ้นในช่วงหลายปีที่ผ่านมา โดยอาศัยสมบัติทางโครงสร้างของ iPP ที่สามารถมีผลึกได้หลายแบบ (Polymorphism) และผลึกแต่ละแบบมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติของ iPP

ที่แตกต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้ชนิดของสารก่อผลึกจึงมีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของ iPP

ค) การใช้อนุภาคยาง (Rubber particle) เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับคามนิยมและได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องตลอดหลายปีที่ผ่านมา แต่การใช้สารอนุภาคยางในการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์นั้นมียุทธประสงค์เพื่อปรับปรุงให้พอลิเมอร์มีสมบัติความเป็นยาง (Rubbery) เพิ่มขึ้นส่งผลให้สมบัติความยืดหยุ่น (Elasticity) และความสามารถในการต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันมักมีผลให้สมบัติในการต้านทานแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ลดลง

จะเห็นได้ว่าวิธีการปรับปรุงสมบัติของ iPP แต่ละวิธีนั้นมีข้อเด่นและข้อด้อยที่แตกต่างกัน ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติของ iPP โดยคงไว้ซึ่งการรักษาสมดุลระหว่างสมบัติความต้านทานแรงดัดโค้งและสมบัติความสามารถในการต้านทานแรงกระแทก จำเป็นต้องอาศัยการผสมผสานข้อเด่นของแต่ละวิธีเข้าด้วยกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการปรับปรุงสมบัติทางด้านการต้านทานแรงดัดโค้งของ iPP ด้วยการใส่สารตัวเติม และปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเมอร์คอมพอสิตด้วยการเติมสารก่อผลึกชนิดบีตา ( $\beta$ -nucleator) ขนาดอนุภาคนาโน โดยคาดหวังว่าขนาดอนุภาคที่เล็กของสารก่อผลึกจะสามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึงและเหนี่ยวนำให้เกิดจุดก่อเกิดผลึก (Nuclei) จนนำไปสู่การสร้างผลึกชนิดบีตาซึ่งมีสมบัติในการปรับปรุงความสามารถในการต้านทานแรงกระแทกของ iPP ได้

## 1.2 ยุทธประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อปรับปรุงสมบัติการต้านทานแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเคโอลิน/ไอโซแทคติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ผงยางอนุภาคนาโน

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ค้นคว้าทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.3.2 ศึกษาผลของสารตัวเติมเคโอลิน สารเสริมสภาพความเข้ากันได้ PP-g-MA และสารก่อผลึก nano-SBR ที่มีต่อพฤติกรรมการเกิดผลึก สมบัติทางความร้อนและสมบัติ

เชิงกลของ iPP โดยตารางที่ 1.1 แสดงสูตรที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิต และนำไปผ่านกระบวนการหลอมผสม (Melt blending)

### 1.3.3 ทดสอบสมบัติของคอมพอสิต iPP ด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้

ก) ศึกษาลักษณะเฉพาะโครงสร้างผลึก (Crystallographic characterization)

ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction: XRD)

ข) ศึกษาสมบัติทางความร้อน (Thermal properties) ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter: DSC)

**ตารางที่ 1.1** สูตรของพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ใช้ศึกษาในงานวิจัย

Sample code	Weight ratio (phr)			
	iPP	Kaolin	PP-g-MA	Nano-SBR
iPP	100	-	-	-
N <sub>0.3</sub>	100	-	-	0.3
N <sub>0.5</sub>	100	-	-	0.5
K <sub>5</sub> G <sub>5</sub>	100	5	5	-
K <sub>10</sub> G <sub>5</sub>	100	10	5	-
K <sub>5</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.3</sub>	100	5	5	0.3
K <sub>5</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.5</sub>	100	5	5	0.5
K <sub>10</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.3</sub>	100	10	5	0.3
K <sub>10</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.5</sub>	100	10	5	0.5

1.3.4 ศึกษาพฤติกรรมและการเกิดผลึกและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลึกด้วยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์ ณ ภาวะอุณหภูมิคงที่ภายใต้การทำงานของแสงโพลาไรซ์ (Polarize light optical microscope (POM) with hot stage)

1.3.5 ทดสอบสมบัติเชิงกลดังนี้

1.3.5.1 โมดูลัสแรงดัดโค้ง (Flexural modulus: FM) ที่ 1% secant ตาม มาตรฐานการทดสอบ ASTM D790

1.3.5.2 ความต้านทานแรงกระแทกแบบไอซอด (Notched izod impact: NI) ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D256

1.3.5.3 ความต้านทานแรงดึงและปริมาณยืด ณ จุดขาด (Tensile and elongation at yield: TSY & EB) ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D638

1.3.6 ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยการทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวด้วยความร้อน (Heat deflection temperature: HDT) ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D648

1.3.7 วิเคราะห์ข้อมูลการทดลองของตัวอย่างในข้อ 1.3.2 เพื่อศึกษาผลของเคโอลิน PP-g-MA และ nano-SBR ที่มีต่อพฤติกรรม การเกิดผลึก สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกลของ iPP เพื่อนำไปสู่การวิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลของอิทธิพลของ nano-SBR ที่มีต่อคอมพอสิต iPP และเขียนบทความวิจัย

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้พอลิเมอร์คอมพอสิตไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน/เคโอลินที่มีสมบัติการต้านทานแรง กระแทกที่ดีขึ้น

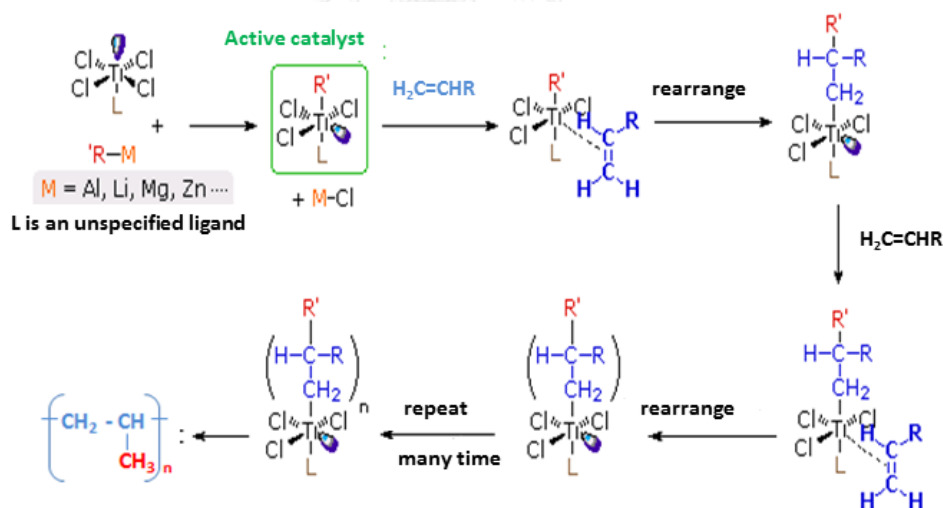


## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 พอลิโพรพิลีน (Polypropylene: PP)

พอลิโพรพิลีนเป็นพอลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติก มีลักษณะเป็นของแข็ง ไม่มีสี มีทั้งโปร่งใสและโปร่งแสง ผิวเป็นมันเงา เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน [2] แบบโคออร์ดิเนชัน (Co-ordination polymerization) โดยมีตัวเร่ง เช่น ซีกเลอร์-นัตตา (Ziegler-Natta Catalyst) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.1 PP มีสูตรทางเคมีคือ  $C_nH_{2n}$  ซึ่งโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์มีหมู่เมทิล (Methyl Group) เป็นหมู่แทนที่ หมู่เมทิลนี้จะเชื่อมกับอะตอมคาร์บอนหลักบนสายโซ่โมเลกุลโดยมีลักษณะการเรียงตัวของหมู่เมทิลได้หลายแบบ (Stereoisomer) [3, 4]

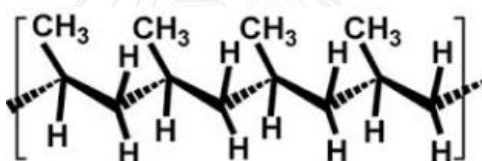


รูปที่ 2.1 กระบวนการพอลิเมอไรเซชันของ PP ที่มีซีกเลอร์-นัตตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

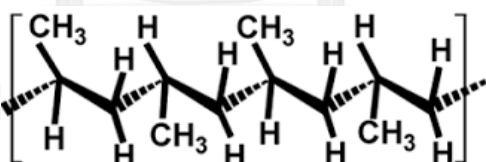
### 2.1.1 ชนิดของพอลิโพรพิลีน

พอลิโพรพิลีนสามารถจัดแบ่งชนิดตามตำแหน่งของหมู่แทนที่ได้สามแบบ

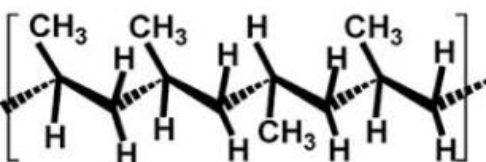
(ก) ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน คือ พอลิโพรพิลีนที่มีตำแหน่งของหมู่เมทิลอยู่ในตำแหน่งและทิศทางเดียวกันเสมอในทุก ๆ หน่วยซ้ำของสายโซ่ของพอลิโพรพิลีน ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ก) ส่งผลให้พอลิโพรพิลีนชนิดนี้มีความเป็นผลึกและมีความแข็งเป็นแบบแข็งเกร็ง (Rigid) สูง มีอุณหภูมิหลอมผลึกอยู่ที่ประมาณ  $165^{\circ}\text{C}$  ซึ่งค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ที่มีสมบัติใกล้เคียงกัน ความหนาแน่นของ iPP คือ  $0.91\text{ g/cm}^3$  และมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยปริมาณ (Number average molecular weight:  $M_n$ ) ระหว่าง 35,000 ถึง 60,000 ดาลตัน และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Weight average molecular weight:  $M_w$ ) ในช่วง 220,000 ถึง 700,000 ดาลตัน [5]



(ก)



(ข)



(ค)

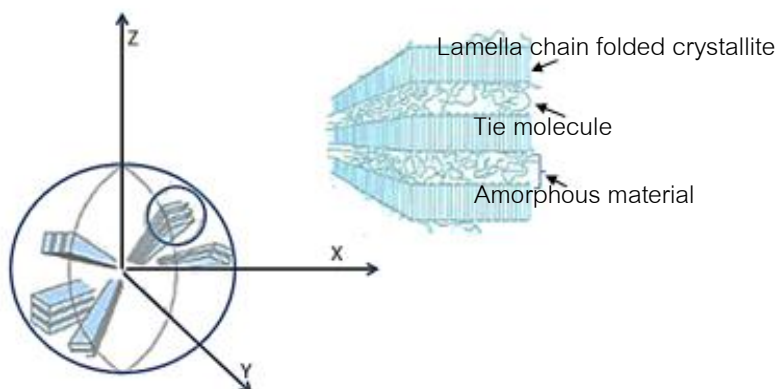
**รูปที่ 2.2** ลักษณะการจัดเรียงของหมู่แทนที่ใน PP (ก) ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน (Isotactic polypropylene: iPP) (ข) ซินดิโอแทคติกพอลิโพรพิลีน (Syndiotactic polypropylene: sPP) (ค) อะแทคติกพอลิโพรพิลีน (Atactic polypropylene: aPP)

(ข) ซินดิโอแทคติกพอลิโพรพิลีน คือ พอลิโพรพิลีนที่มีตำแหน่งและทิศทางของหมู่เมธิลเรียงสลับกันไปมาในหน่วยซ้ำของสายโซ่ของพอลิโพรพิลีน ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ข) โครงสร้างแบบซินดิโอแทคติกมีการจัดเรียงผลึกอย่างสม่ำเสมอส่งผลให้มีสมบัติต่าง ๆ เช่น ความเป็นผลึก ความแข็งแรง ความหนาแน่น ที่ใกล้เคียงกับ iPP แต่มีอุณหภูมิหลอมผลึกที่ต่ำกว่าเล็กน้อย

(ค) อะแทคติกพอลิโพรพิลีน คือ พอลิโพรพิลีนที่มีตำแหน่งและทิศทางของหมู่เมธิลเรียงตัวอยู่ในทิศทางที่ไม่แน่นอนในหน่วยซ้ำของสายโซ่ของพอลิโพรพิลีน ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ค) มีสมบัติด้านต่าง ๆ เช่น ความแข็งแรง อุณหภูมิการหลอมผลึก ขึ้นอยู่กับระดับของความเป็นอะแทคติกในสายโซ่โมเลกุลและต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิโพรพิลีนสองแบบข้างต้น

### 2.1.2 กลไกการเกิดผลึก

กระบวนการเกิดผลึกประกอบด้วยสองขั้นตอนหลัก คือ การกำเนิดจุดก่อเกิดผลึก (Nucleation) เกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์หลอมเหลวเย็นตัวลงจนผ่านอุณหภูมิหลอมผลึกจะเริ่มมีจุดก่อเกิดผลึกหรือจุดนิวคลีโอ (Nuclei) เกิดขึ้น และขั้นตอนที่สองเป็นขั้นตอนของการเติบโตของผลึก (Crystal growth) ในขั้นตอนนี้โมเลกุลจะเริ่มจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบมีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ที่มีความหนาประมาณ 10 ถึง 20 นาโนเมตร เรียกว่าลามลาร์ (Lamella) เรียงซ้อนกัน ลามลาร์จะเติบโตในลักษณะของการแผ่ขยาย (Dendritic)

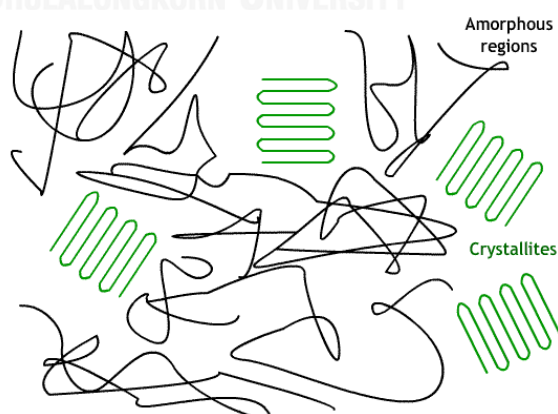


รูปที่ 2.3 แบบจำลองลามลาร์และการขยายผลึกแบบทรงกลม [6]

ออกไปในทุกทิศทางเป็นทรงกลมจนกลายเป็นสเฟียรูไลต์ (Spherulite) [3-5] ด้วยเหตุนี้ในสเฟียรูไลต์จึงประกอบไปด้วยลามัลลาร์จำนวนมาก โดยมี Tie molecule ทำหน้าที่เชื่อมโยงระหว่างลามัลลาร์ นอกจากนี้ Tie molecule ดังกล่าวยังมีอิทธิพลต่อโมดูลัสการยืดหยุ่น (Elastic modulus) และความต้านทานแรงดึง ณ จุดคราก (Yield strength) ของพอลิเมอร์อีกด้วย โดยโมเลกุลที่อยู่ในอกลามัลลาร์มักจะมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน ดังแสดงเป็นแบบจำลองในรูปที่ 2.3

### 2.1.3 โครงสร้างผลึกและภาวะพหุสัณฐานของ PP (Crystal structure and crystallographic of PP)

PP จัดเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่มีทั้งส่วนที่มีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบหรือส่วนที่เป็นผลึก (Crystalline) และส่วนที่มีการจัดเรียงโครงสร้างไม่เป็นระเบียบหรืออสัณฐาน (Amorphous) อยู่ร่วมกันในโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.4 โดยมีอัตราส่วนของผลึกประมาณร้อยละ 30 ถึงร้อยละ 70 ขึ้นอยู่กับลักษณะการจัดเรียงโครงสร้างของสายโซ่และองค์ประกอบใน PP นอกจากนี้ PP ยังมีความเป็นพหุสัณฐาน กล่าวคือ มีโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นได้ 4 แบบ อันได้แก่ ผลึกชนิดแอลฟา (Alpha crystal:  $\alpha$ ) ผลึกชนิดเบตา (Beta crystal:  $\beta$ ) ผลึกชนิดแกมมา (Gamma crystal:  $\gamma$ ) และ Mesomorphic หรือ Smetic [7-9] ผลึกทั้งสี่แบบมีการจัดเรียงแบบ 3, helical



รูปที่ 2.4 รูปของแบบจำลองโครงสร้างแบบเป็นระเบียบหรือผลึกและส่วนที่มีการจัดเรียงโครงสร้างไม่เป็นระเบียบหรืออสัณฐาน

เหมือนกัน แต่จะมีหน่วยผลึก (Unit cell) ที่เป็นองค์ประกอบรวมถึงสมบัติเฉพาะตัวบางประการที่แตกต่างกัน ดังนี้

ก) ผลึกชนิดแอลฟา: เป็นผลึกที่เกิดขึ้นได้ในกระบวนการผลิตรวมถึงกระบวนการขึ้นรูปทั่วไปของ PP และมีความเสถียรที่สุดในบรรดาผลึกทั้งสี่ชนิด ดังนั้นจึงพบว่ามีมากกว่าร้อยละ 95 ของผลึกที่พบใน PP เป็นผลึกแอลฟา [9] ผลึกแอลฟาสามารถแบ่งออกเป็นสองแบบตามระบบสมมาตรของ space group คือ C2/c ( $\alpha_1$ -form) และ P2/c ( $\alpha_2$ -form) ทั้งสองแบบมีหน่วยผลึกแกนเอียงแบบมอนอคลินิก (monoclinic unit cell) เป็นองค์ประกอบดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ก) มีอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature:  $T_c$ ) และอุณหภูมิการหลอมผลึก (Crystalline melting temperature:  $T_m$ ) อยู่ที่ประมาณ 130 °C และ 160 °C ตามลำดับ และค่าความหนาแน่นอยู่ที่ 0.92 g/cm<sup>3</sup> พันธะระหว่างลอมเมลลารีในผลึกแบบแอลฟานี้มีความแข็งแรงมากที่สุด ในบรรดาผลึกทั้งสี่แบบ [10]

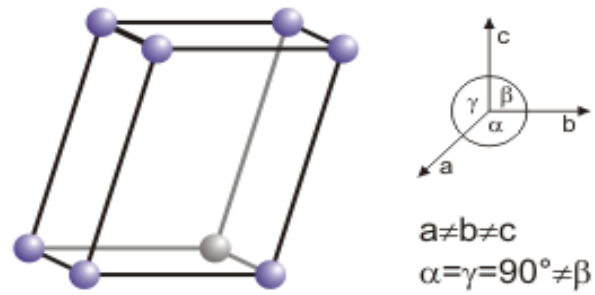
ข) ผลึกชนิดบีตา: มีหน่วยเซลล์ผลึกแบบสามแกนราบ เฮกซะโกนอล (Hexagonal unit cell) เป็นองค์ประกอบดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ข) มีระดับอุณหภูมิ  $T_c$  และอุณหภูมิ  $T_m$  อยู่ในช่วง 120 °C ถึง 140 °C และ 150 °C ถึง 156 °C ตามลำดับ [11] จากความแตกต่างของอุณหภูมิ  $T_m$  จึงส่งผลให้ PP ที่มีทั้งผลึกแอลฟาและผลึกบีตาเป็นองค์ประกอบสามารถตรวจพบช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกมากกว่าหนึ่งช่วง (Double melting peaks) [12, 13] นอกจากนี้จากผลการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าผลึกบีตามีค่าความหนาแน่นต่ำกว่าผลึกชนิดแอลฟา [14] และมีอัตราการเกิดผลึกที่สูงกว่าผลึกแบบแอลฟาถึงร้อยละ 70 [15] และด้วยผลึกที่มีขนาดเล็กยังช่วยให้ PP มีความใสมากขึ้น สมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่มีการค้นพบของผลึกบีตา คือ PP ที่มีผลึกบีตาจะแสดงการหักแบบยืด (Ductile fracture) ทั้งการทดสอบที่อุณหภูมิห้องและที่ -40 °C เป็นผลให้ความสามารถในการดูดซับแรงกระแทกของ PP เพิ่มขึ้น 3-4 เท่า [11, 16, 17] เมื่อเปรียบเทียบกับ PP ที่มีแต่ผลึกแอลฟาที่จะแสดงการหักเป็นแบบแข็งเปราะ (Brittle fracture) ผลึกบีตาจึงเป็นโครงสร้างผลึกที่มีความน่าสนใจที่สุดในบรรดาผลึกทั้งสี่แบบ แต่กลับพบว่าในกระบวนการผลิตหรือกระบวนการขึ้นรูปแบบปกติ นั้นผลึกชนิดนี้เกิดขึ้นเองได้ยากและมีความเสถียรต่ำทั่วไปมักพบผลึกบีตาในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 5 ของผลึกที่เกิดขึ้น จึงมีการพยายามเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้น

และรักษาเสถียรภาพของผลึกบีตาได้ด้วยหลายวิธี ในหลากหลายวิธีนั้นการใช้สารก่อผลึกชนิดเหนี่ยวนำการเกิดผลึกบีตา (Introduction of beta nucleating agents) เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและสามารถนำไปใช้ได้จริงในทางอุตสาหกรรม จึงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด [6, 10] สารก่อผลึกที่ได้รับการยอมรับว่ามีประสิทธิภาพในการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกบีตามีหลายชนิด เช่น Aryl amide, Sodium phthalate และ Calcium phthalate [18]

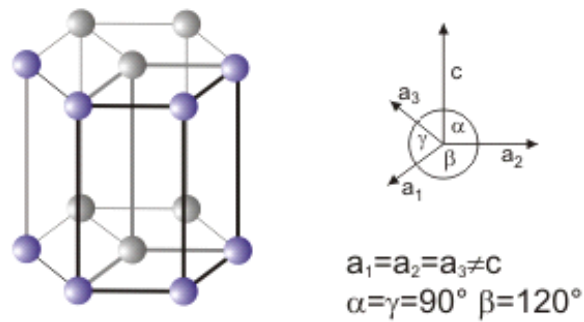
วิธีการจำแนกผลึกบีตาออกจากผลึกแอลฟา นิยมใช้การทดสอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์เพื่อศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมการทดสอบที่ต่างกันอันเป็นผลมาจากการมีหน่วยผลึกเป็นองค์ประกอบที่แตกต่างกันในโครงสร้างผลึก กล่าวคือ ผลึกชนิดแอลฟาจะแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $14.2^\circ$   $17.0^\circ$   $18.8^\circ$   $21.2^\circ$  และ  $21.8^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบผลึกแบบ (110) (040) (130) (111) และ (041) ของหน่วยผลึกชนิดมอนอคลินิก ในขณะที่ผลึกชนิดบีตาแสดงการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $16.2^\circ$  ของระนาบผลึกแบบ (300) ของหน่วยผลึกชนิดเฮกซะโกนอล ดังแสดงในรูปที่ 2.6 นอกจากนี้โดยอาศัยคุณสมบัติการหลอมผลึกที่แตกต่างกันดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ยังเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่สามารถนำมาจำแนก และศึกษาปริมาณของผลึกบีตาใน PP ได้

ค) ผลึกแกมมา: เป็นโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นในภาวะจำเพาะใน PP ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสามารถเปลี่ยนไปเป็นผลึกแบบแอลฟาได้เมื่ออยู่ภายใต้แรงเฉือนหรือแรงดึง (Stretching) รวมถึงภายใต้แรงดันและอัตราการเย็นตัวที่สูง ผลึกแบบแกมมามีหน่วยเซลล์ผลึกสามแกนต่างแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic unit cell) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ค) เป็นองค์ประกอบ มีความหนาแน่นประมาณ  $0.91 \text{ g/cm}^3$  ค่าคุณสมบัติหลอมผลึกใกล้เคียงกับผลึกแอลฟาและมีความเสถียรต่ำภายใต้ภาวะการให้ความร้อนและแรงดึง [9, 19] จากการศึกษาในอดีตโดย Addink และ Beitama ในปี 1961 พบว่าการเกิดผลึกแกมมามีความสัมพันธ์กับปริมาณของโคมอนอเมอร์ เช่น ethylene หรือ 1-hexane ที่ผสมอยู่ในสายโซ่ของ PP [10]

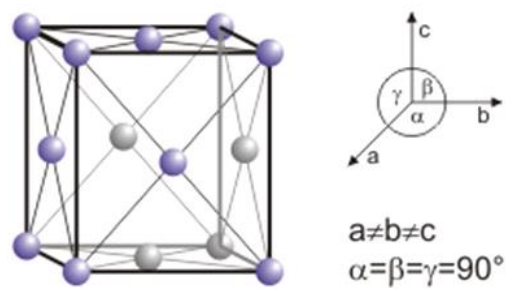
ง) ผลึก Mesomorphic หรือ Smetic: มักพบในกระบวนการผลิตที่มีการให้ความเย็นแบบเฉียบพลัน (Rapid cooling) เช่น กระบวนการขึ้นรูปเส้นใย



(ก)



(ข)

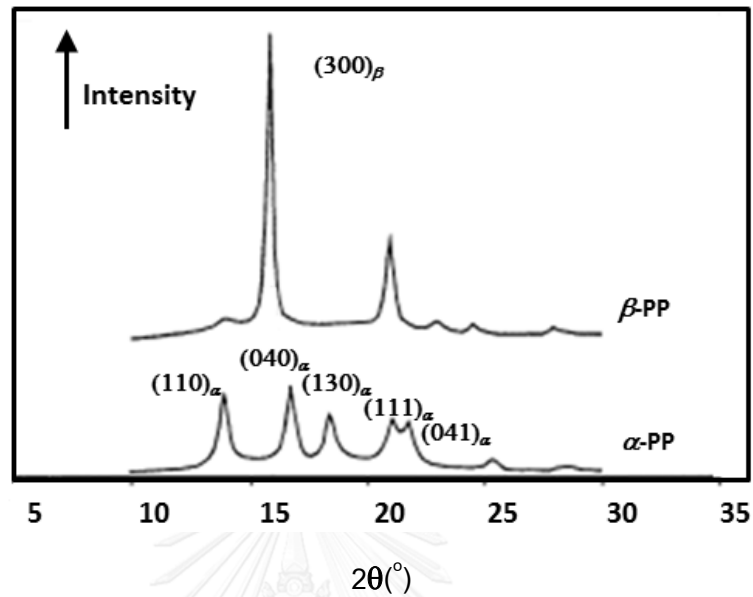


(ค)

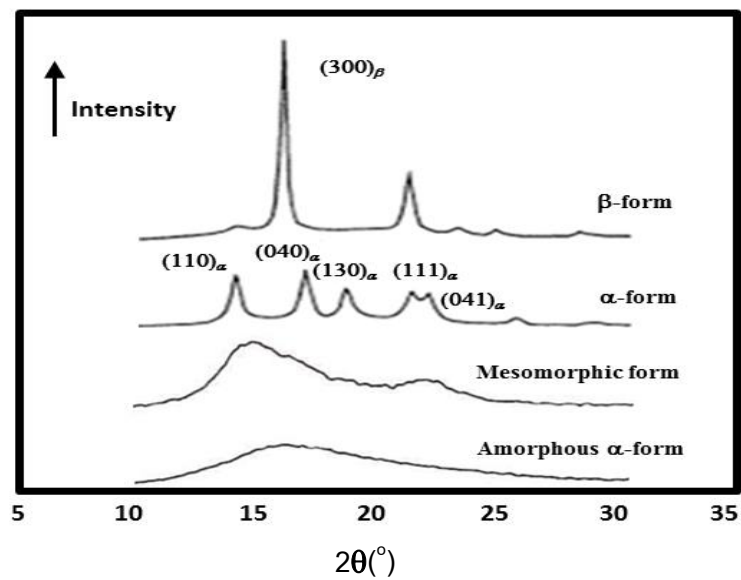
รูปที่ 2.5 แบบจำลองของหน่วยผลึก (ก) แกนเอียงแบบมอนอคลินิก (ข) สามแกนราบแบบ  
 เฮกซะโกนอล (ค) สามแกนต่างแบบออร์โธโรมบิก

จากผลการศึกษาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชัน พบว่าผลึกชนิดนี้แสดง  
 ดิฟแฟกโตแกรมที่มีความคล้ายคลึงกับสถานะแบบอัสัณฐานและสัณฐาน

ของ PP ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งอาจเกิดจากการเปลี่ยนรูปมาจากผลึกแบบแอลฟาหรือผลึกแบบบีตาในระหว่างผ่านกระบวนการผลิตที่มีแรงดัน แต่จากผล



รูปที่ 2.6 XRD ดิฟแฟรกโตแกรมของผลึกแอลฟา ( $\alpha$ -PP) และผลึกบีตา ( $\beta$ -PP)



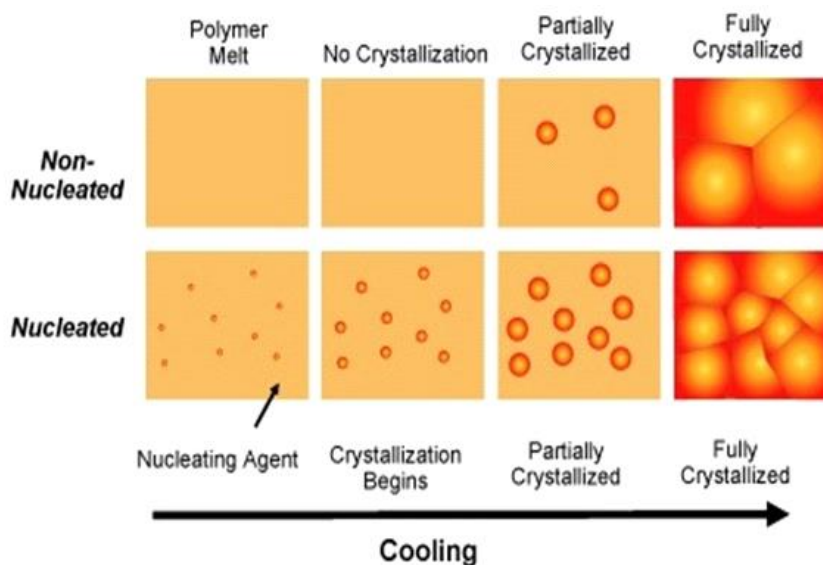
รูปที่ 2.7 XRD ดิฟแฟรกโตแกรมของผลึกแอลฟา ( $\alpha$ -PP), Mesomorphic และ PP ที่เป็นอสัณฐาน



การศึกษาของหลาย ๆ งานวิจัยในระยะหลังกลับพบว่าหน่วยเซลล์ผลึกของ mesomorphic นี้เป็นแบบเฮกซะโกนอลเช่นเดียวกับผลึกปีตา ทั้งนี้เนื่องจากผลการศึกษาด้วย XRD พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ mesomorphic นี้มีความใกล้เคียงกับของผลึกปีตาและผลการทดสอบด้วย  $C^{13}$ -NMR พบว่าทั้ง chemical shifts และ relaxation times เทียบได้กับผลการทดสอบที่พบในผลึกแบบปีตา

## 2.2 สารก่อผลึก

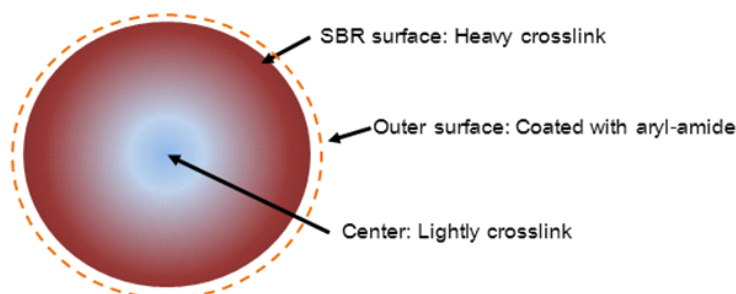
การเกิดสเฟียรูไลต์ในพอลิเมออร์เชื่อว่าเกิดขึ้นโดยมีตะกอนของตัวเร่งที่หลงเหลือ (Catalyst residue) จากกระบวนการผลิต สารโมเลกุลขนาดเล็ก (Low molecular weight) สารตัวเติม รวมถึง เศษฝุ่นผง เป็นตัวเหนี่ยวนำการเกิดให้เกิดจุดก่อผลึก ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าผลึกที่พบมากกว่าร้อยละ 95 ใน PP เป็นผลึกชนิดแอลฟา ดังนั้นเมื่อต้องการให้ PP เกิดผลึกชนิดปีตา จำเป็นต้องมีการใช้สารก่อผลึกที่มีลักษณะเฉพาะในการเหนี่ยวนำ ในระบบ heterogeneous nucleation สารก่อผลึกจะทำหน้าที่เป็นวัสดุภายนอกที่มีพื้นที่ผิว (Foreign surface) กระจายตัวอยู่ในพอลิเมออร์หลอมเหลวเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดจุดก่อเกิดผลึกโดยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเมออร์กับผิวของสารก่อผลึกจะช่วยลด interfacial free energy ในการเกิดนิวเคลียสของผลึก และของการเติบโตของผลึก ทำให้กระบวนการเกิดนิวเคลียสของผลึกเกิดได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกสั้นลง [20, 21] นอกจากนี้ขนาดของสารก่อผลึกยังช่วยเพิ่มความหนาแน่นของนิวคลีโอไอเมื่อสเฟียรูไลต์ขยายออกจึงบรรจบกันเร็วขึ้นเป็นผลให้ขนาดของผลึกที่ได้มีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมออร์ที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึก ดังแสดงแบบจำลองการเกิดนิวคลีโอและการขยายออกของผลึกในรูปที่ 2.8 นอกจากนี้ขนาดอนุภาคของสารก่อผลึกยังมีอิทธิพลโดยตรงต่อขนาดของผลึกที่เกิดขึ้น ในบางกรณีเมื่อใช้สารก่อผลึกอนุภาคนาโนเมตรมีผลให้ขนาดของผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กจนไม่สามารถสังเกตเห็นขอบของสเฟียรูไลต์ (Spherulite boundaries) การเปลี่ยนแปลงทั้งสองประการนี้มีผลสำคัญต่อการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของ



รูปที่ 2.8 แบบจำลองลักษณะการเกิดผลึกเปรียบเทียบระหว่างพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึก กับพอลิเมอร์ที่มีสารก่อผลึก [13]

พอลิเมอร์ ส่วนผลของปริมาณของสารก่อผลึกที่เติมลงไปนั้นส่งผลโดยตรงต่อปริมาณและสมบัติของผลึก โดยทั่วไปพบว่าปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของสารก่อผลึก อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยที่พบว่าประสิทธิภาพในการก่อผลึกของสารก่อผลึกนั้นจะมีจุดสูงสุดที่ความเข้มข้นปริมาณหนึ่ง

ในงานวิจัยนี้สารก่อผลึกขนาดอนุภาคนาโนมีชื่อการค้าว่า NAPOW VP101T จากบริษัท SINOPEC ถูกใช้เพื่อเป็นสารก่อผลึกชนิดบีตาใน PP สารก่อผลึกชนิดนี้มีโครงสร้างหลักเป็นยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน (Styrene Butadiene Rubber: SBR) ที่มีลักษณะการเชื่อมขวาง (Crosslink) เป็นแบบลดหลั่นระดับ (Gradual crosslink) จากผิวภายนอกของอนุภาคยางที่มีระดับการเชื่อมขวางมาก (Heavy crosslink) เพื่อลดปัญหาการเกาะกลุ่มของสารก่อผลึก สู่ระดับการเชื่อมขวางที่น้อยลง (Lightly crosslink) ที่ศูนย์กลางของอนุภาคเพื่อรักษาสมบัติความเป็น ยาง (Rubbery) ในขณะเดียวกันที่ผิวภายนอกสุดของอนุภาคถูกเคลือบด้วยสารก่อผลึกบีตาชนิด เอริล-เอไมด์ (Aryl amide) เพื่อทำหน้าที่เหนี่ยวนำให้ PP เกิดผลึกชนิดบีตา ดังแสดงรูปของแบบจำลองโครงสร้างของสารก่อผลึกในรูปที่ 2.9

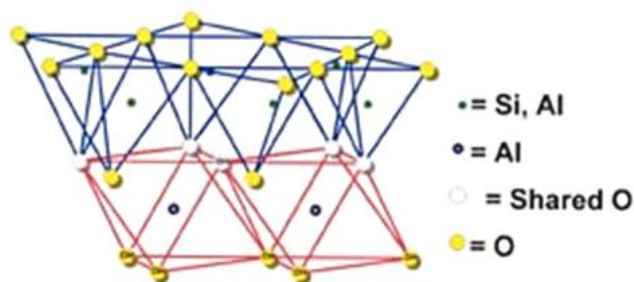


รูปที่ 2.9 โครงสร้างของสารก่อผลึกชนิด NAPOW VP101T

โดยผู้วิจัยคาดหวังว่าขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรของสารก่อผลึกสามารถช่วยเพิ่มระดับของกระจายตัวใน PP ได้ดีทั้งในกระบวนการผสมแบบแห้ง และแบบหลอมผสมเพื่อทำหน้าที่ในการก่อเกิดนิวคลีไอ และนำไปสู่การเกิดผลึกปีตาจำนวนมากได้แม้ว่าจะมีอนุภาคของเคโอลินขัดขวางอยู่ก็ตาม

### 2.3 สารเสริมแรงประเภทดินขาวชนิดเคโอลิน (Kaolin)

สารเสริมแรงที่นิยมใช้ใน PP มีด้วยกันหลายชนิด เช่น ผงหิน (Talc) เส้นใยแก้ว และ ไมกา (Mica) นอกจากนี้ดินในกลุ่มของ phyllosilicate ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้น (Layer silicate clay) สามารถนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงและปรับปรุงสมบัติอื่น ๆ ในพอลิเมอร์ได้เช่นกัน ดังที่เคยมีการศึกษาไว้ในหลายงานวิจัย [22, 23] เคโอลิไนท์ (Kaolinite) หรือ เคโอลิน เป็นดินที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นที่จัดอยู่ในกลุ่ม 1:1 phyllosilicate มีสูตรเคมี คือ  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ในโครงสร้างของเคโอลินประกอบด้วยชั้นของเตตระฮีดรอนออกซิเจนซิลิคอนอะตอม (tetrahedral oxygen silicon atoms) ที่เชื่อมต่อกับชั้นของออกตะฮีดรอนไฮดรอกซิลอิออน (octahedral hydroxylion) ของอลูมิเนียมแบบ 1:1 ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างออกซิเจนกับหมู่ไฮดรอกซิล [24]

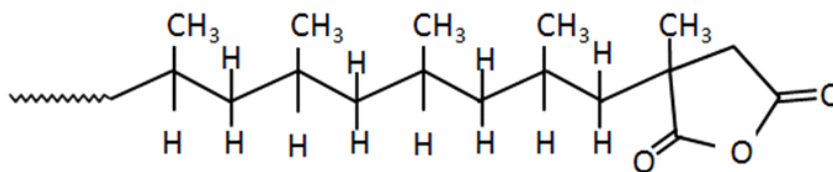


รูปที่ 2.10 โครงสร้างแบบ 1:1 layer silicate clay ของเคโอลิน [25]

ดังแสดงโครงสร้างไว้ในรูปที่ 2.10 ด้วยความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนนี้เอง ทำให้เคโอลินเป็น layer silicate ที่มีความแข็งแรงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับไมกาและทาล เคโอลินทั้งในระดับอนุภาคขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตรถูกใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ P. MARERI และคณะ [26] ศึกษาการปรับสภาวะของผิวอนุภาคเคโอลินเพื่อใช้เป็นสารเสริมแรงใน PP และพบว่าค่าโมดูลัสการโค้งงอของ PP เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 25 เมื่อมีเคโอลินผสมอยู่ร้อยละ 10 เช่นเดียวกับในงานวิจัยนี้ที่นำเคโอลินมาใช้เพื่อเป็นสารเสริมแรงใน PP โดยเคโอลินที่นำมาใช้มีชื่อทางการค้าว่า DRAGONITE-HP เป็นผลิตภัณฑ์ของบริษัท APPLIED MINERALS INC ซึ่งมีขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 2 ไมครอน ( $d_{50} = 2 \text{ micron}$ )

#### 2.4 สารเสริมสภาพความเข้ากันได้

สารเสริมแรงและสารตัวเติม เช่น เส้นใยแก้ว สารต้านการลามไฟ (Flame-retardant) กลุ่ม magnesium hydroxide และเคโอลินเป็นสารที่มีสภาพขั้วที่แตกต่างจาก PP ดังนั้นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารตัวเติมกับโมเลกุลของ PP หลอมเหลว ที่เกิดขึ้นในกระบวนการหลอมผสมจึงมีน้อยกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของสารตัวเติมด้วยตัวเอง เป็นผลให้เกิดปัญหาการเกาะกลุ่ม (Agglomerate) ของสารตัวเติม และช่องว่างระหว่างอนุภาคของสารตัวเติมกับเนื้อพอลิเมอร์ อันเกิดจากการขาดสภาพความเข้ากันได้ตามมา ปัญหาเหล่านี้ส่งผลให้พอลิเมอร์คอมพอสิตเกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลบางประการ โดยเฉพาะเมื่อสารตัวเติมมีปริมาณมากขึ้น สารเสริมสภาพความเข้ากันได้จึงถูกนำมาใช้เพื่อลดสภาพปัญหาดังกล่าว



รูปที่ 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ชนิด PP-g-MA

โดยทั่วไป Polypropylene grafted Maleic anhydride (PP-g-MA) ดังแสดงในรูปที่ 2.11 เป็น PP ที่ถูกปรับแต่งให้มีการเชื่อมต่อกับสาร มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride: MA) ด้วยสมบัติ ความเป็นสารที่มีสภาพขั้วสูง ทำให้ในโครงสร้างของ PP-g-MA ประกอบไปด้วยส่วนที่มีสภาพขั้วสูงของมาเลอิก และส่วนที่มีสภาพขั้วต่ำของ PP จึงมักถูกใช้เป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ในการผลิตพอลิเมอร์คอมพอสิตของ PP กระบวนการทำงานของ PP-g-MA นั้นประกอบด้วยสองขั้นตอนหลักดังนี้ (ก) หมู่ MA จะเข้าทำอันตรกิริยากับโมเลกุลที่มีขั้วที่บริเวณผิวของสารตัวเติม (ข) เกิดกระบวนการตกผลึกร่วม (Co-crystallization) ระหว่างสายโมเลกุล PP ของ PP-g-MA กับสายโซ่โมเลกุลของ PP ซึ่งเป็นตัวกลางพอลิเมอร์ (Polymer matrix) ส่งผลให้เกิด physical entanglement ในพอลิเมอร์คอมพอสิตตามมา [26] กระบวนการดังกล่าวทำให้สารตัวเติมกับโมเลกุล PP มีสภาพของความเข้ากันได้มากขึ้นซึ่งส่งผลดีต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมพอสิต และเนื่องจากในกระบวนการทำพอลิเมอร์คอมพอสิต สารตัวเติมมักถูกเติมในปริมาณที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นปริมาณของ MA ใน PP-g-MA จึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเชื่อมประสานของ PP-g-MA M.L. LOPEZ และคณะ [27] ศึกษาผลของการใช้ PP-g-MA ในพอลิเมอร์คอมพอสิต PP/OMMT พบว่า PP-g-MA ที่มีปริมาณ MA อยู่ร้อยละ 1 สามารถทำให้โมดูลัสการโค้งงอของ PP/OMMT เพิ่มขึ้นร้อยละ 19 เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ใช้ PP-g-MA ที่มีปริมาณ MA อยู่ร้อยละ 0.1

## 2.5 สารเติมแต่ง (Additive) ใน PP

PP ในรูปผงที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรต่ำ วัตถุประสงค์การเสื่อมสภาพด้วยการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน (Oxidation reaction) ความชื้น และแสง

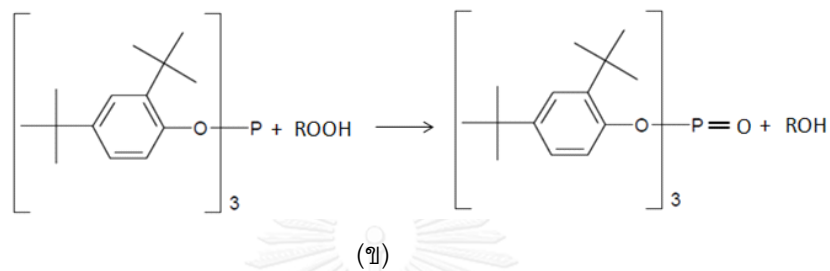
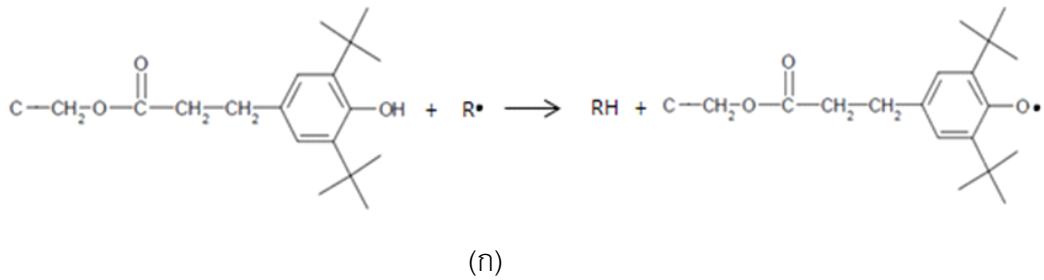
อัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet) โดยเฉพาะความร้อนและแรงเฉือนที่เกิดขึ้นในกระบวนการอัดรีดหรือกระบวนการขึ้นรูปด้วยการฉีด (Injection) ดังนั้นเมื่อต้องทำการขึ้นรูป PP จำเป็นต้องมีการเติมสารเติมแต่งเพื่อให้ PP เกิดความเสถียร และนอกจากจะช่วยให้ PP มีความเสถียรแล้วสารเติมแต่งบางชนิดยังสามารถช่วยให้กระบวนการผลิตสามารถทำได้โดยสะดวกมากขึ้น สารเติมแต่งที่มีความสำคัญและมักพบได้ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม มีดังนี้

(ก) สารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Antioxidant agent: AO) สามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ ได้แก่ กลุ่ม Primary antioxidant เป็นสารจำพวกกลุ่มฟีนอลิก (Phenolic) ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ทำงานโดยการปล่อยอะตอมของไฮโดรเจน (Hydrogen phenolic) เข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ (Free radical) โดยทิ้งให้หมู่ฟีนอลิกให้กลายเป็นอนุมูลอิสระแทน ดังแสดงกลไกในรูปที่ 2.12 (ก)

สาร AO อีกกลุ่มหนึ่ง คือ Secondary antioxidant เป็น AO จำพวกกลุ่มฟอสไฟต์ (Phosphite) สาร AO ประเภทนี้จะต้องอาศัยการทำงานร่วมกับ Primary AO โดยหมู่ฟอสไฟต์จะทำหน้าที่เปลี่ยนสารไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันให้กลายเป็นแอลกอฮอล์ (Alcohol) ดังแสดงกลไกในรูปที่ 2.12 (ข)

(ข) สารขจัดความเป็นกรด (Acid scavenger) เป็นสารที่ใช้เพื่อปรับสภาพความเป็นกรดของเศษเหลือของตัวเร่ง (Catalyst residue) ให้มีความเป็นกลางเป็นสารเคมีในกลุ่ม metallic stearate, zeolite structure, metallic oxide และ metallic salts base

(ค) สารต้านไฟฟ้าสถิต (Antistatic) PP เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นฉนวนและสามารถสะสมประจุไฟฟ้าที่เกิดจากไฟฟ้าสถิตที่เกิดขึ้นในขบวนการผลิตที่มีการเสียดสี และมีความชื้นตกค้าง ปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารต้านไฟฟ้าสถิตโดยในทางอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.12 กลไกการทำงานของสาร AO (ก) กลุ่มฟีนอลลิก (ข) กลุ่มฟอสไฟต์

สามารถแบ่งได้เป็นสองกลุ่ม ได้แก่ internal antistatic เป็นสารเคมีจำพวก glycerol monoesters และ external antistatic ซึ่งมักใช้ในกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีซึ่งกลายเป็นสารเคมีจำพวก glycerol และสารประกอบของ polyol

## 2.6 พอลิเมอร์คอมพอสิตและกระบวนการหลอมผสม

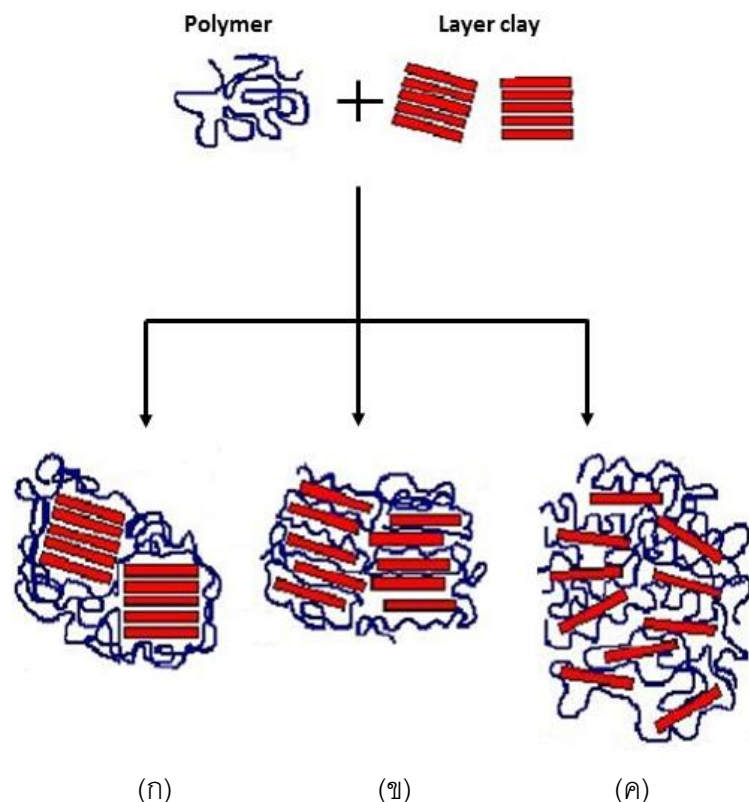
การปรับปรุงสมบัติของ PP ทำได้หลายวิธี การทำพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่าง PP กับสารตัวเติมหรือสารเสริมแรงโดยผ่านกระบวนการหลอมผสมด้วยเทคนิคการอัดรีด (Extrusion) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมทั้งในงานวิจัย [28-31] และในทางอุตสาหกรรม โดยสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือ การกระจายตัวของสารตัวเติมและความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์กับสารตัวเติม การพิจารณาระดับของการกระจายตัวของสารเสริมแรงชนิดเลเยอร์ซีลิเกตเคลย์ในพอลิเมอร์คอมพอสิตนั้นสามารถจำแนกได้สามแบบ ดังนี้

(ก) Incorporation เป็นการผสมกันในแบบที่อนุภาคของสารเสริมแรงกระจายอยู่ในเนื้อของพอลิเมอร์โดยที่ไม่มีโมเลกุลของพอลิเมอร์แทรกเข้าไปในอนุภาคของซีลิเกตเคลย์มักพบในพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ใช้เลเยอร์ซีลิเกตเคลย์ระดับอนุภาคไมโคร ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.13 (ก)

(ข) Intercalation เป็นการผสมเข้ากันในรูปแบบที่โมเลกุลของพอลิเมอร์บางส่วนสามารถแทรกเข้าไปในระหว่างอนุภาคของซิลิเกตเคลย์ได้เป็นผลให้ชั้นของซิลิเกตเคลย์บางส่วนแยกออกจากกันดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.13 (ข) และ

(ค) Exfoliation เป็นการผสมเข้ากันในรูปแบบที่โมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถแทรกเข้าไปในระหว่างอนุภาคของซิลิเกตเคลย์ได้มากกว่าระดับของ intercalate ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.13 (ค)

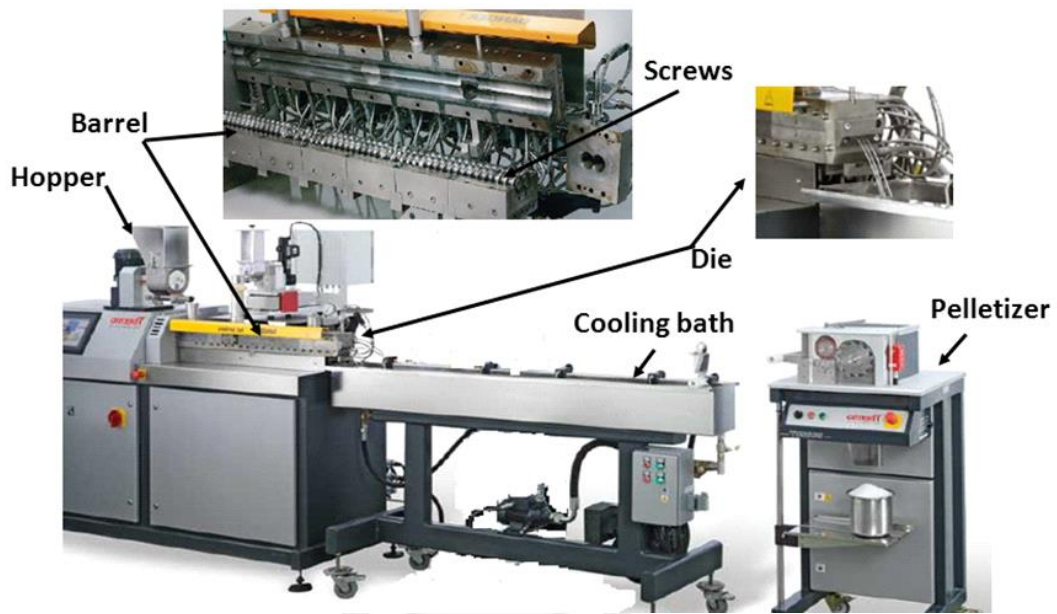
โดยทั้ง intercalate และ exfoliate มักพบในพอลิเมอร์คอมพอสิตระดับอนุภาคนาโน [32] ซึ่งการปรับปรุงระดับความเข้ากันได้ดังกล่าวสามารถทำได้โดยทั้งการปรับปรุงสมบัติของสารตัวเติม เช่น ขนาดของอนุภาค การปรับสภาพผิวที่ชั้นของแผ่น layer clay และการใช้เสริมสภาพความเข้ากันได้ นอกจากนี้ประสิทธิภาพของกระบวนการหลอมผสมยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อคุณภาพของพอลิเมอร์คอมพอสิต โดยองค์ประกอบหลักของเครื่องอัดรีด



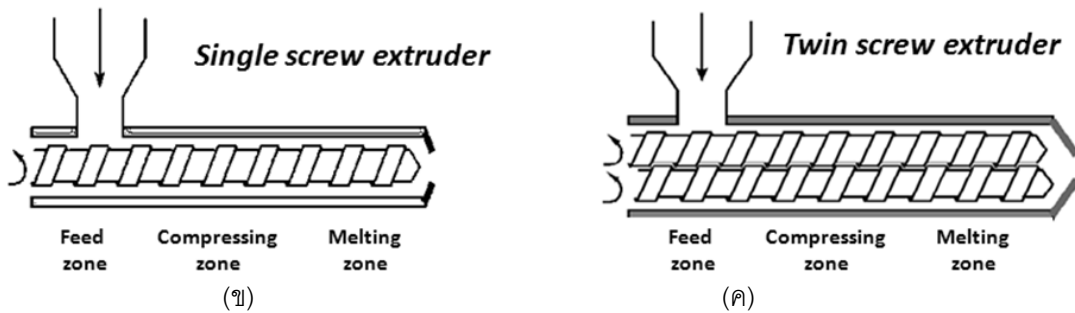
รูปที่ 2.13 การกระจายตัวของสารตัวเติมในพอลิเมอร์แบบ (ก) incorporation (ข) intercalation (ค) exfoliation



(Extruder) และลำดับการทำงานคร่าวๆ ของกระบวนการอัดรีดที่มีผลต่อคุณภาพในการหลอมผสมนั้นเป็นดังนี้ เริ่มต้นกระบวนการโดยการป้อนผงหรือเม็ดพอลิเมอร์เข้าสู่กรวยป้อน (Hopper) จากนั้นสารจะถูกลำเลียงเข้าสู่เครื่องอัดรีดโดยสกรู (Screw) ซึ่งอยู่ในเรือนทรงกระบอก (Barrel)



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2.14 (ก) เครื่องอัดรีด (ข) ลักษณะของสกรูในเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (ค) ลักษณะของสกรูในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

พอลิเมอร์จะได้รับความร้อน แรงดัน และแรงเฉือนที่แตกต่างกันระหว่างการเคลื่อนที่ผ่านช่วงต่างๆ ของสกรูที่อยู่ภายในซึ่งทำหน้าที่ ป้อน อัด และหลอมเหลว [5, 33, 34] ตามลักษณะการออกแบบที่แตกต่างกันทำให้เกิดกระบวนการหลอมเหลวและการผสมระหว่างเนื้อพอลิเมอร์และสารตัวเติมภายในเรือนทรงกระบอก เมื่อสกรูหมุนขับให้พอลิเมอร์ไหลอย่างต่อเนื่องสู่ทางออกที่มีหัวตาย (Die) หัวตายนี้จะทำหน้าที่กำหนดลักษณะของผลิตภัณฑ์ของพอลิเมอร์หลอมเหลวให้มีลักษณะเป็นเส้นไหลแบบต่อเนื่อง [34] จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการลดอุณหภูมิโดยการหล่อเย็นซึ่งแตกต่างกันไปตามแต่ชนิดของพอลิเมอร์จนกลายเป็นพอลิเมอร์เส้นแข็งเพื่อให้เครื่องตัดสามารถกำหนดขนาดความยาวของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.14 (ก)

เครื่องอัดรีดสามารถจำแนกได้ตามลักษณะสกรูภายในเรือนทรงกระบอกคือ เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 (ข) และเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) ซึ่งมีสกรู 2 ตัวอยู่ในเรือนทรงกระบอกเดียวกัน การวางของสกรูจะทำในลักษณะที่สัมผัสกันของสกรูแทรกอยู่ในร่องเกลียวของสกรูข้างเคียง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.14 (ค) นอกจากนี้ประสิทธิภาพของเครื่องอัดรีดยังขึ้นอยู่กับภาวะและปัจจัยต่างๆ เช่น ทิศทางการหมุนของสกรูแบบคู่ ความเร็วในการหมุนของสกรู อัตราการป้อนสาร ระดับช่วงอุณหภูมิ การออกแบบขนาดความลึก ความยาวของสกรูและอุปกรณ์ช่วยอื่น ๆ เช่น ชุดหล่อเย็น เครื่องดึงและเครื่องตัด เป็นต้น [33]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

P. Zhang และคณะ [35] ใช้สารประกอบ acylamino ที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 0.1 ถึง 0.5 โดยน้ำหนัก เป็นสารก่อผลึกชนิดบีตา ( $\beta$  nucleator) ใน iPP โดยผ่านกระบวนการเตรียมแบบหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ และศึกษาผลที่เกิดขึ้นต่อพฤติกรรม การก่อเกิดผลึกและสมบัติการต้านทานแรงกระแทกของ iPP เมื่อทำการทดสอบด้วยเทคนิค DSC พบว่าการเติมสารประกอบ acylamino ส่งผลให้ iPP แสดงพีคของอุณหภูมิ  $T_m$  สองจุดที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C และ 162 °C ที่เกิดจากอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลึกชนิดบีตาและแอลฟาตามลำดับ และที่ระดับความเข้มข้นร้อยละ 0.3 สามารถเหนี่ยวนำให้ iPP เกิดผลึกชนิดบีตาได้ดี

ที่สุด โดยมีความเป็นผลึกบีตา ( $\Phi_\beta$ ) คิดเป็นร้อยละ 87 ในขณะที่สมบัติการต้านทานแรงกระทำเพิ่มขึ้นสูงสุดคิดเป็นร้อยละ 87.7 เมื่อเปรียบเทียบกับ iPP ที่ไม่มีการเติม acylamino จากผลของผลึกที่มีขนาดเล็กของผลึกชนิดบีตาและอิทธิพลของสารก่อผลึกส่งผลให้การเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลมีความเป็นระเบียบมากและเพิ่มการเกี่ยวพันของสายโซ่โมเลกุล (Tied-molecule) ทั้งภายในสเฟียรูไลต์และระหว่างสเฟียรูไลต์เป็นผลให้ความแข็งแรงระหว่างรอยต่อ (Boundary strength) ของสเฟียรูไลต์เพิ่มขึ้น

J. Tang และคณะ [36] ศึกษาผลของการใช้สารประกอบอินทรีย์เรียกว่า Organo-CH<sub>3</sub> (aliphatic triamine 1,3,5-benzene tricarboxylic-(N-2-methylcyclohexyl)) และสารประกอบอินทรีย์เรียกว่า Organo-F (1,3,5-benzene tricarboxylic-(N-4-fluorophenyl)triamine) ที่เคลือบอยู่บนสารประกอบ ZnO<sub>2</sub> อนุภาคขนาดไมโครและขนาดนาโนรวมถึง ZnO<sub>2</sub> ที่ไม่มีการเคลือบด้วย Organo-CH<sub>3</sub> และ Organo-F ต่อพฤติกรรมกำเนิดผลึกของ iPP พบว่า ZnO<sub>2</sub> ที่เคลือบด้วย Organo-CH<sub>3</sub> และ Organo-F ทั้งสองขนาดสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดนิวคลีโอและเกิดเป็นผลึกที่มีขนาดของสเฟียรูไลต์เล็กลงโดย ZnO<sub>2</sub> ขนาดอนุภาคนาโนมีผลให้ขนาดของสเฟียรูไลต์มีขนาดเล็กที่สุด นอกจากนี้ ZnO<sub>2</sub> อนุภาคขนาดนาโนที่เคลือบด้วย Organo-CH<sub>3</sub> ยังมีผลให้  $T_m$  ของ PP เพิ่มขึ้น 7 °C และสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกชนิดบีตาซึ่ง มีลักษณะละเอียดจนไม่สามารถสังเกตเห็นขอบของผลึกได้ ส่วน Organo-F ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ  $T_m$  แต่ส่งผลให้อุณหภูมิ  $T_c$  เพิ่มขึ้น 2 °C ในขณะที่การใช้ ZnO<sub>2</sub> ที่ไม่มีการเคลือบด้วย Organo-CH<sub>3</sub> และ Organo-F นั้นไม่ส่งผลสำคัญใดๆต่อพฤติกรรมกำเนิดผลึกของ iPP

D.G. Papageorgiou และคณะ [37] ศึกษาผลของการใช้สารประกอบเกลือของแคลเซียม (Calcium salt) เป็นสารก่อผลึกชนิดบีตาต่อพฤติกรรมกำเนิดผลึกของพอลิเมอร์ร่วมโพรพิลีนและเอธิลีน (PP-RCT) เพื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ร่วมโพรพิลีนและเอธิลีนที่ไม่มีสารก่อผลึก (PP-RC) ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD แสดงให้เห็นว่า PP-RCT แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม 15.99° ซึ่งตรงกันกับการเลี้ยวเบนของหน่วยผลึก (300) ในโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลของผลึกบีตา นอกจากนี้ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC แสดงให้เห็นว่า PP-RCT มีค่าเวลาครึ่งหนึ่งของการเกิดผลึก ( $T_{1/2}$ ) ที่ต่ำกว่า PP-RC ผลการทดสอบนี้

สอดคล้องกับการประเมินด้วยสมการของ Avrami ที่แสดงให้เห็นว่าค่า  $K$  ของ PP-RCT มีค่าสูงกว่า PP-RC นอกจากนี้การทดสอบการเกิดผลึกที่ภาวะอุณหภูมิคงที่ยังเผยให้เห็นว่าเมื่อทดสอบตัวอย่างที่เกิดผลึก ณ อุณหภูมิต่ำ พบว่า PP-RCT แสดงพีคของ  $T_m$  เพียงจุดเดียวที่อุณหภูมิประมาณ  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็น  $T_m$  ของผลึกปีตาและเมื่อทำการทดสอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าพีคของ  $T_m$  เพิ่มเป็นสองจุด คือ  $132\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$  อันเกิดจากการเปลี่ยนสถานะจากผลึกปีตาไปเป็นผลึกชนิดแอลฟา ในขณะที่ PP-RC แสดงพีค  $T_m$  ของผลึกแอลฟาที่อุณหภูมิประมาณ  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$  เพียงจุดเดียว

C. Grein และคณะ [38] ศึกษาผลของสารก่อผลึกทั้งชนิดแอลฟาและปีตาต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของ iPP ที่มีผลึกแบบแอลฟา ( $\alpha$ -0) iPP ที่มีผลึกแบบปีตา ( $\beta$ -0) และ iPP ผสมอนุภาคอย่างที่มีผลึกทั้งสองแบบ ( $\alpha$ -15/420,  $\beta$ -15/420) พบว่า  $\beta$ -0 แสดงพฤติกรรมการแตกของชิ้นงานเป็นแบบยืด (Ductile) เมื่อทำการทดสอบที่อุณหภูมิ  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T > T_g$ ) ส่วนที่อุณหภูมิ  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $T < T_g$ ) ทั้ง  $\alpha$ -0 และ  $\beta$ -0 แสดงพฤติกรรมการแตกของชิ้นงานเป็นแบบเปราะ (Brittle) สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope: TEM) แสดงให้เห็นว่าที่ปลายของรอยแตกของตัวอย่าง  $\beta$ -0 มีความเค้นสะสมที่เกิดเป็นรอยสีขาว (Stress whitening) ส่วนผลการทดสอบตัวอย่าง  $\alpha$ -15/420 และ  $\beta$ -15/420 แสดงให้เห็นว่าทั้งสองตัวอย่างมีพฤติกรรมการแตกของชิ้นงานแบบยืด ทั้งสองอุณหภูมิการทดสอบ และแสดงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของพฤติกรรมการแตกเปลี่ยนไปตามอัตราความเครียด (Strain rate) อย่างชัดเจนทั้งสองตัวอย่าง นอกจากนี้ผลการทดสอบความต้านแรงดึง ณ จุดคราก (Tensile strength at yield: TSY) แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่มีการเติมสารก่อผลึกปีตามีค่า TSY ต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึก

W. Xiao และคณะ [39] ศึกษาผลของสารก่อผลึกสองชนิดได้แก่ rare earth compound (WBG) ในปริมาณร้อยละ 0.06 โดยน้ำหนัก และ aromatic dicarboxamide (TMB5) ร้อยละ 0.08 โดยน้ำหนัก ต่อพฤติกรรมการหลอมและการก่อผลึกของ iPP การศึกษาด้วยเครื่อง XRD แสดงให้เห็นถึงระดับของความเป็นผลึกปีตาของตัวอย่าง PP/WBG และ PP/TMB5 อยู่ที่ 92 และ 93 ตามลำดับ ในขณะที่ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC แสดงให้เห็นค่าร้อยละของผลึกปีตา

( $\Phi_p$ ) ของทั้งสองตัวอย่างที่ร้อยละ 90 นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นอีกว่า PP/WBG มีค่าอุณหภูมิเริ่มต้นการเกิดผลึก ( $T_{co}$ ) อยู่ที่  $130.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งสูงกว่า PP/TMB5 ที่มีค่าอยู่ที่  $123.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  สอดคล้องกับผลการทดสอบ ณ ภาวะอุณหภูมิคงที่ที่  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$  แสดงให้เห็นว่า WBG มีผลให้กระบวนการเกิดผลึกของ iPP เกิดขึ้นเร็วกว่า TMB5 ด้วยค่าครึ่งเวลาของการเกิดผลึก ( $T_{1/2}$ ) ที่ 2.2 และ 8.6 นาทีตามลำดับ ผลการศึกษาอุณหภูมิการหลอมผลึกของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเกิดผลึกภายใต้ภาวะอุณหภูมิคงที่ที่  $140, 142, 138, 136\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าที่อุณหภูมิ  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $142\text{ }^{\circ}\text{C}$  ทั้ง PP/WBG และ PP/TMB5 ปรากฏพีค  $T_m$  ของทั้งผลึกปีตาและแอลฟา ส่วนตัวอย่างที่อุณหภูมิ  $134, 136\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  นั้นผลการทดสอบแสดงให้เห็นพีค  $T_m$  ของผลึกปีตาเพียงตำแหน่งเดียว

Y. Lv และคณะ [40] ศึกษาผลของการใช้ aryl amide เป็นสารก่อผลึกปีตาต่อการเปลี่ยนแปลงของกลไกและอัตราการเสื่อมสลาย (Degradation) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันใน PP ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าแม้ว่าการเติมสารก่อผลึกปีตาจะไม่มีผลต่อกลไกการเสื่อมสลาย แต่พบว่ามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากผลการทดสอบด้วยเทคนิคการตรวจวัดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดแสดงให้เห็นว่า  $\beta$ -PP มีปริมาณการดูดกลืนแสง IR ของหมู่คาร์บอนิลน้อยกว่า PP เมื่อทดสอบตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการเร่งการเสื่อมสลายตามอายุ (Aging) ในภาวะเดียวกัน พบว่าเกิดจากผลึกปีตาที่มีขนาดเล็กและลักษณะที่ละเอียดกว่าผลึกแอลฟาใน PP และการลดลงของสายโซ่ที่สามารถขยับได้ (Chain segmental mobility) ในส่วนที่เป็นอสัณฐานที่ยืนยันด้วยการเพิ่มขึ้น  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ของอุณหภูมิแข็งคล้ายแก้ว (Glass transition temperature:  $T_g$ ) โดยผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ยังแสดงให้เห็นอีกว่าหลังจากที่ผ่านกระบวนการ aging เป็นเวลา 75 ชั่วโมง  $\beta$ -PP มีอุณหภูมิ  $T_m$  ลดลง  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  เมื่อเทียบกับ PP นอกจากนี้การทดสอบกับก๊าซออกซิเจนแสดงให้เห็นค่าสัมประสิทธิ์ของการซึมผ่านของออกซิเจน ( $P_{O_2}$ ) ค่าสัมประสิทธิ์การละลายของออกซิเจน ( $S_{O_2}$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจน ( $D_{O_2}$ ) ของ PP และ  $\beta$ -PP เป็น 1.13, 2.03, 5.55 และ 0.36, 1.87, 1.92 ตามลำดับ จึงสรุปผลได้ว่าผลึกปีตาให้ผลให้อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ iPP ลดต่ำลง

X. Dai และคณะ [41] ศึกษาผลของการปรับสภาพผิวของ montmorillonite (MMT) ด้วย pimelic acid (HA) ผ่านกระบวนการที่แตกต่างกัน ดังนี้ (ก) กระบวนการสารละลาย (solution method,  $M_x$ ) (ข) กระบวนการผสมผงแห้ง (Powder method,  $N_x$ ) เพื่อใช้เป็นสารก่อผลึกชนิดปีตาใน iPP ผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า iPP ที่ผสมด้วยสารก่อผลึกที่มีอัตราส่วนระหว่าง MMT:HA เป็น 1000:1 ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่เรียกว่า  $5PM_{1000}$   $5PN_{1000}$  และ MMT ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพผิว มีค่าสัดส่วนความเป็นผลึกปีตา ( $k_\beta$ ) เป็น 0.45, 0.99 และ 0.08 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า MMT ที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพผิวด้วย HA สามารถเหนี่ยวนำให้ PP ก่อเกิดผลึกชนิดปีตาได้เป็นอย่างดีเมื่อเปรียบเทียบกับ MMT โดยที่ MMT ที่ปรับสภาพผิวด้วยกระบวนการผสมผงแห้ง ( $PN_{1000}$ ) ให้ผลของการเกิดผลึกปีตาดีที่สุดเมื่อเติมลงใน PP นอกจากนี้ผลการทดสอบด้วย XRD ยังพบว่า  $k_\beta$  ของ iPP ที่ผสมสารก่อผลึกที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีผสมแห้งโดยมีอัตราส่วนของ MMT:HA เป็น 5:1, 8000:1 และ 32000:1 ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก มีค่าเท่ากับ 0.99, 0.85 และ 0.26 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของอัตราส่วนของ MMT ต่อ HA มีผลต่อปริมาณการเกิดผลึกชนิดปีตาใน iPP

Y. Prachum และคณะ [42] ศึกษาผลของการใช้สารตัวเติม montmorillonite อนุภาคนาโน ที่ผ่านการปรับสภาพผิวด้วยสารอินทรีย์ (OMMT) และการใช้สารก่อผลึกชนิดปีตาชนิด aryl amide ต่อสมบัติเชิงกลของ iPP ผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD เผยให้เห็นถึงพื้นที่ใต้พีคของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $2.4^\circ$  ที่หายไปเมื่อมีการใช้ PP-g-MA นอกจากนี้ในตัวอย่างที่มีการเติมสารก่อผลึกยังแสดงให้เห็นพีคของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $16.0^\circ$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่า aryl amide สามารถเหนี่ยวนำให้ PP/OMMT ก่อเกิดผลึกชนิดปีตาได้ โดยเมื่อเติมสารก่อผลึกในปริมาณร้อยละ 0.05, 0.1 และ 0.3 ค่า  $k_\beta$  ของพอลิเมอร์คอมพอสิตมีค่าเป็น 0.49, 0.92 และ 0.92 ตามลำดับ เมื่อทำการทดสอบสมบัติทางกลของพอลิเมอร์คอมพอสิต พบว่า อันตรกิริยาระหว่าง OMMT กับ PP ส่งผลให้พอลิเมอร์คอมพอสิตที่ไม่มี PP-g-MA มีค่าความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นร้อยละ 26 และเมื่อเติม PP-g-MA พบว่าค่าความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเมอร์คอมพอสิตเพิ่มขึ้นคิดเป็นร้อยละ 50 เมื่อเทียบกับ iPP นอกจากนี้ยังพบว่า

การเติมสารก่อผลึกในปริมาณร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงกระแทก ลดลงคิดเป็นร้อยละ 18 เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ไม่มีสารก่อผลึก

H.M. Akil และคณะ [43] ศึกษาผลของการใช้เลเยอร์เคลย์ชนิด Muscovite ขนาดอนุภาคนาโนที่ผ่านการปรับปรุงสภาพประจุที่ผิวด้วย lithium nitrate ( $\text{LiNO}_3$ )/cetyltrimethyl ammonium bromide (OM) เพื่อใช้เป็นสารตัวเติมใน PP ภายใต้การทำงานของสารเสริมสภาพความเข้ากันได้สองชนิด ได้แก่ PP-g-MA และ PP-POSS ผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า พอลิเมอร์คอมพอสิต PP/OM, PP/OM/POSS และ PP/OM/MAH มีค่า d-spacing ของ layer clay อยู่ที่ 1.31, 1.39 และ 1.93 นาโนเมตร ตามลำดับ สอดคล้องกับผลของการทดสอบด้วย TEM ที่แสดงให้เห็นว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน PP-g-MA สามารถช่วยให้ OM กระจายตัวและแทรกเข้าไประหว่างสายโซ่โมเลกุลของ (Intercalate) PP ได้ดีกว่า POSS เมื่อทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมพอสิตพบว่าค่าโมดูลัสแรงดัดโค้ง และความต้านทานแรงกระแทกของ PP/OM PP/OM/POSS และ PP/OM/MAH มีค่าประมาณ 1400, 1300, 1600 MPa และ 21, 26, 28  $\text{kJ/m}^2$  ตามลำดับ

S. Zhao และคณะ [44] ศึกษาผลของการใช้ 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (YDH-570) และ พอลิสไตรีน (Polystyrene: PS) ในการปรับสภาพผิวของเคโอลินเพื่อเสริมสภาพความเข้ากันได้ระหว่าง PP และเคโอลิน ผลการทดสอบเคโอลินที่ถูกปรับแต่ง (Modified kaolin) ด้วยการวัดขนาดอนุภาคพบว่ามีความเพิ่มขึ้นจากเดิม 3.29 เป็น 4.22 ไมโครเมตร และผลจาก XRD แสดงให้เห็นการลดลงของพื้นที่ใต้พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $26.6^\circ$  และ  $8.93^\circ$  รวมถึงการตรวจพบการดูดกลืนแสง IR ของหมู่ C-H ในวงอะโรมาติกของ PS ที่ตำแหน่ง  $3018 \text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่าหลังจากใช้ YDH-570 แล้ว PS สามารถเข้าไปจับกับอนุภาคของเคโอลินได้ ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมพอสิต PP/modified kaolin พบว่าความต้านแรงดึง ณ จุดขาดและความต้านทานแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นคิดเป็นร้อยละ 100 และ 50 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ PP บริสุทธิ์ ซึ่งมีผลมาจากกระจายตัวที่ดีขึ้นของเคโอลินที่สามารถเข้าไปแทรกระหว่างสายโซ่ของ PP ได้มากขึ้นผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนพบว่าผลการ

ทดสอบ HDT เพิ่มขึ้นจาก 102 °C ไปเป็น 113 °C นอกจากนี้พบว่าเคโอลินที่ผ่านการปรับแต่งมีผลต่อการเกิดผลึกของ PP โดยทำให้  $T_c$  เพิ่มขึ้นจาก 109.9 °C เป็น 115.8 °C

Y. Liu และคณะ [45] ศึกษาผลของการใช้ยางสุกชนิด สไตรีน บิวทาไดอีน ที่มีอนุภาคขนาดเล็กมาก (Ultra-fine styrene butadiene rubber full vulcanized powdered rubber: UFPR) ต่อสมบัติของ PP ผลของการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ( Atomic force microscopy: AFM) แสดงให้เห็นว่า UFPR สามารถกระจายตัวได้ดีใน PP ผลการทดสอบสมบัติทางกลพบว่าความต้านทานแรงกระทำของ PP/UFPR มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนตามปริมาณของ UFPR โดยมีค่า 105 265 และ 479 J/m เมื่อเติม UFPR ปริมาณร้อยละ 1 2 และ 5 ตามลำดับ ในขณะที่ PP ที่ไม่มี UFPR มีค่าการทดสอบอยู่ที่ 99 J/m นอกจากนี้ยังพบว่า UFPR มีผลต่อการเกิดผลึกของ PP โดย PP/UFPR (10phr) มีค่า  $T_c$  และอัตราการเกิดผลึกที่อุณหภูมิ 124 °C อยู่ที่ 119.6 °C และ 6.352 min<sup>-1</sup> ในขณะที่ PP ที่ไม่มี UFPR มีค่าอยู่ที่ 111.9 °C และ 0.043 min<sup>-1</sup> ตามลำดับ

M.L. López-Quintanilla และคณะ [27] ศึกษาผลของการใช้สารเสริมสภาพความเข้ากันได้ชนิด PP-g-MA ที่มีปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ร้อยละ 0.1 (MAL) และ 1.0 (MLH) ต่อพอลิเมอร์คอมพอสิต Organo montmorillonite (OMMT) กับ PP (OMMT/PP) ที่ใช้ OMMT แตกต่างกันสามชนิด คือ OMMT แบบปกติเรียกว่า Cloisite (Na<sup>+</sup>) และ OMMT ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย quaternary ammonium salt สองแบบได้แก่ Cloisite (20A) และ Cloisite (30B) ผลของการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า PP/MAH/20A มีค่า d-spacing เพิ่มขึ้นจาก 2.4 ไปเป็น 3.6 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าสายโซ่ของ PP สามารถแทรกเข้าไปในชั้นของ OMMT ได้มากขึ้นเมื่อปรับปรุงด้วย Cloisite (20A) สอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติทางกลของ PP, PP/MAL, PP/MAH, PP/MAL/Na<sup>+</sup>, PP/MAL/20A, PP/MAH/30B, PP/MAH/Na<sup>+</sup>, PP/MAH/20A และ PP/MAH/30B ที่แสดงผลของโมดูลัสแรงดัดโค้งและความต้านทานแรงกระทำเท่ากับ 1180, 1190, 1178, 1195, 1380, 1242, 1255, 1635, 1398 MPa และ 12.2, 12.8, 13.1, 12.1, 14.7, 12.9, 11.5, 18.4, 12.5 kJ/mm<sup>2</sup> ตามลำดับ



N. Othman และคณะ [46] ศึกษาผลของการใช้สารเสริมสภาพความเข้ากันได้ที่มีความแตกต่างกันสองชนิด ได้แก่ PP-g-MA และไขมันอิ่มตัวจากน้ำมันปาล์ม (Palm oil fatty acid: POFA) ต่อพอลิเมอร์คอมพอสิต PP/bentonite ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าทั้ง PP-g-MA และ POFA สามารถช่วยให้พอลิเมอร์คอมพอสิตหลอมเหลวผ่านเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบค่าแรงบิดกับพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ไม่มีการเติมสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ ผลการทดสอบด้วย SEM พบการกระจายตัวที่ดีและผิวสัมผัสที่เข้ากันได้ดี (Good interfacial adhesion) เมื่อมีการเติม PP-g-MA ในขณะที่ผลการทดสอบสมบัติทางกลแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ใช้ PP-g-MA และ POFA มีค่าความต้านทานแรงดึง ความต้านทานแรงกระแทก และโมดูลัสของยัง (Young modulus) เท่ากับ 32, 40, 900 และ 20 MPa, 28 kJ/m<sup>2</sup>, 750 MPa ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมเบนโตไนท์ (Bentonite) ส่งผลต่ออุณหภูมิ  $T_m$  และ  $T_c$  ของพอลิเมอร์คอมพอสิต และการใช้ PP-g-MA มีผลต่ออุณหภูมิ  $T_m$  และ  $T_c$  ของพอลิเมอร์คอมพอสิตมากกว่า POFA โดย  $T_m$  และ  $T_c$  ของ PP, PP/bentonite, PP/bentonite/POFA และ PP/bentonite/PP-g-MA มีค่าเป็น 166.0, 163.1, 161.7, 163.1 °C และ 128.0, 118.0, 113.0, 118.5 °C ตามลำดับ

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัตถุดิบ

3.1.1 iPP ได้จากการสังเคราะห์โดยห้องปฏิบัติการทดสอบเพื่อควบคุมคุณภาพผลิตภัณฑ์ของ บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน), THAILAND มีลักษณะเป็นผง (Powder) มีอัตราการไหล (Melt Mass-Flow Rate, MFR) 11 g/10 min

3.1.2 สารก่อผลึกบีต้า ( $\beta$ -nucleating agent) อนุภาคนาโนเมตร (Nano-scaled nucleating agent) ชื่อการค้า NARPOW VP101T จาก บริษัท SINOPEC (SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry), CHINA เป็นสารประกอบของยางสไตรีน บิวทาไดอีน ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20 ถึง 70 นาโนเมตรผิวภายนอกเคลือบด้วยสารเอซิลเอไมด์

3.1.3 สารเสริมแรงชนิดดินขาว เคโอลิน (Kaolin) ชื่อการค้า DRAGONITE HP ของบริษัท APPLY MINERALS INC, USA มีขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 2 ไมครอน ( $d_{50} = 2 \text{ micron}$ )

3.1.4 สารเสริมสภาพความเข้ากันได้ (Compatibiliser) ชนิด PP-g-MA มีปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์อยู่ร้อยละ 1 ชื่อการค้า POLYBOND ของบริษัท CHEMTURA, USA

3.1.5 สารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Antioxidant agent) ชื่อการค้า IRGANOX B215 จากบริษัท CIBA SPECIALTY CHEMICAL, SWITZERLAND เป็นสารผสมระหว่างสารประกอบฟีนอลิก (Phenolic) และ ฟอสไฟต์ (phosphite) อัตราส่วน 3:1

#### 3.2 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

##### 3.2.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของวัตถุดิบที่มีต่อ iPP

ตารางที่ 1.1 แสดงสูตรที่ใช้ในการเตรียมคอมพอลิเมอร์ iPP และคอมพอลิเมอร์ iPP ที่มี nano-SBR โดยใช้เครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer, 3L, LABTECH Engineering, THAILAND) ภายใต้ภาวะการผสม ดังนี้

(ก) การเตรียมคอมพอลิเมอร์ iPP ( $K_5G_5$ ,  $K_{10}G_5$ ) ทำโดยการผสมระหว่างเคโอลิน PP-g-MA และ iPP ทำการผสมพร้อมกันในครั้งเดียว ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่องผสมความเร็วสูงความเร็วในการผสม 700 รอบต่อนาที เวลาในการผสม 5 นาที แสดงในรูปที่ 3.1 (ก) และ (ข)

(ข) การเตรียม iPP ผสม nano-SBR ( $N_{0.3}$ ,  $N_{0.5}$ ) ทำโดยผสมสารก่อก้อนลงใน iPP ทำการผสม ณ อุณหภูมิห้อง ความเร็ว 500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 วินาที และหยุดพักเป็นเวลา 5 นาที เพื่อหลีกเลี่ยงการหลอมของ SBR อันเป็นผลมาจากการได้รับแรงเฉือนจากระบวนการผสมหลังจากนั้นจึงทำการผสมอีกครั้งด้วยความเร็ว 700 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 วินาที เพื่อเพิ่มระดับการกระจายตัวของสารก่อก้อนใน iPP

### 3.2.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของ nano-SBR ที่มีต่อ คอมพอลิเมอร์ iPP

การเตรียมตัวอย่างคอมพอลิเมอร์ iPP ผสม nano-SBR ( $K_5G_5N_{0.3}$ ,  $K_5G_5N_{0.5}$ ,  $K_{10}G_5N_{0.3}$ ,  $K_{10}G_5N_{0.5}$ ) จะถูกเตรียมขึ้นด้วยการผสมคอมพอลิเมอร์ iPP กับ iPP ผสม nano-SBR ที่มีความเข้มข้นสูงซึ่งถูกเตรียมไว้ก่อนหน้า ผ่านกระบวนการหลอมผสมอีกครั้งเพื่อให้ได้คอมพอลิเมอร์ iPP ผสม nano-SBR ที่มีอัตราส่วนของสารต่าง ๆ ตามที่ต้องการ

กระบวนการหลอมผสมทำโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่หมุนในทิศทางเดียวกัน (Co rotating Twin screw extruder, LTE 22-32, LAB TECH Engineering, THAILAND) เส้นผ่านศูนย์กลางสกรู 20 มิลลิเมตร อัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลาง (L:D Ratio) 32:1 ใช้ความเร็วในการหมุน 90 รอบต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้สำหรับการผสมเริ่มจาก Hopper ถึง die แบ่งเป็น 5 ช่วงอุณหภูมิคือ 180, 200, 210, 210 °C และ 210 °C ในการอัดรีดแล้วตัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องตัดเม็ด ดังแสดงในรูปที่ 3.2 (ก) และ (ข)



(ก)

(ข)

รูปที่ 3.1 (ก) เครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer) (ข) ก่อนและหลังทำการผสมผง PP กับสารอื่น



(ก)

(ข)

รูปที่ 3.2 (ก) เครื่องตัดเม็ด (Pelletizer) (ข) เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder)

### 3.3 เครื่องมือและวิธีการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์คอมพอสิต

#### 3.3.1 การเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบ

(ก) ชิ้นงานสำหรับการทดสอบโครงสร้างผลึกใช้เครื่อง XRD และการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง DSC ใช้ชิ้นงานซึ่งผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการหลอมอัดที่อุณหภูมิ 220 °C ชิ้นงานมีความหนา  $2.0 \pm 0.5$  มิลลิเมตร ความกว้างและความยาว ด้านละ  $1.0 \pm 0.2$  เซนติเมตร

(ข) ชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติเชิงกลและอุณหภูมิการโก่งตัวด้วยความร้อนใช้วิธีการฉีดขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูป (Injection machine, NEX80, NISSEI PLASTIC, JAPAN) ดังแสดงในรูปที่ 3.3 มีช่วงอุณหภูมิในการหลอมจาก Hopper ถึง die 190, 210, 220, 230 °C และ 230 °C ตามลำดับ ควบคุมอุณหภูมิแม่พิมพ์สำหรับการขึ้นรูปไว้ที่ 50 °C โดยหลังจากการฉีดขึ้นรูป ชิ้นงานถูกเก็บไว้ในห้องควบคุมสภาวะ (Condition room) ที่อุณหภูมิ 23 °C ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ก่อนทำการทดสอบ



รูปที่ 3.3 เครื่องฉีดขึ้นรูปชิ้นงาน

### 3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกใช้เครื่อง XRD ( BRUKER, AXS D8 Advance, GERMANY) แสดงในรูปที่ 3.4 ใช้ความยาวคลื่นของทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) ขนาดความยาวคลื่น  $1.54 \text{ \AA}$  มีแหล่งกระตุ้นรังสีขนาด 50 kV และ 300 mA ทำการทดสอบการหักเหของรังสีด้วยมุมระหว่าง  $1^\circ$  ถึง  $35^\circ$  อัตราการตรวจสอบ (Scanning rate)  $0.02^\circ$  ต่อวินาที ผลการทดสอบจะแสดงการเลี้ยวเบนรังสีที่มุมต่างๆ อันเป็นผลมาจากลักษณะหน่วยผลึก (Unit cell) ที่แตกต่างกัน โดยผลการทดสอบค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถนำไปคำนวณหาโครงสร้างผลึกหรือระนาบของหน่วยผลึกด้วยการใช้ความสัมพันธ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ 3.1 และดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ดังสมการที่ 3.2



รูปที่ 3.4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

เมื่อ	$d$	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (Spacing หรือ d-spacing)
	$\theta$	คือ มุมที่ลำแสงเอ็กซ์เรย์กวาดตามแนวระนาบ
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของแสงเอ็กซ์เรย์
	$n$	คือ ลำดับการเลี้ยวเบนผ่านอะตอมในแต่ละระนาบของผลึก

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}} \quad (3.2)$$

เมื่อ	$d$	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก (Spacing หรือ d-spacing)
	$a$	คือ ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice constant)
	$h / k$	คือ ดัชนีมิลเลอร์ของระนาบผลึก

ผลการทดสอบยังแสดงถึงปริมาณของผลึกแต่ละชนิด โดยการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการทดสอบ ค่าที่ได้สามารถนำไปคำนวณเป็นสัดส่วนของผลึกชนิดนั้นโดยเทียบจากปริมาณผลึกทั้งหมด (Fraction of crystalline phase,  $K_{\text{value}}$ ) ด้วยสมการของ Jones, A.T. [14] ดังสมการที่ 3.3

$$K_{\text{value}} = \frac{H_{\beta(300)}}{H_{\beta(300)} + H_{\alpha(110)} + H_{\alpha(040)} + H_{\alpha(130)}} \quad (3.3)$$

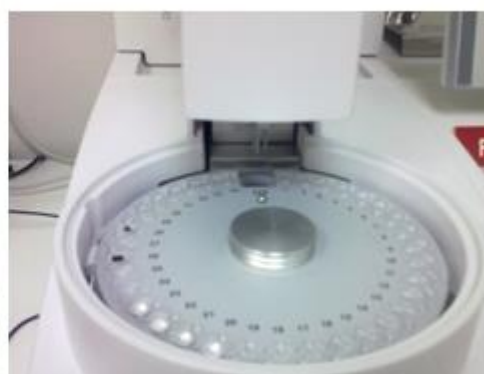
เมื่อ	$K_{\text{value}}$	คือ สัดส่วนผลึกบีตา
	$H_{\beta(300)}$	คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเลี้ยวเบนผลึกรูปแบบ (300)
	$H_{\alpha(110)}$	คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเลี้ยวเบนผลึกรูปแบบ (110)
	$H_{\alpha(040)}$	คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเลี้ยวเบนผลึกรูปแบบ (040)
	$H_{\alpha(130)}$	คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเลี้ยวเบนผลึกรูปแบบ (130)

### 3.3.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง DSC (METTLER TOLEDO, DSC1, SWITZERLAND) แสดงในรูปที่ 3.5 ช่วงอุณหภูมิการทดสอบตั้งแต่ 25 °C ถึง 200 °C การทดสอบเริ่มด้วยการให้ความร้อนในขั้นตอนแรก (1<sup>st</sup> heating) จากระดับอุณหภูมิ 25 °C เพิ่มขึ้นจนถึง 200 °C และคงระดับอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 นาที เพื่อสลายพฤติกรรมจากกระบวนการขึ้นรูป (History behavior) แล้วจึงลดอุณหภูมิ (Cooling) จาก 200 °C ลงมาจนถึง 25 °C และคงระดับอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 3 นาที เพื่อให้ตัวอย่างปรับภาวะ หลังจากนั้นจึงให้ความร้อนครั้งที่สอง (2<sup>nd</sup> heating) จากระดับอุณหภูมิ 25 °C เพิ่มขึ้นจนถึง 200 °C ทุกขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิทำด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อน 10 °C/min และทั้งหมดปฏิบัติภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 50 ml/min การศึกษาอุณหภูมิ  $T_c$  กระทำโดยการศึกษาพีคของการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกิดจากปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (Exothermic peak) ในขั้นตอนการลดอุณหภูมิเพื่อให้ตัวอย่างเกิดการสร้างผลึกและเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง



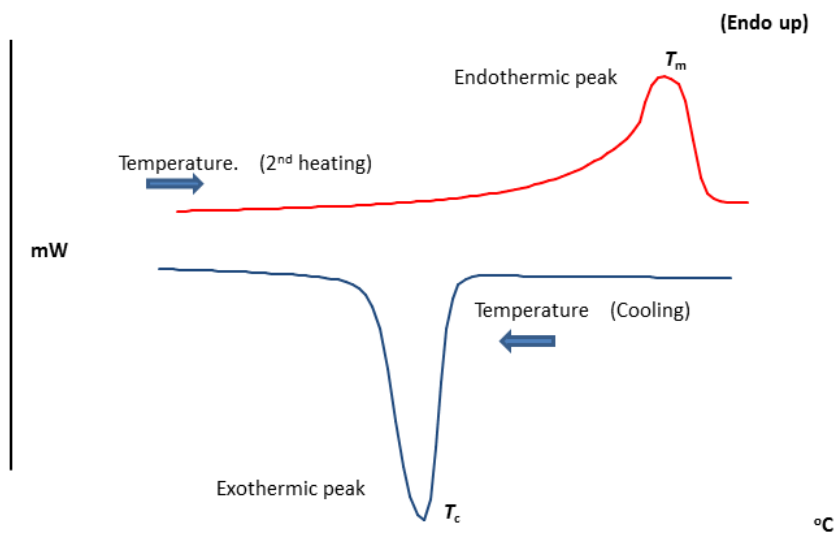
(ก)



(ข)

รูปที่ 3.5 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC)





รูปที่ 3.6 พิกัดอุณหภูมิ  $T_m$  และ  $T_c$  ที่ได้จาก DSC เทอร์โมแกรม

ในขณะที่การศึกษาอุณหภูมิ  $T_m$  ทำโดยการศึกษาพีคของการเปลี่ยนแปลงพลังงานที่เกิดจากเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบดูดความร้อน (Endothermic peak) ในขั้นตอนการให้ความร้อน  $2^{nd}$  heating เพื่อให้โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเกิดการหลอมตัวและเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวดังแสดงในรูปที่ 3.6

การหาค่าร้อยละของระดับความเป็นผลึก ( $X_c$ ) ใน PP สามารถใช้พื้นที่ใต้กราฟที่แสดงถึงปริมาณของพลังงานความร้อนที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง (Melt enthalpy:  $\Delta H_f$ ) จากเทอร์โมแกรมของ DSC ที่ได้จากการทดสอบเดียวกัน วิธีคำนวณทำได้โดยการเปรียบเทียบค่า melt enthalpy กับค่าอ้างอิงที่แสดงถึงปริมาณพลังงานความร้อนที่ใช้ในการสลายโครงสร้างผลึกของ PP ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกทั้งหมด (Melt enthalpy of 100% crystalline PP:  $\Delta H_f^0$ ) ตามสมการที่ 3.4 และยังสามารถนำไปคำนวณเป็นค่าร้อยละของผลึกชนิดบีตาจากค่าความเป็นผลึกโดยรวม (Percentage of  $\beta$ -crystal:  $\Phi_\beta$ ) ได้ด้วยสมการที่ 3.5

$$X_i (\%) = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i^0} \times 100 \quad (3.4)$$

เมื่อ  $X_i$  คือร้อยละของระดับความเป็นผลึกของผลึกชนิดแอลฟา หรือ บีตา (percentage of crystallinity of the  $\alpha$ -phase or  $\beta$ -phase)

$\Delta H_i$  คือค่าพลังงานที่ใช้การสลายโครงสร้างผลึกชนิดแอลฟา หรือ บีตา (specific heat of fusion of either the  $\alpha$ -form or the  $\beta$ -form)

$\Delta H_i^0$  คือค่าพลังงานการหลอมผลึกอ้างอิงของโพลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้างเป็นผลึกชนิด แอลฟา หรือ บีตา ทั้งหมด มีค่าคงที่ 178 และ 170 J/g ตามลำดับ [47] (standard heat of fusion for 100%  $\alpha$ -and  $\beta$ -crystals of iPP)

$$\Phi_\beta (\%) = \frac{X_\beta}{X_\alpha + X_\beta} \quad (3.5)$$

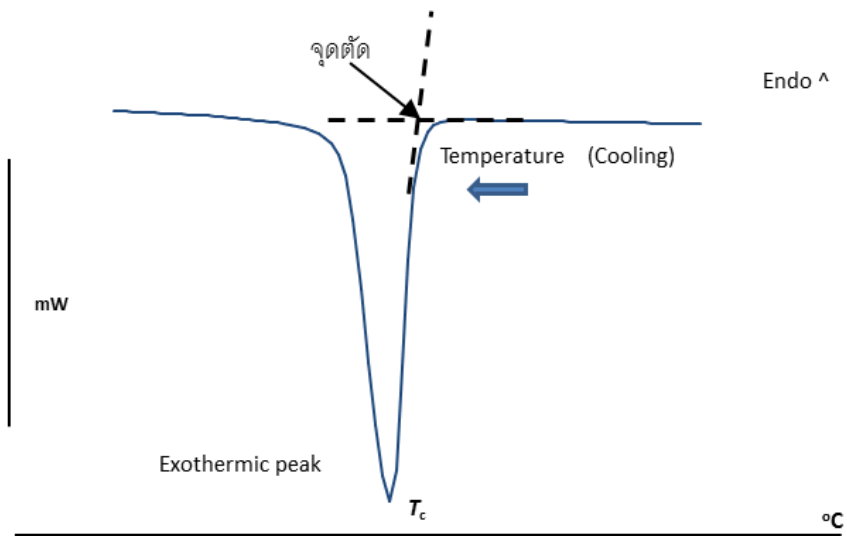
เมื่อ  $\Phi_\beta$  คือ ร้อยละของความเป็นผลึกบีตาเมื่อเทียบกับความเป็นผลึกโดยรวม

$X_\beta$  คือ ร้อยละของระดับความเป็นผลึกของผลึกชนิดบีตา

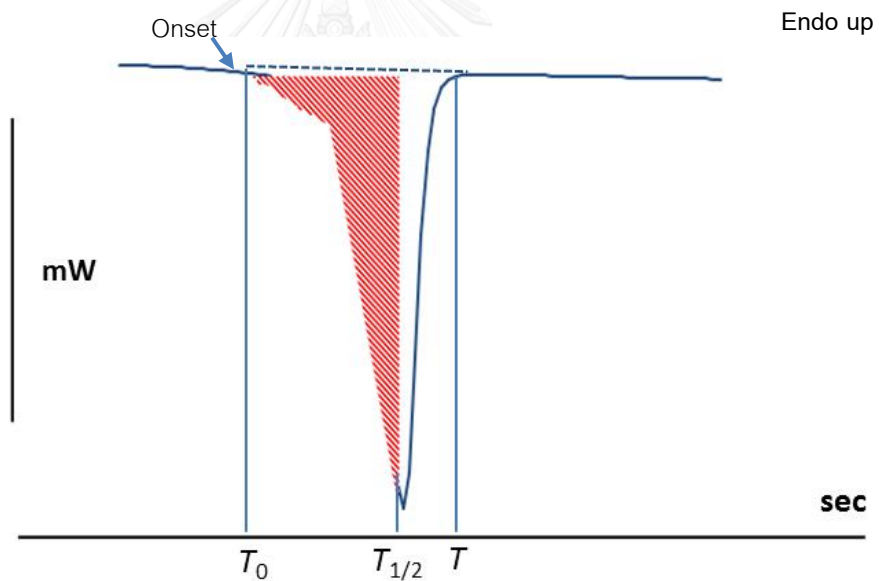
$X_\alpha$  คือ ร้อยละของระดับความเป็นผลึกของผลึกชนิดแอลฟา

การทดสอบค่า Crystallization onset temperature ( $T_{co}$ ) ด้วยเครื่อง DSC สามารถทำได้ในขั้นตอนของการลดอุณหภูมิ โดยเป็นค่าที่แสดงจุดตัดระหว่างเส้นสัมผัสของ base line และเส้นสัมผัสของเส้น steepest line ณ จุดที่เริ่มแสดงการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงานงานของเส้นเทอร์โมแกรมดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยค่า  $T_{co}$  นี้สามารถบอกได้ถึงอุณหภูมิเริ่มก่อเกิดผลึกของสารตัวอย่าง

การทดสอบค่าครึ่งเวลาของการเกิดผลึก (Crystallization half-time:  $T_{1/2}$ ) ด้วยเครื่อง DSC ภายใต้ภาวะอุณหภูมิกงที่ ทำการทดสอบโดยการให้ความร้อนจากอุณหภูมิก



รูปที่ 3.7 การอ่านค่าอุณหภูมิ  $T_{co}$



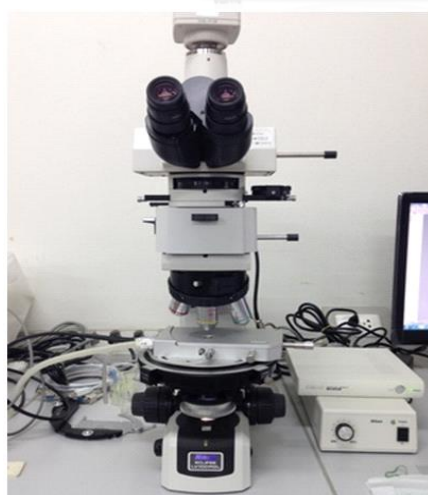
รูปที่ 3.8 การอ่านค่าอุณหภูมิ  $T_{1/2}$

25 °C จนถึง 200 °C ด้วยอัตรา 10 °C/min และรักษาระดับอุณหภูมิเป็นเวลา 5 นาที เพื่อ  
 ลบประวัติทางความร้อน แล้วลดระดับอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 10 °C จนถึงอุณหภูมิ 145 °C  
 หลังจากนั้นรักษาระดับอุณหภูมิจนกระทั่งตัวอย่างเกิดผลึกสมบูรณ์ การอ่านค่า  $T_{1/2}$  หาได้  
 จากระยะเวลาที่นับจากเทอร์โมแกรมเริ่มแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบคายความร้อน

(onset) ไปจนถึงเวลาที่ตัวอย่างคายพลังงานออกมาครั้งหนึ่งของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมดดังแสดงในรูปที่ 3.8

### 3.3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดผลึก (Crystallization behavior) ด้วยเทคนิค POM และแทนให้ความร้อน

ทำการทดสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์และแทนให้ความร้อน (NIKON, eclipse LV100POL, JAPAN) แสดงดังรูปที่ 3.9 (ก) โดยใช้ชิ้นงานตัวอย่างที่มีขนาดประมาณ 0.50 ซม. ความหนา 40 ไมโครเมตร หลอมเหลวบนแทนให้ความร้อน (Hot Stage, LINKAM, LTS240, ENGLAND) แสดงดังรูปที่ 3.9 (ข) ทำการตรวจสอบด้วยกำลังขยาย 100 เท่า กระบวนการทดสอบพฤติกรรมการเกิดผลึก เริ่มด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจากระดับ 50 °C จนถึงอุณหภูมิ 200 °C ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อน 10 °C/min จากนั้นรักษาระดับอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 5 นาที เพื่อสลายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการขึ้นรูปหลังจากนั้นปล่อยให้ตัวอย่างเย็นตัวลงอย่างอิสระจนถึงอุณหภูมิ 50 °C แล้วจึงให้ความร้อนด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อน 10 °C/min อีกครั้งจนถึงอุณหภูมิ 200 °C และปล่อยให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิ 145 °C ในขั้นตอนสุดท้ายจึงรักษาระดับอุณหภูมิไว้คงที่และเก็บข้อมูลลักษณะการเกิดผลึก ณ ช่วงเวลาต่างๆ อย่างต่อเนื่องต่อเนื่อง



(ก)



(ข)

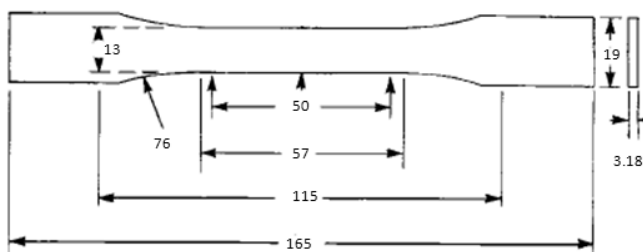
รูปที่ 3.9 (ก) กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์และแทนให้ความร้อน (POM with hot stage)

(ข) อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ

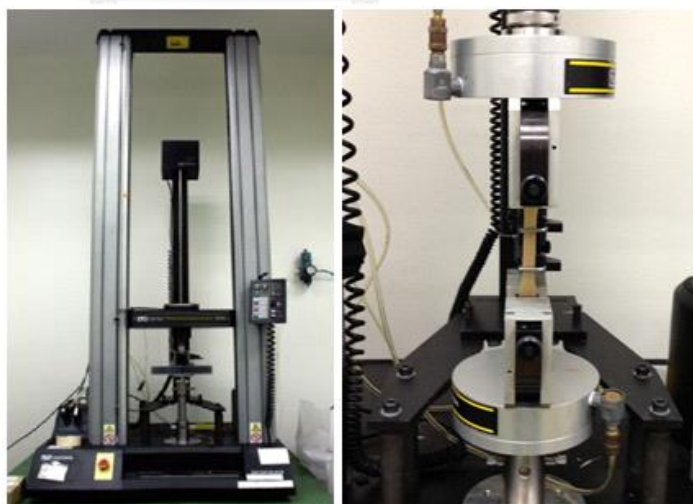
### 3.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกลและอุณหภูมิกำรโก่งตัวด้วยความร้อน

#### 3.3.5.1 การทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile test)

ทดสอบสมบัติการทนแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D638 [48] รูปทรงและขนาดชิ้นงานที่ใช้ทดสอบเป็นไปตามรูปที่ 3.10 ทำการทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (INSTRON, 5565, USA) แสดงในรูปที่ 3.11 ความเร็วในการดึง (cross head speed) 50 มิลลิเมตรต่อนาที ระยะ gauge length 50 มิลลิเมตร ทดสอบที่อุณหภูมิ 23 °C ใช้ค่าเฉลี่ย จากการทดสอบชิ้นงาน 5 ชิ้นสำหรับแต่ละการทดสอบ ในการรายงานผลค่า Tensile Strength at yield (TSY) และ Elongation at yield (EB)



รูปที่ 3.10 รูปทรงและขนาดชิ้นงาน (มิลลิเมตร) ของชิ้นงานทดสอบค่า TSY และ EB



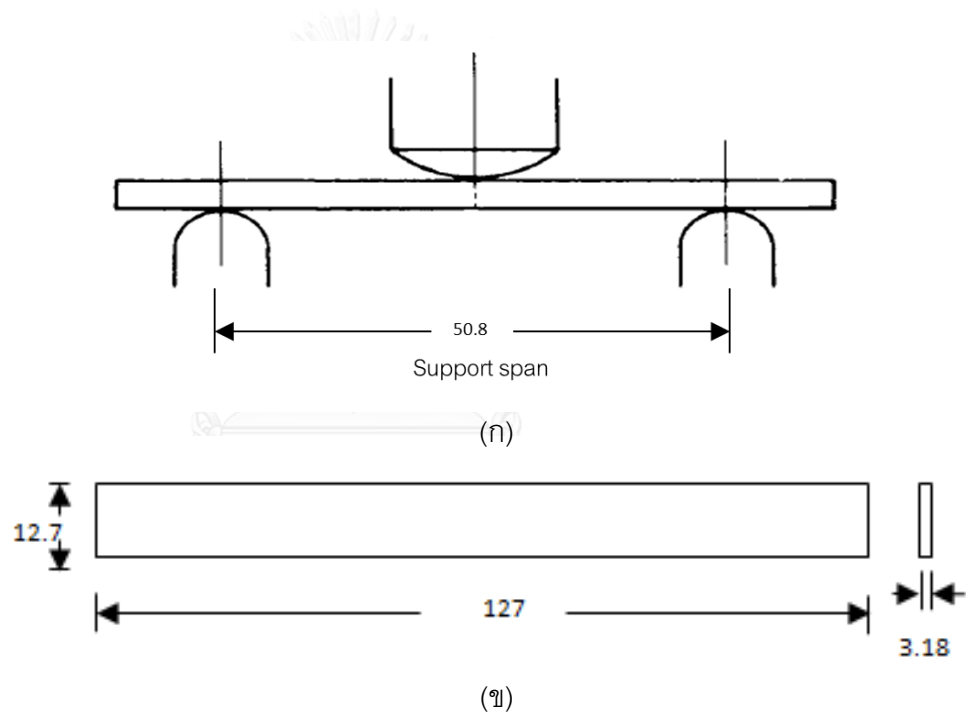
(ก)

(ข)

รูปที่ 3.11 (ก) เครื่อง Universal testing machine (ข) ขณะดึงทดสอบ คอมพิวเตอร์ iPP

### 3.3.5.2 การทดสอบสมบัติด้านโมดูลัสแรงดัดโค้ง (Flexural modulus test)

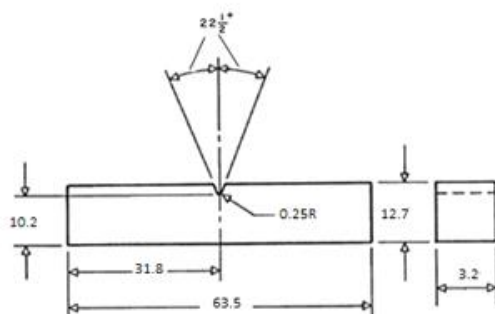
การทดสอบโมดูลัสแรงดัดโค้งแบบแรงกระทำสามจุด (Three point bending) ตามมาตรฐาน ASTM D790 [49] แสดงในรูปที่ 3.12 (ก) รูปทรงและขนาดชิ้นงานที่ใช้ทดสอบเป็นไปตามรูปที่ 3.12 (ข) ทำการทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (INSTRON, 5565, USA) ความเร็วในการกดหัวทดสอบ 1.25 มิลลิเมตรต่อนาที ทดสอบที่อุณหภูมิ 23 °C ใช้ผลการทดสอบที่ 1% secant ในการรายงานผล และใช้ค่าเฉลี่ยจากการทดสอบชิ้นงาน 5 ชิ้นสำหรับแต่ละการทดสอบ



รูปที่ 3.12 (ก) การทดสอบแบบแรงกดสามจุด (ข) รูปทรงและขนาดชิ้นงาน (มิลลิเมตร) ของชิ้นงานทดสอบสมบัติด้านแรงดัดโค้ง

### 3.3.5.3 การทดสอบแรงกระแทก (Impact test)

ทดสอบความสามารถในการต้านทานแรงกระแทกแบบ IZOD ตามมาตรฐาน ASTM D256 [50] รูปร่างและขนาดชิ้นงานที่ใช้ทดสอบเป็นไปตามรูปที่ 3.13 (ก) ทำการทดสอบด้วยเครื่อง Impact testing machine (CEAST, IMPACTOR II, ITALY) แสดงในรูปที่ 3.13 (ข) โดยใช้ตุ้มน้ำหนักขนาด 1.0 จูล ทำการตีกระแทกด้วยความเร็ว 3.5 เมตรต่อวินาที ใช้ค่าเฉลี่ยจากการทดสอบชิ้นงาน 5 ชิ้นสำหรับแต่ละการทดสอบในการรายงานผลค่าความต้านทานแรงกระแทก (impact resistance)



(ก)

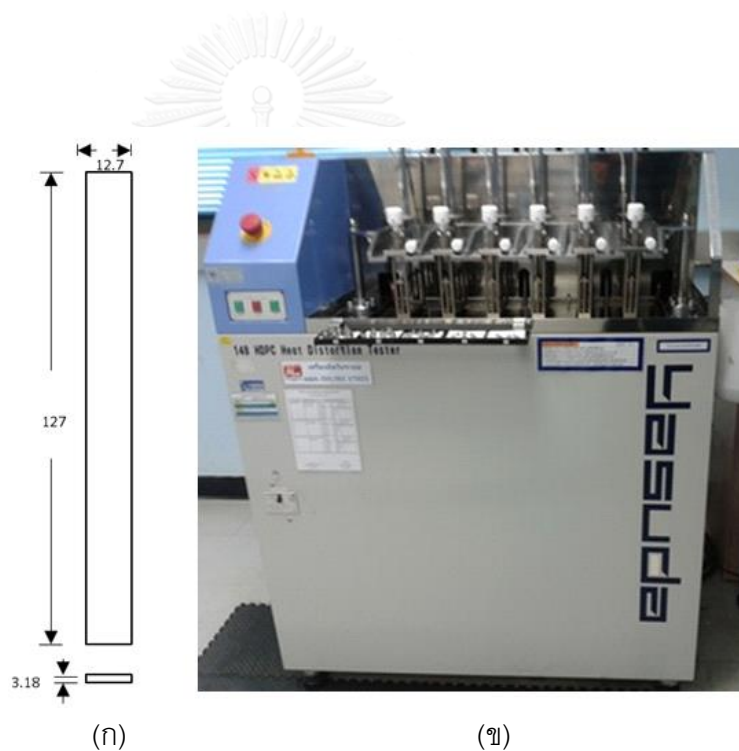


(ข)

รูปที่ 3.13 (ก) รูปทรงและขนาดชิ้นงาน (มิลลิเมตร) ของชิ้นงานทดสอบความต้านทานแรงกระแทก  
(ข) เครื่องทดสอบแรงกระแทก

### 3.3.5.4 การทดสอบอุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน

การทดสอบอุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อนทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D648 [51] รูปทรงและขนาดชิ้นงานที่ใช้ทดสอบเป็นไปตามรูปที่ 3.14 (ก) ทำการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบ Heat distortion temperature (YASUDA, 148, JAPAN) แสดงในรูปที่ 3.14 (ข) ภายใต้แรงกระทำ 3 จุด ใช้แรงกระทำในทดสอบ 0.455 MPa และอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อน  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  รายงานผลโดยใช้ อุณหภูมิ ณ จุดที่ชิ้นงานทดสอบเกิดการโค้งงอเป็นระยะ 0.25 มิลลิเมตร โดยใช้ ค่าเฉลี่ยจากผลการทดสอบชิ้นงานจำนวน 3 ชิ้นงานในการรายงานผล



รูปที่ 3.14 (ก) รูปทรงและขนาดชิ้นงาน (มิลลิเมตร) ของชิ้นงานทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวด้วยความร้อน (ข) เครื่องทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวด้วยความร้อน



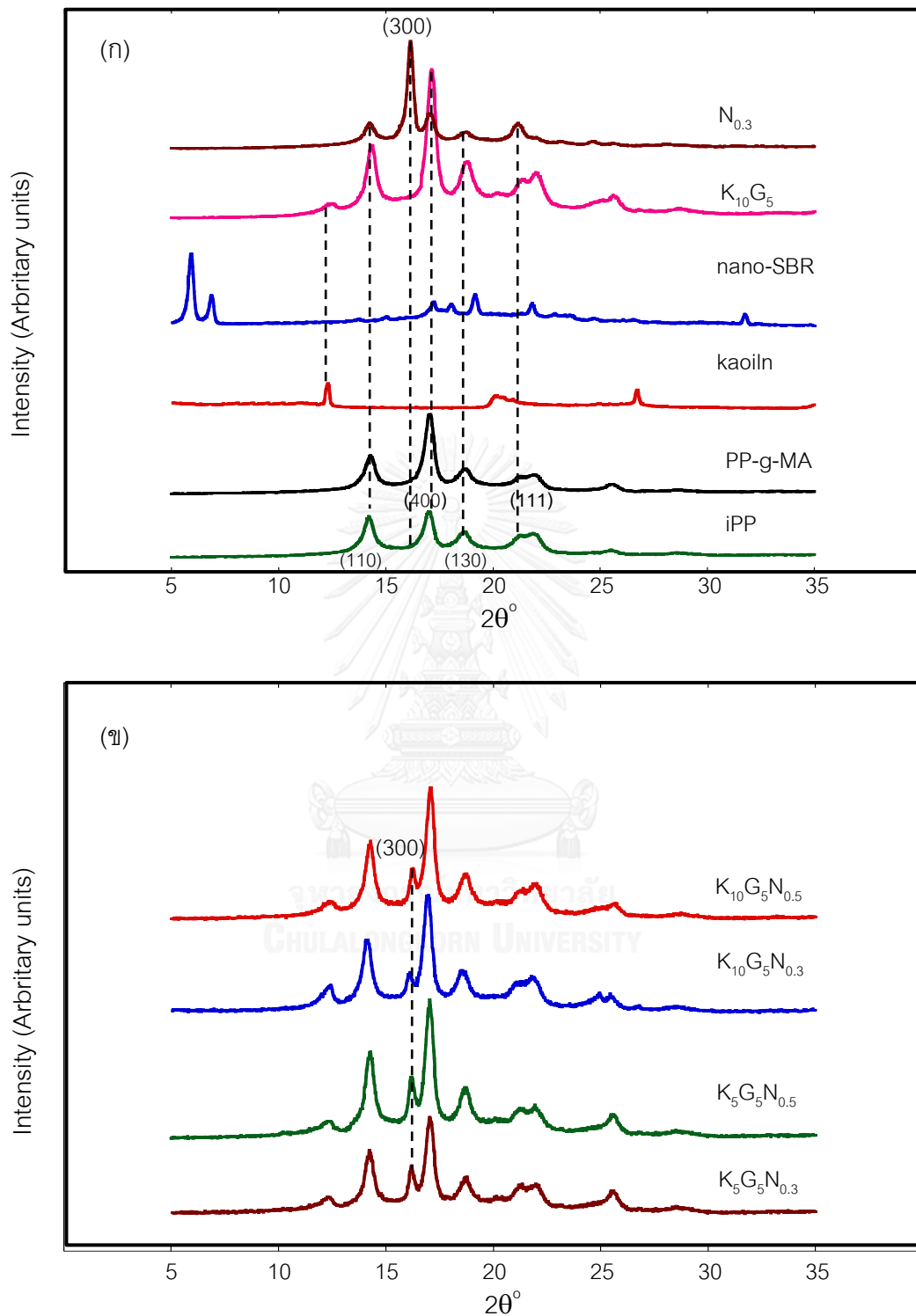
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล

#### 4.1 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างผลึกของวัตุดิบและคอมพอสิต iPP (Crystallographic Characterization)

รูปที่ 4.1 แสดง XRD ดิฟแฟร็กโตแกรมของวัตุดิบที่ใช้ในการทดลอง และดิฟแฟร็กโตแกรมของพอลิเมอร์คอมพอสิตที่เตรียมขึ้น ผลการทดสอบตัวอย่างในกลุ่มของวัตุดิบ (รูปที่ 4.1 (ก)) พบว่า iPP ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $14.2^\circ$ ,  $17.0^\circ$ ,  $18.7^\circ$  และ  $21.8^\circ$  โดยสัมพันธ์กับระนาบผลึก (110), (040), (130) และ (111) ตามลำดับ ระนาบผลึกทั้งสี่แบบจัดอยู่ในกลุ่มของโครงสร้างผลึกแบบมอนอคลินิก [52] ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่พบในผลึกชนิดแอลฟาของ iPP [53] ซึ่งการปรากฏของการเลี้ยวเบนในลักษณะเช่นเดียวกันนี้พบในผลการทดสอบของ PP-g-MA โดยไม่มีการตรวจพบพีคของมุมการเลี้ยวเบนใด ๆ เพิ่มเติม เนื่องจาก MA เป็นวัสดุที่มีความเป็นอสัณฐาน [54] และมีปริมาณอยู่เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนักจึงไม่ส่งผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในขณะที่ผลการทดสอบของเคโอลินพบว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  ประมาณ  $12.2^\circ$ ,  $20.1^\circ$  และ  $26.6^\circ$  โดยทั้งสามพีคตรงกับระนาบผลึก (001), (110) และ (120) ที่สามารถตรวจพบได้ในเคโอลินทั่วไป [55, 56] ในขณะที่ผลการทดสอบของ nano-SBR พบว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบนหลักที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $5.9^\circ$  และ  $6.8^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบผลึก (002) และ (003) [57] นอกจากนี้ยังตรวจพบพีคเพิ่มเติมที่มุม  $17.2^\circ$ ,  $18.0^\circ$ ,  $19.1^\circ$  และ  $31.7^\circ$  จากผลการทดสอบดังกล่าวแสดงให้เห็นได้ว่าตัวอย่างวัตุดิบทั้งสี่ชนิดไม่ปรากฏพีคของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $16.0^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (300) ของผลึกชนิดบีตาใน iPP แต่อย่างใด

เมื่อพิจารณาดิฟแฟร็กโตแกรมของ คอมพอสิต iPP K<sub>10</sub>G<sub>5</sub> (100 phr iPP, 10 phr kaolin, 5 phr PP-g-MA) พบว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งเดียวกับผลึกแอลฟาใน iPP และการเลี้ยวเบนของเคโอลินที่มุม  $12.2^\circ$ ,  $20.1^\circ$  และ  $26.6^\circ$  โดยพื้นที่ใต้กราฟของพีคเคโอลินแสดงการ



รูปที่ 4.1 XRD ดิฟแฟรกโตแกรมของ (ก) วัสดุคิปีที่ใช้ในการเตรียมคอมพอลิิต

(ข) คอมพอลิิต iPP ผสม nano-SBR

ลดลงอย่างมาก เนื่องจากผลของการเติมเคโอลินในปริมาณน้อย และผลการทดสอบยังพบว่า  $K_{10}G_5$  ไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $16.0^\circ$  ของผลึกบีตาแต่อย่างใด ในขณะที่ผลการทดสอบของ iPP ผสม nano-SBR ตามสูตร  $N_{0.3}$  (100 phr iPP, 0.3 phr nano-SBR) ซึ่งเป็นคอมพอสิต iPP ที่แสดงค่า Melt enthalpy ของผลึกบีตา ( $\Delta H_\beta$ ) สูงที่สุด (ภาคผนวก ง ตาราง ง.1) พบว่าไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนใดๆ ที่ตรวจพบใน nano-SBR บริสุทธิ์ แต่กลับพบว่านอกจากมุมการเลี้ยวเบน  $14.2^\circ$   $17.0^\circ$   $18.7^\circ$  และ  $21.8^\circ$  ของผลึกแอลฟาใน iPP แล้วยังปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $16.0^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบผลึกแบบ (300) ของโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลซึ่งเป็นหน่วยผลึกของผลึกชนิดบีตาใน iPP เพิ่มเติม แม้ว่าจะไม่มีการตรวจพบพีคดังกล่าวในผลการทดสอบของ iPP และ nano-SBR บริสุทธิ์ก็ตาม นอกจากนี้เมื่อพิจารณาร่วมกับพื้นที่ใต้กราฟของผลึกแอลฟา ( $14.2^\circ$ ,  $17.0^\circ$ ,  $18.7^\circ$ ) และบีตา ( $16.0^\circ$ ) ในตารางที่ 4.1 ของ  $K_{10}G_5$  และ  $N_{0.3}$  เปรียบเทียบกับ iPP พบว่าการเติมเคโอลินมีผลในการเหนี่ยวนำให้ iPP เกิดผลึกชนิดแอลฟามากขึ้น ในขณะที่การเติม nano-SBR มีผลต่อการเหนี่ยวนำให้ iPP เกิดผลึกชนิดบีตาได้ รูปที่ 4.1(ข) แสดงดิฟแฟรกโตแกรมของคอมพอสิต iPP ที่มีสารก่อผลึกชนิด nano-SBR ในสัดส่วนต่าง ๆ (0.3 และ 0.5 phr) โดยการแปรสัดส่วนปริมาณของเคโอลิน (5 และ 10 phr) พบว่าการใส่สารก่อผลึก nano-SBR ส่งผลให้คอมพอสิต iPP ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $16.0^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับผลึกชนิดบีตาและเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดสอบของ  $K_{10}G_5$  ที่ไม่ปรากฏพีค  $16.0^\circ$  จึงแสดงให้เห็นได้ว่า nano-SBR สามารถเหนี่ยวนำให้สายโซ่โมเลกุล iPP ในระบบของคอมพอสิต iPP เกิดการจัดเรียงเป็นผลึกชนิดบีตาได้ นอกจากนี้ยังพบว่าการแปรอัตราส่วนของ N:K (nano-SBR:Kaolin) มีผลโดยตรงต่อการเกิดผลึกบีตา โดยสัดส่วนของ N:K ที่เพิ่มสูงขึ้นนั้นส่งผลให้ค่าของสัดส่วน ความเป็นผลึกบีตา ( $k_\beta$ ) เพิ่มสูงขึ้นด้วยแต่อย่างไรก็ตามจากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าเคโอลินมีอิทธิพลในการเหนี่ยวนำการเกิดผลึกแอลฟาให้เพิ่มสูงขึ้นซึ่งไปขัดขวางการเกิดผลึกบีตา ดังนั้นจึงมีผลให้ในคอมพอสิต iPP ที่มีการเติม nano-SBR ในปริมาณเท่ากันมีค่า  $k_\beta$  แตกต่างกัน ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 พื้นที่ใต้กราฟ XRD และสัดส่วนความเป็นผลึกบีตา ( $k_\beta$ ) ของวัสดุคอปเปอร์ที่ใช้ในการเตรียมคอมพอสิต iPP และคอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR

Sample code	Ratio N:K	Peak intensity				
		14.2° ( $H_{\alpha_1}$ )	17.0° ( $H_{\alpha_2}$ )	18.7° ( $H_{\alpha_3}$ )	16.0° ( $H_\beta$ )	$k_\beta^*$
iPP	-	2923	3325	1843	-	-
iPP/PP-g-MA	-	2742	4603	1672	-	-
$K_{10}G_5$	-	5183	10691	1428	-	-
$N_{0.3}$	-	1859	2527	1234	7653	0.57
$K_{10}G_5N_{0.3}$	0.03	1627	2558	978	907	0.15
$K_{10}G_5N_{0.5}$	0.05	1632	2474	936	1001	0.16
$K_5G_5N_{0.3}$	0.06	1830	2881	1120	1340	0.19
$K_5G_5N_{0.5}$	0.10	1406	2094	839	1066	0.20

$$* \text{ระดับความเป็นผลึกบีตา } (k_\beta) = \frac{H_{\beta(300)}}{H_{\beta(300)} + H_{\alpha(110)} + H_{\alpha(040)} + H_{\alpha(130)}} \quad (\text{ภาคผนวก (ก)})$$

- เมื่อ  $H_{\beta(300)}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเดี่ยวเบนผลึกรูปแบบ (300)  
 $H_{\alpha(110)}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเดี่ยวเบนผลึกรูปแบบ (110)  
 $H_{\alpha(040)}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเดี่ยวเบนผลึกรูปแบบ (040)  
 $H_{\alpha(130)}$  คือ พื้นที่ใต้กราฟของมุมเดี่ยวเบนผลึกรูปแบบ (130)

## 4.2 สมบัติทางความร้อน

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของคอมพอสิต iPP แสดงผลดังตารางที่ 4.2 พบว่า อุณหภูมิ  $T_c$  และ  $T_{co}$  ของ iPP มีค่าลดลงเมื่อเติมเคโอลินในปริมาณมากขึ้น เนื่องจากอนุภาคของเคโอลินไปขัดขวางการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลของ iPP นอกจากนี้ PP-g-MA (ทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลของ iPP และเคโอลิน) ยังอาจมีผลต่อการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลของ iPP โดยส่งผลให้ iPP จัดเรียงตัวเป็นผลึกเกิดขึ้นได้ช้าลง [58] ดังจะเห็นได้จากค่า  $T_{1/2}$  ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของเคโอลิน ในขณะที่อิทธิพลของ nano-SBR ที่มีต่ออุณหภูมิการเกิดผลึกของ iPP นั้น จากผลการทดสอบของ  $N_{0.3}$  และ  $N_{0.5}$  พบว่าการเติม nano-SBR ส่งผลให้อุณหภูมิ  $T_c$  และ  $T_{co}$  ของ iPP เพิ่มขึ้น โดยมีสาเหตุจาก nano-SBR สามารถเหนี่ยวนำการเกิดผลึกให้เกิดขึ้นได้เร็วกว่า iPP ที่ไม่มีสารก่อผลึก นอกจากนี้ผลการทดสอบค่า  $T_{1/2}$  ของ  $N_{0.3}$  และ  $N_{0.5}$  ที่มีค่าน้อยกว่า iPP ที่ไม่มีสารก่อผลึกหมายความว่า nano-SBR สามารถกระจายตัวได้ดีและก่อให้เกิดจุดเกิดผลึกจำนวนมากในตัวกลาง iPP ซึ่งมีผลต่อการเกิดสเฟียรูไลต์ที่สมบูรณ์เร็วกว่า iPP ที่ไม่มีการเติม nano-SBR (รายละเอียดจะอธิบายต่อไปในหัวข้อการศึกษาพฤติกรรมกรรมการเกิดผลึก) ส่วนผลการศึกษาอิทธิพลของ nano-SBR ที่มีต่อการเกิดผลึกของคอมพอสิต iPP นั้น จากการทดสอบข้างต้นที่พบว่าทั้งเคโอลินและการเชื่อมต่อโมเลกุลของ PP-g-MA จะมีผลในการขัดขวางการเกิดผลึก ในขณะที่การเติม nano-SBR สามารถเร่งให้การเกิดผลึกของ iPP ให้เกิดได้เร็ว ดังนั้นผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนที่เกิดขึ้นภายใต้ภาวะการเย็นตัวของคอมพอสิต iPP ที่ผสม nano-SBR จึงพบว่า  $T_c$  และ  $T_{co}$  อยู่ระหว่างผลการทดสอบของ iPP ผสม nano-SBR และคอมพอสิต iPP ที่ไม่มีสารก่อผลึก ในขณะที่ผลการทดสอบค่า  $T_{1/2}$  ที่ยังมีผลใกล้เคียงกับคอมพอสิต iPP ที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึกนั้นแสดงให้เห็นว่าระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการเกิดผลึกยังคงถูกกำหนดโดยการขัดขวางของเคโอลินในการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลของ iPP เป็นผลึกแบบแอลฟา

ผลการทดสอบอุณหภูมิ  $T_m$  พบว่าเคโอลินและ PP-g-MA ไม่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ  $T_m$  ของ iPP โดยผลการทดสอบของ  $K_5G_5$ ,  $K_{10}G_5$  และ iPP ที่ไม่มีสารก่อผลึก ปรากฏพีคอุณหภูมิ  $T_m$  ที่อุณหภูมิประมาณ  $166^\circ\text{C}$  ซึ่งเป็นของผลึกชนิดแอลฟาเพียงจุดเดียว [35, 38] ส่วนผลการทดสอบของ  $N_{0.3}$  และ  $N_{0.5}$  แสดงให้เห็นว่าการเติม nano-SBR มีผลให้ iPP

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของคอมพอลิเมอร์ iPP ด้วยเทคนิค DSC

Sample	$T_c^1$ (°C)	$T_{1/2}^2$ (sec)	$T_{co}^3$ (°C)	$T_m^4$ (°C)		Melt enthalpy (J/g)		$X_\beta^6$ (%)	$X_\alpha^6$ (%)	$X_{\alpha+X_\beta}$
				$T_{m\beta}$	$T_{m\alpha}$	$\Delta H_\beta^5$	$\Delta H_\alpha^5$			
iPP	123.5	128.2	127.1	-	166.1	-	109.6	-	61.6	61.6
$K_5G_5$	122.3	138.1	123.3	-	165.8	-	104.2	-	58.5	58.5
$K_{10}G_5$	120.9	141.8	122.3	-	166.0	-	98.9	-	55.6	55.6
$N_{0.3}$	124.6	95.2	131.1	154.9	166.4	92.3	20.7	54.2	11.6	65.8
$N_{0.5}$	124.7	94.4	130.9	156.3	166.6	92.0	19.1	54.1	10.7	64.8
$K_5G_5N_{0.3}$	121.1	119.9	125.1	152.7	165.9	41.0	67	24.1	37.6	61.7
$K_5G_5N_{0.5}$	122.4	122.1	126.3	152.4	167.5	86.7	30.5	51.0	17.1	68.1
$K_{10}G_5N_{0.3}$	122.5	128.8	125.6	-	165.1	-	102.2	-	57.4	57.4
$K_{10}G_5N_{0.5}$	122.9	125.6	124.2	154.4	165.8	35.9	67.4	21.1	37.9	59.0

<sup>1</sup> crystallization temperature, <sup>2</sup> crystallization half-time, <sup>3</sup> crystallization onset temperature, <sup>4</sup> crystalline melting temperature, <sup>5</sup> specific heat of fusion of either the

$\beta$ -form or the  $\alpha$ -form, <sup>6</sup> percentage of crystallinity of the  $\beta$ -phase or  $\alpha$ -phase

ปรากฏพีคอุณหภูมิ  $T_m$  สองจุดที่อุณหภูมิประมาณ 155 และ 166 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิ  $T_m$  ของหน่วยผลึกแบบเฮกซะโกนอลและมอนอคลินิกในผลึกชนิดปีตาและแอลฟาตามลำดับ [41, 59, 60] ผลการทดสอบนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ของ  $N_{0.3}$  ที่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของระนาบผลึก (300) (รูปที่ 4.1(ก)) จากผลการทดสอบดังกล่าวสามารถยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่ามีเพียง nano-SBR ที่มีอิทธิพลในการเหนี่ยวนำการเกิดผลึกชนิดปีตาใน iPP นอกจากนี้การพบว่าทั้งตัวอย่าง  $N_{0.3}$  และ  $N_{0.5}$  แสดงค่า  $X_\beta$  ที่ใกล้เคียงกันยังแสดงให้เห็นถึงข้อจำกัดในด้านปริมาณของสารก่อผลึกที่มีต่อปริมาณการเกิดผลึกชนิดปีตาใน iPP ส่วนการพิจารณาผลของการเติม nano-SBR ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ  $T_m$  ของคอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR พบว่า  $K_5G_5N_{0.3}$   $K_5G_5N_{0.5}$  และ  $K_{10}G_5N_{0.5}$  มีการตรวจพบ  $T_m$  สองจุดที่อุณหภูมิประมาณ 153 และ 166 °C ของผลึกปีตาและแอลฟาตามลำดับ ส่วน  $K_{10}G_5N_{0.3}$  ปรากฏพีคอุณหภูมิ  $T_m$  ของผลึกแอลฟาเพียงจุดเดียว ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า  $T_{1/2}$  ร่วมกับค่าความเป็นผลึกโดยรวม ( $X_\alpha + X_\beta$ ) พบว่าผลการทดสอบค่า  $T_{1/2}$  แสดงทิศทางการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเคโอลินแม้ว่าจะมีค่าความเป็นผลึกโดยรวมลดลงก็ตาม แสดงให้เห็นว่าปริมาณของเคโอลินมีอิทธิพลต่อกระบวนการเกิดผลึกในคอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR จึงเป็นไปได้ว่าในผลการทดสอบของ  $K_{10}G_5N_{0.3}$  ซึ่งเป็นคอมพอสิต iPP ที่มีอัตราส่วน N:K ต่ำที่สุดนั้น กระบวนการเกิดผลึกได้รับอิทธิพลจากเคโอลินมากกว่า nano-SBR จึงเป็นผลให้ตรวจไม่พบพีค  $T_m$  ของผลึกปีตา นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่า  $X_\beta$  พบว่าในคอมพอสิต iPP ที่มีปริมาณเคโอลินเท่ากับค่า  $X_\beta$  นั้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ nano-SBR ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าในคอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR ปริมาณของ nano-SBR มีผลโดยตรงต่อค่าปริมาณของผลึกปีตาที่เกิดขึ้น

### 4.3 พฤติกรรมการเกิดผลึก

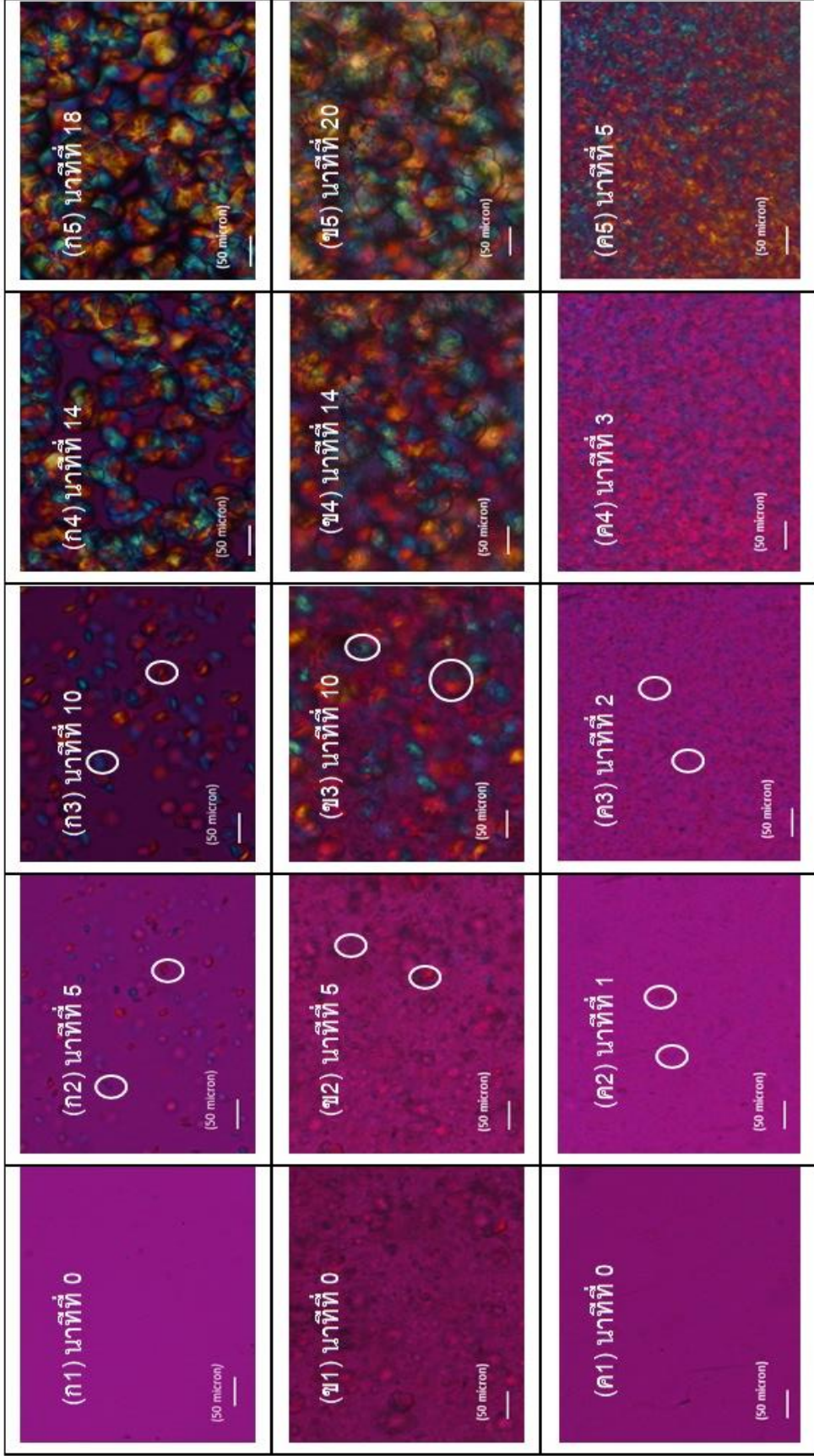
รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่ายจากกล้อง POM เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของ iPP และอิทธิพลของการเติมเคโอลิน PP-g-MA และ nano-SBR ต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของ iPP ณ อุณหภูมิ 145 °C เวลาการทดสอบที่แตกต่างกัน ผลการทดสอบของ iPP (รูปที่ 4.2 ก) พบว่าเมื่อเริ่มต้นการทดสอบ ณ นาที่ที่ 0 iPP หลอมเหลวยังไม่แสดงให้เห็นจุดก่อเกิดผลึกเมื่อเวลาผ่านไป

5 นาที เริ่มสังเกตเห็นว่ามีจุดก่อเกิดผลึกเกิดขึ้นจำนวนมากและกระจายอยู่ทั่วไปในเนื้อของพอลิเมอร์หลอมเหลวโดยสังเกตเห็นได้ว่าจุดก่อเกิดผลึกมีการตอบสนองต่อแสงโพลาไรซ์ในลักษณะของสีที่แตกต่างจากส่วนที่ไม่เป็นจุดก่อเกิดผลึก หลังจากนั้นในนาทีที่ 10 พบว่าผลึกเริ่มเกิดการแผ่ขยายและมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจนโดยมีลักษณะเป็นแบบสเฟียรูไลต์แผ่ขยายในทุกทิศทางเป็นลักษณะทรงกลม [3, 61] จนในนาทีที่ 14 จึงพบว่าเริ่มเกิดการบรจบกันของขอบสเฟียรูไลต์บางส่วนใช้เวลา 18 นาที จึงสังเกตเห็นได้ว่าขอบของสเฟียรูไลต์ที่เกิดขึ้นเกิดการบรจบกันหมดและไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้อีก โดยพบว่าขนาดของสเฟียรูไลต์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉลี่ยโดยประมาณประมาณ 40-60 ไมครอน

เมื่อเติมเคโอลิน และ PP-g-MA ใน iPP ผลการทดสอบของ  $K_{10}G_5$  (รูปที่ 4.2 ข) พบว่าการเกิดจุดเกิดผลึกใน iPP เกิดขึ้นได้ช้าลงโดยพบว่า ณ นาทีที่ 5 สามารถสังเกตเห็นจุดเกิดผลึกได้น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของจุดเกิดผลึกที่พบใน iPP โดยจุดก่อเกิดผลึกที่เกิดขึ้นแสดงการตอบสนองต่อแสงโพลาไรซ์แตกต่างจากอนุภาคของเคโอลินอย่างชัดเจน หลังจากนั้นเริ่มสังเกตเห็นการแผ่ขยายของสเฟียรูไลต์เกิดขึ้นในทุกทิศทางโดยสามารถเห็นได้ชัดเจน ณ นาทีที่ 10 และในนาทีที่ 14 พบว่าขอบของสเฟียรูไลต์บางส่วนเริ่มบรจบกัน ใช้เวลาประมาณ 20 นาทีจึงพบว่าขอบของสเฟียรูไลต์บรจบกันหมดและไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้อีก โดยสเฟียรูไลต์ที่เกิดขึ้นมีค่าเฉลี่ยโดยประมาณ 40-60 ไมครอน เช่นเดียวกับ iPP จากผลการทดสอบนี้จะเห็นได้ว่าการเติมเคโอลินร่วมกับ PP-g-MA มีผลต่อการขัดขวางการเกิดผลึกใน iPP ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC (หัวข้อ 4.2 สมบัติทางความร้อน)

ผลของการเติม nano-SBR ต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของ iPP (รูปที่ 4.2 ค) สามารถสังเกตเห็นจุดก่อเกิดผลึกเกิดขึ้นในนาทีแรก หลังจากนั้นในนาทีที่ 2 และ 3 สังเกตพบว่าจุดก่อเกิดผลึกมีการขยายขนาดออกอย่างรวดเร็วและใช้เวลาเพียง 5 นาที ขอบของสเฟียรูไลต์จึงบรจบกันหมดและไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้อีก และเมื่อพิจารณาผลการทดสอบร่วมกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ที่แสดงอุณหภูมิ  $T_c$  ของ  $N_{0.3}$  ที่สูงกว่า iPP แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ nano-SBR สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกใน iPP ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของ

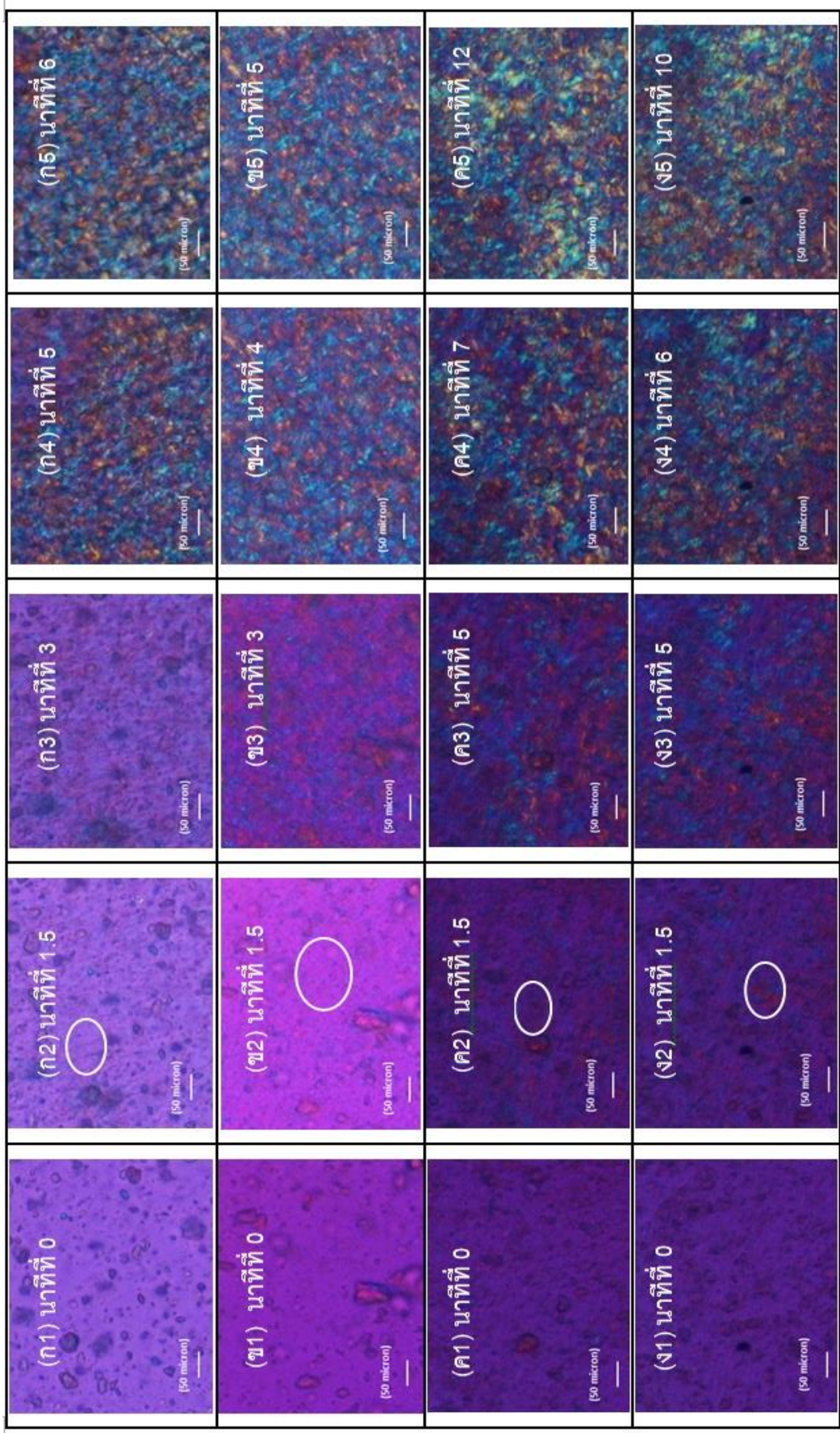




รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายจากกล้อง POM (x100) ของ (ก) IPP (ข) K<sub>10</sub>G<sub>5</sub> และ (ค) N<sub>0.3</sub>

สารก่อผลึกมีผลให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กลงอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดสอบของ iPP และ  $K_{10}G_5$  [40] ผลจากการมีผลึกเกิดขึ้นจำนวนมากทำให้กระบวนการเกิดผลึกเข้าสู่ภาวะ pseudo equilibrium เร็วกว่าที่พบในผลการทดลองของ iPP และ  $K_{10}G_5$  และเมื่อพิจารณาร่วมกับร้อยละของระดับความเป็นผลึกบีตา ( $X_\beta = 54.2$ ) และค่าร้อยละของระดับความเป็นผลึกแอลฟา ( $X_\alpha = 11.6$ ) ของ  $N_{0.3}$  ผลึกขนาดเล็กที่เกิดขึ้นนี้ส่วนใหญ่เป็นผลึกชนิดบีตาที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นโดย nano-SBR และมีผลึกแอลฟาปะปนบางส่วน

รูปที่ 4.3 แสดงผลการเติม nano-SBR ลงในคอมพอสิต iPP ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า ในระบบของคอมพอสิต iPP ที่มีเคโอลิน PP-g-MA และ nano-SBR นั้น สารก่อผลึก nano-SBR สามารถเหนี่ยวนำการเกิดจุดก่อเกิดผลึกได้ โดยทั้งสี่ตัวอย่างแสดงให้เห็นจุดก่อเกิดผลึกในระยะเวลาประมาณ 1.5 นาทีใกล้เคียงกัน ในขณะที่ยังมีอิทธิพลของเคโอลินที่ขัดขวางการเกิดผลึกของ iPP และขัดขวางการกระจายตัวของ nano-SBR ส่งผลให้คอมพอสิต iPP ที่มีเคโอลิน (5 และ 10 phr) ใช้เวลาในกระบวนการเกิดผลึกตั้งแต่กำเนิดจุดก่อเกิดผลึกจนถึงเข้าสู่ภาวะ pseudo equilibrium แตกต่างกัน โดยคอมพอสิต iPP ที่มีปริมาณเคโอลินน้อยกว่า ( $K_5G_5N_{0.3}$  และ  $K_5G_5N_{0.5}$ ) ใช้ระยะเวลาในกระบวนการเกิดผลึกสั้นกว่าคอมพอสิต iPP ที่มีปริมาณเคโอลินสูง ( $K_{10}G_5N_{0.3}$  และ  $K_{10}G_5N_{0.5}$ ) นอกจากนี้การเติม nano-SBR ในปริมาณมากจะช่วยให้เหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้ดีกว่าการเติม nano-SBR ในปริมาณน้อย ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการเกิดผลึก พบว่าตัวอย่าง  $K_5G_5N_{0.5}$  (5 นาที) และ  $K_{10}G_5N_{0.5}$  (10 นาที) ใช้เวลาในกระบวนการเกิดผลึกน้อยกว่าตัวอย่าง  $K_5G_5N_{0.3}$  (6 นาที) และ  $K_{10}G_5N_{0.3}$  (12 นาที) ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้อง POM (x100) ของ (ก)  $K_5G_5N_{0.3}$  (ข)  $K_{10}G_5N_{0.3}$  (ค)  $K_5G_5N_{0.5}$  และ (ง)  $K_{10}G_5N_{0.5}$

#### 4.4 สมบัติเชิงกล

ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต iPP แสดงในตารางที่ 4.3 ผลการทดสอบของ  $K_5G_5$  และ  $K_{10}G_5$  แสดงให้เห็นว่าการเติมเคโอลินโดยมี PP-g-MA เป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าความต้านทานแรงดึง (TSY) แต่อนุภาคของเคโอลินจะไปขัดขวางการยึดตัวของสายโซ่โมเลกุลของ iPP มีผลให้ระยะยึด ณ จุดขาด (EB) ของ iPP ลดลงอย่างชัดเจน นอกจากนี้อนุภาคเคโอลินที่สามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรงใน iPP ได้ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดัดโค้ง (FM) ของคอมพอสิต iPP มีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 20 และ 23 ตามลำดับเมื่อเปรียบเทียบกับ iPP ในขณะที่ผลการทดสอบความต้านทานแรงกระแทก (NI) แสดงให้เห็นว่าการเติมเคโอลิน ( $K_5G_5$  และ  $K_{10}G_5$ ) ส่งผลให้ความต้านทานแรงกระแทกลดลง แม้ว่าจะมี PP-g-MA ทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพความเข้ากันได้ แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอาจอธิบายได้หลายเหตุผล ดังนี้ 1) อาจเกิดจากการขาดสภาพความเข้ากันได้เมื่อปริมาณสารตัวเติม (เคโอลิน) เพิ่มขึ้น [46] 2) เมื่อสารตัวเติมเพิ่มขึ้นอาจไปขัดขวางสายโซ่โมเลกุลของ iPP ให้เคลื่อนตัวได้ยากขึ้นจึงส่งผลให้คอมพอสิต iPP มีสมบัติเปราะมากขึ้น [26] 3) การเกาะกลุ่มกันของสารตัวเติมโดยจุดที่มีการเกาะกลุ่มของเคโอลินจะเป็นจุดสะสมแรงเค้นจนเกิดการรอยแยกและนำไปสู่การหักออกของชิ้นงานในที่สุด [62, 63]

ผลของการเติม nano-SBR ต่อสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต iPP ( $N_{0.3}$  และ  $N_{0.5}$ ) พบว่า nano-SBR มีผลให้ค่า TSY และ FM ของคอมพอสิต iPP ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ iPP ซึ่งเป็นผลมาจาก nano-SBR สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกชนิดปีตาที่มีสมบัติความยืดหยุ่นสูง [35] อย่างไรก็ตามพบว่าผลึกปีตาที่เกิดขึ้นส่งผลให้ค่า EB ของคอมพอสิต iPP เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน นอกจากนี้พบว่าเกิดการเกิดผลึกปีตาสามารถปรับปรุงสมบัติด้านการต้านทานแรงกระแทกได้โดยค่า NI ของ  $N_{0.3}$  และ  $N_{0.5}$  มีค่าสูงขึ้นถึงร้อยละ 69 และ 59 เมื่อเปรียบเทียบกับ iPP ซึ่งเหตุผลที่ผลึกปีตาสามารถปรับปรุงสมบัติดังกล่าวได้นั้นได้ถูกอธิบายไว้ในหลายงานวิจัยดังนี้ Kim และคณะ [64] พบว่าสารก่อผลึกชนิดปีตาช่วยเพิ่มอัตราการเกิดผลึกส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงกันระหว่างโมเลกุลมากขึ้นทั้งในแบบภายในสเฟียรูไลต์ (Intra tie molecule) และระหว่างสเฟียรูไลต์

จึงทำให้ความแข็งแรงภายในผลึกและความแข็งแรงของรอยต่อระหว่างผลึกมีความแข็งแรงมากขึ้น นอกจากนี้ Dou และคณะ [61] และ Tong และคณะ [65] พบว่าลาเมลลาร์ของผลึกบีตาที่เกิดขึ้น มีความหนาประมาณ 15 ไมครอน ซึ่งหนากว่าลาเมลลาร์ของผลึกชนิดแอลฟาที่มีความหนาประมาณ 10 ไมครอน ประกอบกับมีการสอดประสานระหว่างรอยต่อของขอบผลึก จึงส่งผลให้ PP ที่มีผลึกแบบบีตาสามารถทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่าผลึกแบบแอลฟา

ตารางที่ 4.3 สมบัติเชิงกลและสมบัติการโค้งตัวด้วยความร้อนของคอมพอสิต iPP

Sample code	TSY <sup>1</sup> (MPa)	EB <sup>2</sup> (%)	FM <sup>3</sup> (MPa)	NI <sup>4</sup> (kJ/m <sup>2</sup> )	HDT <sup>5</sup> (°C)
iPP	36.7 ± 0.2	250 ± 12	1466 ± 21	3.41 ± 0.04	101.0 ± 0.1
K <sub>5</sub> G <sub>5</sub>	37.1 ± 0.1	79 ± 8	1760 ± 15	3.18 ± 0.13	112.4 ± 1.1
K <sub>10</sub> G <sub>5</sub>	35.2 ± 0.2	54 ± 8	1803 ± 11	2.93 ± 0.14	113.1 ± 0.1
N <sub>0.3</sub>	30.5 ± 0.2	350 ± 20	1268 ± 12	5.77 ± 0.07	110.8 ± 0.6
N <sub>0.5</sub>	31.2 ± 0.2	310 ± 15	1312 ± 22	5.43 ± 0.12	111.9 ± 0.2
K <sub>5</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.3</sub>	36.1 ± 0.2	110 ± 23	1714 ± 12	3.42 ± 0.10	110.4 ± 0.8
K <sub>5</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.5</sub>	36.1 ± 0.3	121 ± 14	1704 ± 18	3.52 ± 0.08	112.4 ± 0.9
K <sub>10</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.3</sub>	34.6 ± 0.5	88 ± 10	1775 ± 21	2.96 ± 0.12	115.7 ± 1.0
K <sub>10</sub> G <sub>5</sub> N <sub>0.5</sub>	35.3 ± 0.3	81 ± 13	1773 ± 16	3.03 ± 0.15	116.3 ± 0.1

<sup>1</sup>tensile strength at yield, <sup>2</sup>elongation at break, <sup>3</sup>flexural modulus, <sup>4</sup>notch izod impact, <sup>5</sup>heat distortion temperature

ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่าการเติมเคโอลินและ PP-g-MA สามารถปรับปรุงความต้านทานแรงดัดโค้งของ iPP ได้ แต่กลับพบว่าส่งผลให้ค่า NI ของคอมพอสิต iPP ลดลง ในขณะที่ nano-SBR ที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกแบบปีตาได้มีผลให้ค่า NI ของ iPP เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

ผลของการเติม nano-SBR ต่อสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต iPP  $K_5G_5N_{0.3}$ ,  $K_5G_5N_{0.5}$  และ  $K_{10}G_5N_{0.3}$ ,  $K_{10}G_5N_{0.5}$  พบว่า nano-SBR ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า TSY และ FM เมื่อเปรียบเทียบกับ  $K_5G_5$  และ  $K_{10}G_5$  ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลการทดสอบค่า EB พบว่าการขัดขวางการยืดออกของสายโซ่โมเลกุล iPP ของอนุภาคเคโอลินยังคงมีอิทธิพลมากกว่าอิทธิพลของอนุภาค nano-SBR จึงส่งผลให้ค่า EB ของคอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR ทั้งสี่ตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกับคอมพอสิต iPP ที่ไม่มี nano-SBR ( $K_5G_5$  และ  $K_{10}G_5$ ) แต่อย่างไรก็ตามพบว่าผลึกชนิดปีตาที่ถูกเหนี่ยวนำโดย nano-SBR สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติความต้านทานแรงกระทำของคอมพอสิต iPP ได้โดยพบว่าค่า NI มีความสัมพันธ์กับปริมาณของ nano-SBR และ เคโอลิน กล่าวคือ เมื่อเปรียบเทียบผลการทดสอบค่า NI ระหว่าง  $K_5G_5N_{0.3}$  และ  $K_5G_5N_{0.5}$  เทียบกับ  $K_5G_5$  พบว่าผลการทดสอบมีค่าสูงขึ้นร้อยละ 8 และ 11 ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบผลของ  $K_{10}G_5N_{0.3}$  และ  $K_{10}G_5N_{0.5}$  เทียบกับ  $K_{10}G_5$  เพิ่มขึ้นเพียงร้อยละ 1 และ 3 เนื่องจากปริมาณเคโอลินที่เพิ่มสูงขึ้นไปขัดขวางการเกิดผลึกแบบปีตา

#### 4.5 อุณหภูมิการโค้งตัวด้วยความร้อน

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าอุณหภูมิการโค้งตัวด้วยความร้อน (HDT) พบว่าการเติมเคโอลิน หรือ nano-SBR ใน iPP ส่งผลให้ค่า HDT เพิ่มขึ้น  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยเฉลี่ย เป็นผลมาจากอนุภาคของเคโอลินไปขัดขวางการขยับของสายโซ่โมเลกุลของ iPP ทำให้ต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการขยับสายโซ่โมเลกุลจนเกิดการเสียรูป และการเติมสารก่อผลึกที่มี nano-SBR ซึ่งเป็นยางที่มีการเชื่อมขวาง (crosslink) ของสายโซ่โมเลกุลเป็นองค์ประกอบหลักส่งผลให้พลังงานความร้อนที่ใช้ในการทดสอบนอกจากจะใช้ในการเปลี่ยนรูปของ iPP แล้วส่วนหนึ่งยังต้องใช้กับ nano-SBR หรืออาจเกิดจากการที่ nano-SBR ซึ่งมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) มากจึงส่งผลให้ iPP ผสม

nano-SBR มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น [66] อย่างไรก็ตามผลการทดสอบของคอมพอสิต iPP ผสม nano-SBR ที่มีทั้งเคโอดิน และ nano-SBR พบว่าค่า HDT มีทิศทางเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของเคโอดิน เมื่อเปรียบเทียบกับคอมพอสิต iPP ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึก



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษากลไกของสารก่อผลึกชนิดอนุภาคนาโน (nano-SBR) ที่มีต่อพฤติกรรมก่อกำเนิดผลึก สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต iPP มีผลการวิจัยโดยสรุปดังนี้ เมื่อเติมสารก่อผลึก nano-SBR ลงในคอมพอสิต iPP อนุภาคของสารก่อผลึกที่กระจายตัวอยู่ใน iPP หลอมเหลวสามารถเหนี่ยวนำให้สายโซ่ของโมเลกุล iPP เกิดการจัดเรียงเป็นผลึกปีตา ผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD แสดงพีคการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $16.0^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบผลึก (300) และผลของ DSC แสดงพีค  $T_m$  ของผลึกปีตาที่อุณหภูมิประมาณ  $154-156^\circ\text{C}$  โดย nano-SBR มีอิทธิพลเหนี่ยวนำให้กระบวนการเกิดผลึกของคอมพอสิต iPP เกิดได้เร็วขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับคอมพอสิต iPP ที่ไม่มี nano-SBR ( $T_{co} = 124-126^\circ\text{C}$ ) และพบว่าผลึกที่ถูกเหนี่ยวนำโดย nano-SBR เป็นผลึกที่มีขนาดเล็กไม่สามารถจำแนกขอบเขตได้แตกต่างจากผลึกที่พบในคอมพอสิตที่ไม่มี nano-SBR อย่างชัดเจน ผลึกปีตาที่เกิดขึ้นส่งผลให้ความต้านทานแรงกระทำของคอมพอสิต iPP ที่มีเคโอดิน 5 phr  $\text{K}_5\text{G}_5\text{N}_{0.5}$  เพิ่มขึ้นสูงสุดร้อยละ 11 และไม่มีผลให้คอมพอสิต iPP สูญเสียสมบัติความต้านทานแรงดัดโค้ง นอกจากนี้ยังพบว่า nano-SBR มีผลให้อุณหภูมิการโก่งตัวด้วยความร้อนของคอมพอสิต iPP เพิ่มขึ้น  $10^\circ\text{C}$  โดยเฉลี่ย

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรทำการศึกษาพฤติกรรมก่อกำเนิดผลึกภายใต้กำลังขยายที่สูงกว่า 100 เท่า เพื่อให้สามารถศึกษาขอบเขตของผลึกและลักษณะของสเฟียรูไลต์ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน

5.2.2 ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของคุณสมบัติเชิงกลของผลึกปีตาที่เกิดขึ้นภายใต้ภาวะการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและแรงเฉือนที่เกิดขึ้นซ้ำหลาย ๆ ครั้ง ด้วยการนำคอมพอสิต iPP ผ่านกระบวนการหลอมขึ้นรูปซ้ำหลาย ๆ ครั้ง หลังจากนั้นจึงศึกษาการเปลี่ยนแปลงของระดับความเป็นผลึกปีตาด้วยเทคนิค XRD หรือ DSC



5.2.3 จากผลการศึกษาของหลายงานวิจัยพบว่าอัตราการเรียนตัวมีผลต่อระดับความเป็นผลึกใน iPP ดังนั้นจึงควรทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับประสิทธิภาพของการเหนี่ยวนำการเกิดผลึกปีตาภายใต้ภาวะการเย็นตัวด้วยอัตราที่แตกต่างกันซึ่งอาจทำได้ด้วยเทคนิค DSC



### รายการอ้างอิง

- [1] 2011; Available from: <http://plastic.oie.go.th/>.
- [2] เจนวาทิชัย, ช., เคมีโพลีเมอร์พื้นฐาน. 2527.
- [3] Billmeyer, F.W., Textbook of Polymer Science. 3 rd edition ed. 1984: John Wiley and Sons.
- [4] Schwartz, M.M., Composite materials handbook. 1992: McGraw-Hill.
- [5] Harper, C., Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance. 2006: McGraw-Hill Education.
- [6] Karian, H.G., Handbook of Polypropylene and Polypropylene composites. 2nd edition ed. 2003.
- [7] Peacock, A.J. and Calhoun, A., Polymer Chemistry: Properties and Application. 2012: Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG.
- [8] Zhang, Q.-X., Yu, Z.-Z., Xie, X.-L., and Mai, Y.-W., Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites with nonionic modifier. Polymer, 2004. 45(17): p. 5985-5994.
- [9] Moore, E.P., Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. 1996: Hanser Publishers.
- [10] Karger-Kocsis, J., Polypropylene: An A-Z Reference. 1999: Kluwer.
- [11] Tordjeman, P., Robert, C., Marin, G., and Gerard, P., The effect of  $\alpha$ ,  $\beta$  crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene. The European Physical Journal E, 2001. 4(4): p. 459-465.
- [12] Kausch, H.H., Halary, J.L., Andrzej, G., Christopher, J.G.P., Sven, H., Goerg, H.M., Baltá-Calleja, F.J., Flores, A., Ania, F., Dommelen, J.A.W.v., and Meijer, H.E.H., Micromechanical Mechanisms of Toughness Enhancement in Nanostructured Amorphous and Semicrystalline Polymers, in Mechanical Properties of Polymers based on Nanostructure and Morphology. 2005, CRC Press.
- [13] Kučerová, J. Nucleating and clarifying agents for polymers. 2008.

- [14] Jones, A.T., Aizlewood, J.M., and Beckett, D.R., Crystalline forms of isotactic polypropylene. Die Makromolekulare Chemie, 1964. 75(1): p. 134-158.
- [15] Nakamura, K., Shimizu, S., Umemoto, S., Thierry, A., Lotz, B., and Okui, N., Temperature Dependence of Crystal Growth Rate for [alpha] and [beta] Forms of Isotactic Polypropylene. Polym. J., 2008. 40(9): p. 915-922.
- [16] Varga, J. and Tóth, F.S., Filled compounds of the  $\beta$ -modification of polypropylene. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1991. 188(1): p. 11-25.
- [17] Karger-Kocsis, J. and Varga, J., Effects of  $\beta$ -Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene. Journal of applied polymer science, 1996. 62: p. 291-300.
- [18] Varga, J. and Ehrenstein, G., Beta-modification of isotactic polypropylene, in Polypropylene, J. Karger-Kocsis, Editor. 1999, Springer Netherlands. p. 51-59.
- [19] Karian, H., Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded. 2003: CRC Press.
- [20] Wittmann, J.C. and Lotz, B., Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates. Progress in Polymer Science, 1990. 15(6): p. 909-948.
- [21] Mercier, J.P., Nucleation in polymer crystallization: A physical or a chemical mechanism? Polymer Engineering & Science, 1990. 30(5): p. 270-278.
- [22] Lee, D., Lee, S.-H., Char, K., and Kim, J., Expansion distribution of basal spacing of the silicate layers in polyaniline/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposites monitored with X-ray diffraction. Macromolecular Rapid Communications, 2000. 21(16): p. 1136-1139.
- [23] Park, J.H., Lim, Y.T., and Park, O.O., New Approach to Enhance the Yield Stress of Electro-Rheological Fluids by Polyaniline-Coated Layered Silicate Nanocomposites. Macromolecular Rapid Communications, 2001. 22(8): p. 616-619.
- [24] Ke, Y.C. and Stroeve, P., Chapter 1 - Background on Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, in Polymer-Layered Silicate and Silica

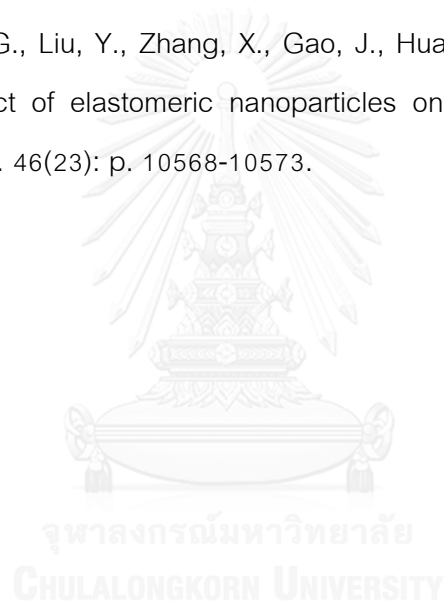
- Nanocomposites, Y.C.K. Stroeve, Editor. 2005, Elsevier Science: Amsterdam. p. 1-67.
- [25] *Kaolin Clay: Functional Optical Additives*. 2003; Available from: <http://www.pcimag.com/articles/83344>.
- [26] Mareri, P., Bastide, S., Binda, N., and Crespy, A., Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment. Composites Science and Technology 1998. 58: p. 747-752.
- [27] López-Quintanilla, M.L., Sánchez-Valdés, S., Ramos de Valle, L.F., and Guedea Miranda, R., Preparation and mechanical properties of PP/PP-g-MA/Org-MMT nanocomposites with different MA content. Polymer Bulletin, 2006. 57(3): p. 385-393.
- [28] Han, Z. and Fina, A., Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. Progress in Polymer Science, 2011. 36(7): p. 914-944.
- [29] Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., and Chan, S.H., Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Progress in Polymer Science, 2010. 35(7): p. 837-867.
- [30] Pavlidou, S. and Papaspyrides, C.D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science, 2008. 33(12): p. 1119-1198.
- [31] Goettler, L.A., Lee, K.Y., and Thakkar, H., Layered Silicate Reinforced Polymer Nanocomposites: Development and Applications. Polymer Reviews, 2007. 47(2): p. 291-317.
- [32] Alexandre, M. and Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. 28(1-2): p. 1-63.
- [33] Gibson, R.F., Principles of Composite Material Mechanics, Third Edition. 2011: Taylor & Francis.
- [34] Brazel, C.S. and Rosen, S.L., Fundamental Principles of Polymeric Materials. 2012: Wiley.

- [35] Zhang, P., Liu, X., and Li, Y., Influence of  $\beta$ -nucleating agent on the mechanics and crystallization characteristics of polypropylene. Materials Science and Engineering: A, 2006. 434(1–2): p. 310-313.
- [36] Tang, J., Wang, Y., Liu, H., and Belfiore, L.A., Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. Polymer, 2004. 45(7): p. 2081-2091.
- [37] Papageorgiou, D.G., Papageorgiou, G.Z., Bikiaris, D.N., and Chrissafis, K., Crystallization and melting of propylene–ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and  $\beta$ -nucleating agents. European Polymer Journal, 2013. 49(6): p. 1577-1590.
- [38] Grein, C., Plummer, C.J.G., Kausch, H.H., Germain, Y., and Béguelin, P., Influence of  $\beta$  nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene. Polymer, 2002. 43(11): p. 3279-3293.
- [39] Xiao, W., Wu, P., and Feng, J., Effect of  $\beta$ -nucleating agents on crystallization and melting behavior of isotactic polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 108(5): p. 3370-3379.
- [40] Lv, Y., Huang, Y., Kong, M., and Li, G., Improved thermal oxidation stability of polypropylene films in the presence of  $\beta$ -nucleating agent. Polymer Testing, 2013. 32(2): p. 179-186.
- [41] Dai, X., Zhang, Z., Wang, C., Ding, Q., Jiang, J., and Mai, K., A novel montmorillonite with  $\beta$ -nucleating surface for enhancing  $\beta$ -crystallization of isotactic polypropylene. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013. 49(0): p. 1-8.
- [42] Prachum, Y., Adam Strauss, R.H., and Kiatkamjornwong, S., The physical and mechanical properties of beta-nucleated polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Journal of Applied Polymer Science, 2011. 122(2): p. 1066-1076.

- [43] Akil, H.M., Rasyid, M.F.A., and Sharif, J., Effect of Compatibilizer on Properties of Polypropylene Layered Silicate Nanocomposite. *Procedia Chemistry*, 2012. 4(0): p. 65-72.
- [44] Zhao, S., Qiu, S., Zheng, Y., Cheng, L., and Guo, Y., Synthesis and characterization of kaolin with polystyrene via in-situ polymerization and their application on polypropylene. *Materials & Design*, 2011. 32(2): p. 957-963.
- [45] Liu, Y., Zhang, M., Zhang, X., Gao, J., Wei, G., Huang, F., Song, Z., and Qiao, J., Toughening polypropylene with nanoscale rubber particles. *Macromolecular Symposia*, 2003. 193(1): p. 81-84.
- [46] Othman, N., Ismail, H., and Mariatti, M., Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(8): p. 1761-1774.
- [47] Li, J.X., Cheung, W.L., and Jia, D., A study on the heat of fusion of polypropylene. *Polymer*, 1999. 40(5): p. 1219-1222.
- [48] ASTM, *D638-03 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, 2007.
- [49] ASTM, *D790-03 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, 2007.
- [50] ASTM, *D256-06a Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics* 2007.
- [51] ASTM, *D648-07 Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position* 2007.
- [52] Su, Z., Dong, M., Guo, Z., and Yu, J., Study of Polystyrene and Acrylonitrile-Styrene Copolymer as Special  $\beta$ -Nucleating Agents To Induce the Crystallization of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 2007. 40(12): p. 4217-4224.
- [53] Lotz, B., Wittmann, J.C., and Lovinger, A.J., Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. *Polymer*, 1996. 37(22): p. 4979-4992.

- [54] Tan, X., Xu, Y., Jia, G., and Qian, J., Ultrasonically Initiated Grafting of Maleic Anhydride onto Poly(propylene). Macromolecular Reaction Engineering, 2007. 1(1): p. 185-190.
- [55] Malaysia, U.P., Pertanika. 1985: Universiti Pertanian Malaysia.
- [56] Sousa, S.J.G. and Holanda, J.N.F.d., Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process. Materials Research, 2005. 8: p. 197-200.
- [57] Noordermeer, J.W.M., Datta, R.N., Dierkes, W.K., Guo, R., Mathew, T., Talma, A.G., Tiwari, M., and van Ooij, W., Surface Modification of Fillers and Curatives by Plasma Polymerization for Enhanced Performance of Single Rubbers and Dissimilar Rubber/Rubber Blends, in Advanced Rubber Composites, G. Heinrich, Editor. 2011, Springer Berlin Heidelberg. p. 167-218.
- [58] Li, L. and Dou, Q., Effects of malonic acid treatment on crystal structure, melting behavior, morphology, and mechanical properties of isotactic poly(propylene)/wollastonite composites. Polymer Composites, 2010. 31(6): p. 966-973.
- [59] Benetti, E.M., Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Ferrara, G., Ferraro, A., Consalvi, M., and Fantinel, F., Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites. Polymer, 2005. 46(19): p. 8275-8285.
- [60] Menyhárd, A., Varga, J., Liber, Á., and Belina, G., Polymer blends based on the  $\beta$ -modification of polypropylene. European Polymer Journal, 2005. 41(4): p. 669-677.
- [61] Dou, Q. and Lu, Q.-L., Effect of calcium malonate on the formation of  $\beta$  crystalline form in isotactic poly(propylene). Polymers for Advanced Technologies, 2008. 19(11): p. 1522-1527.
- [62] Švehlová, V. and Polouček, E., About the influence of filler particle size on toughness of filled polypropylene. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1987. 153(1): p. 197-200.

- [63] Demjen, Z. and Pukanszky, B., Effect of surface coverage of silane treated CaCO<sub>3</sub> on the tensile properties of polypropylene composites. Polymer composites, 1997. 18(6): p. 741-747.
- [64] Kim, C.Y., Kim, Y.C., and Kim, S.C., Temperature dependence of the nucleation effect of sorbitol derivatives on polypropylene crystallization. Polymer Engineering & Science, 1993. 33(22): p. 1445-1451.
- [65] Tjong, S.C., Shen, J.S., and Li, R.K.Y., Mechanical behavior of injection molded  $\beta$ -crystalline phase polypropylene. Polymer Engineering & Science, 1996. 36(1): p. 100-105.
- [66] Ma, H., Wei, G., Liu, Y., Zhang, X., Gao, J., Huang, F., Tan, B., Song, Z., and Qiao, J., Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. Polymer, 2005. 46(23): p. 10568-10573.







ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## ภาคผนวก ก

การคำนวณค่า  $k_{\beta}$  (ตารางที่ 4.2)

$$k_{\beta} = \frac{H_{\beta(300)}}{H_{\beta(300)} + H_{\alpha(110)} + H_{\alpha(040)} + H_{\alpha(130)}}$$

$$K_{10}G_5 N_{0.3}$$

$$= \frac{907}{907+1627+2558+978} = 0.15$$

$$K_{10}G_5 N_{0.5}$$

$$= \frac{1001}{1001+1632+2474+936} = 0.16$$

$$K_5G_5 N_{0.3}$$

$$= \frac{1340}{1340+1830+2881+1120} = 0.19$$

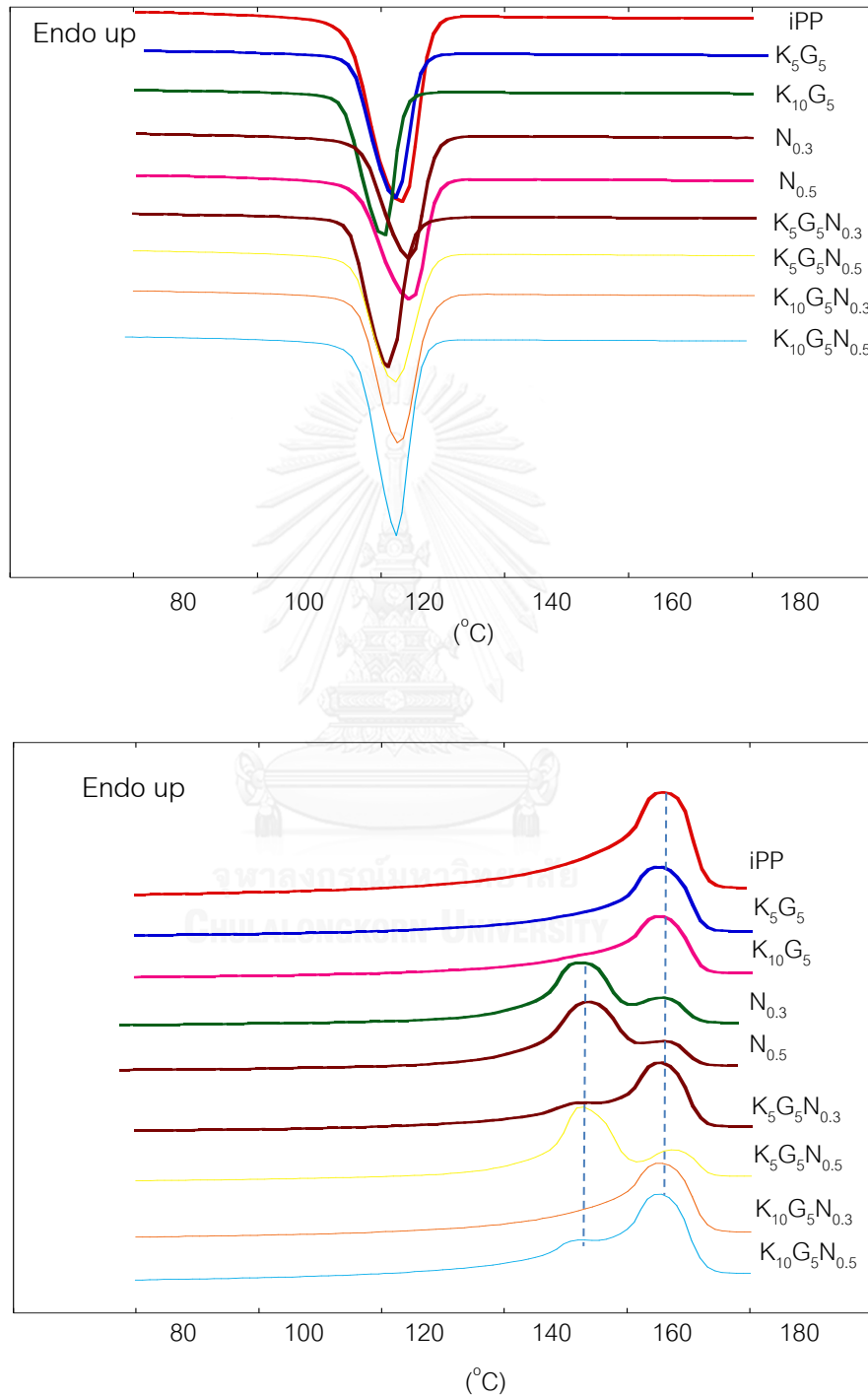
$$K_5G_5 N_{0.5}$$

$$= \frac{1066}{1066+1406+2094+839} = 0.20$$

$$N_{0.3}$$

$$= \frac{7653}{7653+1859+2527+1234} = 0.57$$

## ภาคผนวก ข



รูปที่ ข1 DSC เทอร์โมแกรมของ iPP และ คอมพอสิต iPP (ก) ภายใต้สภาวะการเย็นตัวภายใต้

(ข) สภาวะการให้ความร้อน

### ภาคผนวก ค

การคำนวณค่า  $X_\alpha$ ,  $X_\beta$  และ  $\Phi_\beta$  (ตารางที่ 4.3)

$$X_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H^\circ_i} \times 100 \quad \text{และ} \quad \Phi_\beta = \frac{(X_\beta)}{(X_\alpha + X_\beta)} \times 100$$

ค่าพลังงานการหลอมผลึกอ้างอิงของไฮโมพอลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้างเป็นผลึกชนิดแอลฟา หรือ บีตา ทั้งหมดมีค่าคงที่ 178 และ 170 J/g ตามลำดับ

Sample	$X_\alpha$	$X_\beta$	$\Phi_\beta$
iPP	$\frac{109.6}{178} \times 100 = 61.6$	$\frac{0}{170} \times 100 = 0$	$\frac{0}{(61.6 + 0)} \times 100 = 0$
$K_5G_5$	$\frac{104.2}{178} \times 100 = 58.5$	$\frac{0}{170} \times 100 = 0$	$\frac{0}{(58.5 + 0)} \times 100 = 0$
$K_{10}G_5$	$\frac{98.9}{178} \times 100 = 55.6$	$\frac{0}{170} \times 100 = 0$	$\frac{0}{(55.6 + 0)} \times 100 = 0$
$N_{03}$	$\frac{20.7}{178} \times 100 = 11.6$	$\frac{92.3}{170} \times 100 = 54.2$	$\frac{54.2}{(11.6 + 54.2)} \times 100 = 82.3$
$N_{05}$	$\frac{19.1}{178} \times 100 = 10.7$	$\frac{92}{170} \times 100 = 54.1$	$\frac{54.1}{(10.7 + 54.1)} \times 100 = 83.5$
$K_5G_5N_{03}$	$\frac{67}{178} \times 100 = 37.6$	$\frac{41.0}{170} \times 100 = 24.1$	$\frac{24.1}{(37.6 + 24.1)} \times 100 = 39.1$
$K_5G_5N_{05}$	$\frac{30.5}{178} \times 100 = 17.1$	$\frac{86.7}{170} \times 100 = 51.0$	$\frac{51.0}{(17.1 + 51.0)} \times 100 = 68.1$
$K_{10}G_5N_{03}$	$\frac{102.2}{178} \times 100 = 57.4$	$\frac{(0)}{170} \times 100 = 0$	$\frac{(0)}{(57.4 + 0)} \times 100 = 0$
$K_{10}G_5N_{05}$	$\frac{67.4}{178} \times 100 = 37.9$	$\frac{35.9}{170} \times 100 = 21.1$	$\frac{21.1}{(37.9 + 21.1)} \times 100 = 35.8$

$X_{(\alpha,\beta)}$  คือ ร้อยละของระดับความเป็นผลึกของผลึกชนิดแอลฟา หรือ บีตา

และ  $\Phi_\beta$  คือ ร้อยละของความเป็นผลึกบีตาเมื่อเทียบกับความเป็นผลึกโดยรวม



**ตาราง ๓.๒** ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของ คอมพอลิเมอร์ IPP (IPP/PP-g-MA/Kaolin)

Composite recipe*	Residue at 700 °C (%)	Thermal properties					Mechanical properties					HDT (°C)
		$T_c$ (°C)	$T_{m-\beta}$ (°C)	$T_{m-\alpha}$ (°C)	$\Delta H_\beta$ (J/g)	$\Delta H_\alpha$ (J/g)	TSY (MPa)	EB (%)	FM (MPa)	NI (kJ/m <sup>2</sup> )		
100/0/0/0	-	123.6	--	165.2	-	109.9	36.9	132	1460	3.09	102.2	
100/5/5/0	4.4	120.21	--	165.0	-	96.7	37.5	53	1730	2.98	113.4	
100/5/10/0	8.9	122.38	--	165.2	-	100.3	35.5	29	1725	2.67	113.9	
100/5/15/0	12.3	125.1	--	165.1	-	95.1	32.5	32	1720	2.65	114.3	
100/5/20/0	16.4	126.15	--	165.0	-	92.4	32.8	26	1750	2.60	116.0	

**ตาราง ๓.๓** ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของ IPPผสมเคโอลิน (IPP/Kaolin)

Composite recipe*	Residue at 700 °C (%)	Thermal properties					Mechanical properties					HDT (°C)
		$T_c$ (°C)	$T_{m-\beta}$ (°C)	$T_{m-\alpha}$ (°C)	$\Delta H_\beta$ (J/g)	$\Delta H_\alpha$ (J/g)	TSY (MPa)	EB (%)	FM (MPa)	NI (kJ/m <sup>2</sup> )		
100/0/0/0	-	123.4	--	165.3	-	108.1	37.3	230	1443	3.09	102.2	
100/0/3/0	3.1	121.1	--	165.0	-	102.7	36.4	62	1630	2.98	107.3	
100/0/5/0	4.6	124.4	--	165.3	-	99.1	35.9	39	1690	2.67	110.5	
100/0/10/0	8.9	126.1	--	165.1	-	95.2	32.5	22	1790	2.65	113.3	

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ-สกุล : นายณัฐพร ปลายคราม

วันเกิด : 2 พฤศจิกายน 2516

การศึกษาและการทำงาน

สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพิษณุโลกพิทยาคม 2533

สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จากมหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงครามพิษณุโลกในปีการศึกษา 2537

เข้าศึกษาระดับปริญญาโทบัณฑิต หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคการศึกษาต้น ปีการศึกษา 2554 เข้านำเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในการประชุมเสนอผลงานระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 29 (29<sup>th</sup> National Graduate Research Conference, NGRC 29<sup>th</sup>) ระหว่างวันที่ 24-25 ตุลาคม 2556 ณ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง จังหวัด เชียงราย

ปัจจุบันปฏิบัติงานในบริษัทไออาร์พีซี จำกัด มหาชน ตำแหน่ง นักเคมีอาวุโส

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY