



ผลกระทบท่อลักษณะผลึกของซินติโอแทคติกพอลิสไตรีน
อันเนื่องมาจากการเติมสารคู่ผสมที่เป็นเนื้อเดียวกัน
และการเติมผลึกเหลวมวลโมเลกุล

โดย

มล.ศุภกนก ทองใหญ่

โครงการวิจัยเลขที่ 68G-CHEM-2547

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2547

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

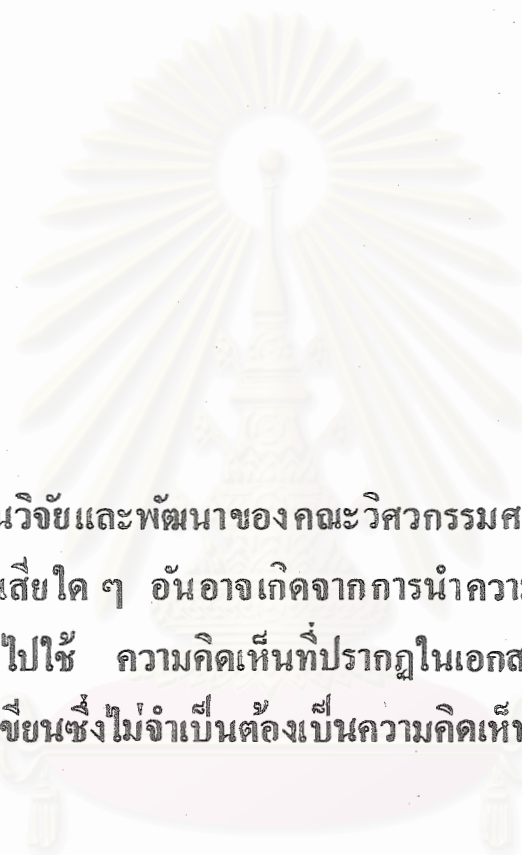
คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

ธันวาคม 2547

จท
วท 15
012446



สถาบันวิจัยและพัฒนาของ คณะวิศวกรรมศาสตร์ไม่รับผิดชอบ
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบันฯ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลกระทบต่อลักษณะผลึกของซินติโอแทคติกพอลิสไตรีน
อันเนื่องมาจากการเติมสารคู่ผสมที่เป็นเนื้อเดียวกัน
และการเติมผลึกเหลวมวลโมเลกุล

โดย



มล.ศุภกนก ทองใหญ่ Ph.D.(London)

โครงการวิจัยเลขที่ 68G-CHEM-2547

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2547

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

ธันวาคม 2547

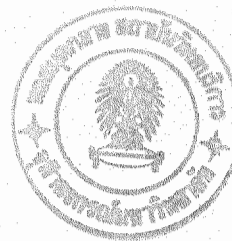
สารบัญ

	หน้า
แบบ วช.4 ก/พ	2
บทนำ	3
ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครงการ	6
เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยในช่วงที่ผ่านมา	13
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	14
วัตถุประสงค์โครงการ	21
สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้กับที่ได้ดำเนินการแล้ว	22
รายละเอียดผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	23
งานตามโครงการที่จะทำในปีที่ 2	24
เอกสารอ้างอิง	25
สำเนาบทความที่ส่งตีพิมพ์	28

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่ คพ
คค 15
เลขทะเบียน 012446
วัน, เดือน, ปี 23 พ.ค. 48

แบบรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ได้รับการสนับสนุน
ยุทธศาสตร์การพัฒนาศักยภาพการแข่งขันด้านความรู้
กลุ่ม Basic and Strategic Industry (กลุ่มอุตสาหกรรมปิโตรเคมี)



โครงการวิจัยเรื่อง

(ภาษาไทย) ผลกระทบต่อลักษณะผลึกของซินดีโอแทคติกพอลิสไตรีนอันเนื่องมาจากการเติม
สารคู่ผสมที่เป็นเนื้อเดียวกันและการเติมผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ

(ภาษาอังกฤษ) Effects of miscibility and Low Molar Mass Liquid Crystal Blend on the
Crystallization of Syndiotactic Polystyrene

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2547 จำนวนเงิน 596,300 บาท

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัยของการวิจัย 1 ปี

เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ตุลาคม 2546

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย ครั้งที่ 1 ระหว่าง ตค.2546 – มีค.2547

รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย ครั้งที่ 2 ระหว่าง เมษ.2546 – กย.2547

รายนามคณะผู้วิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

ลำดับ	ชื่อ-นามสกุล	หน้าที่	หน่วยงานที่สังกัด	โทรศัพท์ (โทรสาร)
1.	มล.ศุภกนก ทองใหญ่	ผู้วิจัยหลัก	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	02-218-6860 (02-218-6877)

หัวข้อรายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ส่งมาด้วย

1. วัตถุประสงค์ของโครงการ
2. สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัยที่ดำเนินงานไปแล้ว
3. รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ดำเนินการไปแล้ว
4. งานตามโครงการที่จะทำในปีที่สอง
5. บทความวิจัยที่เสนอเพื่อตีพิมพ์ใน Journal of polymer science B : polymer physic, impact factor 1.18

(ผู้วิจัยหลัก)

บทนำ

ซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่เพิ่งจะค้นพบวิธีสังเคราะห์ได้ในปี ค.ศ.1985 โดยบริษัทอิดენมิซึโคซาน (Idemitsu Kosan Co.Ltd.) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ที่เพิ่งถูกค้นพบ คือ เมทัลโลซีน (Metallocene) โดยที่มีโคพอลิเมอร์ (Copolymer) เป็นเมทิลลูมินอกเซน (Methyl Aluminoxane (MAO)) คุณสมบัติพิเศษของพอลิเมอร์นี้ที่แตกต่างจากลักษณะออสัญฐานของโพลิสไตรีนที่เตรียมมากด้วยวิธีธรรมดา (free radical polymerization) โดยที่ีความเป็นผลึกในหลายลักษณะที่อุณหภูมิการหลอมละลายผลึกสูง ทำให้มีความแข็งแรงคงทนและสามารถใช้ในที่ที่มีอุณหภูมิสูงกว่าโพลิสไตรีนธรรมดามากถึงสองเท่า การสังเคราะห์ซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนใช้เทคโนโลยีขั้นสูง และเพิ่งเริ่มจะมีการผลิตในเชิงอุตสาหกรรมโดยบริษัทดาวน์เคมิคอล (Dow Chemical) ในปี ค.ศ. 1988 ภายใต้ชื่อการค้า คเวสโต (Questro) การประยุกต์ใช้งานยังอยู่ในวงจำกัดมาก เนื่องจากราคายังสูง และเครื่องมือที่ใช้ขึ้นรูปยังพัฒนาไม่ทัน การใช้งานหลักเป็นทางการแพทย์เนื่องจากสามารถทำการอบฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิสูงได้ (sterilization) และใช้เป็นแผ่นเยื่อในการแยกสาร ขนาดของพอลิเมอร์ ซินดีนี ยังมีอีกไกล การผสมพอลิเมอร์ซินดีนีเพื่อเป็นการทำให้สามารถขึ้นรูปได้โดยใช้อุปกรณ์ที่มีอยู่หรือสามารถปรับปรุงคุณภาพให้ได้ตามเกณฑ์และการลดต้นทุนด้านเนื้อพลาสติก จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากจะสามารถเพิ่มมูลค่าเพิ่มได้อีกมาก

ในปัจจุบันนี้ทางศูนย์วิจัยทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิศวกรรมปฏิกิริยา ได้สามารถสังเคราะห์ซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนได้เอง และสามารถแยกและทำให้เกิดซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ และจากการตรวจสอบแนวโน้มของการวิจัยพบว่า ยังมีการพัฒนาแบบของการสังเคราะห์อยู่เรื่อย ๆ¹⁻² ทั้งการผลิตซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนบริสุทธิ์ หรือการทำโคพอลิเมอร์ที่ผสม³⁻⁷ กับพอลิโอเลฟินส์และสารประกอบซิลิกา การศึกษาด้านการเกิดผลึกโดยวิธีการต่าง ๆ เพื่อให้เกิดสมบัติและความเข้าใจในกระบวนการเกิดผลึกของซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีน⁸⁻¹⁷ ก็ยังมีผู้ดำเนินการต่อ แต่การศึกษาการเข้ากันได้ของซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์อื่น ๆ ยังมีผู้ที่ดำเนินการศึกษาน้อยมาก แม้ในปี 2002 ได้มีการผสมระหว่างซินดีโอเทคติกโพลิสไตรีนกับพอลิสไตรีนธรรมดาเท่านั้น¹⁸

ในทางอุตสาหกรรมแล้ว ช่วงอุณหภูมิใช้งานของซินดีโอเทคติก โพลิสไตรีนจะสูงกว่าพอลิคาร์บอนเนตและสามารถมีส่วนแบ่งตลาดจากไนลอน (พอลิเอไมด์) และพอลิเมอร์ในทางวิศวกรรมอื่น ๆ โดยปัจจัยในการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ทำให้สามารถเปิดตลาดทางอุตสาหกรรมได้อีกมาก ซึ่งนอกจากจะมีราคาถูกกว่าพอลิเมอร์วิศวกรรมอื่น ๆ เนื่องจากสามารถผลิตได้ในเชิงอุตสาหกรรม เช่นเดียวกับการผลิตพอลิโอเลฟินส์ที่สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกเดียว

กันแล้ว ยังมีคุณสมบัติที่ดีเช่นเดียวกับพอลิพอพรินที่อุณหภูมิการใช้งานอยู่ในช่วงอุณหภูมิ
คล้ายแก้ว (Glass transition temp.) และอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (Crystalline melting point)
อีกด้วย

แม้ว่าโรงงานอุตสาหกรรมในประเทศยังไม่สามารถผลิตพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้ แต่ผล
ได้จากการวิจัยนี้ยังเป็นแนวทางให้ธุรกิจขนาดกลางและขนาดย่อม (SME) นำพลาสติกชนิดนี้
จากต่างประเทศเพื่อผสมและขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ เพื่อเพิ่มมูลค่าเพิ่มของเม็ด
พลาสติกโดยใช้เครื่องจักรและการออกแบบแม่แบบที่สามารถทำได้ในเมืองไทยอีกทางหนึ่ง

การผสมพอลิเมอร์แบบอัลลอยด์หรือแบบเข้ากันได้ เป็นการประยุกต์ใช้ที่ทำให้ต้นทุน
ต่ำลง นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงคุณสมบัติให้เข้ากับผลิตภัณฑ์หลายอย่างอีกด้วย
เนื่องจากอุณหภูมิในการขึ้นรูปต่ำลงทำให้เครื่องมือที่มีอยู่สามารถขึ้นรูปพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้ และ
ในทางกลับกันถ้าต้องการใช้งานพอลิเมอร์ชนิดนี้ที่อุณหภูมิสูง ยังสามารถศึกษาการเติมสารผลึก
เหลวมวลโมเลกุลต่ำเพื่อลดความหนืดในขณะหลอมเหลวโดยไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิใช้งาน
ด้วย ซึ่งจะสามารถปรับอุณหภูมิในการหลอมเหลวให้ใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก
อีกด้วย

แต่เพื่อความแม่นยำในการผสมเพื่อใช้งาน จำเป็นต้องศึกษาแผนภูมิเฟสและ
ลักษณะทางโครงสร้างโมเลกุล (Morphology) และผลกระทบที่มีต่อผลึกอันเนื่องมาจากการเติม
แต่งเพื่อประกันคุณภาพของผลิตภัณฑ์และศึกษาผลดีทางลักษณะที่ดีกว่าคุณสมบัติของพอลิ
เมอร์ทั้งสอง (Synergistic) อีกทางหนึ่งด้วย

การผลิตพอลิเมอร์ชนิดใหม่เพื่อให้มีคุณลักษณะตามที่ต้องการนั้นเป็นการลงทุนที่สูง
มาก (ซึ่งรวมถึงซินติโอแทคติกโพลิสไตรีนด้วย) การผสมพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์บริสุทธิ์จึงเป็น
ทางเลือกอีกทางหนึ่งเพื่อที่จะได้คุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปจากพอลิเมอร์ บริสุทธิ์ และนอกจาก
นี้อาจเกิดผลทางคุณสมบัติที่ดีขึ้นกว่าการไม่ผสมหรืออย่างน้อยจะเป็นการลดต้นทุนการผลิตพอลิ
เมอร์ชนิดต่าง ๆ ให้มีราคาถูกลง และเหมาะสมกับการนำไปใช้งานได้ ในปัจจุบันห้องวิจัยปี
โคเรคมีเครื่องมือทดสอบที่จะทำให้ทราบถึงลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นต่อการเติมแต่งพอลิเมอร์
ชนิดต่าง ๆ

การผสมพอลิเมอร์ต่อพอลิเมอร์โดยมากจะพบว่าเกิดคุณสมบัติเฉลี่ยระหว่างทั้งสองพอลิ
เมอร์ แต่อาจมีคุณสมบัติรวมที่ดีขึ้น (Synergistic) ซึ่งจะดีกว่าคุณสมบัติของพอลิเมอร์ทั้งสอง
ชนิด แต่อาจเกิดคุณสมบัติที่เลวลง (Non-Synergistic) ได้ดังคุณสมบัติบางชนิด การเข้ากันได้
ของพอลิเมอร์แบ่งได้หลัก ๆ เป็นสามแบบคือ การเข้ากันได้โดยตลอด (miscible) การเข้ากันได้

เพียงบางส่วน (partially miscible) และการแยกเฟสหรือไม่สามารถเข้ากันได้ (immiscible) พอลิเมอร์ที่เข้ากันได้จะมีคุณสมบัติพิเศษคือค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วจะอยู่ระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วของทั้งสองพอลิเมอร์และมีเพียงค่าเดียว ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของน้ำหนักของการผสมพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีคุณสมบัติที่สม่ำเสมอ และเมื่อหลอมละลายก็จะคงความใสไว้ พอลิเมอร์ที่เข้ากันได้เพียงบางส่วนอาจเกิดการแยกเฟสที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้แข็งขึ้น แต่ความต่อน้ำของเนื้อพอลิเมอร์แตกต่างกันออกไป พอลิเมอร์ที่เข้าข่ายการผสมลักษณะนี้สามารถตรวจวัดการผสมได้โดยใช้เครื่องวัดการกระเจิงแสงมุมแคบ (small angle light scattering) หรือ Differential Scanning Calorimeter ซึ่งจะแสดงการแยกเฟสที่ใช้พลังงานกระตุ้น (Binodal) และการแยกเฟสโดยอัตโนมัติ (spinodal decomposition) ซึ่งจะแสดงถึงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลออกจากกันในขณะที่แยกเฟส การทราบแผนภูมิเฟสจะทำให้สามารถกำหนดช่วงอุณหภูมิใช้งานได้ ซึ่งโดยมากจะอยู่ในช่วงที่ไม่เกิดการแยกเฟส

พอลิเมอร์ที่สามารถผสมเข้ากันได้กับพอลิสไตรีนมีการศึกษามาก และเป็นโอกาสดีอย่างยิ่งที่จะทำการผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวกับซินดีโอแทคติกพอลิสไตรีนเพื่อดูผลกระทบและคุณสมบัติหลังการผสมของพอลิเมอร์ดังกล่าว นอกจากนี้ลักษณะการเกิดผลึกของซินดีโอแทคติกพอลิสไตรีนอาจเกิดผลกระทบจากการผสมพอลิเมอร์ที่สามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ ซึ่งนอกเหนือจากคุณสมบัติที่เปลี่ยนไปเพราะการผสมแล้ว ยังเป็นการศึกษาผลึกพอลิเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเนื่องจากการผสมได้อีกด้วย พอลิเมอร์ที่สามารถเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกับพอลิสไตรีนได้แก่พอลิไวนิลเมทิลอีเทอร์ (Polyvinylmethylether (PVME)) และซินดีโออื่นๆอีกมาก

การผสมผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่มีช่วงการจัดเรียงตัวในแกนเดียว (Nematic) ตกอยู่ในช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึกจะสามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวลงได้ ซึ่งจะส่งผลทำให้กระบวนการขึ้นรูปสามารถทำได้ง่ายขึ้น ซินดีโอของผลึกเหลวที่ให้อุณหภูมิในช่วงดังกล่าวอาทิเช่นซีบีซีห้าสาม (CBC53) หรือซีบีซีสามสาม (CBC33) ซึ่งผลิตโดยบริษัทเมอร์ค (Merck) การลดลงของความหนืดของพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) ได้ค้นพบแล้วว่าไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ แต่เมื่อผสมกับพอลิเมอร์ที่เป็นผลึกแล้วอาจทำให้คุณสมบัติของผลึกของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป ซึ่งอาจส่งผลต่อคุณสมบัติอื่น ๆ ได้ ในที่นี้จึงเป็นโอกาสอันดีที่จะศึกษาถึงผลกระทบต่อผลึกควบคู่ไปกับการตรวจวัดลักษณะการเข้ากันได้อีกด้วย

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครงการ

พอลิเมอร์ผสมของพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวได้และพอลิเมอร์ผลึกเหลวได้ถูกศึกษาโดยนักวิจัยหลายท่าน แต่โดยมากเป็นการผสมพอลิเมอร์ผลึกเหลวมวลโมเลกุลสูงกับพอลิเมอร์อื่น การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำหรือการผสมที่มุ่งหวังให้พอลิเมอร์ที่หลอมเหลวได้มีความหนืดในขณะหลอมเหลวลดลงมีผู้ศึกษาอยู่น้อยมาก ผลงานที่ผ่านมาพอจะสรุปได้ดังนี้

A.Buckley, A.B.Conciatori และ G.W.Calundann [19] ได้ศึกษาการผสมสารผลึกเหลวและพอลิโอฟีนส์หรือพอลิเอสเทอร์ โดยที่สารผลึกเหลวมีมวลโมเลกุลประมาณ 1,000 g/mole โดยที่ใช้ความเข้มข้นของผลึกเหลวประมาณ 0.5-5% โดยมวล และพบว่าสามารถลดความหนืดขณะหลอมเหลวของโพลีโอฟีนส์หรือพอลิเอสเทอร์ได้ถึง 25-30% โดยทำการทดลองโดยใช้รีโอมิเตอร์แบบท่อรีด (Capillary Rheometer)

A.Siegmann, A.Dagan และ S.Kenig [20] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมของ สารผลึกเหลวที่ประกอบด้วยสารประกอบวงแหวนของโคพอลิเอสเทอร์ที่มีองค์ประกอบของ 6-hydroxy-2-naphthanoic acid และ p-hydroxybenzoic acid กับพอลิเมอร์อสัณฐานของพอลิเอไมด์ โดยวิธีการหลอมเหลวผสม คุณสมบัติด้านการไหลในขณะหลอมเหลว (Rheology) ได้เปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก และพบว่าความหนืดขณะหลอมเหลวของพอลิเอไมด์ได้ลดลง 20-25 เท่าเมื่อผสมสารผลึกเหลวลงไปเพียง 5% โดยน้ำหนักเท่านั้น นอกจากนี้คุณสมบัติเชิงกลด้านแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมได้เปลี่ยนแปลงไปน้อยมากเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์ การแยกเฟสขึ้นอยู่กับปริมาณของสารผลึกเหลวที่เติมลงไปและเฟสที่เกิดขึ้นมีลักษณะต่างออกไปเมื่อความเข้มข้นของสารผลึกเหลวเปลี่ยนไป

Y.C.Lin, H.W.Lee และ H.H.Winter [21] ได้ศึกษาความเข้ากันได้และคุณสมบัติด้านการไหลในขณะหลอมเหลวของโคพอลิเอสเทอร์แบบบล็อกที่มีมวลโมเลกุลเฉลี่ย 11,500 g/mole และ พอลิเอทิลีนเทอราฟทาเลท (PET) และพบว่า การใส่สารผลึกเหลวแม้เพียง 2% โดยน้ำหนักจะสามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์ผสมลงได้ถึง 60% และค้นพบว่าสามารถลดความหนืดได้ดีถ้ามวลโมเลกุลของ PET มีขนาดใหญ่ขึ้น และการลดความหนืดนี้จะมากขึ้นถ้าผสมสารผลึกเหลวมากขึ้นแต่ไม่เกิน 50% โดยมวลของสารผสมผลึกเหลว และการใส่สารผสมผลึกเหลวมีผลต่อคุณสมบัติด้านการไหลของ PET

อัญชญา ชื่นชารีกิจ [22] ได้ศึกษาผลของการเติมสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ (มีมวลโมเลกุลประมาณ 400 g/mole) กับพอลิคาร์บอเนต (PC) หลายขนาดมวลโมเลกุล โดยใช้วิธี

ผสมแบบหลอมเหลวที่ความเข้มข้น 0.25, 0.5, และ 1% โดยน้ำหนักของสารผลึกเหลว ตรวจวัดความหนืดขณะหลอมเหลวโดยใช้รีโอมิเตอร์แบบท่อรีด (Capillary Rheometer) ตรวจวัดอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Tg) โดยใช้ดีเอสซี (Differential Scanning Calorimeter) พบว่าการใส่สารผลึกเหลวเพียง 1% โดยน้ำหนักสามารถลดความหนืดของ PC ลงได้กว่า 50% ในขณะที่ Tg เปลี่ยนไปเพียง 3-5% เท่านั้น

สุรพันธ์ ไปวนุสรณ์ [23] ได้ศึกษาผลของการเติมพอลิเมอร์ผลึกเหลวหลายชนิดที่มีมวลโมเลกุลประมาณ 400 g/mole กับพอลิเมอร์หลักหลายชนิดได้แก่ พอลิคาร์บอเนต, พอลิเอทิลีน, พอลิโพรพิลีน, พอลิอะซิโตน, และพอลิเอไมด์ โดยการหลอมเหลวด้วยความร้อน และตรวจสอบคุณสมบัติโดยใช้รีโอมิเตอร์แบบเพลทคู่ (Twin plate Rheometer), DSC และ เครื่องดึงทดสอบคุณสมบัติเชิงกล (Tensile Testing Machine) เทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์ โดยใช้อัตราส่วนผสมพอลิเมอร์ผลึกเหลว 0.1, 0.2, และ 0.4% โดยน้ำหนัก พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีสารผลึกเหลวเป็นองค์ประกอบจะมีความหนืดขณะหลอมเหลวลดลงตั้งแต่ 20% ขึ้นไปสำหรับพอลิเอทิลีน และตั้งแต่ 50% ถึงมากกว่า 80% สำหรับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ในขณะที่คุณสมบัติทางกลและทางความร้อนแทบไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

นพวรรณ ไม้ทอง [24] ศึกษาถึงผลกระทบของวิธีการผสมต่อการลดลงของความหนืดของ PC สองชนิดที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, และ 1% โดยมวลของสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ พบว่าการผสมผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำจะสามารถลดความหนืดขณะหลอมเหลวลงได้ โดยที่อัตราส่วนการเติมที่ 0.2% โดยน้ำหนักจะให้ผลที่คุ้มค่าที่สุด และการผสมด้วยความร้อนของเครื่องมือต่างชนิดกันจะทำให้การลดลงของความหนืดของ PC ที่ไม่เท่ากัน โดยการใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวจะให้ความหนืดที่ลดลงต่ำที่สุด

สุภลักษณ์ คุณประเสริฐ [25] ศึกษาถึงผลกระทบของการลดลงของความหนืดเมื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผสมเปลี่ยนไป และผลกระทบที่มีต่อคุณสมบัติทางแรงดึงของพอลิเมอร์ที่ได้เมื่อผสมสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ 0.2% โดยมวลลงใน PC สองชนิด พบว่าการใช้เครื่องหลอมเหลวผสมภายใน (internal mixer), เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ และ เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวจะให้ผลของการลดลงของแรงบิดของเครื่องดังกล่าวมากขึ้นตามลำดับ โดยที่คุณสมบัติด้านการต้านทานแรงดึงของพอลิเมอร์ที่ได้เปลี่ยนไปไม่เกิน 10%

ศิริรัตน์ วัชรวิชานนท์ [26] ศึกษาถึงผลกระทบของการใส่สารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่มีต่อคุณสมบัติการแยกเฟสแบบ Spinodal ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนอะครีโลไนไตรโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย 25% โดยน้ำหนักของอะครีโลไนไตร และพอลิเมทิลเมทาคริเลท (ที่อัตราส่วนผสม 20/80% โดยน้ำหนัก) และสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่เติมเพิ่มที่อัตราส่วน

ผสม 0.2, 0.4, และ 1% โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมสารผลึกเหลวจะช่วยเพิ่มสัมประสิทธิ์การแพร่ของพอลิเมอร์ทั้งสองเพิ่มขึ้นในช่วงของการแยกเฟส และพบว่าการเพิ่มสัมประสิทธิ์การแพร่จะเพิ่มมากที่สุดในช่วง 0.2% โดยน้ำหนักของสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ

สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน (Syndiotactic Polystyrene) ในรอบปีที่ผ่านมา สามารถแจกแจงใจความสำคัญได้ดังนี้

M.Sivakumar et.al. [27] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับคุณสมบัติการเป็นเยื่อแผ่น (Membrane) ของเดลต้าเอสพีเอส (delta-sPS) ที่ปรับปรุงโดยการใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นขั้นๆ และตรวจสอบความดูดซับของ Xe พบว่าเป็นการดูดกลืนแบบสองโหมด (Dual mode) คือประกอบทั้งเฮนรี (Henry) และลิ่งแมร์ (Langmuir mode sorption) ที่ 25°C และการดูดกลืนมีปริมาณมากเมื่อเทียบกับเยื่อแผ่นอสัญฐานเอสพีเอส (amorphous sPS membrane) สภาพการจัดเรียงตัวและปริมาตรของโมเลกุลสามารถตรวจสอบได้ด้วยการทำ 129 Xe NMR

Y.Qian et.al. [28] ได้ศึกษาถึง Catalysis ตัวใหม่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ sPS โดยเลือกจาก Half sandwich Titanium complex ($Cp^*TiCl_2(OR^*)$) โดยที่ Cp^* คือ Cp , $CH_3CH(CH_3)Cp$, $CH_3OCH_2CH_2Cp$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)Cp$ และ R^* คือ menthyl, fenchyl ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อค่าความว่องไวในปฏิกิริยาที่ได้ โดยสามารถทำค่าความว่องไวสูงสุดได้ถึง 7.37×10^7 g sPS/(mol Ti mol S h) โดยใช้ Al/Ti เท่ากับ 2000 ผลงานนี้ยังได้ศึกษาถึงการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ และ เปลี่ยนแปลงปริมาณ Al/Ti อีกด้วย

S.C.Wu et.al. [29] ได้ศึกษาถึงลักษณะผลึกและการเกิดผลึกแบบ alpha และ beta ของ sPS โดยใช้ FTIR และยืนยันผลการคำนวณหาลักษณะผลึกโดยใช้ WAXD การวัดตัวอย่างที่มาจากกระบวนการให้ความร้อนที่มีทั้งการละลาย และการเกิดผลึกแบบเย็น (Cold-crystallization) ที่ความยาวคลื่นระหว่าง $870-820 \text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 264°C โดยศึกษาแบบปริมาณวิเคราะห์โดยการเทียบกราฟการดูดกลืนแสงของลักษณะส่วนของโมเลกุลย่อยที่ประกอบเป็นการดูดกลืนแสงรวม การให้ความร้อนแบบหลอมละลายจะให้ผลึกแบบเบต้า (beta) ทั้งสิ้น และ การเกิดผลึกแบบเย็นจะให้ผลึกแบบอัลฟา (alpha) และเบต้า (beta) ไปพร้อมๆ กัน โดยที่ผลึกแบบเบต้า (beta) จะเกิดจากการเปลี่ยนรูปจากผลึกแบบอัลฟา (alpha) ที่เป็นเฟสเริ่มต้นของการให้ความร้อนในลักษณะนี้ โดยที่ค่าพลังงานการเกิดผลึกแบบอัลฟา (alpha) จะต่ำกว่าแบบเบต้า (beta) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง และสามารถสรุปได้ว่า การเกิดผลึกแบบเบต้า (beta) เป็นกระบวนการที่เกิดได้ดีกว่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในขณะที่การเกิดผลึกแบบอัลฟา (alpha) เป็นกระบวนการที่เกิดได้ดีกว่าในทางจลนศาสตร์

X.Sun et.al. [30] ได้ศึกษาถึงการใส่ Silyl-substituted cyclopentadienyl titanium complexes $[CpSi(CH_3)_2X]TiCl_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ sPS โดยที่ X คือ Cl, Me, และ PhMe โดยที่มีความว่องไวค่อยลงตามลำดับ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดคือที่ 2.42×10^7 g sPS/ (mole Ti mol S h) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO ที่มีอัตราส่วน Al/Ti เท่ากับ 2000 ในการศึกษาได้เปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและ อัตราส่วนของ Al/Ti อีกด้วย

C.Wang et.al. [31] ได้ศึกษาผลึกแบบ alpha ของ sPS โดยทำการตรวจวัดความเสถียรของผลึกและลักษณะของชั้นผลึก (lamellar) ที่เตรียมการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน โดยใช้ SAXS และ TEM พบว่ามีการหายไปของจุดยอดในการตรวจวัด SAXS ที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากความแตกต่างของการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างชั้นผลึก (lamellar) และพอลิเมอร์ อสัณฐาน จึงได้ทำการตรวจวัดที่ $180^\circ C$ เพื่อที่จะได้ข้อมูลที่ดีขึ้น การวิเคราะห์ใช้สมการของกิบส์-ทอมสัน (Gibbs-Thomson) โดยสามารถตรวจวัดได้ว่า อัตราส่วนระหว่าง พลังงานในการโค้งงอ (fold surface free energy) ต่อพลังงานในการหลอมเหลวผลึกของผลึกอัลฟา (alpha) มีค่าน้อยกว่าผลึกแบบเบต้า (beta) มาก

S.K.Noh et.al. [32] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Doubly bridged dinuclear titanocenes (DBDM) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ sPS และพบว่า DBDM ที่มีหมู่เชื่อมคือ 2,2-diethyl-1,3-dipropanoxy (DEP) ไม่เพียงแต่ให้ความว่องไวของปฏิกิริยาสูงกว่าเท่านั้น ยังให้ความสม่ำเสมอทางโครงสร้างซินดิโอเทคติก (Syndiotactic) ที่ดีกว่า DBDM ที่มีหมู่เชื่อมคือ 1,1,4,4-tetramethyl-1,4-dibutanoxy (TMB) นอกจากนี้ยังค้นพบว่าความว่องไวของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา, เพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม และ เพิ่มความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ตัวแปรสำคัญที่ควบคุมความสม่ำเสมอของโครงสร้างคือความเข้มข้นของสไตรีนในการทำปฏิกิริยา สิ่งที่สำคัญที่ค้นพบคือการที่หมู่เชื่อมที่สองของ dialkoxo ที่ต่อระหว่างใจกลางของ titanium น่าที่จะมีผลอย่างยิ่งต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและโครงสร้างของ sPS มากกว่าหมู่เชื่อมพอลิเมทิลีน (polymethylene) ระหว่างสองกลุ่มของ Cp

Y.Y.Lyu et.al. [33] ได้นำชุดตัวเร่งปฏิกิริยาครึ่งเมทัลโลซีน (Half-metallocene) ของไททาเนียม (Titanium) ที่มี siloxy ligands และ Bimetallic titanocene complex มาใช้ในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมที่ใช้อยู่

D.Larobina et.al. [34] ได้ศึกษาการดูดซึมและการซึมทะลุของก๊าซชนิดต่างๆ ต่อผลึกชนิด delta ของ sPS ที่มีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกต่างๆ กัน รวมถึงการตรวจวัด isosteric heat of sorption ของผลึก ก๊าซที่ศึกษารวมถึง คาร์บอนไดออกไซด์, ไนโตรเจน และออกซิเจน

K.Beckerle et.al. [35] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา post-metallocene ที่ใช้ในการสังเคราะห์ isotactic และ syndiotactic Polystyrene โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO หรือ $(C_6F_5)_3AlBu_3$ ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของ $[MX_2(OC_6H_2^i-Bu_{2-4,6})_2\{S(CH_2)_2S\}]$ โดยที่ M คือ Ti, Zr, Hf และ X คือ Cl, OⁱPr, CH₂Ph พบว่าสามารถสังเคราะห์ sPS ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ความว่องไวของปฏิกิริยาและความสม่ำเสมอของโครงสร้างเป็นตัวแปรตามของ ligand ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา

C.Capacchione et.al. [36] ได้ศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ metallocene หรือ isospecific group 4 metal bis(phenolate) ในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของ $[MX_2(OC_6H_2^i-Bu_{2-4,6})_2\{S(CH_2)_2S\}]$ โดยที่ M คือ Ti, Zr, Hf และ X คือ Cl, CH₂Ph โดยมี ligand ที่มาจาก 1,4-dithiabutanediyl-linked bis(phenol)s ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและความสม่ำเสมอของโครงสร้างเป็นอย่างดี การใช้ ligand ของ 1,5-dithiapentane-diyl-linked bis(phenolato) จะสามารถผลิต sPS ได้ที่ความว่องไวของปฏิกิริยาต่ำ

A.K.Ghosh, E.M.Woo [37] ได้ศึกษาถึงลักษณะผลึกของ sPS ที่แทรก (intercalated) อยู่ในเนื้อนาโนเคลร์ โดยการทำให้ปฏิกิริยาในที่มีเคลร์โดยใช้ 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) เป็นตัวทำละลาย เครื่องมือที่ใช้คือ XRD และ DSC เพื่อดูโครงสร้างของ Montmorillonite ใน sPS ที่เป็นผลึกและหลอมละลายที่เปลี่ยนแปลงตัวแปรอุณหภูมิที่เกิดผลึก sPS จะเกิดผลึกชนิด alpha และ beta ซึ่งมีผลจากชนิดของเคลร์และอุณหภูมิ การเกิดขึ้นของผลึกชนิด alpha จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิ 250°C โดยที่มี organo-clay อยู่ Pristine clay (Na-MMT) จะเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกชนิด beta ตลอดช่วงอุณหภูมิในการศึกษานี้ การใส่เคลร์แบบ intercalation ใน sPS จะทำให้เกิดผลึกแบบ alpha ที่มีการจัดเรียงตัวแคบกว่าผลึกแบบ beta และจะทำให้เกิด Spherulites ที่มีลักษณะต่าง ๆ กันตามปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้น

J.Schellenberg [38] ได้ศึกษาถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ multinuclear half-titanocene มาใช้ในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคือ MAO และ tBuAl ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ในรูปของ $[(\eta^5-C_5Me_5)Ti]_4(\mu-O)_6$ และ $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ โดยการทำให้ปฏิกิริยาขององค์ประกอบย่อยกับน้ำและตรวจสอบโครงสร้างที่ได้กับ X-ray โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเป็น tetrameric โดยมีอะตอมของออกซิเจนหกตัวเป็นตัวเชื่อมระหว่าง Ti ทั้งสี่ตัว จะอยู่ในโครงสร้างของ adamantane โดยมีหมู่ Cp ยังคงเชื่อมต่ออยู่กับหมู่ Ti ทั้งสี่ตัว ตัวเร่งปฏิกิริยา $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ จะมีความว่องไวกว่าและจะมีความว่องไวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงอัตราส่วน MAO/ $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ mole เท่ากับ 600 tBuAl จะเพิ่มความไวในการ

ต่อสายโซ่จนถึงจุดสูงสุดที่อัตราส่วน TIBA/[(η^5 -C₁₃H₁₇)Ti]₄(μ -O)₆ เท่ากับ 30-100 ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมทั้งสองจะมีผลต่อมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์และการกระจายตัวของโมเลกุลโดยที่ไม่เกี่ยวข้องกับ การจัดเรียงตัวของโมโนเมอร์ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ multinuclear สามารถสูงได้ถึง 30-50% ของความว่องไวขององค์ประกอบย่อยบนโมลที่เท่ากัน และยังให้ความว่องไวที่สูงแม้ว่าจะเก็บไว้ในสภาพที่มีออกซิเจน แต่จุดว่องไวต่อปฏิกิริยาจะไม่ใช่ว่าจะดีเยี่ยมเช่นเดียวกับองค์ประกอบย่อยตั้งนั้นเปอร์เซ็นต์ Syndiotactic จะต่ำกว่าการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตัวว่องไวเดี่ยวแต่จะไม่ส่งผลกระทบต่อน้ำหนักโมเลกุลโดยรวม

Y.Uda et.al. [39] ศึกษาการแลกเปลี่ยนโมเลกุลและการเคลื่อนที่ออกของโมเลกุลขนาดเล็กจากผลึกชนิด delta sPS โดยอาศัยเครื่อง ATR-FTIR เพื่อติดตามการดูดกลืนแสงทั้งของโมเลกุลตัวทำละลายและพอลิเมอร์ การเปลี่ยนโมเลกุลจะสังเกตได้จากการกระทบของไอ Toluene และ Chloroform ของผลึก delta sPS การเคลื่อนที่ออกของโมเลกุลจะมีได้สองแบบ คือการเคลื่อนที่ออกอย่างรวดเร็วจากส่วนที่เป็นอสัณฐาน และการเคลื่อนที่ที่ช้ากว่าจากส่วนที่เป็นผลึก และมีการตรวจวัดสัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทโมเลกุลที่เคลื่อนที่ออก และการดูดกลืนแสงบ่งบอกถึงสภาพการเปลี่ยนไปของผลึกในขณะที่มีการถ่ายเทมวลออก

C.I.Park et.al. [40] ศึกษาถึงการผสมระดับนาโนของ sPS กับเคลร์โดยขั้นตอนที่ประกอบด้วย การผสม Poly(styrene-co-vinylloxazolin) (OPS) โดยการละลาย OPS ลงในนาโนเคลร์ตามด้วยการผสมกับ sPS ผลกระทบของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างระดับโมเลกุลของสารประกอบ อาทิเช่น อุณหภูมิการผสม และชนิดของ organoclay จะถูกศึกษาโดยใช้ X-ray และ Rheology ซึ่งโดยมากมักขึ้นอยู่กับ การเลือกใช้สารปรุงแต่งอินทรีย์ของเคลร์ การศึกษาครั้งนี้ใช้การให้ความร้อนแบบธรรมดา กับสารประกอบนาโนที่ได้ซึ่งจะให้ผล exfoliated ถ้าใช้ bilayer arrangement และจะให้ผล intercalated ถ้าใช้ paraffinic monolayer arrangement การให้ความร้อนจะสามารถทำให้เปลี่ยนโครงสร้าง intercalated ไปเป็น exfoliated ซึ่งแสดงถึงแรงยึดเหนี่ยวที่มีของ OPS และพื้นผิวของเคลร์ ซึ่งตรวจพบได้จากลักษณะแบนราบของโมดูลัสในคุณสมบัติ Rheology ซึ่งถ้าให้ความร้อน OPS และเคลร์จะเคลื่อนที่เข้าหากันและทำให้เกิดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลซึ่งทำให้การจัดเรียงตัวของเคลร์เลื่อนตัวและทำให้เกิดโครงสร้างแบบ exfoliation

M.Giordano et.al. [41] ได้ประดิษฐ์ optoelectronic sensor ที่สามารถวัดสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กได้ในสารละลายโดยใช้ sPS ที่มีคุณสมบัติผลึกระดับนาโนที่สามารถดูดซับสารอินทรีย์ประเภทคลอรีนและอโรมาติกได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเคลือบไว้บนปลายของสายนำแสงใยแก้วและตรวจวัดการหักเหแสงในขณะที่ถูกจุ่มอยู่ในน้ำ เพื่อวัดความเข้มข้นสาร chloroform และ toluene ที่มีปริมาณเจือปนอยู่ในระดับล้านส่วน (ppm) การทำงานของเครื่อง

วัดความหักเหแสงนี้เทียบได้กับเครื่องมือตรวจวัดที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน (classical resonant quartz-crystal microbalance sensor, QCM) ที่ใช้พอลิเมอร์ชนิดเดียวกันเป็นส่วนประกอบ

C.Wang et.al. [42] ศึกษาความเข้ากันได้ของ sPS และ aPS ในส่วนของการกระเจิงแสงและการเติบโตของผลึก โดยใช้ DPLS (depolarized light scattering), กล้องจุลทรรศน์แสงโพลาไรซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน มวลโมเลกุลของ aPS ที่ใช้มีสองขนาด คือ 100,000 (aPS(H)) และ 4300 (aPS(M)) การผสม aPS จะลดอัตราการเกิดผลึกและความเร็วในการเกิดผลึกโดยรวม ซึ่งการใส่ aPS(M) จะให้ผลที่ชัดเจนกว่าคือสามารถลดอุณหภูมิการเกิดผลึก การเกิดผลึกแบบผกผันโดยตรงสามารถตรวจพบได้ในช่วงอุณหภูมิ 240-269°C ของการผสม aPS(H) และจะให้โครงสร้างแบบเส้นใยซ้อนไปมาซึ่งสามารถตรวจพบโดย SEM แต่ในขณะที่การผสม aPS(M) ในปริมาณมากจะได้การเกิดผลึกแบบไม่แปรผันโดยตรงที่ low supercooling และให้โครงสร้างแบบ interspherulitic เมื่อใช้ทฤษฎีของ Lauritzen-Hoffman พลังงานพื้นผิวในการขุดตัวของ sPS ที่คำนวณจาก DPLS (15.1 erg/cm^2) และ POM (12.6 erg/cm^2) จะให้ผลที่สอดคล้องกัน ส่วนพลังงานผลึกในแนวราบของการเติม aPS จะไม่ขึ้นกับมวลโมเลกุล aPS ที่ใช้คือคงที่อยู่ที่ประมาณ 9.9 erg/cm^2 ซึ่งแสดงถึงการไม่มีพันธะพิเศษระหว่างโมเลกุล aPS และ sPS และนอกเหนือจากนั้นเหมือนกับว่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุล sPS จากส่วนที่เป็นอสัณฐานที่เข้ากันได้จะเพิ่มขึ้นในระบบของ aPS(M) เป็นไปได้ที่จะเกิดขึ้นเนื่องจากการพลังงานในการแยก aPS และ sPS

C.Wang et.al. [43] ได้ศึกษาถึงการเข้ากันได้ของ sPS และ aPS ในแง่ของการจัดเรียงตัวของชั้นผลึกและการแยกตัวออกจากกันเมื่อมีความเข้มข้นต่ำๆ มวลโมเลกุล sPS อยู่ที่ 200,000 และมวลโมเลกุล aPS อยู่ที่ 100,000 โดยใช้ SAXS (Small angle X-ray scattering) และ TEM (Transmission electron microscopy) การศึกษานี้ได้ผสมพอลิเมอร์ทั้งสองที่อัตราส่วนต่างๆและทำการอบที่อุณหภูมิ 250°C เพื่อให้เกิดผลึกที่อุณหภูมินี้ เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองมีความหนาแน่นใกล้เคียงกันการหักเหแสง X-ray ที่อุณหภูมิจึงเป็นไปได้ยากจึงได้ดำเนินการทดลองที่ 150°C เพิ่มขึ้นเพื่อให้วัดขนาด lamellar ได้แม่นยำยิ่งขึ้น การวิเคราะห์ข้อมูลใช้สมการของ Debye-Bueche และได้ทำการลบการกระเจิงแสงที่ไม่เกี่ยวข้องออกเพื่อวิเคราะห์การหักเหแสงจาก lamellar แต่เพียงอย่างเดียว ค่าคงที่ต่างๆคำนวณมาจากการหักเหแสงในมิติเดียวและผลที่ได้สอดคล้องกับ TEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกลุ่มของ aPS ที่กระจายอยู่ทั่วผลึกของ sPS ทำให้เกิดโครงร่างเส้นใยที่แยกออกจากกัน

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยในช่วงที่ผ่านมา

1. ชุดสังเคราะห์ Syndiotactic Polystyrene (sPS) : ใช้เครื่องมือของศูนย์เชี่ยวชาญทางด้านวิศวกรรม ปฏิบัติกรรียา

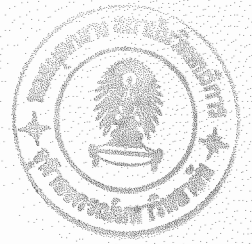
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 1.1 Schelenk Line
- 1.2 Schelenk Tube
- 1.3 Glove Box
- 1.4 Vacuum Pump
- 1.5 Inert Gas Supply
- 1.6 Glass Reactor, Syringe and Needle
- 1.7 Magnetic Stirrer and Hot plate
- 1.8 Soxhlet Extractor

2. ชุดวิเคราะห์พอลิเมอร์

- 2.1 Digital hot plate Stirrer
- 2.2 Small angle light scattering (SALS): เครื่องมือประกอบในประเทศ
ห้องปฏิบัติการวิจัยพอลิเมอร์,
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 2.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC): Perkin-Elmer DSC7,
ศูนย์เครื่องมือ, มหาวิทยาลัยมหิดล
- 2.4 Scanning Electron Microscope (SEM): JSM-5410LV
ศูนย์เครื่องมือ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 2.5 Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXD):
Philips Expert PW3710 BASED HT10
สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง



1. Morphology ของพอลิเมอร์

โดยปรกติแล้วพอลิเมอร์มี morphology สองแบบคือ ผลึก (Crystalline) และอสัณฐาน (Amorphous) โดยโครงสร้างแบบอสัณฐาน คือโครงสร้างที่ปราศจากการจัดเรียงตัวหรืออยู่ในสภาพที่ไร้รูปแบบในระดับโมเลกุล และโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ คือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่สม่ำเสมอ โดยปรกติแล้วพอลิเมอร์ไม่สามารถมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลทั้งหมดได้ หรือคือไม่มีสภาพที่เป็นผลึกถึง 100 % ได้ โดยมากแล้วพอลิเมอร์จะมี สภาพอสัณฐานหรือ สภาพกึ่งผลึก (semi-crystalline) เท่านั้น

1.1 โครงสร้างอสัณฐาน

พอลิเมอร์บางชนิดไม่มีผลึกหรือการจัดเรียงตัวใดๆเลย และจะมีสภาพไร้รูปแบบตั้งแต่การหลอมตัวถึงการแข็งตัว และมีสภาพเหมือนแก้ว (glass) การไร้การจัดเรียงตัวจะมีสภาพเหมือนเส้นไหม คือกระจัดกระจายไม่มีการเรียงตัวในลักษณะใดๆ ลักษณะการแข็งตัวและหลอมละลายจะแตกต่างกันที่การสั่นไหวของโมเลกุล คือในขณะที่แข็งตัวโมเลกุลจะมีเพียงการสั่นไหว (vibration) ในช่วงสั้นๆเท่านั้น ในขณะที่เมื่อเข้าสู่การหลอมเหลวโมเลกุลจะมีการเคลื่อนที่หรือสามารถไหล และหมุนตัวประกอบด้วย การไหลของโมเลกุลจะสามารถเปรียบได้กับการเคลื่อนไหวของหมูนอน หรือคือสามารถไหลในท่อที่เสมือนท่อหุ้มโมเลกุลไปในทิศทางต่างๆ เพียงแต่โมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีความยาวมากกว่าหนอนมาก และมีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อโมเลกุลสูงมาก เมื่อพอลิเมอร์มีความอิสระในการหมุนตัวมากขึ้นจะอยู่ในสภาพที่เปลี่ยนแปลงรูปร่างโดยรวมของก้อนพอลิเมอร์ได้ในลักษณะที่เหมือนก้อนดินน้ำมันนุ่มๆ และถ้ามีอุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลจะมีอิสระในการเคลื่อนที่ไหลเลื่อนออกจากกันได้ และเริ่มมีสภาพเป็นของเหลว แต่ในที่อุณหภูมิต่ำหรือมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) พอลิเมอร์จะมีสภาพแข็งและเปราะเหมือนกับแก้ว ซึ่งคุณสมบัติข้อนี้เป็นจุดบกพร่องที่สำคัญของพอลิस्टาไทรรีน ที่มีอุณหภูมิกลายแก้วสูงถึงประมาณ 100°C จึงทำให้มีสภาพเปราะที่อุณหภูมิต่ำ Syndiotactic polystyrene จะมีโครงสร้างผลึกเสริมขึ้นมาทำให้แข็งแรงขึ้นมาก แต่อย่างไรก็ตามจะมีความเปราะที่น้อยกว่า Atactic Polystyrene ที่อุณหภูมิต่ำก็ตาม

1.2 อุณหภูมิกลายแก้ว

คุณสมบัติที่สำคัญประการหนึ่งของพอลิเมอร์แบบอสัณฐานคือปรากฏการณ์การเปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลว เริ่มจากที่อุณหภูมิต่ำ ถ้าพอลิเมอร์อสัณฐานถูกทำให้ร้อนขึ้นโมเลกุลจะมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจะจำกัดอยู่ในช่วงการสั่นไหวที่สั้นและพอลิเมอร์จะมีสภาพคล้ายแก้ว เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอีกถึงอุณหภูมิกลายแก้ว พอลิเมอร์จะสูญเสียความ

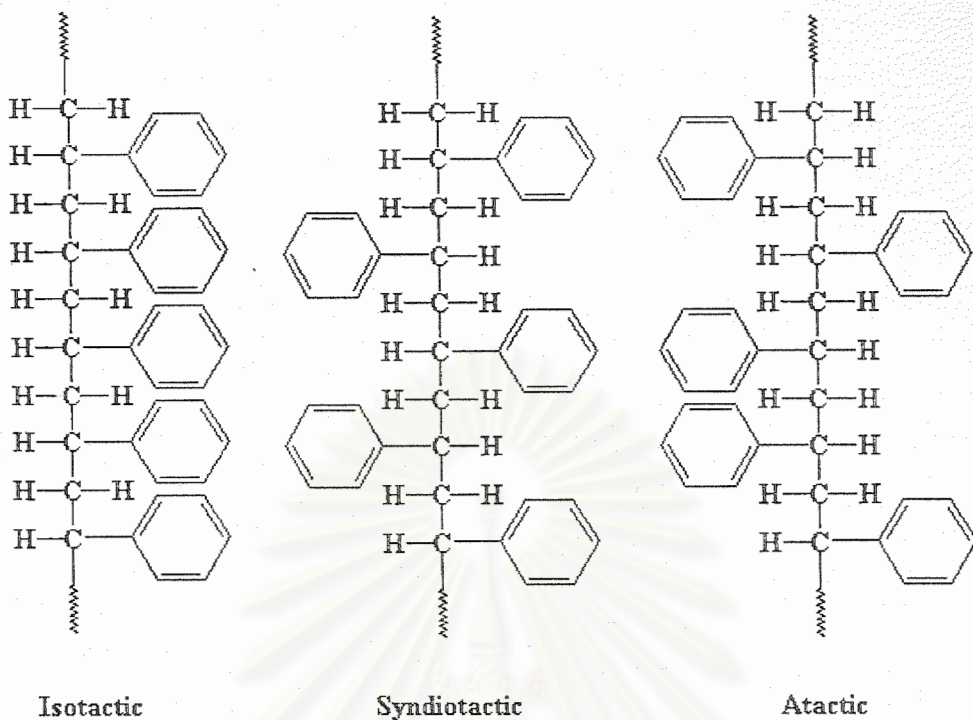
แข็งเปราะ และมีสภาพที่คล้ายกับยางมากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อให้ความร้อนต่อไปพอลิเมอร์จะสูญเสียความยืดหยุ่นคล้ายยางและมีสภาพหลอมและไหลเหมือนของเหลว อุณหภูมิคล้ายแก้วคืออุณหภูมิที่พอลิเมอร์เริ่มอ่อนตัวเนื่องจากการสั่นไหวของโมเลกุลในช่วงที่กว้าง แม้แต่ พอลิเมอร์ที่เป็นกิ่งผลึกก็จะมีอุณหภูมิคล้ายแก้วเช่นเดียวกัน

อุณหภูมิคล้ายแก้วนี้เป็นคุณสมบัติพื้นฐานของพอลิเมอร์ในการใช้งานและในการขึ้นรูป อุณหภูมิคล้ายแก้วจะเกิดขึ้นควบคู่กับการสั่นไหวของโมเลกุลในช่วงกว้างและมีความอิสระในการหมุนตัวของส่วน ต่าง ๆ ของโมเลกุลที่ยาวได้ ประมาณกันว่า 20-50 อะตอมที่ต่อเนื่องกันจะเกี่ยวข้อกับการเคลื่อนไหวที่อุณหภูมิคล้ายแก้ว และเมื่อการเคลื่อนไหวของโมเลกุลช่วงยาวนี้เกิดขึ้น ระยะห่างระหว่างโมเลกุลก็จะเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ปริมาตรจำเพาะเปลี่ยนแปลงไป การตรวจวัดอุณหภูมิคล้ายแก้ววิธีหนึ่งที่นิยมกันคือ การตรวจวัดปริมาตรจำเพาะเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปเรื่อย ๆ (dilatometry) มีคุณสมบัติอีกหลายอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปที่อุณหภูมิคล้ายแก้ว ยกตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนแปลงค่าความจุความร้อน (Enthalpy) การแข็งตัวเชิงกล ทัศนิกการหักเหแสง และการนำความร้อนก็จะมีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัด

1.3 ผลึกพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกในสภาวะปกติจะไม่เกิดผลึกทั้งหมดเนื่องจากลักษณะโมเลกุลที่ยาวและมีการเกี่ยวพันกันของโมเลกุล อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (crystalline melting temperature) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ผลึกจำนวนมากที่สุดได้กลายสภาพกลายเป็นของเหลว โดยปกติแล้วอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกจะสูงกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเสมอ ดังนั้นพอลิเมอร์หนึ่ง ๆ จะมีคุณสมบัติที่แข็งเปราะเมื่อมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว และหยุ่นเหนียวขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก พอลิเมอร์จะมีลักษณะเป็นของไหลคล้ายน้ำ ยกตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนซึ่งมีอุณหภูมิคล้ายแก้วอยู่ที่ -80°C และมีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ประมาณ 140°C จะมีสภาพยืดหยุ่นคล้ายยางที่อุณหภูมิห้อง ตัวแปรที่มีผลต่ออุณหภูมิหลอมเหลวผลึกได้แก่พันธะระหว่างโมเลกุล อาทิเช่น ความมีขั้ว (polarity) พันธะไฮโดรเจน และความสามารถในการขดตัว

การสร้างผลึกในพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับความสม่ำเสมอของโครงสร้างโมเลกุลเป็นอย่างมาก ความสม่ำเสมอของโครงสร้างโมเลกุล (tacticity) จะช่วยอำนวยความสะดวก การขาดความสม่ำเสมอของโครงสร้างโมเลกุลจะทำให้เกิดสภาพอสัณฐาน จากรูปพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของกิ่งอยู่ด้านเดียวกันของโมเลกุลโดยสม่ำเสมอ จะเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่ามีโครงสร้างแบบ isotactic พอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของกิ่งสลับไปมาระหว่างสองด้านของโมเลกุล จะเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่ามีโครงสร้างแบบ syndiotactic เช่นเดียวกับ พอลิสไตรีนที่เป็นจุดมุ่งหมายของการวิจัยนี้ ส่วนพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของกิ่งอย่างไม่สม่ำเสมอจะเรียก พอลิเมอร์ชนิดนี้ว่ามีโครงสร้างแบบ atactic



โครงสร้างแบบ isotactic และ syndiotactic จะสามารถเกิดผลึกได้เพราะความสม่ำเสมอของโครงสร้างโมเลกุล แต่อย่างไรก็ตามการจัดเรียงตัวของหมู่ย่อยและอนุกรมมีหลอมเหลวผลึกจะแตกต่างกันออกไป โดยปกติแล้วพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบ atactic จะเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างอสัณฐานยกเว้นหมู่ที่ห้อยข้างเป็นโมเลกุลมีขั้วซึ่งสามารถเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้

ความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างซึ่งแท้จริงแล้วเป็นการยากที่พอลิเมอร์จะมีโครงสร้างเป็น isotactic หรือ syndiotactic โดยสม่ำเสมอได้ การไม่สม่ำเสมอในโครงสร้างนี้จะลดอนุกรมมีหลอมเหลวผลึกลง และถ้ามีความผิดปกติของการจัดเรียงตัวมาก ๆ จะลดความเป็นผลึกลงอีกด้วย พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบ isotactic และ atactic จะมีเปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกต่ำลงเนื่องจากส่วนที่เป็น isotactic เท่านั้นที่จะเกิดผลึกได้ นอกจากนี้ยิ่งโมเลกุลยิ่งมีความยาวและการเกี่ยวพันกันระหว่างโมเลกุลมากขึ้น จะทำให้ พอลิเมอร์มีความเป็นผลึกไม่ถึง 100%

2. ปรากฏการณ์หลอมเหลวตัวของพอลิเมอร์

ปรากฏการณ์หลอมเหลวตัวของพอลิเมอร์สามารถตรวจพบได้ด้วยเครื่องมือหลายชนิด เช่น DSC เป็นต้น การหลอมเหลวตัวทำให้พอลิเมอร์มีสภาพเหมือนยางและกลายเป็นของไหลเหมือนน้ำ ในตอนแรกเมื่อพอลิเมอร์มีอุณหภูมิสูงขึ้น พอลิเมอร์จะไม่หลอมเหลวไหลในทันทีเหมือนกับน้ำ เนื่องจากพอลิเมอร์มีความหนืดสูง และถ้าพอลิเมอร์มีพันธะ covalent

ระหว่างกิ่งของโมเลกุล (cross linked) พอลิเมอร์อาจจะไม่หลอมเหลวละลายน้ำได้เลย พอลิเมอร์อสัณฐานจะนิ่มตัวลงที่อุณหภูมิคล้ายแก้วแต่ก็จะยังไม่ใช่จุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ การหลอมเหลวตัวจะเกิดในช่วงกว้าง โดยมากมักเกิดสภาพคล้ายยางก่อนที่จะหลอมละลายคล้ายของเหลวหนืด พอลิเมอร์กิ่งผลึกจะคงสภาพแข็งตัวที่ยืดหยุ่นได้ที่อุณหภูมิที่อยู่ระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วและอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก โดยมากแล้วพอลิเมอร์กิ่งผลึกจะมีความขุ่นในช่วงอุณหภูมินี้ เนื่องจากความแตกต่างของดัชนีการหักเหแสงของพอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐานและส่วนที่เป็นผลึก และเมื่อ พอลิเมอร์หลอมละลายที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก พอลิเมอร์จะกลับเป็นของเหลวใส

พอลิเมอร์กิ่งผลึกจะมีจุดหลอมเหลวที่อยู่ในช่วงแคบมากกว่าพอลิเมอร์อสัณฐาน โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและความแข็งแรงอย่างเห็นได้ชัด และเนื่องจากขนาดของผลึกที่มีขนาดเล็กมาก ดังนั้น พอลิเมอร์จะไม่หลอมละลายในทันทีเหมือนกับน้ำ อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกจะเป็นอุณหภูมิที่ผลึกจำนวนมากที่สุดหลอมละลาย

3. คุณสมบัติทางความร้อน

สำหรับพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติของผลึกเหลว จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากของแข็งคล้ายยางไปเป็นของเหลวที่มีการจัดเรียงตัว (isotropic) หลังจากอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปการจัดเรียงตัวจะสลายตัวและเกิดสภาวะอสัณฐานที่อุณหภูมิละลายโครงสร้าง (clearing temperature) พอลิเมอร์จะไม่มี การจัดเรียงตัว (anisotropic) และจะกลับเป็นของเหลวใสเช่นเดียวกับ พอลิเมอร์กิ่งผลึกทั่วไป ปัจจัยที่กำหนดโครงสร้างของพอลิเมอร์ นอกจากอุณหภูมิแล้วยังขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุลอีกด้วย

โครงสร้างและพันธะระหว่างโมเลกุลจะมีผลต่ออุณหภูมิคล้ายแก้วและอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกเป็นอย่างยิ่ง การที่พอลิเมอร์มีกลุ่มของ amine หรืออะโรมาติกส์ในโครงสร้างจะทำให้มีค่าอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงขึ้น ในบางกลุ่มโครงสร้างอาจจะทำให้เกิดลักษณะพอลิเมอร์ผลึกเหลวขึ้นได้ อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกของพอลิเมอร์อาจประกอบด้วยหลายอุณหภูมิที่เกิดจากการสลายตัวของผลึกแต่ละชนิด และเป็นไปได้ที่ผลึกชนิดหนึ่งจะสลายตัวเกิดเป็นผลึกอีกชนิดหนึ่งที่หลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็ได้

พอลิเมอร์บางชนิดที่มีความไม่สม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุลบางส่วนที่สามารถเกิดผลึกได้ อาจเกิดการคงตัวของโครงสร้างโดยการลดความร้อนลงอย่างรวดเร็วจนต่ำกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว พอลิเมอร์ดังกล่าวจะมีลักษณะความใสหรือความขุ่นใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิสูงก่อนการลดความร้อน (sub cool) โดยมากแล้วพอลิเมอร์ในกลุ่มนี้จะมีวงแหวนเบนซีนในโซ่กิ่ง ยกตัวอย่างเช่น PET หรือสารผลึกเหลว อื่น ๆ สารที่ได้ดังกล่าวนี้จะสามารถเกิดผลึกได้อีกครั้งเมื่อให้ความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิลiquid การเกิดผลึกจะเป็นไปอย่างอัตโนมัติ

4. สารเติมแต่งในพอลิเมอร์

เพื่อให้คุณสมบัติเหมาะกับการใช้งาน พอลิเมอร์บริสุทธิ์มักจะผสมสารเติมแต่งเพื่อปรับคุณสมบัติ หรือป้องกันการสลายตัวของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนในขณะขึ้นรูป สารเติมแต่งในพอลิเมอร์แบ่งใหญ่ ๆ ได้เป็น 3 แบบ แบบที่หนึ่งคือสารที่จำเป็นต่อการขึ้นรูป แบบที่สองคือสารเติมแต่งที่ช่วยเพิ่มคุณสมบัติและแบบที่สามคือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปเพื่อแก้ความบกพร่องของสารเติมแต่งสองชนิดแรก คุณสมบัติที่เป็นโซ่ยาวของพอลิเมอร์จะช่วยให้สารเติมแต่งสามารถมีบทบาทในการนำไปใช้งานของพอลิเมอร์ได้

พอลิเมอร์บางชนิด เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์หรือพอลิอะซิเตดอล จำเป็นที่จะต้องใส่สารเติมแต่งเพื่อป้องกันการไหม้ในขณะหลอมเหลว แม้แต่ในที่อุณหภูมิห้องพอลิเมอร์บางชนิดเช่นพอลิพรอไพลีนยังสามารถถูกออกซิไดซ์ได้โดยออกซิเจนหรือแสงยูวี พอลิเมอร์บางชนิดจะมีแรงดึงผิวไม่เหมาะสมที่จะปกคลุมสารเติมแต่งชนิดไฟเบอร์ เช่น เส้นใยแก้ว เป็นต้น จึงจำเป็นต้องใส่สารเติมแต่งที่ปรับความตึงผิว (wetting agents) เพื่อให้ได้พอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีคุณสมบัติตามต้องการ โดยมากแล้วสารเติมแต่งชนิดนี้จะถูกเคลือบอยู่บนเส้นใยแก้วโดยผู้ผลิตเส้นใยแก้วอยู่แล้ว ซึ่งเป็นตัวอย่างของสารเติมแต่งชนิดที่สาม และเส้นใยแก้วเป็นสารเติมแต่งชนิดที่หนึ่งซึ่งช่วยเสริมแรงของพอลิเมอร์

สี กลิ่น ความมันเงา และคุณสมบัติอื่นสามารถเพิ่มได้โดยใส่สารเติมแต่งประเภทที่สอง สารเติมแต่งประเภทที่ทำให้พอลิเมอร์ทนทานต่อแรงกระแทก อาทิเช่น การเติมยางลงในเนื้อพอลิเมอร์ จัดเป็นสารเติมแต่งประเภทที่หนึ่ง สารเติมแต่งที่ทำให้พอลิเมอร์ทนไฟหรือไม่ลุกติดไฟอย่างรวดเร็วจัดเป็นสารเติมแต่งประเภทที่สอง

สารเติมแต่งประเภทที่สามจะแก้จุดบกพร่องของสารเติมแต่งสองชนิดแรก อาทิเช่น Plasticizers จำเป็นสำหรับการขึ้นรูป PVC ชนิดยืดหยุ่นได้ หรืออาจเติมสารหล่อลื่นทดแทน plasticizers ก็ได้

ในพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติม plasticizers สารเติมแต่งบางอย่างจะเป็นอาหารของแบคทีเรียและรา สารเติมแต่งประเภทที่สามจึงมีบทบาทเข้ามาแก้ไขในจุดนี้ สารเติมแต่งประเภทแร่จะลดความทนทานในการถูกกระแทกในขณะที่จะช่วยเพิ่ม modulus สารประเภทยางจะถูกเติมลงในพอลิเมอร์ที่ใส่สารเติมแต่งประเภทแร่เหล่านี้

สารเติมแต่งประเภทสารหล่อลื่น (lubricant) จะช่วยทำให้พอลิเมอร์สามารถหมุนสายโซ่ภายใต้แรงดึงได้ เนื่องจากจะไปเพิ่มช่องว่างในเนื้อพอลิเมอร์

Plasticizers เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยสนับสนุนการเคลื่อนไหวของโซ่และส่วนของพอลิเมอร์ชนิด ออสัญฐาน โดยมากจะใช้ในปริมาณมาก และจะมีผลต่อคุณสมบัติการโค้งงอและการยืดตัว ซึ่งจะช่วยในการขึ้นรูปของพอลิเมอร์

ความแตกต่างอย่างชัดเจนของการใช้งาน plasticizers และสารหล่อลื่น คือปริมาณที่ใส่ลงไปเนื้อพอลิเมอร์ กลไกการทำงานของ plasticizers คือการแทนที่พันธะระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ อาทิเช่น dipolar หรือ hydrogen bond ระหว่างสายโซ่ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น และกลไกอีกประการคือ การเพิ่มเนื้อที่ว่างระหว่างโมเลกุลของพอลิ

เมอร์ทำให้มีปริมาตรอิสระเพิ่มมากขึ้น ซึ่งช่วยการเคลื่อนไหวของพอลิเมอร์เช่นเดียวกัน plasticizers โดยปกติแล้วจะประกอบด้วยตัวทำละลายที่ระเหยได้ยาก

ส่วนสารหล่อลื่นคือสารที่มีขั้วในโมเลกุลที่สมดุล ซึ่งจะประพฤติตัวคล้ายกับ surfactant จะเคลื่อนที่ในระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ได้อย่างดี ซึ่งทำให้เกิดการหมุนตัวของสายโซ่ภายในที่หลาย ๆ จุดของพอลิเมอร์ ดังนั้น จึงสามารถใช้ได้ในปริมาณที่น้อยกว่า plasticizers โดยมากแล้วสารหล่อลื่นมักใช้ในชิ้นงานที่ต้องรับแรงดึง เนื่องจากแรงดึงจะไปเพิ่มความเป็นขั้วของพอลิเมอร์

5. การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์

โดยปกติแล้วพอลิเมอร์จะผสมกันได้ที่มีอุณหภูมิสูงเช่นเดียวกับสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำ แต่เนื่องจากพอลิเมอร์อาจจะมีพันธะพิเศษระหว่างโมเลกุล ทำให้พอลิเมอร์สองชนิดสามารถผสมกันได้ที่อุณหภูมิต่ำโดยมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (miscibility) และสามารถแยกเป็นสองเฟสได้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากความไม่สมดุลระหว่าง entropy และ enthalpy ลักษณะการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์นอกจากจะมีพันธะพิเศษระหว่างกันแล้ว ถ้าพอลิเมอร์ที่มีโมโนเมอร์หลายชนิดที่มีแรงผลักรันอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน การเติมพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งไปอาจจะทำให้ระบบรวมเกิดความสมดุลย์และเกิดการเข้ากันได้ได้อีกลักษณะหนึ่ง นอกจากนี้ยังมีสภาวะการเข้ากันได้ทั้งหมดสามแบบ แบบที่หนึ่งคือการเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน (miscible) แบบที่สองคือการเข้ากันไม่ได้ (immiscible) และแบบที่สามคือการเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible)

สภาวะการเข้ากันได้นี้จะทำให้คุณสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ผสมเปลี่ยนแปลงไป คุณสมบัติที่เห็นได้ชัดที่สุดคือความทึบแสง ถ้าเฟสที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าดัชนีการหักเหแสงที่แตกต่างกันพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการทึบแสง แต่อย่างไรก็ดีพอลิเมอร์บางชนิดจะทึบแสงโดยธรรมชาติ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจกดัชนีการหักเหแสงของผลึกและของอสัณฐานไม่เท่ากัน การที่พอลิเมอร์ผสมมีความใสจะสรุปได้สองกรณีคือดัชนีการหักเหแสงของพอลิเมอร์ทั้งสองเท่ากัน หรือพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถผสมกันในระดับโมเลกุลได้ แม้แต่พอลิเมอร์ที่มีความใสหากเข้ากันไม่ได้แล้วเมื่อผสมกันก็จะเกิดความขุ่น อาทิเช่น พอลิซิสไตรีน และพอลิเมทิลเมทาอะครีเลต

คุณสมบัติที่ตรวจสอบง่ายอีกประการหนึ่งก็คือ คุณสมบัติทางความร้อน หากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเข้ากันได้ในระดับโมเลกุล ค่าอุณหภูมิกลายแก้วของพอลิเมอร์ผสมจะรวมกันเหลือเพียงค่าเดียว ซึ่งสิ่งนี้เป็นจริงแม้แต่กระทั่งพอลิเมอร์ที่มีโมโนเมอร์ต่างชนิดกันผสมกันอยู่โดยอิสระ (random copolymer) ก็จะมีอุณหภูมิกลายแก้วเพียงค่าเดียว ถ้าพอลิเมอร์เข้ากันได้เพียงบางส่วนจะมีอุณหภูมิกลายแก้วสองค่าที่ตกอยู่ระหว่างอุณหภูมิกลายแก้วของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสอง ซึ่งแสดงถึงเฟสที่สมดุลกันสองเฟส ซึ่งแต่ละเฟสประกอบด้วยพอลิเมอร์จำนวนมากต่างชนิดกันและมีพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งละลายอยู่ในปริมาณที่น้อยกว่า และถ้าพอลิเมอร์เข้ากันไม่ได้ จะตรวจพบอุณหภูมิกลายแก้วไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปจาก

พอลิเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสอง เช่นเดียวกับบล็อกโคโพลิเมอร์ (block copolymer) จะแสดงอุณหภูมิ
คล้ายแก้วของโมโนเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสองชนิดที่มาผสมกัน

ยังมีวิธีตรวจสอบการเข้ากันได้อีกหลายวิธี อาทิเช่น อาจใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน
แบบส่องกราดหรือแบบส่องทะลุเฟสที่มีขนาดเล็ก ๆ ได้ แต่อย่างไรก็ดี การดูความขุ่นของ
พอลิเมอร์และคุณสมบัติทางความร้อน จะสามารถบอกได้อย่างแม่นยำว่าพอลิเมอร์สามารถผสม
เป็นเนื้อเดียวกันได้หรือไม่



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย

(1) วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อพัฒนาผลิตภัณฑ์และการประยุกต์ใช้งานพอลิเมอร์ผสม
ที่มาจากซินติโอแทคติกพอลิสไตรีน

เพื่อประกันคุณภาพและมืองค์ความรู้ (know how) ในการเลือกผสม
พอลิสไตรีนชนิดซินติโอแทคติกเพื่อให้ได้คุณสมบัติตามที่ต้องการอีกด้วย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย

(2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ
กับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

กิจกรรม	ไตรมาส1	ไตรมาส2	ไตรมาส3	ไตรมาส4	ไตรมาส5	ไตรมาส6	ไตรมาส7	ไตรมาส8
จัดทำเอกสารอ้างอิง ข้อเสนอเคมี	■			■	■			
จัดเตรียมสารผสมผลึกเหลว		■	■					■
ตรวจวัดคุณสมบัติด้านผลึกของ สารผสมผลึกเหลว			■	■				
จัดเตรียมสารผสมที่เข้ากันได้					■	■		
ตรวจวัดคุณสมบัติด้านผลึกของ สารผสมที่เข้ากันได้						■	■	■
สรุปผลและจัดทำรายงาน				■				■

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย

(3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

3.1) ในช่วง 6 เดือนแรกของปีที่ 1 ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้วมีดังนี้

1. ได้ทดลองเตรียม Syndiotactic Polystyrene ที่เวลาดำเนินการปฏิกิริยาต่างๆ
2. ได้จัดซื้อพอลิเมอร์ที่จำเป็นบางส่วน
3. ได้ผสมพอลิเมอร์ผลึกเหลวกับ Syndiotactic Polystyrene ที่เตรียมได้
4. ได้เริ่มนำร่องการทดลองโดยใช้ Small angle light scattering

3.2) ในช่วง 6 เดือนหลังของ 1 ปีแรก ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้วมีดังนี้

1. ซื้อพอลิเมอร์ที่จะนำมาใช้เป็นคู่ผสมกับ Syndiotactic Polystyrene โดยจะยึดถือความเข้ากันได้กับ Amorphous Polystyrene
2. ตรวจสอบคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Syndiotactic polystyrene ที่เตรียมได้กับสาร Liquid crystal โดยใช้เครื่องมือ Small angle light scattering และ X-Ray diffraction
3. สามารถหา Amorphous curve ของ XRD ของ Syndiotactic Polystyrene ได้ ซึ่งจะมีประโยชน์ต่อการหาค่าเปอร์เซ็นต์การเป็นผลึกโดยใช้ WAXS
4. สังเคราะห์ Syndiotactic Polystyrene เพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่างๆ โดยใช้เวลาสังเคราะห์ต่างๆกันคือ 1 ชั่วโมง, 1 ชั่วโมงครึ่ง, 2 ชั่วโมง
5. ผสม Syndiotactic polystyrene ดังกล่าวกับผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่ 1% โดยน้ำหนัก
6. ตรวจสอบคุณสมบัติผลึกโดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeter เพื่อหาปริมาณค่าความเป็นผลึก, อุณหภูมิคล้ายแก้ว, อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก, อุณหภูมิก่อผลึก ในรูปแบบของอุณหภูมิไม่คงที่
7. ทดสอบคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมโดย WAXS และ SALS
8. สรุปผลกระทบของ low molar mass liquid crystal และ GMS ที่มีต่อการเกิดผลึกของ Syndiotactic polystyrene บริสุทธิ์
9. Submit paper ไปยัง Journal of polymer science polymer physics

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัย

(4) งานตามโครงการที่จะทำในปีที่สอง (ตุลาคม 2547- ตุลาคม 2548)

- 4.1 สังเคราะห์ Syndiotactic Polystyrene ที่มีมวลโมเลกุลต่างๆกัน ประมาณ 4 ค่า โดยการปรับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาต่างๆ เช่น 0°C , 10°C , 20° , และที่อุณหภูมิห้อง
- 4.2 ทำการผสม Syndiotactic Polystyrene ที่เตรียมได้กับพอลิเมอร์ที่จัดหามา ที่อัตราส่วนผสม 50% โดยน้ำหนัก ของ Syndiotactic Polystyrene ที่มีมวลโมเลกุลต่างๆ
- 4.3 ตรวจสอบคุณสมบัติโดย XRD, DSC
- 4.4 สรุปการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์
- 4.5 สรุปผลของมวลโมเลกุลต่อการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์
- 4.6 ทำการผสม Syndiotactic Polystyrene ที่เตรียมได้กับพอลิเมอร์ที่จัดหามาที่อัตราส่วนผสมต่างๆ เช่นที่ 20, 40, 60, 80% โดยน้ำหนัก ของ Syndiotactic Polystyrene ที่มีมวลโมเลกุลต่ำสุด
- 4.7 ตรวจสอบคุณสมบัติโดย XRD, DSC
- 4.8 เขียน phase diagram ของพอลิเมอร์
- 4.9 ทำการผสม Syndiotactic Polystyrene และพอลิเมอร์ที่จัดหามากับที่อัตราส่วนผสมต่างๆ เช่นที่ 20, 40, 60, 80% โดยน้ำหนัก กับ low molar mass liquid crystal หรือ lubricant (GMS) ที่อัตราส่วนผสม 1% โดยน้ำหนัก
- 4.10 ตรวจสอบคุณสมบัติโดย XRC, DSC
- 4.11 สรุปผลความแตกต่างของ phase diagram เนื่องจากการผสม low molar mass liquid crystal หรือ lubricant
- 4.12 ทำรายงานสรุปโครงการวิจัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง (References)

1. C. Schwecke, Walter Kaminsky, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.39, 2805-2812(2001)
2. Rong Fan, Bo-Geng Li, et.al. Journal of Applied Polymer Science, Vol.85, 2635-2643 (2002)
3. Bin Chen, Xiliang Li, et.a., Polymer 43 (2002)953-961
4. Lei Zheng, Rajeswari M. Kasi, et.al., Journal of Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry, Vol.40, 885-891(2002)
5. J. Y. Dong, E. Manias, and T.C. Chung, Macromolecules 35, 3439-3447, 2002
6. F. Picchioni, M. Aglietto, et.al., Polymer 43 (2002)3323-3329
7. Won-Mook Choi, C. Park, et.at. Journal of Applied Polymer Science, Vol.85, 2084-2091(2002)
8. F. Chiu, K. Shen., et.al., Polymer Engineering and Science, May 2001, Vol. 41m, No.5
9. C. Wang, Y.-C. Hsu, C.-F. Lo, Polymer 42 (2001) 8447-8460
10. K. Hodge, T. Prodpran, et.al., Journal of Applied Polymer Science, Vol.83, 2705-2715(2002)
11. Q. Chen, Y. Yu, et.al., Journal of Applied Polymer Science, Vol.83, 2528-2538 (2002)
12. K. Tashiro, Akiko Yoshioka, Macromolecules 35, 410-414, 2002
13. D. Amutha Rani, Y. Yamamoto, et.al., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.40, 530-536(2002)
14. Y. Li, J. He, et.at., Polymer 43 (2002) 2489-2494
15. R. D. Sudduth, Pavan K. Yarala, Polymer Engineering and Science, April 2002, Vol.42, No.,4
16. Chi Wang, Yong-Wen Cheng, et.al., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.40, 1626-1636(2002)
17. Paola Rizzo, M. Lamberti, et.al., Macromolecules 35, 5854-5860, 2002
18. F.C. Chiu, C.G. Peng, Polymer 43, 4879-4886, (2002)
19. A.Buckley, A.B.Conciatori and G.W.Calundann, U.S.Patent 4,434,262, 1984
20. A.Siegmann, A.Dagan and S.Kenig, Polymer, 26,1325-1330, (1985)
21. Y.C.Lin, H.W.Lee and H.H.Winter, Polymer, 34, 4703-4709, 1993

22. อัญชญา ชื่นเชาว์กิจ, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 1998
23. สุรพันธ์ ไปวอนุสรณ์, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2000
24. นพวรรณ ไม้ทอง, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2002
25. สุกัลักษณ์ คุณประเสริฐ, วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2002
26. S.Wacharawichanant, S.Thongyai, S.Tanodekaew, J.S.Higgins and N.Clarke
Polymer, 45, 2201-2209, 2004
27. M.Sivakumar, T.Suzuki, Y.Yamamoto, K.P.O. Mahesh, H.Yoshimizu,
Y.Tsujita, Journal of Membrane science 238, 75-81, 2004
28. Y.Qian, H.Zhang, J.Zhou, W.Zhao, X.Sun, J.Huang
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 208 , 45-54, (2004)
29. S.C.Wu, F.C.Chang, Polymer 45, 733-738, (2004)
30. X.Sun, J.Xie, H.Zhang, J.Huang, European Polymer Journal 40, 1903-1908, (2004)
31. C.Wang, C.C.Chen, C.H.Hung, K.S.Lin, Polymer 45, 1-9, (2004)
32. S.K.Noh, S.Kim, Y.Yang, W.S.Lyoo, D.H.Lee,
European Polymer Journal 40, 227-235, (2004)
33. Y.Y.Lyu, Y.Byun, J.H.Yim, S.Chang, S.Y.Lee, L.S.Pu, I.M.Lee
European Polymer Journal 40, 1051-1056, (2004)
34. D.Larobina, L.Sanguigno, V.Venditto, G.Guerra, G.Mensitieri,
Polymer 45 (2004) 429-436
35. K.Beckerle, C.Capacchione, H.Ebeling, R.Manivannan, R.Mulhaupt, A.Proto,
T.P.Spaniol, J.Okuda, Journal of Organometallic Chemistry (2004)
36. C.Capacchione, A.Proto, H.Ebeling, R.Mülhaupt, K.Möller,
R.Manivannan, T.P.Spaniol, J.Okuda,
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213, 137-140, (2004)
37. A.K.Ghosh, E.M.Woo, Polymer 45, 4749-4759, (2004)
38. J.Schellenberg, European Polymer Journal 40, 2259-2267, (2004)
39. Y.Uda, F.Kaneko, T.Kawaguchi, Polymer 45, 2221-2229, (2004)
40. C.I.Park, M.H.Kim, O.O.Park, Polymer 45, 1267-1273, (2004)
41. M.Giordano, M.Russo, A.Cusano, G.Mensitieri, G.Guerra,
Sensors and Actuators B (2004)

42. C.Wang, W.P.Liao, M.L.Wang, C.C.Lin, Polymer 45, 973–981, (2004)

43. C.Wang, W.P.Liao, Y.W.Cheng, T.L.Lin, Polymer 45, 961–971, (2004)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Effects of Low Molar Mass Liquid Crystal and Lubricant Additive on the Crystallinity of Syndiotactic Polystyrene

A.Buasri, S.Thongyai*, P.Praserttham

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reactions Engineering,
Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering,
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Abstract

The effects on the crystallization of syndiotactic polystyrene (sPS) when added 1% of low molar mass liquid crystal (LCC) was investigated using the differential scanning calorimeter (DSC) and wide angle X-ray scattering (WAXS). The increases of the percentage of crystallinity measured by WAXS were observed when adding the LCC or the lubricant. The slightly shift of the WAXS peaks to the lower angle of 2θ were also found, indirectly showed the stretching of the molecules when blended with LCC or lubricant with the different extent. The changes in the crystalline melting point temperatures to lower temperatures stated that the addition of the LCC or lubricant will ease the melting of the crystals. The crystallization temperatures of the constant cooling rate conditions shifted significantly to the lower temperatures when compare with the pure sPS which may be implied that the crystals are harder to be formed in these blend.

Keywords: Crystalline polymer blend, Crystallinity, Low molar mass liquid crystal

* Corresponding author: Tel. 662-218-6860, Fax. 662-218-6877,

E-mail address; tsupakan@Chula.ac.th

Introduction

It has long been known that a Liquid crystal can reduce the melt viscosity of polyolefins and polyester blends¹. However these effects are very similar to these induced by other small molecule addition especially the lubricant additives such as GMS. In an extensive series of experiment on blends with LCC^{2,3}, a reduction in the blend viscosity under shear, using twin-plates and capillary rheometers. The very small amounts of LCC can dramatically reduce the shear viscosity of the melt blend, but the mechanisms are still under investigation. More over The LCC blends are usually transparent and this may imply the miscibility at the molecular level. This is in contrast with normal lubricants, which are likely to phase separate at the molecular level.

In previous paper⁴, the low concentration addition of low molar mass liquid crystal in the base polymer will enhance the mobility of the melt base polymer during the spinodal phase separation even added at low concentration. The lubricant (GMS) will also enhance the melt polymer but in lesser extent and limited to some concentration. In this paper, further experiments on the crystallization when added low molar mass liquid crystal with syndiotactic polystyrene (sPS) will be investigated. The use of small molecular lubricant (Glycerene Monosterate, GMS) at low concentration will also be compared. The pure sPS and the blends were experimented with WAXS and DSC to find the percent of crystallinity, Crystallization temperature, Crystallization melting points and Glass transition temperatures.

Usually the crystallization of the semi-crystalline polymer largely depended on the thermal history of the system. With WAXS, the percent of crystalline can be measured compared with totally amorphous polymer. In previous research⁵⁻¹¹, the sPS can have four kinds of crystal, namely α , β , γ and δ . The α and β crystal can be thermally formed from the melt sPS, while δ and γ crystal can be formed from the solution of special solvent.⁵ The shifts in the DSC curves of the α and β crystals from the pure sPS when added LCC or GMS was also investigate in the following methods.



Experiments

The sPS were synthesized in the Chulalongkorn center of catalysis. By using the metallocene technology, the catalyst used was Penta methyl cyclopenta dienyl titanium trichloride (Cp^*TiCl_3) with the cocatalyst of Dimethyl anilinium tetrakis pentafluoro phenyl borate ($[PhNMe_2H]^+[B(C_6F_5)_4]^-$). The temperature of reaction was $60^\circ C$ in Toluene. Various kinds of sPS were obtained by changing the reaction time of 1.0, 1.5 and 2.0 hours respectively. The details of the synthesis is fully described elsewhere¹². The obtained polymers were separately extracted by Soxhlet extractor with boiling Methyl Ethyl Ketone for 10 hours at room condition. The syndiotactic index (S.I.) was measured by calculating the remaining weight of sPS compare to the weight of polymer before extraction. The remained polymers were taken as sPS in the symbol of S10, S15 and S20 along with their reaction time respectively.

$$\text{Percent S.I.} = (\text{insoluble Weight of PS} / \text{Total weight of PS}) * 100$$

The percents S.I. observed were 86.6, 91.3 and 93.1% according to the S10, S15 and S20 respectively.

The low molar mass liquid crystal is CBC-33 (Cyclohexylbiphenyl cyclohexane) purchased from Merck Co. Ltd., Germany and was used as received. The Lubricant of Glycerol monostearate (GMS) is obtained from Rikevita Ltd., Malaysia and was used as received.

The glass transition temperature (T_g), Crystalline temperature (T_c) and Crystalline melting point temperature (T_m) of the pure polymer and the blends were determined by a Perkin-Elmer DSC7. The analyses were performed at heating rate $20^\circ C/min$ in the temperature range $50-300^\circ C$. The heating cycle was run twice. The first scan, samples were heated and then cooled to room temperature. The second scan, sample were reheated at the same rate, both the results of the first and second scan were reported. In general, the first scan was influenced by the mechanical and thermal history (annealing) of samples but the second scan was influenced by the heat energy for endothermic and exothermic reaction within DSC instrument.

X-ray Diffractometer (XRD) observation with a Philips Expert PW3710 BASED HT10 was used for determining experiments were performed consisting of rotating tube anode (Cu) generator and wide-angle powder goniometer fitted with a high temperature attachment. The generator was operated at 40 kV and 30 mA. The X-ray diffraction patterns were obtained at room temperature for all polystyrene products and additives and at higher temperature (700°C under vacuum atmosphere) for only polystyrene products. The X-ray diffraction profiles were recorded in the 2θ range of 5-30° at a scan rate 0.04°(2 θ)/Sec.

The amorphous curves of WAXS for all the blends and three pure sPS were obtained under vacuum at high temperature. All the blends and pure sPS were measured the diffraction under vacuum at room temperature. All of the samples were preheated at 280°C for 5 minutes until the samples were completely melted and transparent. After completely melting the crystalline the samples at high temperature were immediately quenched to 200°C and hold the temperature for 20 minutes before examine with X-ray at room temperature.

The blends were made by melt mixing at 300°C by hand on the digital controllable hotplate and forming the film shapes under hot press. All the samples were kept at 280°C for five minutes and immediately quenched to 200°C for twenty minutes before further experiments at room temperature.

Results and Discussion

The similar amorphous WAXS curves of pure sPS and their blends

In order to acquire the amorphous curve of sPS, all the blends and the pure sample of sPS were heated above 300°C and measure the X-ray scattering at the angle from 5 to 30° and measure the diffraction at the elevating temperature until no crystalline peaks scattering were observed. All the amorphous curve of the pure polymer and their blends were approximately fallen to the same curves. These results implied that the addition of 1%w/w of LCC or GMS at various sPS did not significantly

affect the amorphous WAXS curve of pure sPS. More over the different kind of sPS (S10, S15, S20) and their blends gave the same amorphous curve. These achievements enable us to calculate the percent of crystallinity of the three pure sPS and their blend while using the standard amorphous curve of sPS.

The summary of the curves can be seen in Figure 1.

The percent crystallinity from WAXS

From the WAXS measurement of the crystallinity of all the samples that have passed the same heat treatment, the percent of crystallinity of various pures and blends of sPS can be found. By using the same amorphous curves of sPS, the back ground scattering intensities of each crystal peak can be eliminate by subtracting the area under both amorphous and crystalline peak to each of the curves. The percent of the crystallinity of the samples can be calculated from the area between the top of the crystallization peak and above of the amorphous curve subtract by the summation of the area of the amorphous and the area of the crystalline (the same area as the numerator). The results can be summarized as in the Table 1.

The pure percentage of crystallization of the three pure sPSs increased as the time of the synthesis increases. However, the percentages are in the same vicinity. The percent of crystalline of the blend of GMS and LCC with sPS increase about 8% from the percent of crystalline of the pure sPS and the blends with GMS have slightly higher crystallinity than the LCC blends. This may be implied that the addition of the small molecules LCC and GMS will enable the sPS to be more crystalline when added in the amount of 1%w/w.

The shift in the WAXS curves

If the WAXS curve of pure sPS and their blend with LCC and GMS are plotted in the same curves as in Figure 2, the slightly shift of the crystal peak in all three samples were observed. This shift showed the effects of the small molecules added to the quality of the crystal.

The slightly shift in the peaks of crystal especially in the pure sPS at the q range of 2.931 (21.06°) to the q range of 2.909 (20.90°) in case of LCC blends and to the q range of 2.883 (20.70°) in case of the GMS blend with also the slightly shift in the

peaks of crystal especially in the pure sPS at the q range of 2.053 (14.58°) to the q range of 1.998 (14.14°) in case of LCC and GMS blends implied the more distances between the crystal chains. The more shift to the lower angle, the more separate between the crystal chains as can be seen in the equation below¹³,

$$r = \frac{7}{2\pi} \times \left(\frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \right)$$

which λ is equal to 1.5406 Angstrom. From this equation, it can be seen that if θ move to lower angle, the $\sin(\theta)$ will be smaller and indirectly showed more distance between chains (r) than the pure sPS. From the data, GMS will give larger chain distance when compare with LCC which also dilate the distances between chains of the pure sPS.

The decrease of crystallization temperature and crystalline melting point

The heat treated samples of the pure sPS and their blends were taken to perform the DSC measurements. The first heating stated the as made condition of the samples while the cooling stated the crystallization from the melts and the second heating stated the crystalline condition that has formed during the cooling. The results of the experiments can be summarized as in Table 2.

The glass transition temperatures (Tg) of the first heating (Tg1) and the second heating (Tg2) are in the same vicinity which confirmed the accuracy of our measurements. The values of the Tg is much lower than the Tg of the ordinary Polystyrene which can be resulted from the low molecular weights of the polymer. The addition of LCC and GMS did not change the Tgs value which confirmed the previous experiments of S. Powanusorn et.al. in 2000³.

The crystalline temperatures (Tc) of the constant cooling rate have significant changes when blended with GMS or LCC. The Tc of the pure sPS will drop down in the amount of 5°C in case of adding GMS, but the Tc of the blend with LCC will drop down in the amount of 10°C from that of the pure sPS. These may be implied that the crystals of sPS are harder to be formed in the blend of LCC or GMS despite the increase in the percent crystalline existed from WAXS experiments. The effects when added LCC are more pronounced than the added GMS. In other words, the crystal is

harder to be formed in the blend with LCC than the blend with GMS and the crystal of the pure sPS are the easiest to be formed.

The crystalline melting point temperatures (T_m) of the first heating and the second heating can be summarized in the table 2 when operate at the same heating rate. The first heating T_m (T_{m1}) result from the preheat treatment of all samples at the same condition. The single peak was observed in all the different sPS which imply the β crystal melting point as the preheated condition close to the preparation of β crystal method⁵. In the second heating, two peaks of α and β crystal were observed which α and β crystal are most likely to form under the cooling condition in the DSC. The α crystal should be indicate at the first T_m (T_{m1}) and the β crystal should be indicate at the second T_m (T_{m2}) which are all within the same vicinity as the T_{m1} .

However, the effects of adding GMS or LCC can also be found. The GMS and LCC will lower the T_m of pure sPS in both heating cycles. The GMS will lower down the T_m in the range of 3°C while the LCC will lower down the T_m in the approximate range of 6°C when compare with the pure sPS. The crystals in the blend are easier to be melted than in the pure sPS regardless of the more amount of crystals formed when added GMS or LCC. These may be inferred to the previous work of S. Wacharawichanant et.al. in 2004⁴ which discovered that the added LCC or GMS will speed up the molecular movements in the melt state. In the other ways, these may be implied the looseness of the sPS molecules in the crystals formed which can be observed by the shift in the peaks of WAXS.

Conclusion

The addition of the low molar mass liquid crystal, not only ease the mobility in the polymer melts but also have the effects on the crystallinity of the polymer. In our experiments, we have found the disturbance in the crystallization of the sPS. Not only the lower of the crystalline melting point temperature but also lower the crystalline temperature. This situation infers the hinder effects of the crystallization and the lower stability of the crystal. However, the percent of crystallinity increase significantly which may imply the abundance of the low stability crystal. The shift in the peak in WAXS

when added the additives showed the dilation of the chains molecules and the amorphous curves of sPS is revealed the repeatability of the WAXS experiments.

Acknowledgments

We gratefully acknowledge the financial support by the National Research council (NRC), the Thailand Research Fund (TRF), and TJTTP-JBIC.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

References

1. Buckley A., Conciatori A.B., Calundann G.W., U.S.Patent 4,434,262,(1984).
2. Chuenchaokit A., Master Degree Thesis,
Chulalongkorn University, Thailand (1998).
3. Powanusorn S., Master Degree Thesis,
Chulalongkorn University, Thailand (2000).
4. Wacharawichanant S., Thongyai S., Tanodekaew S., Higgins J.S., Clarke N.,
Polymer 45 (2004) 2201-2209.
5. Prodpran T., Shenogin S., Nazarenko S., Polymer 43 (2002) 2295-2309.
6. Guerra G., Vitagliano V.M., De Rosa C., Petraccone V., Corradini P.,
Macromolecule 23 (1990), 1539.
7. Greis O., Xu Y., Asano T., Petermann J., Polymer 31 (1989), 590.
8. De Rosa C., Macromolecules 29 (1996), 8460
9. Cartier L., Okihara T., Lotz B., Macromolecules 31 (1998), 3303
10. De Rosa C., Rapacciuolo M., Petraccone V., Corradini P.,
Polymer 34 (1993)1625.
11. Chatani Y., Shimane Y., Ijitsu T., Yukinari T., Polymer 34 (1993), 1625.
12. Buasri A., Master Degree Thesis, Chulalongkorn University, Thailand, (2004)
13. Alexander L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, (1969)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Figure Caption

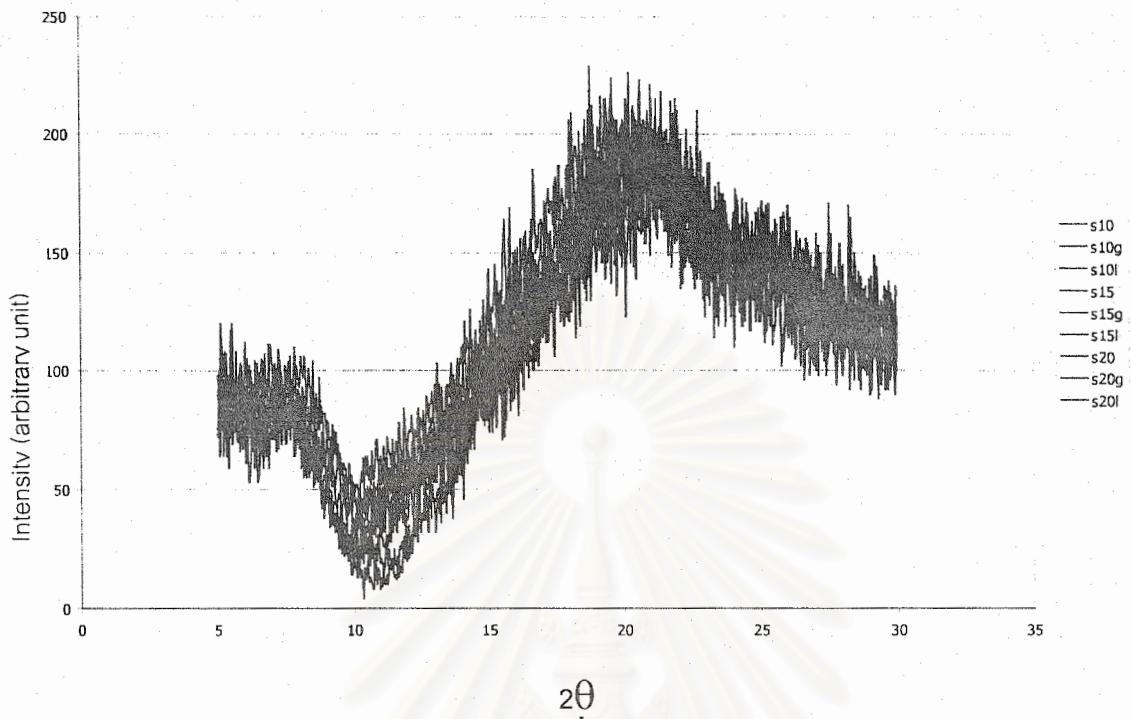
Figure 1 : The amorphous WAXS curves of various pure and blends of sPS with LCC or GMS

Figure 2 : The crystalline WAXS curves of sPS(S10), the blend with LCC (S10l) and the blend with GMS (S10g)



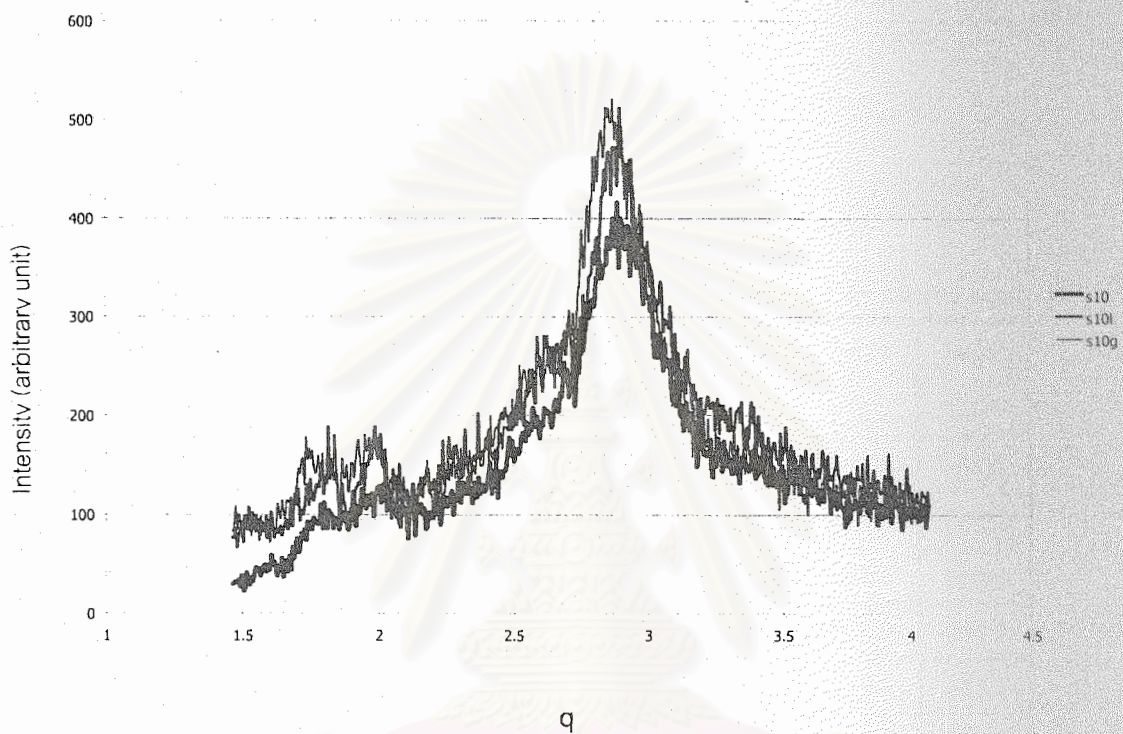
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Figure 1 : The amorphous WAXS curves of various pure and blends of sPS with LCC or GMS



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Figure 2 : The crystalline WAXS curves of sPS(S10), the blend with LCC (S10l) and the blend with GMS (S10g)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Table 1 : Percent of Crystallinity from WAXS measurements

Type of Blend	S10	S15	S20
Pure	67.1	72.0	73.4
Blend with GMS	75.3	77.8	80.9
Blend with LCC	76.0	79.7	81.3

Table 2 : Transition Temperature from DSC Experiment

Heated and cooled at 20°C/mins, 1 for first heating, 2 for second heating

Type of polymer	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)	Tc (°C)	Tm1 (°C)	Tm21 (°C)	Tm22 (°C)
S10	90.2	89.5	224.0	254.8	241.0	254.5
S10g	90.4	90.4	220.4	247.7	233.9	249.0
S10l	90.3	90.4	209.6	250.6	237.0	250.6
S15	90.0	89.1	227.5	258.0	245.5	256.2
S15g	90.3	90.1	223.4	251.3	238.1	253.2
S15l	91.7	91.1	209.7	252.6	244.2	253.9
S20	90.0	91.7	228.2	257.2	245.9	257.2
S20g	90.0	92.2	222.4	251.3	240.5	254.7
S20l	92.2	92.1	220.6	253.8	237.7	254.3

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



