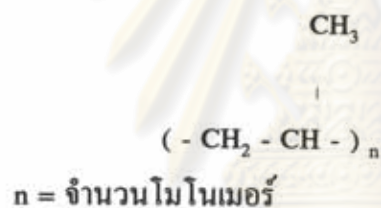


## บทที่ 2

### ทฤษฎี

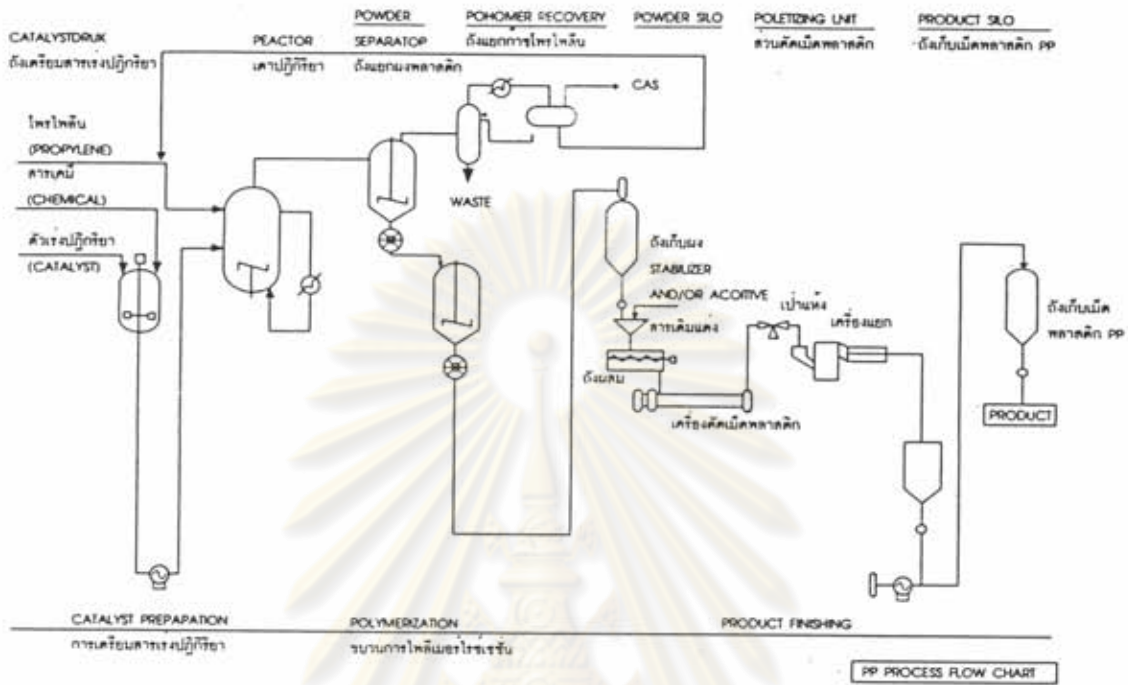
#### พลาสติกโพลิโพรพิลีน ( Polypropylene, PP )

โพลิโพรพิลีน จัดเป็นโพลิเมอร์ในกลุ่มเทอร์โมพลาสติก ( Thermoplastic Polymer ) ซึ่งพลาสติกประเภทนี้สามารถหลอมตัวเมื่อให้ความร้อน และแข็งตัวเมื่อทำให้เย็นตัวลง การหลอมและการเย็นตัวลง กระทำได้หลาย ๆ ครั้งโดยไม่กระทบต่อสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางเคมีของโพลิเมอร์นี้ นั่นคือ โครงสร้างของพลาสติกไม่เปลี่ยนแปลง สามารถ หลอมนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โพลิโพรพิลีนมีโครงสร้างทางเคมีดังนี้



#### กระบวนการผลิตเม็ดพลาสติกโพลิโพรพิลีน

1. โพรพิลีนโมโนเมอร์ ( Propylene monomer ) ตัวเร่งปฏิกิริยา ( Catalyst ) และตัวเร่งร่วม ( Co-Catalyst ) จะถูกป้อนเข้าถังปฏิกรณ์ในสภาวะอุณหภูมิและความดัน ที่เหมาะสม ภายในถังปฏิกรณ์จะเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอร์ไรเซชัน ( Polymerization ) ขึ้น ทำให้เกิดผงพลาสติก ( PP Powder ) ความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะถูกดึงออก โดย ถ่ายเทความร้อนไปยังน้ำหล่อเย็นในเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ( Heat Exchanger ) ซึ่ง ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์



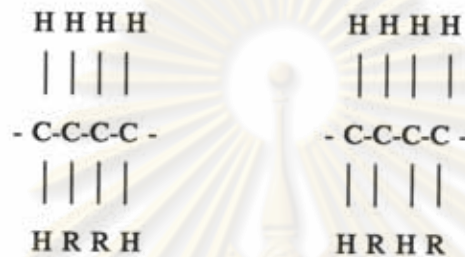
รูปที่ 2.1 แสดงขั้นตอนการผลิต โพลีโพรพิลีน

2. เมื่อระดับของผงพลาสติกในถังปฏิกรณ์สูงขึ้น ก็จะถูกถ่ายไปยังถังแยก ( Powder Buffer Vessel ) เพื่อแยกเอาโพรพิลีนโมโนเมอร์ที่ติดมากับผงพลาสติก ผงพลาสติกที่แยกเอาโพรพิลีนโมโนเมอร์ออกแล้วนี้จะถูกถ่ายไปยังถังแยก ส่วนโพรพิลีนโมโนเมอร์จะถูกส่ง ไปยังระบบ Carrier Gas เพื่อส่งต่อไปยังหน่วยแยกก๊าซ ( Gas Separation Unit ) เพื่อให้ โพรพิลีนโมโนเมอร์บริสุทธิ์ แล้ววนกลับมาใช้ใหม่

3. ผงพลาสติกจะถูกนำเข้าเครื่องอัดรีด ( Extruder ) ได้พลาสติกออกมาเป็นเส้นและทำการตัดภายใต้สภาพน้ำหล่อเย็นด้วยใบมีด จากนั้นเม็ดพลาสติกจะถูกทำให้แห้งด้วย เครื่องอบแห้ง (dyer) แล้วลำเลียงในกระแสมลมที่มีความดันไปยังถังอบเม็ด ทำให้เม็ด พลาสติกเย็นและลำเลียงเข้าสู่ถัง โฮโมจิไนซ์ ( Homogenize ) เพื่อให้เม็ดพลาสติกคลุกเคล้า เข้ากันได้ดี จากนั้นลำเลียงไปยังถังพัก เพื่อเข้าเครื่องบรรจุถุงเม็ดพลาสติกต่อไป ( Bagging unit )

### การจัดเรียงตัวของโมเลกุลโพลิเมอร์

โพลิเมอร์ที่มีกิ่งที่ประกอบด้วยอะตอม หรือกลุ่มของอะตอมต่อกับสายโซ่หลัก การจัดเรียงของกลุ่มโมเลกุลหรืออะตอมนี้ จะมีผลกับคุณสมบัติของโพลิเมอร์ การจัดเรียงตัวเช่นนี้โดยที่โมเลกุลหรืออะตอมไม่สามารถย้ายที่ได้ นอกจากต้องทำลายพันธะนั้น เรียกว่า Configuration อาจมีแบบต่าง ๆ ได้ เช่น Head to tail configuration, Head to head configuration



Head to head  
configuration

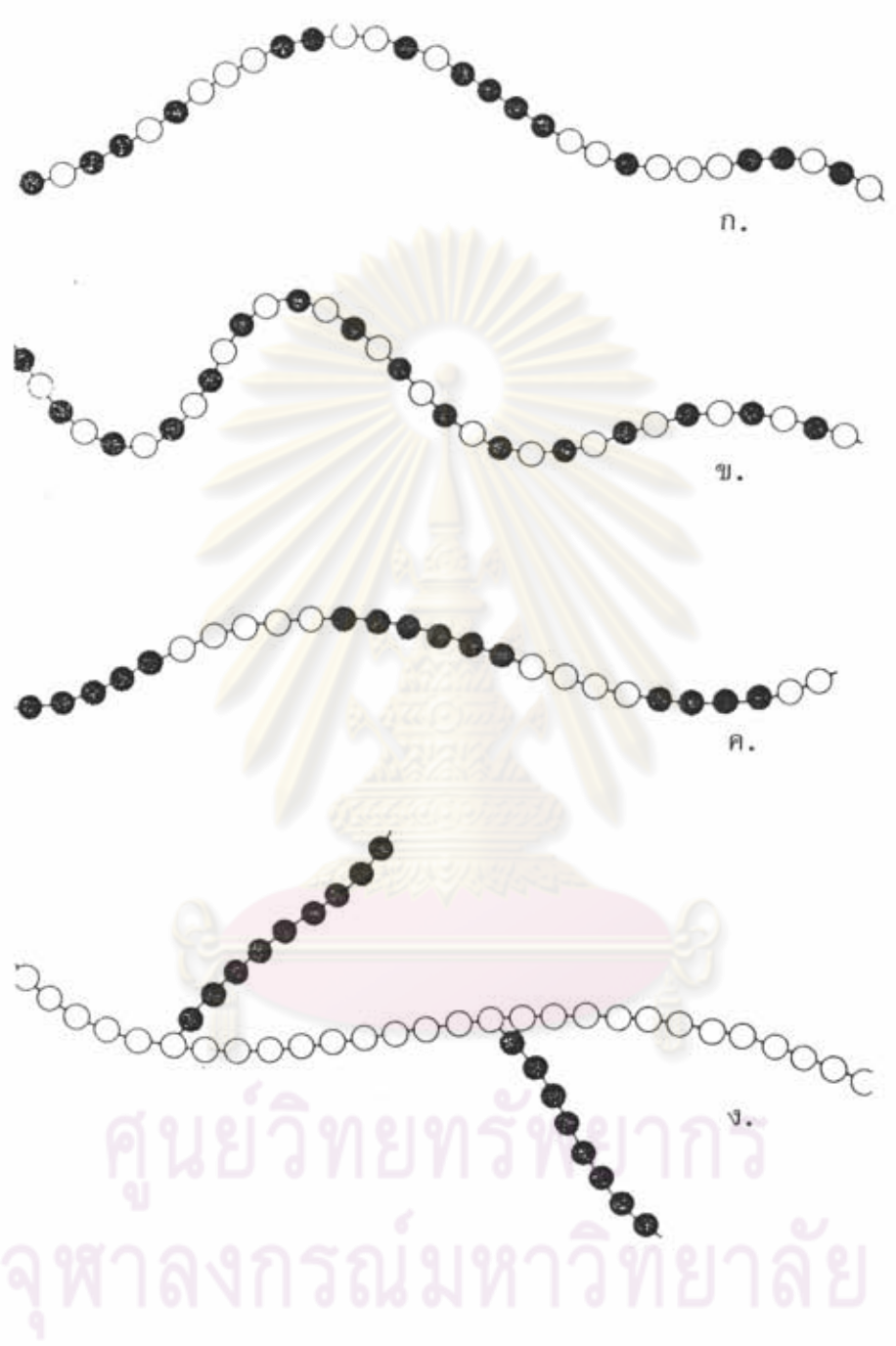
Head to tail  
configuration

นอกจากนี้มีการจัดเรียงแบบ สเตอริโอไอโซเมอร์ริซึม ( Stereoisomerism ) เช่น กลุ่ม R จะเรียงตัวอยู่ข้างเดียวกันของโซ่โมเลกุล เรียก ไอโซแทคติก ( Isotactic ) ถ้ากลุ่ม R อยู่คนละข้างและสลับกันไปเรียกว่า ซินดีโอแทคติก ( Syndiotactic ) ถ้ากลุ่ม R จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบก็เรียกว่า อะแทคติก ( Atactic )

ในกรณีที่ในสายโซ่หลักของโพลิเมอร์มีโมโนเมอร์ชนิดอื่นอยู่ด้วยจะเรียกว่าโคโพลิเมอร์ การจัดเรียงตัวของโมเลกุลภายในสายโซ่หลักก็จะเปลี่ยนไป สามารถแบ่งออกเป็นแบบ แรนดัม ( Random ) คือโมโนเมอร์ทั้ง 2 ชนิดอยู่สลับสับหว่าง โดยไม่มีรูปแบบที่แน่นอน แบบสลับ ( Alternating ) คือ โมโนเมอร์ทั้งสองอยู่สลับกันอย่างสม่ำเสมอ แบบบล็อก ( Block ) ก็คือโมโนเมอร์แต่ละชนิดอยู่กันเป็นกลุ่ม ๆ แบบสุดท้ายคือ แบบกร๊าฟ ( Graft ) จะเป็นลักษณะที่โมโนเมอร์ในโซ่หลักกับทั้งที่มาต่อมันเป็นโมโนเมอร์ต่างชนิดกัน

### โพรพิลีนโคโพลิเมอร์ ( Propylene Copolymer )

โพรพิลีนโคโพลิเมอร์ เป็นโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วย โมโนเมอร์ 2 ชนิด อยู่ในสายโซ่ของโพลิเมอร์ ซึ่งได้แก่ โพรพิลีนโมโนเมอร์ ( Propylene Monomer ) และเอทิลีน โมโนเมอร์ ( Ethylene monomer ) ในเชิงการค้า โพรพิลีนโคโพลิเมอร์มี 2 ประเภท ดังนี้



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.2 โครงสร้างของโคโพลิเมอร์โมเลกุล

- ก. แบบ Random    ข. แบบ alternating
- ค. แบบ Block    ง. แบบ graft

## 1. แรนดัมโคโพลิเมอร์ ( Random Copolymer )

โพรพิลีนโคโพลิเมอร์ประเภทนี้ จะมีเอทิลีนโมโนเมอร์ โคโพลิเมอร์ไรซ์ (Copolymerize ) กับโพรพิลีน โมโนเมอร์ ในลักษณะที่มีรูปแบบที่ไม่แน่นอน ไม่เป็นระเบียบ โดยทั่วไป ปริมาณของเอทิลีนในโคโพลิเมอร์ประเภทนี้จะมีอยู่ประมาณ 1 - 7% และมีคุณสมบัติทั่วไป ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติโดยทั่วไปของโพรพิลีน โคโพลิเมอร์

Property	ASTM	Unit	Block copolymer	Random Copolymer
Melt Flow Index	D-1238	g/10 min	1-43.8	8.3 - 23.2
Tensile Strength at yield	D-638	kgf/cm <sup>2</sup>	147 - 263	221 - 300
Flexural Strength	D-790	kgf/cm <sup>2</sup>	191 - 267	237 - 267
Flexural Modulus	D-790	kgf/cm <sup>2</sup>	4000 - 9000	5000 - 6000
Hardness	Rockwell	R-scale	65 - 92	85 - 92
Izod Impact strength	D-256	kgf-cm/cm	8.4 - 68.5	2.7 - 4.6
HDT	D-648	° C	68 - 92	66 - 76

## 2. บล็อกโคโพลิเมอร์ ( Block Copolymer )

โพรพิลีน โคโพลิเมอร์ ประเภทนี้ จะมีปริมาณเอทิลีน โมโนเมอร์ อยู่ประมาณ 5 - 20 % และมีคุณสมบัติ โดยทั่วไป ดังตารางที่ 2.1

### ความสำคัญของโคโพลิเมอร์

เนื่องจากโครงสร้างโซ่ของโคโพลิเมอร์แตกต่างกับโครงสร้างของโฮโมโพลิเมอร์ (Homopolymer) ซึ่งเป็นโพลิเมอร์ที่มีแต่โมโนเมอร์ชนิดเดียวกันอยู่ในโครงสร้าง โพลิเมอร์จึงมีคุณสมบัติแตกต่างกับโฮโมโพลิเมอร์ ดังนั้นการนำโมโนเมอร์ต่างชนิดกัน มาผลิตเป็นโคโพลิเมอร์โดยการเลือกคู่โมโนเมอร์ที่เหมาะสม ผสมในอัตราส่วนและสภาวะ ของปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะทำให้ได้ผลิตผลใหม่ที่มีสมบัติดีขึ้น หรือมีสมบัติตามที่ต้องการ มากขึ้น

### พรทิสันโคโพลิเมอร์กับการใช้งาน

ในการนำพลาสติกไปใช้งานในแต่ละประเภทนั้น สมบัติทางกล และทางความร้อนของพลาสติกจะเป็นข้อพิจารณาหลักที่ทางผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์นำไปพิจารณาใช้งาน การใช้งานของพรทิสัน โคโพลิเมอร์ มีดังนี้

- อุปกรณ์ และเครื่องใช้ไฟฟ้า
- ชิ้นส่วนรถยนต์
- เฟอร์นิเจอร์
- ของเด็กเล่น
- เครื่องใช้ภายในบ้าน
- อื่น ๆ เช่นฝาจุก ปกแฟ้ม กระจุกใส่เครื่องสำอางค์ เป็นต้น

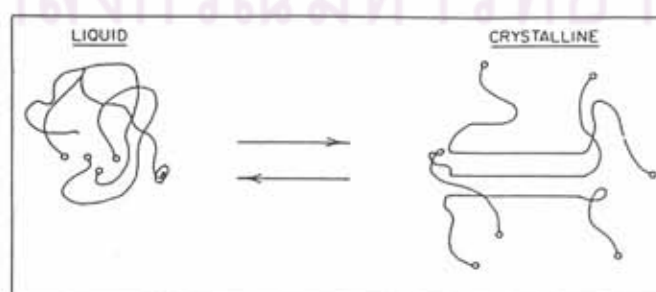
ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณการใช้พรทิสัน โคโพลิเมอร์ ตามประเภทการใช้งาน  
( สํารวจตลาดในปี 2538 )

ประเภทการใช้งาน	ปริมาณการใช้ ( ตัน / ปี )
1. อุปกรณ์ และเครื่องใช้ไฟฟ้า	
- ตู้เย็น	504
- เครื่องซักผ้า	360
- พัดลม	300
- ทีวี	120

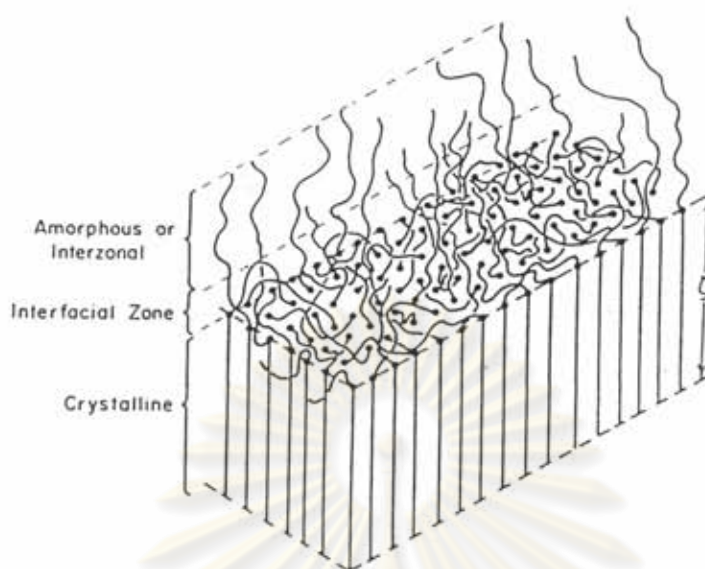
ประเภทการใช้งาน	ปริมาณการใช้ ( ต้น / ปี )
- หม้อหุงข้าวไฟฟ้า และกระติกน้ำร้อน	180
- เต้าไมโครเวฟ	60
- อื่น ๆ	240
2. ชิ้นส่วนรถยนต์	
- รถยนต์	120
- มอเตอร์ไซค์	300
- แบตเตอรี่	1560
- อื่น ๆ	120
3. เฟอร์นิเจอร์	480
4. ของเด็กเล่น	180
5. เครื่องใช้	240
6. อื่น ๆ	1260

### ความเป็นผลึกของโพลิเมอร์ ( Crystallinity of Polymer )

โพลิเมอร์เป็นวัสดุอยู่ในสภาพของแข็ง ประกอบด้วยโครงสร้างที่เป็นทั้ง อัมมอร์ฟัส ( Amorphous ) กึ่งอัมมอร์ฟัส (Semi-amorphous) และไม่มีอัมมอร์ฟัสคือ เป็นผลึก ( Crystalline ) โครงสร้างที่เป็นผลึก โมเลกุลจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ จากรูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นถึงการปรับโครงสร้างของโพลิเมอร์จากสถานะของเหลว ซึ่งเรียงตัวไม่เป็น ระเบียบ ไปเป็นโครงสร้างในสถานะของแข็ง ซึ่งโมเลกุลเรียงตัวเป็นระเบียบขึ้น โครงสร้างทั้ง 3 รูปแบบในโพลิเมอร์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 แสดงการปรับโครงสร้างของโพลิเมอร์จากสถานะของเหลว เป็นสถานะของแข็ง



รูปที่ 2.4 แสดงถึงโครงสร้างของโพลิเมอร์

### แบบจำลองโครงสร้างความเป็นผลึกของโพลิเมอร์ ( Crystallinity Model )

#### 1. Fringed micelle model

เป็นแบบจำลองโพลิเมอร์ที่เป็นผลึก โดยประกอบด้วยบริเวณที่เป็นผลึก สลับปะปน กับ โพลิเมอร์อสัณฐาน โดยที่โมเลกุลจะเรียงตัวกันแน่นเป็นระเบียบมีความยาวประมาณ 200 - 300 อังสโตม (  $\text{\AA}$  ) ถ้าโมเลกุลได้รับแรงดึงจะทำให้โพลิเมอร์ในบริเวณที่ไม่เป็นผลึก จัดเรียงตัวทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกจะไม่สูงขึ้นถึง 100 % รูปแบบจำลอง แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงแบบจำลองโครงสร้าง Fringed micelle

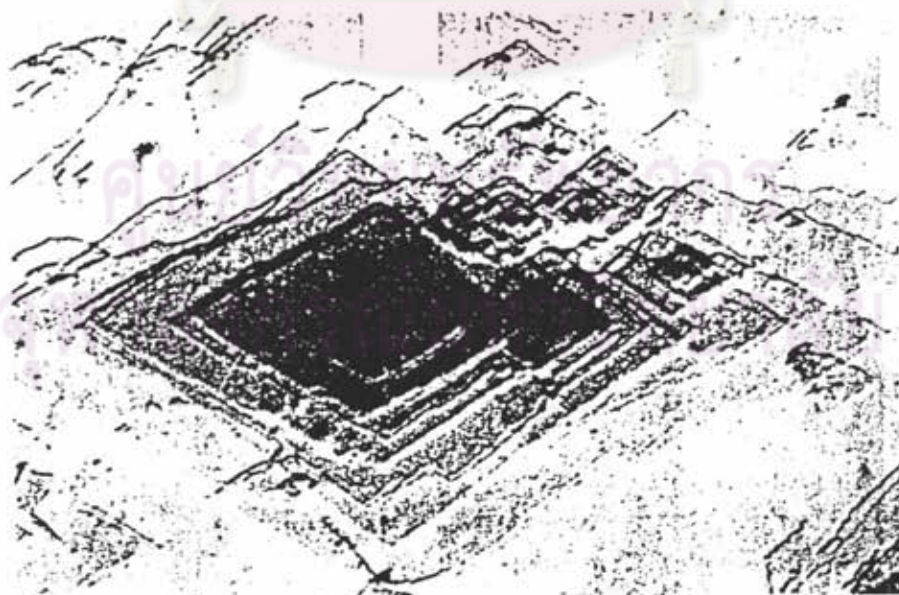


## 2. Folded chain crystallite model

ความเป็นผลึกของโพลิเมอร์พบเริ่มแรกจากการเป็นผลึกจากสารละลายเจือจางของโพลิเมอร์ที่นำมาทำให้เย็น หรือทำให้น้ำระเหยออกไป จะได้ผลึกเป็นรูปทรงปิรามิด ซึ่งเรียกว่า ลามลลา (Lamellae) ประกอบด้วยพวก Folded chain ความหนาประมาณ 100 อังสโตม ( $\text{\AA}$ ) พวก Folded chain model เป็นแบบจำลองสำหรับผลึกเดี่ยวประกอบด้วย คาร์บอนประมาณ 50-60 ตัว ความหนาของโพลิเมอร์แบบนี้จะขึ้นกับความยาวของโมเลกุล ที่ขดตัว และอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ



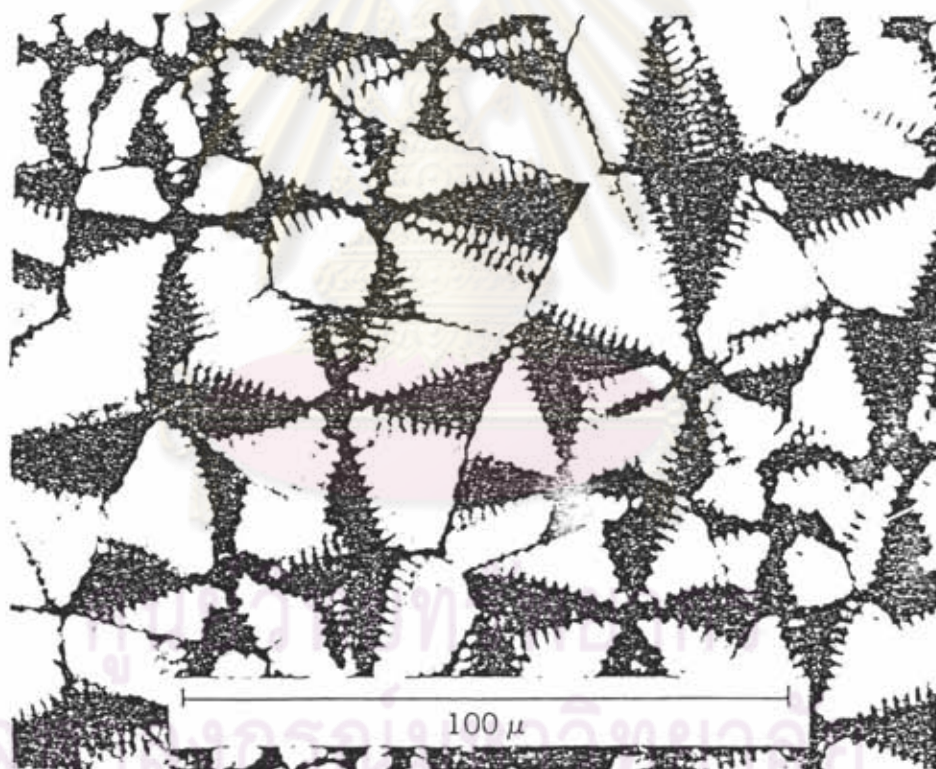
รูปที่ 2.6 แสดงแบบจำลองโครงสร้าง Folded chain crystalline ที่รูปผลึกเป็นลามลลา



รูปที่ 2.7 ไมโครกราฟของลามลลา

### 3. Spherulites model

นอกจากสองแบบที่กล่าวมาแล้ว ยังมีโพลีเมอร์ที่เป็นผลึกอยู่ในแบบที่ต่างออกไป เช่น เป็นลักษณะที่เติบโตจากจุดศูนย์กลางไปตามแนวรัศมี ขนาดของ Spherulites ขึ้นอยู่กับ จำนวนของนิวเคลียสที่มีอยู่ ปริมาณของ Spherulites ขนาดใหญ่ถ้ามีมากโพลีเมอร์ก็จะแข็ง และเปราะ ดังนั้นนิยมเติมสารก่อตัวคริสตัลไลน์ ( Nucleating agent ) เพื่อให้ปริมาณของ Spherulites ขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น เพื่อเพิ่มความทนทานต่อการกระแทก ความเปราะจะลดลง



รูปที่ 2.8 โครงสร้างแบบ Spherulites

### การหาค่าองศาของความเป็นผลึก ( Degree of Crystallinity, Xcr )

ในการหาค่าองศาของความเป็นผลึกของโพลิเมอร์ ขึ้นกับการออกแบบการทดลอง โดยทั่วไปหาจากสมการ ดังต่อไปนี้

#### 1. ความหนาแน่น ( Density )

$$X_{cr} = \frac{\text{ความหนาแน่นของตัวอย่าง} - \text{ความหนาแน่นของโพลิเมอร์พื้นฐาน}}{\text{ความหนาแน่นของโพลิเมอร์} - \text{ความหนาแน่นของโพลิเมอร์อสัญฐานที่เป็นผลึกอย่างสมบูรณ์}}$$

#### 2. ปริมาตรจำเพาะ ( Specific Volume )

$$\% X_{cr} = \frac{V_a - A}{V_a - V_c} \times 100$$

โดยที่ V = Specific Volume of Specimen

V<sub>a</sub> = Specific Volume of Completely amorphous material

V<sub>c</sub> = Specific Volume of pure crystals

โดยการตั้งสมมติฐาน ( Assumption ) ว่าชิ้นงานตัวอย่างต้องไม่มีรอย ( Free of voids ) การใช้สมการข้างต้นในการคำนวณหา องศาของความเป็นผลึกของโพลิเมอร์ ค่า Specific Volume ได้จากการทดลองโดยใช้เครื่องมือ X-Ray diffraction

#### 3. เอนทาลปี ( Enthalpy )

$$\% X_{cr} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m 100\%} \times 100$$

โดยที่  $\Delta H_m$  = Melting Enthalpy ของโพลิเมอร์

$\Delta H_m 100\%$  = Enthalpy of 100 % Crystalline

ตัวแปรที่มีผลต่อค่าองศาความเป็นผลึก ได้แก่ ขนาดของผลึก การเรียงตัว การกระจายตัวของช่องว่างโพร่ง ตลอดจนความบกพร่องของผลึกที่มีปะปนอยู่ในโพลิเมอร์ ซึ่งได้แก่ การหักงอ การบิดของโมเลกุล ความเค้นที่ตกค้างอยู่ในเนื้อโพลิเมอร์ เป็นต้น

### สารก่อตัวคริสตัลไลน์ ( Nucleating Agent )

สารก่อตัวคริสตัลไลน์ เป็นสารเติมแต่งในพลาสติก ที่ใช้ในการผลิต เพื่อช่วยให้ โพลีเมอร์มีความเป็นผลึกมากขึ้น สารก่อตัวคริสตัลไลน์ที่ดีมีคุณสมบัติ ดังนี้

- มีความเข้ากันได้ ( Compatibility ) ดี หรือถูกดูดซับได้ดี กับโพลีเมอร์
- มีการกระจายตัวที่ดี ( Homogeneously dispersible ) ในโพลีเมอร์ที่หลอมเหลว ซึ่งขนาดอนุภาค ประมาณ 1 - 10  $\mu\text{m}$

อัตราผสมของสารก่อตัวคริสตัลไลน์ ในโพลีเมอร์ โดยทั่วไปจะอยู่ระหว่าง 0.15 - 0.30%

โดยทั่วไปสารก่อตัวคริสตัลไลน์ แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. Mineral Type หรือ Inorganic Type ได้แก่ Talc, Kaolin, Silica เป็นต้น สารก่อตัวคริสตัลไลน์ ประเภทนี้ จะมีราคาถูก มักให้ค่า ความเป็นผลึกไม่สูงนัก

2. Organic Type

เป็นสารก่อตัวคริสตัลไลน์จำพวกสารประกอบอินทรีย์ที่นิยมใช้จะเป็นกลุ่มซอร์บิทอล ( Sorbitol ) เช่น DBS ( 1,3,2,4 - DiBenzylidene Sorbitol, MDBS ( 1,3,2,4 - di para-methyl benzylidene sorbitol )

3. Organo Metallic Type

เป็นสารก่อตัวคริสตัลไลน์ จำพวกสารประกอบโลหะกับสารอินทรีย์ เช่น โซเดียมเบนโซเอท ( NaBz, Sodium Benzoate ), Organo Metallic base on Zinc

### อิทธิพลของความเป็นผลึกต่อสมบัติของโพลีเมอร์

การมีปริมาณผลึกสูง ย่อมมีผลโดยตรงกับสมบัติทางกลของโพลีเมอร์ การที่โพลีเมอร์มีปริมาณผลึกสูง ทำให้มีโมเลกุลเรียงตัวกันเป็นระเบียบ มีแรงยึดเกาะสูง เป็นผลให้มีความแข็งแรง และความแข็งแรงสูงด้วย สมบัติเชิงกลของโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึก เปรียบเทียบกับโครงสร้างอสัณฐาน แสดงดังตารางที่ 2.3

สมบัติเชิงกล	โครงสร้างผลึก	โครงสร้างอสัณฐาน
1. โมเลกุล ( Molecule )	จัดเรียงตัวเป็นระเบียบ	รอยพับ โค้ง งอ บนสายโซ่ โมเลกุลที่มีระเบียบ
2. ความแข็ง ( Hardness )	แข็ง	นิ่ม

สมบัติเชิงกล	โครงสร้างผลึก	โครงสร้างอस्थาน
3. ความแข็งตัว ( Stiffness )	สูง	ต่ำ
4. องศาของความเป็นผลึก	สูง	ต่ำ
5. การเคลื่อนไหวของโมเลกุล	น้อยมาก	พอเคลื่อนไหวได้บ้าง

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของโพลิเมอร์ ที่มีโครงสร้างผลึก และโครงสร้างอस्थาน

สมบัติทางกายภาพของโพลิเมอร์ ตามความเป็นผลึก แบ่งได้เป็น

1. ความเป็นผลึกต่ำ การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลอาศัยพันธะโคเวเลนต์ ความ แข็งแรงน้อย ความหนาแน่นต่ำ จุดหลอมเหลวจะต่ำ
2. ความเป็นผลึกสูง โพลิเมอร์ในกลุ่มนี้อาจมีความเป็นผลึกสูงถึง 98% แต่ส่วนที่ ปนมาในผลึก เช่น ความไม่บริสุทธิ์ สิ่งเจือปน และตำแหน่งต่าง ๆ จะลดความเป็นผลึกลง ไป กลุ่มนี้จะมีจุดหลอมเหลวสูง ความหนาแน่นสูง ความแข็งสูง

การนำไปใช้งานของโพลิโพรพิลีนที่มีความเป็นผลึกสูง

ตัวอย่างงานที่โดดเด่นของโพลิโพรพิลีนที่มีความเป็นผลึกสูงในงานฉีดเข้าแบบ ซึ่ง ขยายตัวรวดเร็วมากในต่างประเทศ และเริ่มเข้ามามีบทบาทในตลาดเมืองไทย ได้แก่

1. ฝาปิดหม้อหุงข้าวไฟฟ้า ปกติฝาปิดนี้ดั้งเดิมเป็นโลหะ แต่ภายหลังมีรุ่นใหม่ ๆ ออกมา และฝาปิดทำจากพลาสติกซึ่งคูคิกว่า พลาสติกที่ใช้เป็น โพลิโพรพิลีนที่มีความเป็น ผลึกสูง ซึ่งมีคุณสมบัติทนความร้อนสูง การหดตัวต่ำ
2. ลำตัวของเตารีด
3. ภาชนะใส่อาหารที่ใช้กับเตาไมโครเวฟ
4. ชิ้นส่วนรถยนต์