

การวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และสเปกโทรสโกปีการสั่น

สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์¹

บทคัดย่อ

ในช่วงหลายทศวรรษ พอลิเมอร์ถูกนำไปใช้งานหลากหลายประเภท ตั้งแต่ระดับโมเลกุลจนถึงงานเฉพาะทางขั้นสูง ตัวอย่างเช่น บรรจุภัณฑ์อาหาร เครื่องใช้ภายในบ้าน ชิ้นส่วนรถยนต์ และอุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น การเลือกใช้งานพอลิเมอร์นั้นขึ้นกับสมบัติเฉพาะของพอลิเมอร์ ดังนั้น ความเข้าใจสมบัติเฉพาะของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างทางเคมีและการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ จึงเป็นเรื่องที่สำคัญ การวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์เป็นเครื่องมือที่ช่วยอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ซึ่งเอื้อต่อการพิจารณาเลือกใช้และเตรียมพอลิเมอร์ให้ได้สมบัติตามความต้องการ

บทความนี้นำเสนอภาพรวมของการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ถูกนำมาใช้วิเคราะห์หาโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ โดยแสดงถึงการเรียงตัวของชั้นลามลลา และหน่วยเซลล์ รวมทั้งโครงสร้างที่จัดเรียงตัวในหน่วยเซลล์นั้นๆ นอกจากนี้ เทคนิคทางสเปกโทรสโกปีการสั่นแบบโพลาไรซ์ ซึ่งประกอบด้วยอินฟราเรดและรามานสเปกโทรสโกปี บอกถึงการจัดเรียงตัวของพันธะในระนาบที่ต่างกันของตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน

คำสำคัญ: การวิเคราะห์โครงสร้าง การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี รามานสเปกโทรสโกปี

¹ อาจารย์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ โทรศัพท์ 0-2555-2000 ต่อ 4818 อีเมล: suttinunp@kmutnb.ac.th



Structural Analysis of Polymer by X-ray Diffraction and Vibrational Spectroscopy

Suttinun Phongtamrug¹

Abstract

In decades, polymers have various applications from commodity to high-end, for example, food package, house appliance, car assembly, and medical product. Selection on usability of each polymer depends upon its individual properties. Therefore, understanding specific property of each polymer which is resulted from chemical structure and polymeric orientation is important. Structural analysis of polymer explains structure-property relationship which supports determination and preparation for required properties.

This article shows overview of structural analysis of polymers. X-ray diffraction techniques clarify micro-structure of polymer showing lamellar structure and crystal structure including polymeric chain arrangement. Moreover, vibrational spectroscopy consisting of polarized infrared and Raman techniques indicates chain conformation in different planes of uniaxially oriented sample.

Keywords: Structural Analysis, X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy

¹ Lecturer, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Tel. 0-2555-2000 Ext. 4818, E-mail: suttinunp@kmutnb.ac.th

1. บทนำ

สมบัติของวัสดุเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีและการจัดเรียงตัวของอะตอมในวัสดุนั้นๆ เช่น โลหะ มีความแข็งแรงและนำไฟฟ้าได้ เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมสูง และมีอิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ไปทุกทิศทาง เคลื่อนสามารถละลายน้ำได้ อันมีสาเหตุจากโครงสร้างทางเคมีซึ่งประกอบด้วยธาตุที่มีความสามารถในการดึงและรับอิเล็กตรอนสูง ทำให้แตกตัวเป็นไอออนได้ง่ายเมื่อผสมน้ำ เป็นต้น ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของสาร เพื่ออธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติ (Structure-property Relationship) จึงมีส่วนช่วยในการทำนายสมบัติต่างๆ ของสารที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่ได้

โครงสร้างของสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กพิสูจน์ทราบได้จากการวิเคราะห์ผลึกเดี่ยวด้วยรังสีเอกซ์ (Single Crystal X-ray Analysis) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบ 3 มิติ ทำให้ได้โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) ซึ่งเป็นหน่วยเซลล์ (Unit Cell) ขนาดเล็กที่สุดที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ ในกรณีของพอลิเมอร์ซึ่งเป็นสารกึ่งผลึก (Semicrystalline) นั่นคือมีส่วนผลึก (Crystalline Part) และส่วนอสัณฐาน (Amorphous Part) เป็นองค์ประกอบทำให้การจัดเรียงโครงสร้างไม่เป็นระเบียบ ยากต่อการเกิดผลึกเดี่ยว จึงไม่สามารถใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลึกเดี่ยวด้วยรังสีเอกซ์ได้

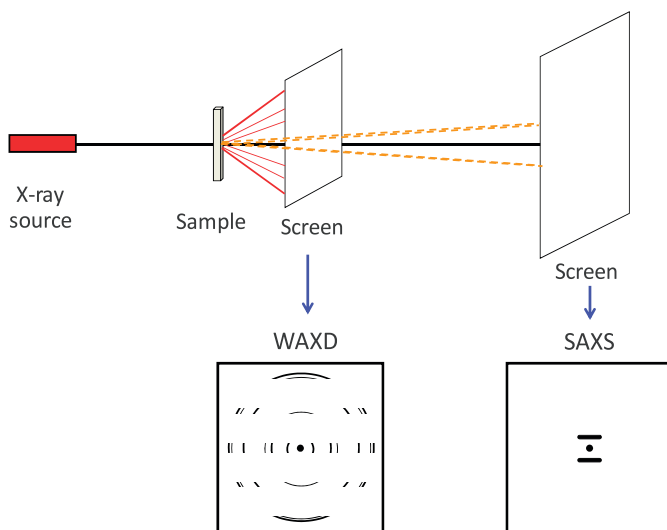
เมื่อใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์ใน 1 มิติ (One Dimension, 1D) จึงแสดงผลของจุดแสดงการเลี้ยวเบน (Diffraction Spot) หรือรีเฟลกชัน (Reflection) ที่เกิดขึ้นทั้งหมด ทำให้มีความยุ่งยากในการแยกรีเฟลกชันแต่ละระนาบ (hkl) ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ นอกจากนี้ความไม่เป็นระเบียบ (Disorder) ในพอลิเมอร์ส่งผลให้รีเฟลกชันที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นจุดกว้าง (Broad) ไม่คมชัด และเมื่อรังสีเอกซ์กวาดไปยังมุมการเลี้ยวเบน (Diffraction Angle) ที่กว้างมากขึ้น จุดแสดงการเลี้ยวเบนหรือรีเฟลกชันที่เกิดขึ้นค่อยๆ จางหายไป จึงเป็นปัญหาต่อการพิสูจน์ทราบ การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์

อย่างไรก็ดี ถึงแม้ว่าพอลิเมอร์มีความไม่เป็นระเบียบสูง การจัดเรียงตัวของโครงสร้างพอลิเมอร์สามารถศึกษาได้โดยใช้ตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวสูง (Highly Oriented Sample) ซึ่งเตรียมจากการดึงตัวอย่างที่ไม่เรียงตัว (Unoriented Sample) และอบปรับสภาพที่อุณหภูมิสูง (Annealing) นอกเหนือไปจากนั้น การใช้เทคนิคการเลี้ยวเบน-รังสีเอกซ์แบบสองมิติ (Two-dimensional X-ray Diffraction, 2D-XRD) จะช่วยแยกรีเฟลกชันในระนาบที่ต่างกันออกจากกันอย่างชัดเจน ดังตัวอย่างของพอลิเอทิลีน [1] พอลิพรอพิลีน [2] พอลิสไตรีน [3]-[5] พอลิออกซีเมทิลีน [6]-[9] และพอลิแลคติกแอซิด [10], [11] เป็นต้น

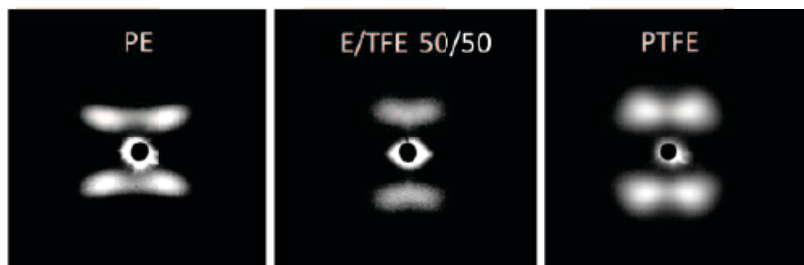
ดังนั้น บทความนี้จะนำเสนอภาพรวมในการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แบบ 2 มิติ รวมถึงเทคนิคสเปกโทรสโกปีการสั่นที่ช่วยเสริมความเข้าใจในเรื่องการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์

2. โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Technique)

การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอกซ์ จำแนกเป็น 2 ส่วน คือการกระเจิงรังสีเอกซ์มุมแคบแบบสองมิติ (Two-dimensional Small Angle X-ray Scattering, 2D-SAXS) ซึ่งมีมุม $2\theta < 3-5^\circ$ และการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติ (Two-dimensional Wide Angle X-ray Diffraction, 2D-WAXD) ซึ่งมีมุม $2\theta > 3-5^\circ$ ขึ้นอยู่กับชนิดของรังสีเอกซ์ รูปที่ 1 แสดงหลักการการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติ (2D-WAXD) และการกระเจิงรังสีเอกซ์-มุมแคบแบบสองมิติ (2D-SAXS) โดยรังสีเอกซ์ถูกยิงไปที่ตัวอย่างพอลิเมอร์ แล้วเกิดการกระเจิง ทำให้เกิดภาพเงาที่แผ่นรับภาพ (Screen) เมื่อแผ่นรับภาพอยู่ที่ตำแหน่งใกล้ตัวอย่าง ภาพเงา ซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในมุมกว้างหลังจากผ่านตัวอย่าง แสดงถึงโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นหน่วยเซลล์เล็กที่สุดที่พอลิเมอร์จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เมื่อแผ่นรับภาพอยู่ในตำแหน่งไกลจากตัวอย่าง ภาพเงาที่ได้จากการกระเจิงรังสีเอกซ์ในมุมแคบ ชี้ให้เห็นถึงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระดับจุลภาค ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เรียงตัว



รูปที่ 1 หลักการการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติ (2D-WAXD) และการกระเจิงรังสีเอกซ์มุมแคบแบบสองมิติ (2D-SAXS)



รูปที่ 2 ภาพจากการกระเจิงรังสีเอกซ์มุมแคบแบบสองมิติ (2D-SAXS) ของตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน (Uniaxially Oriented Sample) ของพอลิเอทิลีน (PE) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน ที่มีอัตราส่วน 50:50 (E/TFE 50/50) และพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) [ดัดแปลงจาก 14]

เป็นระเบียบ เรียกว่า ส่วนผลึก (Crystalline) และส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous)

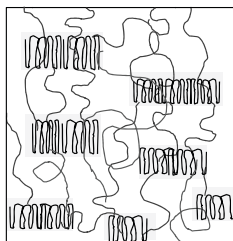
อย่างไรก็ตาม ในการพิสูจน์ทราบโครงสร้างของพอลิเมอร์ ตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ควรมีความเป็นผลึก (Crystallinity) สูง โดยกระบวนการเตรียมตัวอย่างเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมการจัดเรียงโครงสร้างให้เป็นระเบียบ ชิ้นงานพอลิเมอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์จำเป็นต้องเตรียมให้มีการจัดเรียงตัวอย่างน้อยในหนึ่งแกน โดยการดึงยืดตัวอย่าง

ขณะร้อนและอบปรับสภาพที่อุณหภูมิสูง (Annealing) เพื่อให้จัดเรียงตัวได้ดีขึ้น [12], [13]

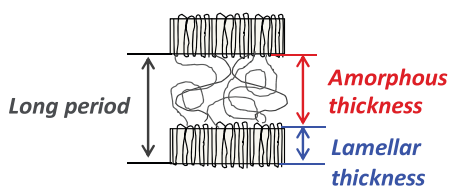
2.1 การกระเจิงรังสีเอกซ์มุมแคบแบบสองมิติ (Two-dimensional Small Angle X-ray Scattering: 2D-SAXS)

การกระเจิงของรังสีเอกซ์ในมุม 2θ ที่แคบ ทำให้เกิดภาพเงาที่มีลักษณะเป็นแถบหรือจุดที่ไม่คมชัด

(ก) *Uniaxially oriented sample*



(ข) *Lamellar structure*



รูปที่ 3 (ก) การจัดเรียงตัวของชั้นลามेलลาในตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน และ (ข) ระยะลองพีเรียด (Long Period) ในโครงสร้างแบบลามेलลา

อันเป็นผลการกระเจิงจากโครงสร้างจุลภาคโดยรวม รูปที่ 2 แสดงภาพจากการกระเจิงรังสีเอกซ์มุมแคบแบบสองมิติ (2D-SAXS) ของตัวอย่างพอลิเอทิลีน (PE) พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) และพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer) ระหว่างเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน ในอัตราส่วน 50:50 (E/TFE 50/50) ที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน (Uniaxially Oriented Sample)

ภาพเงาเกิดขึ้นแบบสมมาตรบนฉากภาพ แสดงการจัดเรียงตัวของส่วนผลึก หรือชั้นลามेलลา (Lamella) อย่างไรก็ดีตาม ภาพเงาของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ได้จาก 2D-SAXS มีรูปแบบที่แตกต่างกัน ทั้งลักษณะจุดและความเข้มของรีเฟลกชัน รวมถึงระยะห่างระหว่างแต่ละรีเฟลกชัน ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันของชั้นลามेलลาในชิ้นงานตัวอย่าง ลักษณะการจัดเรียงตัวและความหนาของชั้นลามेलลาคำนวณโดยใช้ระยะทางและมุมของรีเฟลกชันที่เกิดขึ้นเทียบจากจุดศูนย์กลาง (Center) และเส้นศูนย์สูตร (Equatorial Line) ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 2-200 นาโนเมตรโดยประมาณ ขึ้นอยู่กับชนิดของรังสีเอกซ์

เมื่อแปลงภาพ (2 มิติ) ให้อยู่ในรูปกราฟ (1 มิติ) ด้วยวิธีการเฉลี่ยเชิงวงกลม (Circular Averaging Method) พิกัดที่เกิดขึ้นที่มุมแอดิมิท (Azimuthal Angle) ต่างๆ เป็นค่าเฉลี่ยซึ่งได้จากการรวมความเข้มของรีเฟลกชันทุกทิศทางเข้าด้วยกัน และใช้ในการคำนวณระยะลองพีเรียด (Long Period) ซึ่งเป็นความหนารวมของชั้นลามेलลา (Lamellar Thickness) และชั้นอสัณฐาน (Amorphous Thickness) (รูปที่ 3)

การจัดเรียงตัวของชั้นลามेलลามีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ ดังตัวอย่างเช่น ในกรณีของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol) PVA) เมื่อดึงยืดฟิล์มตัวอย่างผลของ 2D-SAXS เปลี่ยนจากรูปวงกลมล้อมรอบจุดศูนย์กลางเป็นรูปเส้นขนาน (เช่นเดียวกับตัวอย่างในรูปที่ 1) แสดงให้ทราบถึงการจัดเรียงตัวของชั้นลามेलลาที่เพิ่มขึ้นในทิศทางเดียวกัน เมื่อดึงตัวอย่างฟิล์มชั้นลามेलลาจัดเรียงตัวมากขึ้น ส่งผลให้ความแข็งแรงเชิงกลของฟิล์มสูงขึ้น [15] หรือเมื่อยืดเส้นใยพอลิเมอร์ร่วมของเตตระฟลูออโรเอทิลีนและเพอร์ฟลูออโรเอทิลไวนิลอีเทอร์ (Poly [tetrafluoroethylene-co-(perfluoroethylvinylether)]) จนลามेलลาจัดเรียงตัวในแนวเดียวกัน ดังผลของ 2D-SAXS ที่มีลักษณะเป็นจุดสี่จุด เส้นใยที่ได้มีความคงรูปและทนความร้อนสูงขึ้น [16] เป็นต้น จากตัวอย่างที่กล่าวมา แสดงให้เห็นได้ว่าการจัดเรียงตัวของลามेलลาซึ่งเป็นโครงสร้างในระดับจุลภาคส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของวัสดุ ในโครงสร้างลามेलลาประกอบด้วยโครงสร้างย่อยที่จัดเรียงอย่างเป็นระเบียบจำนวนมาก (หรือโครงสร้างผลึก) ให้ความแตกต่างของโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์แต่ละชนิดหรือชนิดเดียวกัน ก็มีอิทธิพลต่อสมบัติของวัสดุเช่นกัน ดังเห็นได้จากตัวอย่างของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน (Isotactic Polypropylene, iPP) โดยการจัดเรียงตัวแบบแอลฟา (α Form) ซึ่งมีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) มีค่ามอดูลัสของยัง (Young's Modulus) และความเค้นคราก (Yield Stress) สูงกว่าแบบเบต้า (β Form) ซึ่งมี

โครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล (Hexagonal) [17] หรือพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) โดยแบบแอลฟา ซึ่งมีโครงสร้างออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) มีค่ามอดุลัสของยังสูงกว่า แต่มีค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at Break) ต่ำกว่าแบบแอลฟาที่ผิดรูป (Distorted α หรือ α' Form) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล [18] เป็นต้น

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เทคนิค 2D-SAXS สามารถอธิบายลักษณะการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระดับจุลภาคหรือชั้นลามลลาที่เกิดขึ้นในชิ้นงานพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวได้ หากต้องการศึกษาถึงโครงสร้างย่อยในโครงสร้างจุลภาค (นั่นคือ 'โครงสร้างผลึก') เทคนิคที่ตอบคำถามนี้ได้ คือ 2D-WAXD ซึ่งเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่ใช้อนุมานชนิดของโครงผลึก (Crystal Lattice) รวมทั้งขนาดและมุมของหน่วยเซลล์ (Unit Cell) หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameters) กลุ่มนักวิจัยหลายกลุ่มได้พัฒนาเทคนิคและวิธีการวิเคราะห์เพื่อพิสูจน์ทราบโครงสร้างของพอลิเมอร์ให้มีความถูกต้องมากขึ้นมาอย่างต่อเนื่อง ดังตัวอย่างงานวิจัยของเจียง (Z. Jiang) และคณะ ที่รายงานการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพอลิเอทิลีน-ความหนาแน่นสูง (HDPE) เมื่อดึงยืดชิ้นงานตัวอย่าง แล้ววิเคราะห์ด้วยเทคนิค 2D-SAXS และ 2D-WAXD โดยชั้นลามลลาเกิดการเรียงตัวในทิศทางทางดึงยืด (Stretching Direction) มากขึ้น และโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกเปลี่ยนเป็นแบบโมโนคลินิก [19] หรือตัวอย่างงานวิจัยของทาชิโรและคณะ ซึ่งได้อธิบายกลไกการเกิดพอลิแลคติกแอซิดแบบแอลฟา ในกระบวนการเกิดผลึกเมื่ออุณหภูมิคงที่ โดยแสดงการเปลี่ยนแปลงระยะลองฟิรียดและชั้นลามลลลาที่เรียงซ้อนกัน ด้วยผลจาก 2D-SAXS รวมถึงการเปลี่ยนสภาพโครงผลึกด้วยผลจาก 2D-WAXD [11], [20]

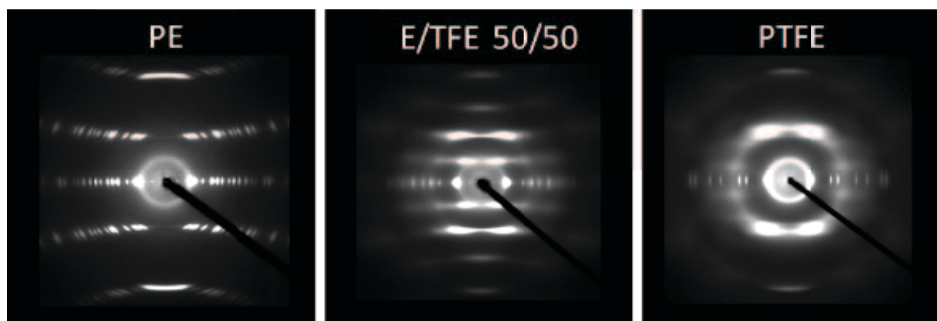
ตัวอย่างที่กล่าวมาข้างต้น แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการวิเคราะห์ทั้ง 2D-SAXS และ 2D-WAXD ช่วยทำให้การพิสูจน์ทราบโครงสร้างของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ มีความถูกต้องมากขึ้น นอกจากนั้นยังช่วยเสริมความเข้าใจ

และการอธิบายกลไกการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ได้ดียิ่งขึ้น

2.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติ (Two-dimensional Wide Angle X-ray Diffraction: 2D-WAXD)

โดยทั่วไป โครงสร้างผลึกของสารใดๆ ศึกษาจากการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ โดยการกวาดมุม 2 θ ในช่วงกว้าง ทำให้เกิดภาพเงาที่แสดงถึงผลของการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของพอลิเมอร์ในระดับหน่วยเซลล์ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นโมเลกุลสายโซ่ยาวขดม้วนแบบสุ่ม (Random Arrangement) ถึงแม้จะมีการดึงยืด (Stretching) ให้สายโซ่โมเลกุลจัดเรียงตัวดีขึ้นก็ตาม โครงสร้างพอลิเมอร์ในตัวอย่างยังคงไม่เป็นระเบียบ (Disorder) ทำให้โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ (Imperfect Crystal) ภาพเงาที่ได้จึงมีลักษณะเป็นรอยเส้นกว้าง (Broad) และไม่คมชัด หากโครงสร้างจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ภาพเงาที่ได้มีลักษณะเป็นจุดที่มีความคมชัด

รูปที่ 4 แสดงภาพเงาที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติของตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน (Uniaxially Oriented Sample) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างเอทิลีนและเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Ethylene-tetrafluoroethylene Copolymer, E/TFE) ในอัตราส่วน 50:50 และพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) [14] เมื่อเปรียบเทียบภาพเงาที่เกิดขึ้น HDPE ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีพื้นฐานคือหมู่เมทิลีน (Methylene Group, $-\text{CH}_2-$) และมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ แสดงรีเฟลกชันที่คมชัดและเรียงเป็นชั้นๆ อย่างชัดเจน ส่วน PTFE ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีคล้าย HDPE แต่มีฟลูออรีนอะตอมแทนที่ไฮโดรเจนอะตอม (หน่วยซ้ำของ PTFE คือ $-\text{CF}_2-$) มีรีเฟลกชันคมชัดเฉพาะบริเวณใกล้จุดศูนย์กลาง และมีแถบมืดในบริเวณต่างๆ โดยรอบ การที่ HDPE และ PTFE ซึ่งมีโครงสร้างแบบเดียวกัน แต่แสดงรูปแบบต่างกัน



รูปที่ 4 ภาพจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติ (2D-WAXD) ของตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน (Uniaxially Oriented Sample) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิเมอร์ร่วมระหว่าง เอทิลีนและ เตตระฟลูออโรเอทิลีนที่มีอัตราส่วน 50:50 (E/TFE 50/50) และพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) [ดัดแปลง จาก 14]

เนื่องมาจากการที่ฟลูออรีนอะตอมซึ่งมีขนาดใหญ่อยู่ใกล้กัน ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างอะตอม สายโซ่พอลิเมอร์ จึงมีการหมุนบิดเป็นเกลียวขึ้นในแนวแรงดึง ในกรณีของ E/TFE ซึ่งเป็นโครงสร้างผสมระหว่างมอนอเมอร์ 2 ชนิด ($-\text{CH}_2-$ และ $-\text{CF}_2-$) รีเฟลกชันมีลักษณะเป็นแถบ ไม่คมชัด สื่อให้ทราบถึงการเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของ มอนอเมอร์ทั้งสอง

อย่างไรก็ตาม ตำแหน่งและความเข้มของรีเฟลกชัน แต่ละจุดบนภาพเงาสภาพสามารถใช้คำนวณหาดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices, (hkl)) เพื่อประมวลหาโครงสร้างผลึกของ พอลิเมอร์ได้ เช่นเดียวกับการวิเคราะห์ผลึกเดี่ยวของสาร โมเลกุลขนาดเล็ก โดยเริ่มจากการพิจารณาเส้นศูนย์สูตร (Equatorial Line) ซึ่งเป็นระนาบ $(hk0)$ ตำแหน่งของแต่ละ รีเฟลกชันที่เกิดขึ้นใช้คำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบใน ผลึก ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ในสมการ (1)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

ซึ่ง n เป็นเลขจำนวนเต็มใดๆ

λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

d คือระยะระหว่างระนาบในผลึก

และ θ คือมุมระหว่างรังสีเอกซ์กับระนาบของผลึก

เมื่อพิจารณาดำแหน่งของรีเฟลกชันที่เกิดขึ้นในระนาบ อื่นๆ ที่ไม่ใช่ $l = 0$ ประกอบ จะทำให้อนุมานชนิดของ โครงสร้างผลึกได้ จากนั้นคำนวณค่า h และ k จากระนาบ $(hk0)$ พร้อมทั้งแลตทิซพารามิเตอร์ รวมไปถึงค่า l จากระนาบ (hkl) จะทำให้ได้รายละเอียดโครงสร้างผลึกของ พอลิเมอร์นั้นๆ

เป็นที่ทราบกันดีว่า การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก เป็นวิธีการ ลองผิดลองถูก (Trial-and-error Method) เริ่มจากการ วิเคราะห์ผลจากรังสีเอกซ์ โดยใช้ตำแหน่งและความเข้มของ จุดแสดงการเลี้ยวเบน (Diffraction Spot) ที่ได้ซึ่งเรียกว่า ค่าจากการทดลอง (Experimental Data) เพื่ออนุมานหน่วยเซลล์ แลตทิซพารามิเตอร์ และการจัดเรียงอะตอมในหน่วยเซลล์นั้น เนื่องจากจุดแสดงการเลี้ยวเบนของพอลิเมอร์มีลักษณะเป็น แถบและไม่คมชัด ทำให้ต้องมีการประมาณค่าพารามิเตอร์ที่ ได้ด้วยวิธีทางสถิติ เช่น วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (Least-square Method) เพื่อให้ได้ค่าที่มีความผิดพลาดน้อยที่สุด เมื่อได้ โครงสร้างผลึกที่ปรับค่าแล้ว (Refined Structure) ค่าพารามิเตอร์ เหล่านั้นจะนำกลับไปคำนวณตำแหน่งและความเข้มของ จุดแสดงการเลี้ยวเบน ซึ่งก็คือค่าจากการคำนวณ (Calculated Data) เมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการคำนวณและค่าที่ได้จาก การทดลอง แล้วมีความแตกต่างหรือค่าอาร์-แฟกเตอร์ (R-factor) น้อยกว่า 10% โครงสร้างผลึกที่ได้นั้นเป็นโครงสร้าง

ที่น่าเชื่อถือ นั่นคือมีความเป็นไปได้ว่าเป็นโครงสร้างที่แท้จริง

นอกจากนั้น ค่า 2 θ ในแนวเส้นเมริเดียน (Meridional Line) (พิจารณาจาก 001 รีเฟล็กซ์) ใช้ในการคำนวณค่าไฟเบอร์พีเรียด (Fiber Period คือ ความยาวช่วงเส้นใยซึ่งมีระยะจากอะตอมหนึ่งถึงอะตอมชนิดเดียวกันที่ตำแหน่งตรงกันในแกนสายโซ่พอลิเมอร์) ซึ่งสามารถใช้คาดคะเนคอนฟอร์เมชัน (Conformation) ของสายโซ่โมเลกุลในหน่วยเซลล์ได้ เช่น แบบพลาเนาซิกแซก (Planar Zigzag) หรือแบบ 3₁ เฮลิคัล (3₁ Helix แสดงถึงระยะไฟเบอร์พีเรียดที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำ 3 หน่วยในเฮลิคัล 1 รอบ) เป็นต้น [12]

จนถึงปัจจุบัน โครงสร้างการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ได้มีการศึกษาและพิสูจน์ทราบอย่างต่อเนื่องเพื่อเป็นพื้นฐานในการอธิบายสมบัติที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น กลุ่มวิจัยทาสีโรวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างพอลิเอทิลีน ความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่มีการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน ด้วยเทคนิค 2D-WAXD ที่อุณหภูมิ -100 องศาเซลเซียส ซึ่งรีเฟล็กซ์ที่ได้มีความคมชัด ไม่เป็นแถบจาง ทำให้การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกมีความแม่นยำสูง ผลจากการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่า HDPE มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งมี $a \sim 7.41$ Å $b \sim 4.91$ Å และ $c \sim 2.55$ Å นอกจากนี้ รีเฟล็กซ์ที่ตำแหน่ง 002 แสดงให้ทราบว่า คอนฟอร์เมชันของ HDPE เป็นแบบพลาเนาซิกแซก [1]

จากที่กล่าวมา จะเห็นได้ว่าการวิเคราะห์ด้วย 2D-WAXD และ 2D-SAXS สัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์และการจัดเรียงตัวของโครงสร้างระดับจุลภาคที่มีส่วนผลึก (Crystalline Part) และส่วนอสัณฐานรูปแบบการจัดเรียงตัวและคอนฟอร์เมชันของสายโซ่พอลิเมอร์ในโครงสร้างผลึก มีอิทธิพลต่อสมบัติโดยรวมของพอลิเมอร์นั้นๆ พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นตัวอย่างหนึ่งที่มีโครงสร้างผลึกแบบเดียวกัน แต่คอนฟอร์เมชันต่างกัน แล้วส่งผลให้สมบัติแตกต่างกัน โดยแบบแอลฟา (α Form มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกและสายโซ่มีคอนฟอร์เมชันแบบ 10₃ เฮลิคัล) มีความเสถียรทางความ

ร้อนสูงกว่าแบบเบต้า (β Form มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกและสายโซ่มีคอนฟอร์เมชันแบบ 3₁ เฮลิคัล) ถึง 10 องศาเซลเซียส [21] ในขณะที่แบบเบต้ามีความแข็งแรงเชิงกลและมอดูลัสสูงกว่าแบบแอลฟา [22]

การศึกษาคอนฟอร์เมชันของสายโซ่ (Chain Conformation) เชิงลึก อาทิเช่น ทิศทางการจัดเรียงตัวของพันธะแต่ละชนิดในโมเลกุลตามแนวการดึงยืด (Stretching Direction) และการกระจายมอนอเมอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์ร่วม (Copolymer) มักใช้เทคนิคการวิเคราะห์การสั่น นั่นคืออินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy, IR) และรามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

3. คอนฟอร์เมชัน (Conformation) ของโมเลกุลด้วยอินฟราเรดและรามานสเปกโทรสโกปี

โดยทั่วไป เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นการวิเคราะห์การสั่นของพันธะโมเลกุลซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ในโครงสร้างของโมเลกุลนั้นๆ จึงมักใช้ในการพิสูจน์ทราบโครงสร้างพื้นฐานของสาร และการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างโมเลกุลเมื่อถูกดัดแปรทางเคมี นอกจากนี้ ยังสามารถบอกถึงลักษณะการจัดเรียงตัว (Orientation) และความเป็นผลึก-ความเป็นอสัณฐานในโครงสร้างพอลิเมอร์ได้อีกด้วย [12]

ตำแหน่งและความเข้มของพีค (Peak) หรือแถบ (Band) การดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมี ทั้งสายโซ่หลัก (Main Chain หรือ Backbone) หมู่แทนที่ (Pendant Group หรือ Substituted Group) และโซ่ข้าง (Side Chain) ของพอลิเมอร์นั้นๆ นอกเหนือจากนั้น เมื่อพิจารณาสเปกตรัม (Spectrum) ของสารที่มีความเป็นผลึกหรือจัดเรียงตัวสูง ซึ่งเตรียมได้จากหลายวิธีการ เช่น ลดอุณหภูมิของตัวอย่างที่หลอมเหลวลงอย่างช้าๆ หรือดึงยืดตัวอย่างขณะร้อน หรืออบปรับสภาพที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น แล้วเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่มีความเป็นอสัณฐาน ซึ่งเตรียมได้จากการหลอมแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quench) ตำแหน่งของพีค (Peak) ที่แตกต่างกันนั้น แสดงถึงส่วนที่เป็นผลึกในชิ้นงาน ซึ่งเรียกว่าแถบที่ไวต่อความเป็นผลึก (Crystallization-sensitive

Band) ซึ่งความเข้มของแถบที่ไวต่อความเป็นผลึกนี้ ขึ้นอยู่กับระดับความเป็นผลึก (Degree of Crystallinity) ในชิ้นงานพอลิเมอร์ ดังตัวอย่างพอลิแลกติกแอซิดซึ่งมีพีคปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 920 cm^{-1} ในตัวอย่างที่ถูกดึงยืดให้มีการจัดเรียงตัว แต่ไม่ปรากฏในตัวอย่างที่เตรียมจากการทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วหลังการหลอมเหลว (Quench) แสดงให้ทราบว่า พีคที่ตำแหน่ง 920 cm^{-1} เป็นแถบที่ไวต่อความเป็นผลึก [2], [3] หรือตัวอย่างพอลิเอทิลีนแนพทาเลท (Poly(ethylene naphthalate), PEN) หลังการอบปรับสภาพตัวอย่างที่ 260 องศาเซลเซียส พีคที่ 1332 cm^{-1} ปรากฏขึ้นในสเปกตรัม ซึ่งแสดงการจัดเรียงตัวของส่วนผลึก (Crystalline Part) ที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับพีคที่ตำแหน่ง 1138 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับส่วนอสัณฐาน (Amorphous Part) [24]

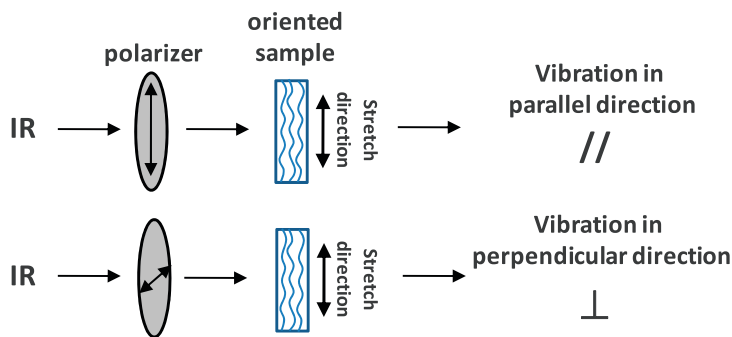
นอกจากนั้น คอนฟอร์เมชันที่แตกต่างกัน ก็ส่งผลให้เกิดพีคที่ตำแหน่งต่างกันด้วย ดังตัวอย่างของพอลิพรอพิลีนแบบซินดิโอแทกติก (Syndiotactic Polypropylene, sPP) ซึ่งมีพีคที่แสดงคอนฟอร์เมชันแบบทรานพลาแน (trans-planar) เกิดขึ้นที่ 963 cm^{-1} ในขณะที่คอนฟอร์เมชันแบบเฮลิคัล (Helical Form) เกิดขึ้นที่ 977 cm^{-1} [25]

อย่างไรก็ดี การวิเคราะห์แบบทั่วไปไม่สามารถจำแนกทิศทางของพันธะได้ หากต้องการบ่งชี้ความสัมพันธ์ระหว่างการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลกับทิศทางการดึงยืด (Stretching Direction) ในตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัว โพลาริเซอร์ (Polarizer) เป็นอุปกรณ์เสริมที่จำเป็นในการ

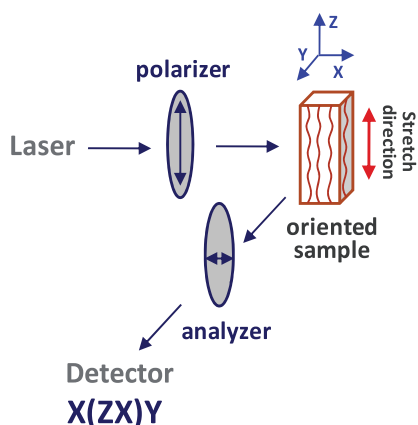
วิเคราะห์ โดยใช้ร่วมกับเทคนิคดังกล่าว เพื่อแยกการสั่นของพันธะในแนวนานและแนวตั้งฉากกับทิศทางการดึงยืดของตัวอย่าง

รูปที่ 5 แสดงการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแบบโพลาริซ์ (Polarized IR Spectroscopy) ซึ่งเหมาะสำหรับตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัว (Oriented Sample) เท่านั้น โดยมีโพลาริเซอร์คั่นระหว่างแสงและตัวอย่าง ทำให้สามารถแยกพันธะที่อยู่ในแนวนานหรือแนวตั้งฉากกับทิศทางการดึงยืดได้ ดังเช่นกรณีของ พอลิเอทิลีน ซึ่งมีพีคแสดงการสั่นแบบงอ (Bending) ของ CH_2 (1470 cm^{-1}) ในการวัดแบบตั้งฉาก ในขณะที่พบพีคการสั่นแบบแกว่ง (Wagging) ของ CH_2 (1175 cm^{-1}) เมื่อวัดแบบขนานกับทิศทางการดึงตัวอย่าง จึงทำให้ระบุได้ว่าพันธะ H-C-H อยู่ในแนวตั้งฉากกับทิศทางการดึงยืดตัวอย่าง [12]

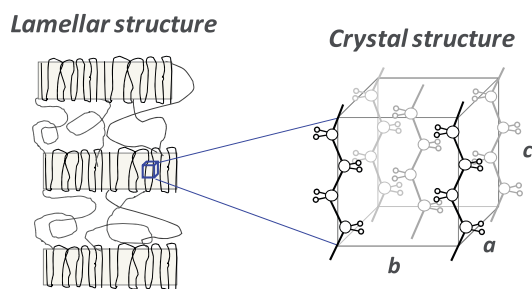
นอกจากเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรด สเปกโทรสโกปีแล้ว เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยรามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาเอกลักษณ์ของสารเช่นเดียวกัน โดยบอกถึงการสั่นของพันธะเคมีที่มีสภาพเกิดชั่วได้ (Polarizability) ซึ่งเกิดจากการเหนี่ยวนำโมเมนต์ชั่ว (Induced Dipole Moment) เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Field) เช่น พันธะ C-C ที่ต่อเป็นสายยาวหรือหมู่ CH_2 ที่ต่อกันเป็นกลุ่มสั้นๆ เป็นต้น ดังนั้น ผลจากการวิเคราะห์ด้วยรามานจึงช่วยเติมเต็มผลจากเทคนิค IR ทำให้เข้าใจถึงการสั่นของพันธะทั้งมีชั่วและไม่มีชั่วโมเลกุลได้



รูปที่ 5 หลักการการวัดอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแบบโพลาริซ์ (สัญลักษณ์ // แทนการสั่นในแนวนานกับทิศทางการดึงตัวอย่าง และ $\perp$ แทนการสั่นในแนวตั้งฉากกับทิศทางการดึงตัวอย่าง)



รูปที่ 6 หลักการการวัดรามานสเปกโทรสโกปีแบบโพลาไรซ์ (สัญลักษณ์ X(ZX)Y แทนทิศทางการกระเจิงของแสง ตามสัญลักษณ์ของ Porto (Porto's Notation) [27] นั่นคือ เลเซอร์ผ่าน Electric Vector E_z ตรงเข้าสู่ตัวอย่างในแนวแกน X และแสงที่กระเจิงผ่าน Electric Vector E_x เข้า Detector ในแนวแกน Y)



รูปที่ 7 ภาพรวมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์และเทคนิคการสั่น

ในการวิเคราะห์ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ถูกดึงยืด ซึ่งทำให้เกิดการจัดเรียงตัวในหนึ่งแกน เทคนิคโพลาไรซ์ โดยมีโพลาไรเซอร์ (Polarizer) และอนาไลเซอร์ (Analyzer) คั่นระหว่างแสงเลเซอร์กับตัวอย่าง และตัวอย่างกับอุปกรณ์ตรวจวัดสัญญาณ (Detector) ตามลำดับ ถูกนำมาใช้ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วยรามานเช่นกัน (รูปที่ 6) จึงทำให้แยก

การสั่นของพันธะ ในระนาบที่ต่างกันได้ ดังเช่น ในกรณีของไนลอน-6 ซึ่งเป็นพอลิเอไมด์ที่มีหมู่เมทิลีน 5 หมู่ต่อเชื่อมกับหมู่เอไมด์ เมื่อวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีแบบโพลาไรซ์ ความแตกต่างของการสั่นช่วงความถี่ $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ในระนาบที่แตกต่างกัน ทำให้สามารถระบุได้ว่า สายโซ่โมเลกุลไนลอนเรียงตัวตามแนวตั้งยัด ซึ่งมาจากผลการสั่นแบบยืดหด (Stretching Mode) ของพันธะ C-C ตามแนวตั้งยัด และการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ในแนวตั้งฉากกับแนวตั้งยัด นอกจากนั้นการสั่นแบบต่างๆ ของพันธะเอไมด์ (Amide Bond, CO-NH) สนับสนุนการเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ตามแนวตั้งยัดด้วย [26]

ดังนั้น เทคนิคอินฟราเรดและรามาน สเปกโทรสโกปีแบบโพลาไรซ์ จึงเป็นวิธีพิสูจน์การเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในตัวอย่างที่ถูกดึงยืดให้มีการจัดเรียงตัวในแนวใดแนวหนึ่ง ด้วยการวิเคราะห์การสั่นของพันธะชนิดต่างๆ ในระนาบที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาผลรวมกับการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอกซ์ทั้งมุมแคบและมุมกว้าง ทำให้ทราบถึงการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในโครงสร้างผลึกที่เป็นส่วนประกอบย่อยในโครงสร้างจุลภาค ดังแสดงในรูปที่ 7

4. สรุป

โครงสร้างจุลภาคและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลพอลิเมอร์สามารถถูกวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และสเปกโทรสโกปีทางการสั่น โดยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งมุมแคบและมุมกว้าง แสดงถึงการเรียงตัวของชั้นลามลลาและการจัดเรียงโมเลกุลของพอลิเมอร์ในหน่วยเซลล์ ตามลำดับ ในขณะที่อินฟราเรดและรามานสเปกโทรสโกปีแบบโพลาไรซ์สัมพันธ์กับคอนฟอร์เมชันและการสั่นของอะตอมในระนาบแสงที่แตกต่างกันดังสรุปในตารางที่ 1

การศึกษาโครงสร้างและการจัดเรียงสายโซ่พอลิเมอร์ในระดับโมเลกุลนี้เป็นความรู้พื้นฐานที่จะนำไปสู่ความเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติ (Structure-property Relationship) เพื่อใช้ในการพิจารณาเลือกวิธีการเตรียมพอลิเมอร์ให้ได้สมบัติเฉพาะตามความต้องการใช้งาน

ตารางที่ 1 เทคนิคการวิเคราะห์และข้อมูลที่ได้

เทคนิคการวิเคราะห์	ข้อมูลที่ได้
การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) - การกระเจิงรังสีเอกซ์มุมแคบแบบสองมิติ (2D-SAXS) - การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มุมกว้างแบบสองมิติ (2D-WAXD)	การจัดเรียงตัวของโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) โครงสร้างผลึก (Crystal Structure) และแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter)
สเปกโทรสโกปีการสั่น (Vibrational Spectroscopy) - อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแบบโพลาไรซ์ (Polarized IR Spectroscopy) - รามานสเปกโทรสโกปีแบบโพลาไรซ์ (Polarized Raman Spectroscopy)	การสั่นของพันธะ (หมู่ฟังก์ชัน) ส่วนที่เรียงตัวเป็นผลึก และคอนฟอร์เมชัน ตามระนาบแสงโพลาไรซ์ การสั่นของพันธะที่สมมาตรหรือเกิดสภาพมีขั้วได้ (Polarizability) ส่วนที่เรียงตัวเป็นผลึก และคอนฟอร์เมชัน ตามระนาบแสงโพลาไรซ์

เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Tashiro, K. Ishino, and T. Ohta, "Temperature dependence of crystal structure of uniaxially-oriented polyethylene analysed by an X-ray imaging plate system," *Polymer*, vol. 40, pp. 3469-3478, 1999.
- [2] C. De Rosa and F. Auriemma, "Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, pp. 145-237, 2006.
- [3] C. De Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, and P. Corradini, "On the crystal structure of the orthorhombic form of syndiotactic polystyrene," *Polymer*, vol. 33, pp. 1423-1428, 1992.
- [4] Y. Chatani, Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, T. Ijitsu, and T. Yukinari, "Structural study of syndiotactic polystyrene: 1. Polymorphism," *Polymer*, vol. 33, pp. 488-492, 1992.
- [5] E. Bhoje Gowd, K. Tashiro, and C. Ramesh, "Structural phase transitions of syndiotactic polystyrene," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 280-315, 2009.
- [6] P. Schmidt, B. Schneider, J. Baldrian, L. Terlemezyan, M. Mihailov, and B. Ivanova, "Structural modifications of hexagonal crystalline polyoxymethylene. Infra-red and X-ray study," *Polymer*, vol. 28, pp. 217-223, 1987.
- [7] H. Hama and K. Tashiro, "Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. [II] evolution of lamellar stacking structure derived from SAXS and WAXS data analysis," *Polymer*, vol. 44, pp. 2159-2168, 2003.
- [8] H. Hama and K. Tashiro, "Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. [I] Detection of infrared bands characteristic of folded and extended chain crystal morphologies and extraction of a lamellar stacking model," *Polymer*, vol. 44, pp. 3107-3116, 2003.
- [9] H. Hama and K. Tashiro, "Structural changes in isothermal crystallization process of polyoxymethylene investigated by time-resolved FTIR, SAXS and WAXS measurements," *Polymer*, vol. 44, pp. 6973-6988, 2003.
- [10] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, and M.

- Matsuda, "Crystallization and melting behavior of poly(L-lactic acid)," *Macromolecules*, vol. 40, pp. 9763-9469, 2007.
- [11] K. Wasanasuk, K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, T. Ozeki, and T. Kanamoto, "Crystal structure analysis of poly(L-lactic acid) α form on the basis of the 2-dimensional wide-angle synchrotron X-ray and neutron diffraction measurements," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 6441-6452, 2011.
- [12] H. Tadokoro, *Structure of Crystalline Polymers*, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, USA, 1979.
- [13] M. Canetti, F. Bertini, G. Scavia, and W. Porzio, "Structural investigation on bulk poly(3-hexylthiophene): Combined SAXS, WAXD, and AFM studies," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, pp. 2572-2579, 2009.
- [14] S. Phongtamrug, K. Tashiro, A. Funaki, K. Arai, and S. Aida, "Structural study of a series of ethylene-tetrafluoroethylene copolymers with various ethylene contents, Part 1: Structure at room temperature investigated for uniaxially-oriented samples by an organized combination of 2D-WAXD/SAXS and IR/Raman spectra," *Polymer*, vol. 49, pp. 561-569, 2008.
- [15] T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, T. Shintani, and S. Sakurai, "SAXS studies on structural changes in a poly(vinyl alcohol) film during uniaxial stretching in water," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 2921-2929, 2006.
- [16] A. Fujimori and Y. Hayasaka, "Changes in arrangement of lamella and fine crystallite in fluorinated "crystalline" transparent fibers with drawing," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 7606-7615, 2008.
- [17] M. Raab, J. Ščudla, and J. Kolařík, "The effect of specific nucleation on tensile mechanical behavior of isotactic polypropylene," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, pp. 1317-1323, 2004.
- [18] M. Cocca, M. L. Di Lorenzo, M. Malinconico, and V. Frezza, "Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly (L-lactic acid)," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, pp. 1073-1080, 2011.
- [19] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, H.-F. Enderle, D. Lilge, S. V. Roth, R. Gehrke, Z. Wu, Z. Li, and Y. Men, "Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering studies," *Polymer*, vol. 50, pp. 4101-4111, 2009.
- [20] K. Wasanasuk and K. Tashiro, "Structural regularization in the crystallization process from the glass or melt of poly(L-lactic acid) viewed from the temperature-dependent and time-resolved measurements of FTIR and wide-angle/small-angle X-ray scatterings," *Macromolecules*, vol. 44, pp. 9650-9660, 2011.
- [21] D. Sawai, K. Takahashi, T. Imamura, K. Nakamura, T. Kanamoto, and S.-H. Hyon, "Preparation of oriented β -form poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 40, pp. 95-104, 2002.
- [22] D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, M. Sungil, S.-H. Hyon, and L.P. Myasnikova, "Crystal transformation and development of tensile properties upon drawing of poly(L-lactic acid) by solid-state coextrusion: Effects of molecular weight," *Macromol. Symp.*, vol. 242, pp. 93-103, 2006.
- [23] J. K. Lee, K. H. Lee, and B. S. Jin, "Structure

- development and biodegradability of uniaxially stretched poly(L-lactide),” *Eur. Polym. J.*, vol. 37, pp. 907-914, 2001.
- [24] L. Hardy, I. Stevenson, A.M. Voice, and I.M. Ward, “Molecular orientation behaviour of thermally treated biaxially stretched poly(ethylene naphthalene 2,6 dicarboxylate) films studied by polarized infrared spectroscopy,” *Polymer*, vol. 43, pp. 6013-6017, 2002.
- [25] V. Vittoria, L. Guadagno, A. Comotti, R. Simonutti, F. Auriemma, and C. De Rosa, “Mesomorphic form of syndiotactic polypropylene,” *Macromolecules*, vol. 33, pp. 6200-6204, 2000.
- [26] K. Song and J.F. Rabolt, “Polarized Raman measurements of uniaxially oriented poly (ϵ -caprolactam),” *Macromolecules*, vol. 34, pp. 1650-1654, 2001.
- [27] T.C. Damen, S.P.S. Porto, and B. Tell, “Raman effect in zinc oxide,” *Phys. Rev.*, vol. 142, pp. 570-574, 1966.