

บทที่ 2

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์

สมบัติเชิงกลของวัสดุ เป็นสมบัติมีความสำคัญในการตัดสินใจเลือกใช้วัสดุอย่างมีประสิทธิภาพ สมบัติเชิงกลได้แก่ ความแข็งแรง ความยืดหยุ่น ความเปราะ ความเหนียว ความแข็ง เป็นต้น โดยศึกษาพฤติกรรมของวัสดุเมื่อมีแรงกระทำจากภายนอก เมื่อวัสดุได้รับแรงภายนอกมากระทำ ก็จะพยายามปรับตัวเพื่อผ่อนคลายความกดดันเหล่านั้น โดยการพยายามเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ซึ่งอาจจะหดเข้าเมื่อรับแรงกด หรือยืดออกเมื่อได้รับแรงดึงมากระทำ ซึ่งบางครั้งอาจจะทำให้สูญเสียสภาพเดิมไป หรือแตกหักเสียหาย ถ้าแรงที่มีกระทำมากเกินไปกว่าวัสดุจะรับได้ ดังนั้นก่อนนำวัสดุไปใช้งาน จะต้องทำการทดสอบ โดยทั่วไปจะทดสอบวัสดุตามเงื่อนไขขณะใช้งานเพื่อหาสมบัติเชิงกลที่เหมาะสมกับการใช้งาน เช่น วัสดุที่ใช้เป็นขวดบรรจุน้ำ จะต้องทดสอบความทนแรงกระแทก เป็นต้น

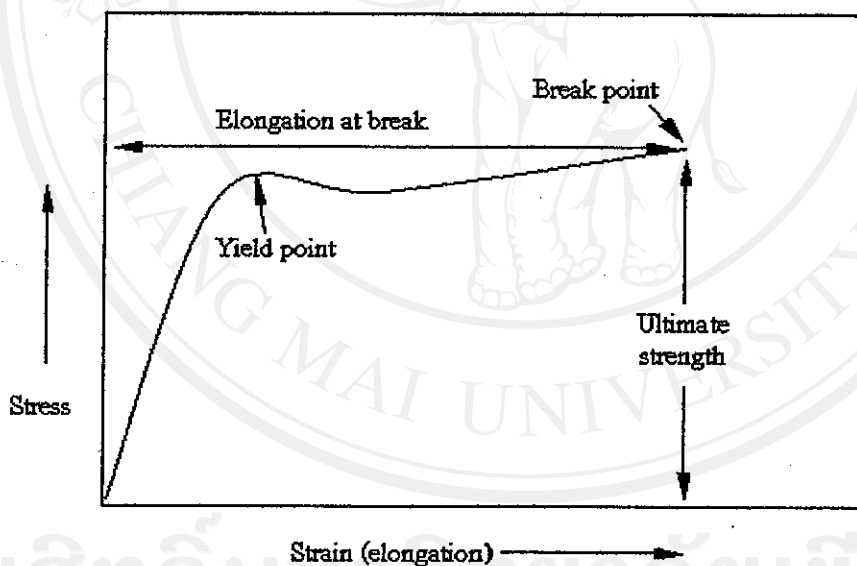
พอลิเมอร์มีสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันได้มาก ทั้งๆ ที่เป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน เช่น พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งๆ อาจมีสมบัติยืดหยุ่น แข็ง เปราะหรือเหนียวก็ได้ ขึ้นกับสภาวะแวดล้อม ได้แก่ ความชื้น อุณหภูมิขณะใช้งาน เป็นต้น ด้วยเหตุนี้เองที่ทำให้พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง ไหมละลายก็ผลิตจากพอลิเมอร์บางชนิด เพื่อใช้เย็บแผลในงานศัลยกรรม สมบัติเชิงกลที่เหมาะสมกับการนำไปใช้ทำเป็นไหมละลาย คือ ความทนต่อแรงดึง เพื่อสามารถยึดเนื้อเยื่อให้ติดกัน และควรมีความอ่อนนุ่ม แต่ต้องไม่ยืดหยุ่นมากเกินไป เพื่อความสะดวกในการเย็บแผล สมบัติเชิงกลของวัสดุสามารถควบคุมได้ตั้งแต่ การเลือกชนิดของพอลิเมอร์ที่ผลิต และควบคุมโครงสร้างพื้นฐานให้เหมาะสมขณะขึ้นรูปวัสดุ ทั้งนี้เพราะ โครงสร้างพื้นฐานมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติเชิงกลดังจะกล่าวต่อไป

2.1 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

เนื่องจากในงานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการผลิตเส้นใยเพื่อใช้เป็นไหมละลาย จึงจะกล่าวถึงแต่สมบัติเชิงกลที่สำคัญของเส้นใย ได้แก่ ความทนแรงดึง (tensile strength) และความยืดหยุ่น (elasticity) เป็นต้น การทดสอบจึงเป็นการทดสอบความสามารถในการต้านทานแรงดึง เมื่อให้แรงดึงในแนวเส้นใย เส้นใยจะตอบสนองต่อแรงดึงด้วยการยืดออกในแนวเดียวกับแรง ซึ่งจะมีผล

ทำให้เส้นใยยืดออก และจะยืดมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของแรงที่มากระทำและความแข็งแรงของเส้นใยนั้นๆ ผลการทดสอบจะแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึง (load) และความสามารถในการยืดออก (extension) ซึ่งมักแสดงผลอยู่ในรูปกราฟความเค้น-ความเครียด (stress-strain curve) ดังรูป 2.1 เทอมต่างๆ ในรูปมีคำจำกัดความดังนี้

Yield point	จุดแรกบนเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดที่ความเครียดเพิ่มขึ้นในขณะที่ความเค้น ไม่ได้เพิ่มขึ้น
Yield stress	ความเค้นที่จุด yield เป็นความเค้นที่ทำให้พอลิเมอร์เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างถาวร
% Elongation at yield	เปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุด yield ของชิ้นงาน
% Elongation at break	เปอร์เซ็นต์การยืดตัวขณะที่ชิ้นงานแตกหัก
Ultimate strength	ความแข็งแรงมากที่สุดที่ชิ้นงานด้านทานได้
Yield strength	ความแข็งแรงที่จุด yield



รูป 2.1 โค้ดแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของพอลิเมอร์บางชนิด [31]

ความเค้น (Stress, σ) คือ แรงต้านทานภายในของวัสดุที่พยายามต้านทานแรงภายนอกที่มากระทำ เพื่อไม่ให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด และรูปร่าง ซึ่งแรงต้านทานนี้ จะกระทำสม่ำเสมอบนพื้นที่หน้าตัดของวัสดุที่รับแรงนั้น ด้วยเหตุนี้ ความเค้น จึงเท่ากับ อัตราส่วนของแรงที่มากระทำต่อพื้นที่หน้าตัดของวัสดุ คำนวณได้โดยตรงจากค่าของแรง (load, F) หารด้วยพื้นที่ของวัสดุที่ตั้งฉากกับทิศของแรงนั้น (A) ดังสมการข้างล่างนี้

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

ความเค้นมีหน่วยเป็น นิวตัน / ตารางเมตร (N/m^2) หรือปาสกาล (Pascal, Pa) ในระบบของ SI unit (System of International Units) ลักษณะของความเค้นที่เกิดภายในวัสดุจะขึ้นกับลักษณะของแรงภายนอกที่มากระทำว่าเป็นแรงดึง (tension) แรงอัด (compression) หรือ แรงเฉือน (shear)

ความเครียด (Strain, ϵ) คือการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างของวัสดุเมื่อวัสดุได้รับแรงกระทำจากภายนอก โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด และรูปร่างไปในทิศทางของแรงที่มากระทำ เช่น เมื่อได้รับแรงดึง วัสดุจะยืดยาวออก (elongation) หรือเมื่อได้รับแรงอัด วัสดุก็จะหดเข้า (contraction) เป็นต้น โดยระบุความเครียด เป็น อัตราส่วนระหว่างความยาวของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการยืดหรือหด ต่อความยาวเดิมของวัสดุก่อนถูกแรงกระทำซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

เมื่อ l_0 และ l ความยาวก่อนและหลังที่ได้รับแรงมากระทำตามลำดับ

ความเครียด ไม่มีหน่วยระบุหรือกำกับไว้ แต่นิยมบอกเป็น % เช่น เส้นใยถูกดึงจนมีความเครียด 300% ความหมายว่าชิ้นทดสอบยาวเป็น 4 เท่าของความยาวเดิม นั่นคือความเครียด อาจจะเขียนในรูปของ percentage strain หรือ % extension ได้ดังนี้

$$\text{Percentage strain} = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100\%$$

$$\text{เมื่อ } \Delta l = l - l_0$$

ความเครียดยืดหยุ่น (Elastic strain) เป็นความเครียดอีกชนิดหนึ่งของวัสดุ ที่สามารถคืนตัวกลับได้ (reversible) โดยความเครียดยืดหยุ่นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเค้นที่ใส่เข้าไป วัสดุที่มีความเครียดยืดหยุ่นสูงจะเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่น (elasticity) สามารถเปลี่ยนแปลง

รูปร่างภายใต้แรงที่มากระทำอย่างไม่ถาวร และเมื่อเอาแรงที่มากระทำออก วัสดุจะคืนกลับรูปเดิมได้เองเหมือนสมบัติของสปริง

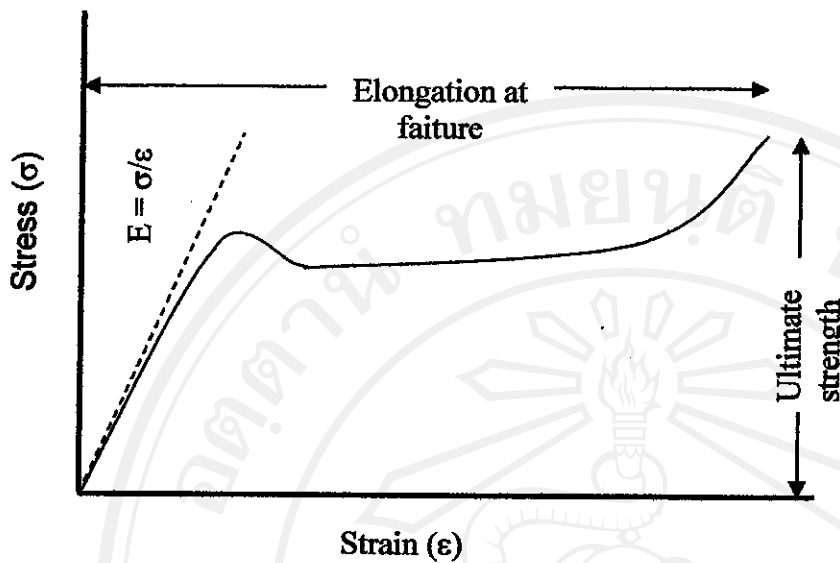
มอดูลัสแบบยืดหยุ่น (Elastic modulus) มอดูลัสของสภาพยืดหยุ่น (Modulus of elasticity) มอดูลัสของยัง (Young's modulus) หรือเรียกสั้นๆว่ามอดูลัส (Modulus, E) เป็นอัตราส่วนของความเค้นต่อความเครียดที่เกิดขึ้นในบริเวณที่ความเครียดเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับความเค้น นั่นคือ ค่าความชันในช่วงแรกของกราฟความเค้น-ความเครียดและมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$E = \sigma / \epsilon$$

ค่ามอดูลัสเป็นสิ่งที่วัดความแข็งแรงหรือความแข็งตึง (stiffness) ของวัสดุ ซึ่งเป็นความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุในช่วงขีดจำกัดความยืดหยุ่น (elastic limit) ขณะรับแรง

สำหรับวัสดุทั่วไปรวมทั้งพอลิเมอร์ที่เป็นกิ่งผลึก มักแสดงความสัมพันธ์ของ ความเค้น เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเครียดในระยะแรกๆ ของการดึง (Hooke's law) นั่นคือ E เป็นค่าคงที่และมีค่าเป็นความชันของกราฟเมื่อความเครียดมีค่าต่ำๆ ดังแสดงในรูป 2.2 ดังนั้นจากกราฟความเค้น-ความเครียดดังกล่าว สามารถหาค่ามอดูลัสแบบยืดหยุ่น (E) ได้จากค่าความชัน (slope) ของเส้นสัมผัสเริ่มแรก (initial tangent) ซึ่งเป็นส่วนที่ชันที่สุดเส้นโค้ง

ในกรณีของการทดสอบเส้นใย มอดูลัสเป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถในการโค้งงอ ถ้ามอดูลัสมีค่าต่ำ หมายความว่าวัสดุนั้นสามารถโค้งงอได้ดี เมื่อให้แรงเพียงเล็กน้อยก็สามารถโค้งงอเส้นใยได้ แต่ถ้าเส้นใยมีค่ามอดูลัสสูง เส้นใยจะกระด้าง โค้งงอได้ยาก ไม่สะดวกในการใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง กรณีไหมละลายซึ่งแพทย์ต้องผูกปมขณะเย็บแผล ดังนั้นมอดูลัส (E) จึงเป็นสมบัติสำคัญที่เกี่ยวข้องกับความสะดวกในการใช้งานทางศัลยกรรม ซึ่งต้องใช้เส้นใยที่มีค่ามอดูลัสที่เหมาะสม



รูป 2.2 กราฟเส้น โ้ก้งความเค้น-ความเครียด และเส้นสัมผัสเริ่มแรกที่ใช้หาค่ามอดูลัส (E) [32]

พฤติกรรมเชิงกลของพอลิเมอร์มีความแตกต่างกันได้มาก ซึ่งสามารถดูได้จากลักษณะของเส้น โ้ก้งความเค้น-ความเครียด ที่ทดสอบได้ รูป 2.3 แสดงกราฟความเค้น-ความเครียด 5 ลักษณะ ดังคำอธิบายข้างล่างนี้ (หัวข้อคำอธิบายข้างล่างนี้สอดคล้องกับกราฟในรูป 2.3)

(ก) เป็นลักษณะของวัสดุที่อ่อนและไม่แข็งแรง (soft, weak) เพราะความเค้นและความเครียดที่จุดขาดมีค่าต่ำ ความชันของเส้นกราฟไม่มากนัก (มอดูลัสต่ำ)

(ข) เป็นลักษณะของวัสดุที่อ่อนและเหนียว (soft, tough) เพราะเมื่อได้รับความเค้นเพียงเล็กน้อยก็สามารถยืดได้มาก (มอดูลัสต่ำ) แต่ที่ขาดที่ความเครียดสูง ทำให้มีพื้นที่ใต้กราฟสูง

(ค) เป็นลักษณะของวัสดุที่แข็งและเปราะ (hard, brittle) เพราะความเค้นที่จุดขาดมีค่าสูง แต่ความเครียดที่จุดขาดต่ำมาก และความชันของกราฟสูง (มอดูลัสสูง)

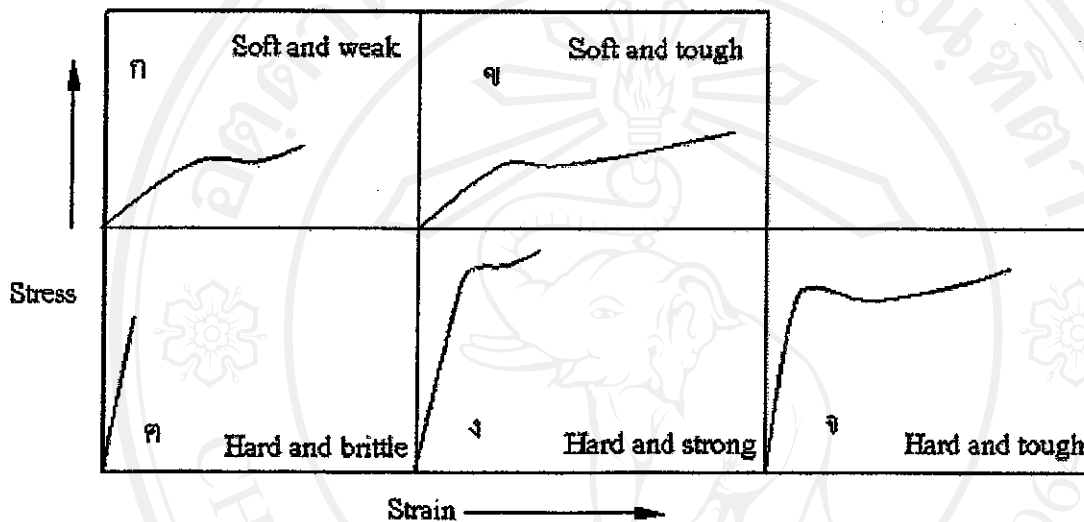
(ง) เป็นลักษณะของวัสดุที่แข็งและแข็งแรง (hard, strong) เพราะสามารถทนความเค้นได้สูงมากแต่มีความเครียดต่ำ และความชันของกราฟสูงมาก (มอดูลัสสูง) จากคำอธิบายลักษณะกราฟ พบว่าคล้ายกับวัสดุที่แข็งและเปราะแต่มีพื้นที่ใต้กราฟที่สูงกว่า

(จ) เป็นลักษณะของวัสดุที่ทั้งแข็งและเหนียว (hard, tough) เพราะทนความเค้นได้สูงมาก รวมทั้งมีความเครียดสูงมากด้วย (มอดูลัสสูง) และมีพื้นที่ใต้กราฟสูงมาก

พื้นที่ใต้กราฟความเค้น-ความเครียด บอกลักษณะความสามารถของวัสดุในการดูดกลืนพลังงานไว้ได้มากน้อยเพียงใดก่อนเกิดการแตกหัก ยิ่งพื้นที่ใต้กราฟมากแสดงว่าวัสดุมีความเหนียว

(toughness) ดังนั้นความเหนียวจะเป็นการวัดพลังงานที่ใช้ในการทำให้วัสดุเกิดการแตกหัก ซึ่งต่างจากความแข็งแรง ซึ่งเป็นการวัดความเค้นที่ใช้ในการทำให้วัสดุเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือแตกหัก

ลักษณะดังกล่าวข้างต้นนี้ อาจปรากฏในพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันได้ ถ้าเงื่อนไขในการทดสอบแตกต่างกัน สมบัติดังกล่าวสามารถสรุปเพื่อแสดงความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลกับค่าที่ได้จากการทดสอบดังแสดงในตาราง 2.1



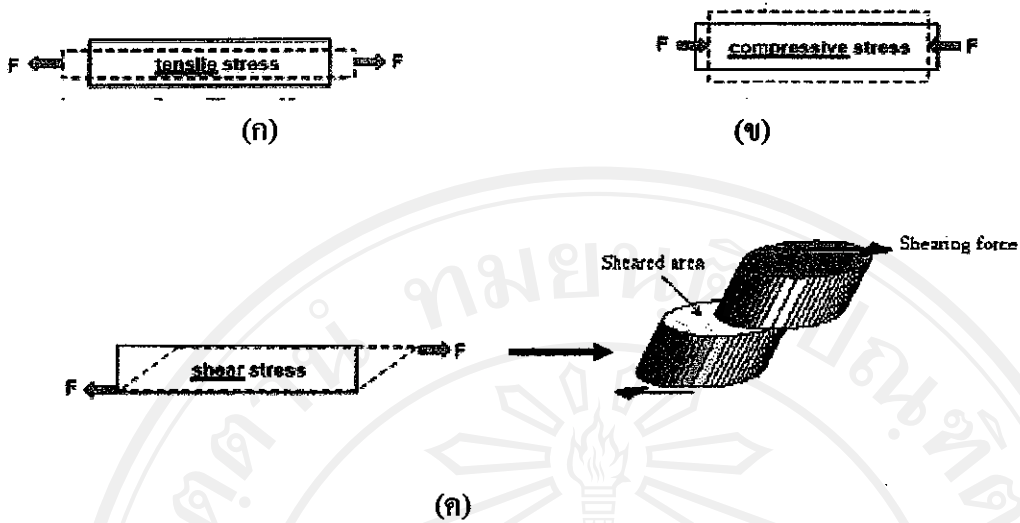
รูป 2.3 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดแสดงพฤติกรรมเชิงกลของพอลิเมอร์ในลักษณะต่างๆ กัน [32]

ตาราง 2.1 ความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์กับค่าที่ได้จากการทดลอง [31]

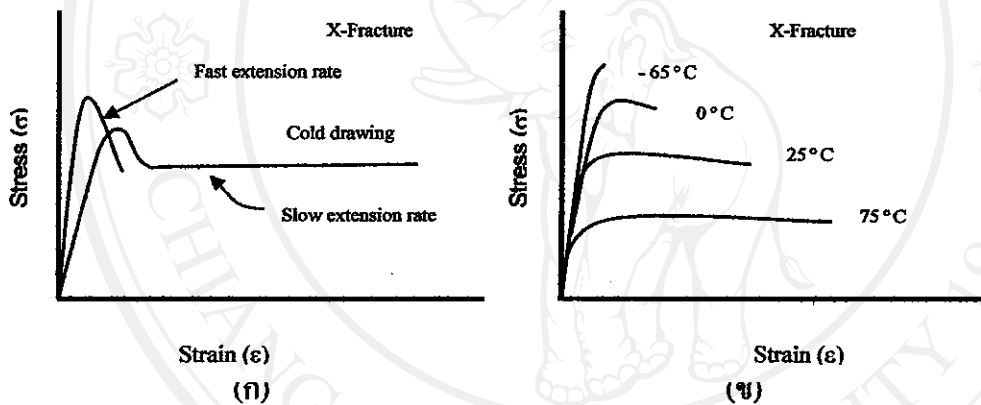
Characteristics of Stress-Strain Curve				
Description of Polymer	Modulus	Yield Stress	Ultimate Strength	Elongation at Break
Soft, weak	Low	Low	Low	Moderate
Soft, tough	Low	Low	Moderate	High
Hard, brittle	High	None	Moderate	Low
Hard, strong	High	High	High	Moderate
Hard, tough	High	High	High	High

ดังกล่าวแล้วข้างต้น พฤติกรรมเชิงกลของพอลิเมอร์อาจแตกต่างกันขึ้นกับสภาวะเงื่อนไขขณะทดสอบ ดังนั้นในการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ จำเป็นต้องระบุเงื่อนไขในการทดสอบด้วย ปัจจัยหรือเงื่อนไขที่สำคัญมีดังนี้ [33]

- (ก) ลักษณะของแรงภายนอกที่มากกระทำ แรงภายนอกที่กระทำต่อวัสดุจะมีหลายลักษณะ เช่น แรงดึง แรงอัด หรือแรงเฉือน ดังแสดงในรูป 2.4 แต่ในงานวิจัยนี้จะเป็นการทดสอบแรงดึงในแนวเส้นตรง (tensile test) ของเส้นใยเท่านั้น
- (ข) อัตราเร็วของแรงที่มากกระทำ ในกรณีทดสอบด้วยแรงดึง หมายถึงความเร็วในการดึง ถ้าออกแรงดึงวัสดุด้วยความเร็วสูงหรือดึงเร็ว ๆ ก็จะเท่ากับเป็นการออกแรงกะทันหันในการดึง โมเลกุลที่พันกันอยู่ โมเลกุลจะมีแรงต้านต่อแรงดึง และถ้าดึงเร็วเกินไปโมเลกุลไม่มีเวลาเพียงพอในการจัดตัวใหม่เพื่อตอบสนองแรงดึงนั้น ก็อาจทำให้วัสดุแตกหักหรือขาดในทางตรงกันข้ามถ้าดึงอย่างช้า ๆ โมเลกุลมีเวลาในการจัดตัวไปตามแนวแรง ทำให้ยืดได้มากและสามารถรับแรงได้สูงขึ้นก่อนขาด รูป 2.5 (ก) แสดงลักษณะของกราฟความเค้น-ความเครียดเมื่อทดสอบด้วยอัตราเร็วของแรงที่มากกระทำต่างกัน ดังนั้นการทดสอบควรใช้อัตราการดึงสอดคล้องกับการใช้งาน เพื่อทราบถึงสมบัติเชิงกลว่าเหมาะสมกับการใช้งานหรือไม่
- (ค) อุณหภูมิขณะทำการทดสอบ ถ้าทดสอบที่อุณหภูมิสูง พอลิเมอร์จะอ่อนตัว โมเลกุลมีพลังงานมากพอที่จะเคลื่อนที่ได้ง่าย นั่นคือไม่ต้องใช้แรงสูงในการทำให้พอลิเมอร์เปลี่ยนรูปร่าง ดังนั้นการทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น การทดสอบความทนแรงดึง ค่ามอดูลัสจะได้ต่ำกว่าเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิสูงกว่าดังแสดงในรูป 2.5 (ข) ดังนั้นการทดสอบ จึงต้องระบุอุณหภูมิ และควรทดสอบที่อุณหภูมิขณะใช้งานของวัสดุนั้น ๆ



รูป 2.4 ความเครียดของวัสดุภายใต้ (ก) แรงดึง (ข) แรงอัด และ (ค) แรงเฉือน



รูป 2.5 (ก) พฤติกรรมการทนแรงดึงของ PVC ด้วยอัตราการดึงที่ต่างกัน
 (ข) เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของเซลลูโลส แอซิเตท ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ขึ้น โดยตรงกับชนิดและโครงสร้างสัณฐาน โครงสร้างสัณฐานของเส้นใยที่มีทั้งความยืดหยุ่น และความแข็งแรง จะต้องมีความเป็นผลึกที่เหมาะสมไม่มากหรือน้อยเกินไป เพราะถ้ามีมาก จะทำให้เส้นใยเกิดความกระด้าง และถ้ามีน้อยเกินไป จะทำให้สามารถยืดออกได้มากเกินความต้องการ นอกจากนี้ปัจจัยของปริมาณผลึกที่ตรงเหมาะสมแล้ว ยังต้องมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลทั้งในบริเวณที่เป็นผลึกและอสัณฐาน ซึ่งสิ่งเหล่านี้มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เป็นอย่างมาก ดังนั้นการศึกษาลักษณะโครงสร้างสัณฐานภายในของพอลิเมอร์ จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้เหมาะสมกับการใช้งานเฉพาะด้าน

2.2 โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ (Morphology of Polymers)

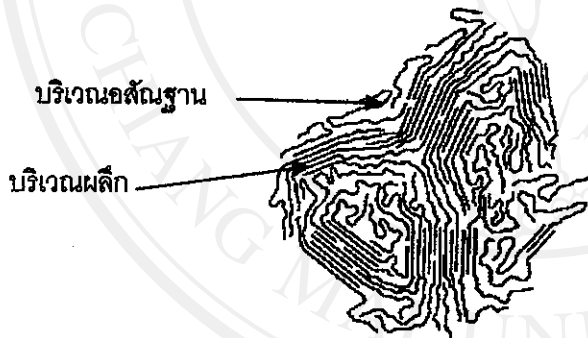
โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ คือรายละเอียดภายในโครงสร้างของพอลิเมอร์ เช่น การจัดเรียงตัวของโมเลกุล ความเป็นผลึก และ โครงสร้างย่อยหรือลักษณะทางกายภาพของโมเลกุลพอลิเมอร์ โครงสร้างพื้นฐานเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ เช่น พอลิเมอร์ที่สามารถเกิดผลึกได้ เพราะมีแรงกระทำต่อกันสูงระหว่างสายโซ่โมเลกุลจนเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบสม่ำเสมอของสายโซ่โมเลกุล จึงมีความแข็ง ดังนั้นพอลิเมอร์ชนิดนี้จึงมีความแข็งมากหรือน้อยอย่างไรก็ขึ้นอยู่กับความเป็นผลึก (crystallinity) ภายในพอลิเมอร์ด้วยนั่นเอง ส่วนพอลิเมอร์ที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) หรือ ไม่มีความเป็นผลึกเลย สายโซ่โมเลกุลจะวางตัวไม่มีระเบียบจึงมีความอ่อนนุ่มกว่า และในกรณีของพอลิเมอร์ที่มีผลึกอยู่ร่วมกับส่วนที่เป็นอสัณฐาน สมบัติจะขึ้นอยู่กับทั้งปริมาณความเป็นผลึกและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลทั้งในส่วนที่เป็นผลึกและอสัณฐาน ดังนั้นการจะปรับปรุงให้วัสดุพอลิเมอร์มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น ก็คือ การปรับปรุงโครงสร้างพื้นฐานภายในวัสดุพอลิเมอร์นั้นๆ นั่นเอง

สายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ และมีมวลโมเลกุลสูง โมเลกุลของพอลิเมอร์จึงไม่สามารถเรียงตัวเป็นระเบียบได้ง่าย เหมือนโลหะหรือสารโมเลกุลเล็ก โอกาสที่สายโซ่โมเลกุลจะเกิดผลึก (crystalline) ทั้งหมดจึงมีน้อย ส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน (amorphous) และถ้ามีบางส่วนเกิดผลึกได้ ก็เรียกว่า พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymers) ซึ่งประกอบด้วยบริเวณที่เป็นผลึก (crystalline region) ประปนกับบริเวณที่เป็น ออสัณฐาน (amorphous region) ปริมาณผลึกที่มีอยู่ เรียกว่า ดีกรีของความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ซึ่งจะมีค่าสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ แรงดึงดูดระหว่าง โมเลกุล ซึ่งหมายถึงชนิดหรือโครงสร้างโมเลกุล สภาวะขณะเกิดผลึก เช่น เกิดจากกลไกของพอลิเมอร์เหลวหรือเกิดในสภาวะสารละลาย ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน (polyethylene) สามารถเกิดผลึกได้ 100 % เพราะมีโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อน ประกอบด้วย $-CH_2-$ เท่านั้นจึงมีโอกาสเกิดผลึกได้สูงมาก แต่จะต้องทำในเงื่อนไขพิเศษ คือการเกิดผลึกในสารละลายเจือจางมากๆ [32] ในขณะที่การเกิดผลึกจากการลดอุณหภูมิของพอลิเมอร์บริสุทธิ์หลังการหลอมเหลวไม่สามารถเกิดผลึกได้สูงแม้แต่พอลิเอทิลีน ทั้งนี้เพราะสายโซ่โมเลกุลจะพันกันทำให้เกิดการขัดขวางการจัดเรียงตัวที่ดี ดังนั้น ในกรณีนี้ทั้งปริมาณและรูปแบบของผลึกที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการลดอุณหภูมิของพอลิเมอร์เหลว หรือ การให้เวลาในการเกิดผลึก นั่นคือ โครงสร้างพื้นฐานโดยรวมของพอลิเมอร์กึ่งผลึก จึงสามารถควบคุมได้ด้วยปัจจัยหรือเงื่อนไขขณะเกิดผลึก

โครงสร้างสัณฐานของการอยู่ร่วมกันของผลึกและอสัณฐานในพอลิเมอร์กึ่งผลึกมีรูปแบบได้แตกต่างกัน และสามารถถูกปรับเปลี่ยนได้ตามแรงที่กระทำ ดังนี้

รูปแบบ fringed-micelle

รูป 2.6 แสดงรูปแบบ fringed-micelle ซึ่งเป็นรูปแบบอย่างง่ายแสดงการอยู่ร่วมกันของผลึกและอสัณฐาน รูปแบบนี้มีแนวคิดมาจากการเกิดผลึกจากพอลิเมอร์เหลว ในบริเวณที่เป็นผลึก (crystalline region) อาจปรากฏเป็นผลึกเล็กๆ (crystallites) ที่มีขนาดประมาณ 100-300 Å ซึ่งมีขนาดสั้นมากเมื่อเทียบกับความยาวของทั้งโมเลกุล ผลึกเล็กๆ เหล่านี้จึงเกิดจากส่วนสั้นๆ บางส่วนของสายโซ่โมเลกุลมาจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง และระหว่างผลึกเล็กๆ เหล่านี้จะมีบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (amorphous region) แทรกอยู่ โดยเป็นส่วนของโมเลกุลที่อยู่กันอย่างระเกะระกะไม่เป็นระเบียบเนื่องจากสายโซ่โมเลกุลมีความยาวมาก (ดูรูป 2.6 ประกอบ)

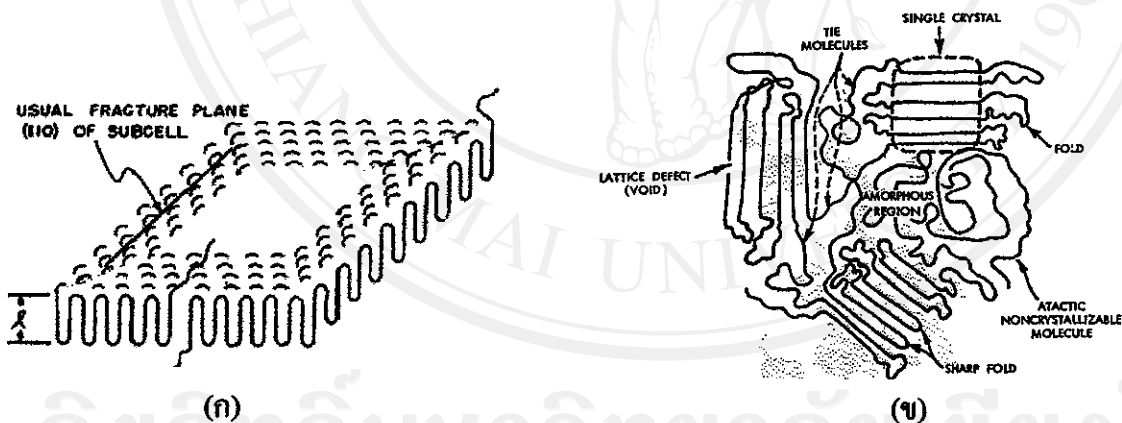


รูป 2.6 รูปแบบ fringed-micelle [34]

รูปแบบนี้สามารถใช้อธิบายถึงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่เป็นกึ่งผลึกได้ดีทีเดียว โดยเฉพาะเมื่อดึงยืดพอลิเมอร์ในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง เช่น ดึงยืดเส้นใยพอลิเมอร์ สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีการจัดเรียงตัวใหม่ในทิศทางเดียวกับแรงดึง นั่นคือ โมเลกุลทั้งในบริเวณที่เป็นผลึกและในบริเวณอสัณฐานจะจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น นอกจากการจัดเรียงตัวตามแนวแรงแล้ว ยังสามารถก่อให้เกิดปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นได้ เพราะสายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนตัวมาอยู่ร่วมกันเป็นผลึก ได้มากขึ้น สมบัติเชิงกลจึงเปลี่ยนไป เช่น มีความเหนียวและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ในทิศที่ขนานกับแรงดึง และสามารถแสดงความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลที่เปลี่ยนไป ได้ด้วยรูปแบบ fringed-micelle ที่ถูกยืดออกได้

รูปแบบ folded-chain lamellae

รูปแบบนี้ ถูกเสนอขึ้นมาหลังจากการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยว (single crystal) ของพอลิเมอร์บางชนิด เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน ซึ่งเตรียมได้จากสารละลายเจือจางมากๆ [] จากการศึกษาโครงสร้างผลึกเดี่ยวโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน(XRD) พบว่าผลึกมีความหนาประมาณ 100 Å และกว้างประมาณ 10^5 Å แต่สายโซ่โมเลกุลมีความยาวประมาณ 1000 Å และยังพบอีกว่า สายโซ่โมเลกุลมีทิศตั้งฉากกับแผ่นผลึก ดังนั้นสายโซ่โมเลกุลจะต้องเกิดการงอพับไปมา (fold) เพื่อให้มีการจัดเรียงตัวอย่างเหมาะสมในผลึกที่มีความหนาเพียง 1 ใน 10 ของความยาวสายโซ่โมเลกุล ดังนั้นรูปแบบจึงมีลักษณะเป็นแผ่นแบนๆ เรียกว่า lamella ซึ่งประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลจำนวนมากมายทับงอไปมาจนได้ผลึกเป็นแผ่นแบนๆ ดังรูป 2.7(ก) ดังนั้น ต่อมาจึงเป็นที่ยอมรับกัน โดยทั่วไปว่ารูปแบบ folded-chain lamellae ฝังตัวอยู่ในพอลิเมอร์กิ่งผลึก ในลักษณะเดียวกับรูปแบบ fringed-micelle ดังแสดงในรูป 2.7(ข) และรูปแบบนี้สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลได้ในทำนองเดียวกัน

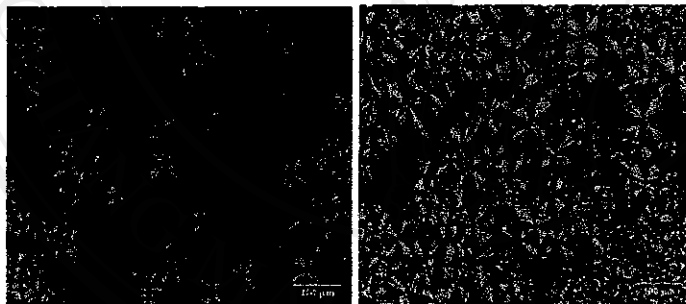


รูป 2.7 (ก) รูปแบบ folded-chain lamellar [35]

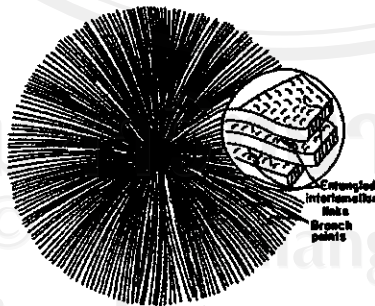
(ข) โคอะแกรมแสดง folded-chain lamellae แทรกตัวอยู่ในส่วนอสัณฐาน[36]

รูปแบบ spherulites

โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์กิ่งผลึกที่ได้จากพอลิเมอร์หลอมเหลวส่วนใหญ่จะเกิดเป็น spherulites ดังรูป 2.8(ก) ซึ่งเป็นการค้นพบโดยการติดตามการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เหลวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีการใช้แสงโพลาไรซ์ ในระยะแรกๆ เริ่มปรากฏเป็นผลึกเล็กๆ ซึ่งก็คือนิวเคลียสหนึ่งๆ แล้วแผ่ขยายรัศมีเป็นวงกว้างออกไป จนพบกับ spherulites ข้างเคียงที่กำลังโตออกมาเช่นกัน เมื่อเกิดผลึกโตมาชนกันจึงหยุด ดังนั้น spherulites จึงมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่ประกอบด้วยแผ่นของ folded-chain lamellae จำนวนมากที่เกิดร่วมกัน โดยมีส่วนที่เป็นอสัณฐานเชื่อมต่อแผ่นผลึกดังกล่าว ดังแสดงในรูป 2.8(ข) และขนาดของ spherulites สามารถควบคุมได้โดยกำหนดจำนวนของนิวเคลียสในการเกิดผลึก ถ้ามีจำนวนของนิวเคลียสเริ่มต้นมาก spherulites จะมีขนาดเล็ก และมีจำนวนมาก แต่ถ้ามีจำนวนนิวเคลียสเริ่มต้นน้อย spherulites จะมีขนาดใหญ่ และมีจำนวนน้อย โดยทั่วไป spherulites ที่พบจะมีขนาดอยู่ในระดับไมครอน โครงสร้างพื้นฐานของ spherulites สามารถใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์กิ่งผลึกได้เช่นกัน ดังจะกล่าวต่อไป



(ก)



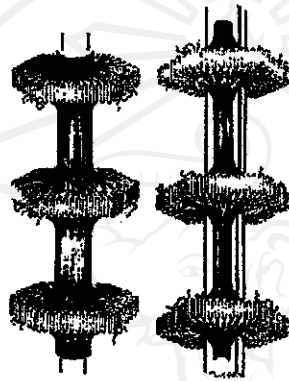
(ข)

รูป 2.8 (ก) รูปถ่าย spherulites จากกล้องจุลทรรศน์ที่มีโพลาไรซ์แสดงลักษณะเมื่อเริ่มเกิด spherulites และขยายตัวมากขึ้นในเวลาต่อมา [37]

(ข) ไดอะแกรมแสดงโครงสร้างภายใน spherulites [38]

รูปแบบ extended-chain crystals

รูปแบบนี้เป็นผลึกที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ที่ยืดยาวขนานกันเป็นแกนกลางที่มีระยะทางยาวมาก เรียกว่า extended-chain crystals และอาจมีสายโซ่โมเลกุลบางส่วนคกผลึกร่วมกันเป็นลักษณะ folded-chain lamellae เกาะรอบแกนและกระจายอยู่บนแกน รูปแบบนี้เรียกว่า shish-kabab ดังรูป 2.9 ซึ่งมักได้จากการเกิดผลึกในสารละลายเจือจางภายใต้แรงเฉือน

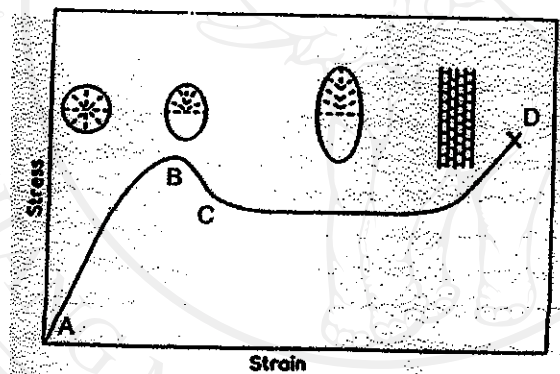


รูป 2.9 รูปแบบ shish-kabab [39]

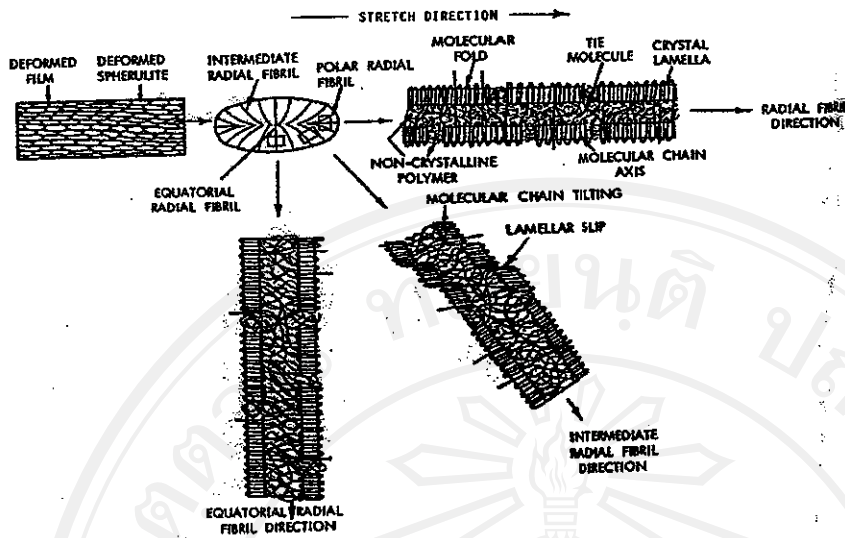
จากผลการศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับ โครงสร้างสัณฐานของพอลิเมอร์กิ่งผลึกข้างต้น พบว่ามีประโยชน์ในการอธิบายสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ เช่น โครงสร้างสัณฐานที่ประกอบด้วย spherulites ขนาดเล็กกว่าจะทนแรงกระแทก (impact strength) ได้สูงกว่า ขนาดยากและเหนียวกว่า พอลิเมอร์ที่มี spherulites ขนาดใหญ่กว่า [40] ซึ่งขนาดของ spherulites ขึ้นกับสภาวะขณะเกิดผลึก ดังกล่าวแล้วข้างต้น กล่าวคือ ถ้าทำให้พอลิเมอร์เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วขนาดของผลึกหรือขนาดของ spherulites จะมีขนาดเล็กเพราะผลึกจะเกิดขึ้นเร็วมากจึงมีนิวเคลียสเกิดขึ้นมากและอยู่ใกล้เคียงกันจนไม่มีช่องว่างเหลือสำหรับการขยายตัวของ spherulites นอกจากนี้สายโซ่โมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนย้ายในเวลาอันสั้น เพื่อเกิดเป็นผลึกจึงมีปริมาณผลึกต่ำ ในทางตรงกันข้ามถ้าให้พอลิเมอร์เย็นตัวช้าๆ ขนาดของ spherulites จะมีขนาดใหญ่และมีปริมาณผลึกมากกว่า [36]

นอกจากการควบคุมโครงสร้างสัณฐานของพอลิเมอร์กิ่งผลึกด้วยการควบคุมการเกิดผลึก โดยอัตราการลดอุณหภูมิดังกล่าวแล้ว ยังสามารถปรับ โครงสร้างสัณฐานที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์กิ่งผลึกได้ด้วยการให้แรงกระทำภายนอก เช่น การดึงยืดวัสดุในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง จะทำให้โครงสร้างสัณฐานเปลี่ยนแปลงไปและสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุได้ สำหรับโครงสร้าง

สัณฐานแบบ spherulites ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อให้แรงดึงยึดเพิ่มขึ้นเป็นลำดับ แสดงในรูป 2.10 ซึ่งสอดคล้องกับการดึงยึดเส้นใย เมื่อ spherulites ถูกดึงยึดในทิศของเส้นใย โครงสร้างสัณฐานจะถูกเปลี่ยนแปลง (ดูรูป 2.10 ประกอบ) spherulites ที่เคยเป็นทรงกลมและประกอบด้วย lamellae (แทนด้วยสัญลักษณ์ -) จะถูกดึงให้ยึดออกตามแรงดึงเช่นกัน และเมื่อถึงจุด yield spherulites จะเสียรูป (deform) และแตกออกเป็นผลึกที่เล็กกว่าและจัดเรียงตัวใหม่ตามแนวแรงดึง จนสุดท้ายเป็น microfibrillar structure ซึ่งเป็นโครงสร้างสัณฐานที่แข็งแรง สามารถรับแรงได้ดีและไม่เปลี่ยนแปลงอีกจนวัสดุขาด ทั้งนี้เพราะ ทั้งสายโซ่โมเลกุลและผลึกได้จัดเรียงตัวดีที่สุดตามแนวแรงดึง เมื่อให้แรงต่อไปจะไปทำลายพันธะโคเวเลนต์จนขนาดนั้นเอง ดังนั้นการดึงยึดเส้นใยจึงเป็นการเพิ่มความแข็งแรงให้แก่เส้นใยนั่นเอง รูป 2.11 แสดงผลของการดึงยึดในรายละเอียดต่อโครงสร้างสัณฐานในระดับ lamellae ในทิศทางที่แตกต่างกัน [36]



รูป 2.10 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสัณฐานแบบสเฟียรูไลต์ที่ขณะดึงยึดสัมพันธ์กับเส้นโค้ง
ความเค้น-ความเครียด [41](สัญลักษณ์ - ในสเฟียรูไลต์แสดงถึง lamellae ของผลึก)



รูป 2.11 โคอะแกรมแสดงผลการดึงยึดต่อโครงสร้างพื้นฐานในระดับ lamellae ในทิศทางต่างๆ

งานวิจัยนี้จะขึ้นรูปเส้นใยพอลิเมอร์แบบปั่นหลอม ซึ่งเป็นการเกิดพอลิเมอร์กิ่งผลึกจากการลดอุณหภูมิลงจากพอลิเมอร์เหลว จึงได้โครงสร้างพื้นฐานแบบ spherulites [28] ดังนั้น จึงสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้ด้วยการดึงยึด ดังอธิบายในหัวข้อต่อไป

2.3 การดึงยึดขณะร้อน (Hot-Drawing)

การดึงยึดเส้นใยเป็นการให้แรงจากภายนอก เพื่อดึงเส้นใยให้ยาวขึ้น ซึ่งจะมีผลทำให้มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลขนานกันไปในแนวเดียวกับทิศของแรงดึง นอกจากนี้ การที่โมเลกุลมาเรียงขนานกัน สามารถเกิดเป็นผลึกเพิ่มขึ้นได้ ซึ่งการเกิดผลึกและการจัดเรียงตัวที่ดีทำให้เส้นใยมีความแข็งแรงมากขึ้น โดยส่วนใหญ่แล้วการดึงยึดเส้นใยในทางอุตสาหกรรมจะทำการดึงยึดขณะเย็น (cold drawing) กล่าวคือ ทำที่อุณหภูมิลดลงใกล้เคียงกับอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ การดึงยึดขณะเย็น ในกรณีของพอลิเมอร์บางชนิด พบว่าเกิด necking มีลักษณะคล้ายคอขวดดังในรูป 2.12 ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐานอย่างมากในบางบริเวณ เนื่องจากได้รับแรงเค้นที่ไม่สม่ำเสมอ ด้วยสาเหตุหลายประการ แต่อย่างไรก็ตาม บริเวณคอขวดนี้ก็เป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐาน ให้มีการจัดเรียงตัวตามแนวเส้นใยดีขึ้น

การดึงยึดที่อุณหภูมิต่ำสำหรับพอลิเมอร์บางชนิด ไม่สามารถทำได้ ทั้งนี้เพราะวัสดุจะขาดได้ง่าย หรือไม่สามรถยึดได้มากนักก่อนขาด ทำให้การจัดเรียงตัวไม่ดีพอ เพื่อให้การจัดเรียงตัวเป็นไปได้และเรียงตัวได้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ การดึงยึดขณะร้อนจึงถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้

การดึงยืดขณะร้อน หมายถึงการดึงยืดที่อุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้น และมีอิสระในการเคลื่อนย้ายได้ง่ายและรวดเร็วตามแรงดึง ในกรณีนี้จึงไม่เกิด necking เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยจะเล็กลงสม่ำเสมอตลอดทั้งเส้นขณะดึงยืด นั่นคือ การดึงยืดขณะร้อนจึงเป็นกระบวนการใช้ความร้อนช่วยในการดึงยืดเส้นใยนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตาม เพื่อให้การจัดเรียงตัวเกิดขึ้นอย่างควบคุมได้ ทั้งอุณหภูมิ(พลังงาน)และอัตราเร็วการดึงยืดเส้นใยต้องมีความสอดคล้องกัน ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องควบคุมขณะดึงยืดเส้นใย



รูป 2.12 การเกิดคอขวด (necking) ขณะดึงยืด

2.4 การแอนนีส (Annealing)

นอกจากการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยกระบวนการดึงยืดแล้ว การแอนนีสก็เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่สามารถปรับปรุงเส้นใยได้เช่นกัน การแอนนีส หมายถึงการให้ความร้อนแก่เส้นใย โมเลกุลก็จะมีพลังงานสูงขึ้นแล้วเกิดการเคลื่อนย้ายจนสามารถเกิดผลึกได้ ซึ่งจะทำให้สมบัติเปลี่ยนไป การเกิดผลึกจะเกิดได้มากน้อยเท่าไรและมีรูปแบบอย่างไรขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ (พลังงาน) กับเวลาของการแอนนีส ปกติจะทำการแอนนีสในช่วงอุณหภูมิของการเกิดผลึก (T_c) ของพอลิเมอร์นั้นๆ □ ซึ่งเป็นช่วงที่สูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว แต่ต่ำกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลว นอกจากนี้การแอนนีสเส้นใยอาจทำได้ 2 ลักษณะเพื่อวัตถุประสงค์ที่ต่างกัน คือ การแอนนีสทำหลังจากมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลด้วยการดึงยืด แล้วจึงให้ความยาวคงที่เพื่อไม่ให้สามารถหดได้ ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นใหม่ในระหว่างการแอนนีส จะถูกเหนี่ยวนำให้มีทิศทางไปในแนวเดียวกับทิศทางการจัดเรียงตัวเดิมของ โมเลกุล เรียกการแอนนีสแบบนี้ว่า การแอนนีสแบบตรึง (fixed annealing) การแอนนีสอีกลักษณะเป็นการแอนนีสแบบอิสระ (free annealing) หมายถึงการปล่อยเส้นใยออกจากกระสวย ไม่ตรึงความยาวให้คงที่ แล้วแอนนีสในอุณหภูมิที่เหมาะสม การทำเช่นนี้ผลึกที่เกิดขึ้นขณะแอนนีสจะมีอิสระในการเรียงตัว นั่นคือ มีทิศทางการจัดตัวแบบสุ่ม (unoriented crystallites) ซึ่งให้ผลต่อสมบัติเชิงกลของเส้นใยที่แตกต่างกัน กล่าวคือ การเกิดผลึกของเส้นใยในทิศของเส้นใยจะทำให้เส้นใยแข็งแรงขึ้น ขณะที่การเกิดผลึกแบบสุ่ม ทำให้เส้นใยกระด้าง เปราะ ไม่แข็งแรงในแนวเส้นใย ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใย จึงเหมาะสมที่จะทำการแอนนีสแบบตรึง