

บทที่ 5

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์โคและเทอร์พอลิเมอร์

โคและเทอร์พอลิเมอร์แบบสุ่มของ LL, CL และ G สังเคราะห์ได้โดยผ่านกระบวนการบัลค์พอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (bulk ring-opening polymerisation) ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยใช้สแตนนีสแอซิติทเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ได้โคพอลิเมอร์ P(LL-co-CL) อัตราส่วน LL : CL เท่ากับ 75 : 25 mol % และเทอร์พอลิเมอร์ P(LL-co-CL-co-G) อัตราส่วน LL : CL : G เท่ากับ 73 : 16 : 11 mol % ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ พบว่าเทอร์พอลิเมอร์เป็นแบบสุ่มแต่เทอร์พอลิเมอร์เป็นแบบสุ่มไม่สมบูรณ์ โดยมีความยาวของบล็อก LL เฉลี่ย เท่ากับ 6 และ 4 สำหรับโคและเทอร์พอลิเมอร์ ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ได้ค่า \bar{M}_n เท่ากับ 10760 \bar{M}_w เท่ากับ 28400 มีค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (\bar{M}_w/\bar{M}_n) เท่ากับ 2.64 สำหรับโคพอลิเมอร์ และเทอร์พอลิเมอร์มีค่า \bar{M}_n เท่ากับ 12670 และ \bar{M}_w เท่ากับ 24850 มีค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (\bar{M}_w/\bar{M}_n) เท่ากับ 1.96 ความหนืดอินทรีนสิก $[\eta]$ ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ในเตตระไฮโดรฟลูอเรน ที่อุณหภูมิ 40 °C มีค่าเท่ากับ 0.59 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ทั้งสองมีค่าสูงเพียงพอสามารถปั่นเป็นเส้นใยได้

การศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค DSC และ TG พบว่า P(LL-co-CL) ไม่ปรากฏ T_g ในช่วงอุณหภูมิที่วิเคราะห์ แต่แสดงอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m , peak) ที่อุณหภูมิ 144 °C โดยมีความร้อนของการหลอมผลึก (ΔH_m) เท่ากับ 24.8 J.g⁻¹ ขณะที่ P(LL-co-CL-co-G) แสดงค่า T_g ที่อุณหภูมิ 31 °C และหลอมเหลว (T_m , peak) ที่อุณหภูมิ 120 °C โดยมี ΔH_m เท่ากับ 15.5 J.g⁻¹ ในพอลิเมอร์ทั้งสองไม่ปรากฏ T_c เลย จากการเปรียบเทียบค่า ΔH_m ในทั้งสองพอลิเมอร์อาจกล่าวได้ว่าโคพอลิเมอร์เกิดผลึกได้มากกว่าเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้ความแม่นยำของการเปรียบเทียบขึ้นอยู่กับ การกำหนดขอบเขตของ baseline ในการคำนวณ ΔH_m จากเทอร์โมแกรม (ดูรูป 3.25-3.26 ประกอบ) แต่อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ทั้งสองมีอุณหภูมิการสลายตัว (T_d) ใกล้เคียงกันคือ เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 262 และ 251 °C สำหรับโคและเทอร์พอลิเมอร์ ตามลำดับ การสูญเสียน้ำหนักเป็นแบบขั้นตอนเดียวในทั้งสองกรณี อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) และอุณหภูมิการสลายตัว (T_d)

เป็นข้อมูลสำคัญที่ใช้กำหนดอุณหภูมิในการหลอมพอลิเมอร์เพื่อการปั่นหลอมเส้นใย โดยต้องกำหนดอุณหภูมิในการหลอมพอลิเมอร์ให้มีความหนืดที่เหมาะสมที่จะปั่นเป็นเส้นใยได้ และต้องไม่ให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์ขณะอยู่ในกระบวนการปั่นเส้นใย

5.2 การผลิตเส้นใยโคและเทอร์พอลิเมอร์ด้วยกระบวนการปั่นหลอม

การผลิตเส้นใยทำโดยกระบวนการปั่นหลอมที่อุณหภูมิ 155 และ 125 °C สำหรับ P(LL-co-CL) และ P(LL-co-CL-co-G) ผ่านรูสปินเนอร์ที่มีรูขนาด 1.0 mm ลงในน้ำเย็น 10-15 °C เส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.6-0.8 mm เส้นใยมีลักษณะใส ไม่มีสี มีผิวเรียบและไม่มีฟองอากาศอยู่ภายใน ซึ่งเป็นเพราะได้ทำการอัดพอลิเมอร์ให้เป็นแท่ง ก่อนทำการปั่นหลอมเส้นใย

ผลจากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของเส้นใยปั่นหลอมด้วยเทคนิค DSC พบว่าเส้นใยมีโครงสร้างภายในเป็นอสัณฐานเกือบทั้งหมด เนื่องจากเส้นใยถูกปั่นลงสู่ น้ำเย็นทันที นอกจากนี้ยังพบอีกว่าเทอร์พอลิเมอร์เกิดผลึกได้ช้ากว่าเนื่องจากมี LL ในปริมาณที่น้อยกว่าเล็กน้อย และยังมี CL และ G ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกันแทรกอยู่อย่างสุ่ม และเมื่อทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal Mechanical Testing Machine พบว่าเส้นใยไม่แข็งแรงสามารถยืดได้มาก (stress at break < 10 และ strain at break > 1200 %) ทั้งนี้เพราะโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอสัณฐาน

5.3 การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยปั่นหลอม

เส้นใยปั่นหลอมของโคและเทอร์พอลิเมอร์ถูกนำมาดัดยัดที่อุณหภูมิต่างๆ และพบว่าสามารถดัดยัดได้ที่อุณหภูมิ 50-80 °C และในช่วงของอุณหภูมินี้ พบว่าการดัดยัดเส้นใยที่อุณหภูมิ 70 และ 50 °C ได้เส้นใยที่แข็งแรงที่สุดสำหรับโคและเทอร์พอลิเมอร์ ตามลำดับ ความแข็งแรงหลังการดัดยัดมีค่าเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 3000 % ของเส้นใยปั่นหลอม (ดูตาราง 4.4) ซึ่งเป็นผลของการมีผลึกเพิ่มขึ้น และมีการจัดเรียงตัวที่ดีของโมเลกุลเนื่องจากการดัดยัด และการจัดเรียงตัวจะเกิดขึ้นได้ดีต่อเมื่ออัตราเร็วในการดัดยัดเพียงพอในการเหนี่ยวนำให้โมเลกุลสามารถเรียงตัวตามแนวแรงได้ ณ อุณหภูมิขณะดัดยัด นั่นคือพลังงานที่โมเลกุลได้รับเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิหนึ่งๆ และแรงเหนี่ยวนำให้เกิดการจัดเรียงตัวด้วยการดัดยัดจะต้องสอดคล้องกัน

ปัจจัยสำคัญที่ต้องกล่าวถึงคือ อัตราส่วนการยืด (λ) เป็นที่รู้กันทั่วไปว่า ยิ่งดัดยัดเส้นใยให้ มีอัตราส่วนการยืดสูงเท่าไร เส้นใยจะยังมีการจัดเรียงตัวดีขึ้นเท่านั้น และจะมีความแข็งแรงมากขึ้น

ด้วยเช่นกัน แต่ในกรณีการดึงยืดที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น ย่อมเป็นไปได้อย่างมากที่จะสามารถดึงยืดได้มาก เพราะโมเลกุลมีพลังงานสูงจะเคลื่อนย้ายได้ง่ายจึงยืดออก แต่อาจไม่สามารถถูกเหนี่ยวนำให้จัดเรียงตัวให้ดีได้ เพราะแรงยึดเหนี่ยวไม่สามารถเอาชนะแรงเคลื่อนย้ายแบบสุ่มของโมเลกุลขณะร้อนได้ ดังเช่นผลการดึงยืดที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องมีอัตราเร็วในการดึงยืดสอดคล้องกับอุณหภูมิขณะดึงยืด

หลังการดึงยืดเส้นใยปั่นหลอมครั้งหนึ่งแล้ว อาจเพิ่มค่าอัตราส่วนการยืดได้อีกด้วยการดึงยืดครั้งที่ 2 โดยผ่านกระบวนการผ่อนคลายโมเลกุล (molecular relaxation) ด้วยการแอนนิลที่อุณหภูมิสูงขึ้น และผลการแอนนิลเส้นใย ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังการดึงยืดครั้งแรกที่ 50 °C พบว่า เส้นใยมีความแข็งแรงลดลงแต่มีความยืดหยุ่นมากขึ้น (มีค่า stress at break = 158 MPa และ strain at break = 209 % สำหรับโคพอลิเมอร์ และ stress at break = 153 MPa และ strain at break = 249 % สำหรับเทอร์พอลิเมอร์) กล่าวคือ เส้นใยมีความอ่อนนุ่มกว่าเส้นใยที่ถูกดึงยืดในครั้งแรกที่อุณหภูมิ 50 °C ทั้งนี้เพราะหลังการแอนนิลโมเลกุลจะอยู่ในสภาวะผ่อนคลายและจะสามารถดึงยืดได้อีกครั้ง แต่ผลพบว่า การดึงยืดครั้งที่ 2 ทำได้ยากขึ้น โดยเส้นใยมักขาดหรือหลุดจากคีมคีบ และสามารถยืดออกได้น้อยลง จากความพยายามดึงยืดให้ได้อัตราส่วนการยืดสูงขึ้นสามารถทำได้ที่อุณหภูมิ 60 °C และจากผลการทดสอบ พบว่าเส้นใยมีความสามารถยืดได้น้อยลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของ โคพอลิเมอร์ ในขณะที่เทอร์พอลิเมอร์มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นชัดเจน (ดูรูป 4.35-4.36 ประกอบ)

จากผลการศึกษาที่สอดคล้องกันทั้ง โคและเทอร์พอลิเมอร์นี้ สามารถกล่าวได้ว่ากระบวนการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใย สามารถทำได้ด้วยการดึงยืดสลับกับการแอนนิล โดยควบคุมให้อัตราการดึงยืด อุณหภูมิ และเวลาในการแอนนิลมีความเหมาะสม ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องควบคุมให้ได้การจัดเรียงตัวที่ดี

ตัวปัจจัยหนึ่งที่บ่งชี้ถึงความแข็งแรงของเส้นใยคือ ปริมาณผลึก จากเทอร์โมแกรม DSC พบว่าเส้นใยหลังการดึงยืดเกือบทุกเงื่อนไข แสดงพีค (T_{stress}) ที่อุณหภูมิช่วง 48-70 °C แต่พีคตำแหน่งนี้ไม่ปรากฏเลยในกรณีเส้นใยปั่นหลอม นอกจากนี้ ลักษณะของพีคคมชัดมาก และไม่ น่าจะเชื่อได้ว่าเป็นพีคการหลอมผลึกของ CL ซึ่งมี $T_m = 60$ °C เพราะมี CL ในปริมาณที่น้อย ในการดึงยืดที่ทุกอุณหภูมิ ได้ทำด้วยอัตราการดึงยืดที่สูงมาก ทั้งนี้เพื่อควบคุมการจัดเรียงตัว แต่อาจส่งผลให้โมเลกุลเกิดความเค้น (stress) ในบางตำแหน่งของโครงสร้างจนปรากฏเป็นพีคดังกล่าวเมื่อให้ความร้อนขณะวิเคราะห์ด้วย DSC ซึ่งปรากฏการณ์นี้คล้ายกับการเกิดพีคที่มักปรากฏควบคู่กับอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) หลักฐานอื่นที่สนับสนุนความเชื่อนี้คือ เมื่อเส้นใยถูกดึงยืดที่อุณหภูมิ 80 °C พีคนี้มีขนาดเล็กลงในกรณี โคพอลิเมอร์ และหายไปในการเทอร์พอลิเมอร์

นอกจากนี้เมื่อแอนนิลเส้นใย พืดนี้หายไปในกรณีโคพอลิเมอร์ และถึงแม้จะปรากฏพืดในกรณีเทอร์พอลิเมอร์ แต่ก็มีพื้นที่ได้พืดน้อย ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อแอนนิลหรือการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง โมเลกุลจึงถูกลดความตึงลงนั่นเอง การปรากฏความตึงภายใน โครงสร้างเป็นการบ่งชี้ถึงสภาวะที่ไม่ผ่อนคลาย เมื่อใดที่เส้นใยได้รับอุณหภูมิสูงเพียงพอ โมเลกุลจะปรับสภาพเข้าสู่สภาวะที่เหมาะสม และอาจทำให้สมบัติทางกายภาพของเส้นใยเปลี่ยนแปลงได้มาก ดังนั้นงานวิจัยที่จะทำต่อไป ควรต้องทำการศึกษาวงจรชีวิตความตึงภายใน โครงสร้างลง ซึ่งสามารถทำได้โดยการแอนนิลแบบตรง เพื่อควบคุมการจัดเรียงตัวของ โมเลกุล ผลการแอนนิลจะขึ้นอย่างมากกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ ซึ่งต้องกำหนดให้เหมาะสมต่อไป

ข้อสังเกตที่ควรกล่าวถึงอีกอย่างคือ โทพอลิเมอร์ปรากฏพืดการหลอมผลึกที่อุณหภูมิ (145-148 °C) สูงกว่าของเทอร์พอลิเมอร์ (109-116 °C) แสดงให้เห็นว่าผลึกที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นของ α -form ของ poly(L-lactide) [28] มีความหนาแน่นกว่าในกรณีของโคพอลิเมอร์ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากกรณี LL ปริมาณสูงกว่า ทำให้สามารถเกิดผลึกของ LL ที่ยาวกว่า จึงเกิดผลึกได้ง่ายและมีโอกาสเกิดผลึกที่หนาแน่นกว่าด้วย ขณะที่เทอร์พอลิเมอร์มีทั้ง CL และ G ที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันแทรกอยู่อย่างสุ่ม

เมื่อเปรียบเทียบเส้นใยที่ผลิตได้จาก โคนและเทอร์พอลิเมอร์กับไหมละลายเชิงพาณิชย์ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน (USP 3-0) พบว่าเส้นใยที่ผลิตได้ยังมีความแข็งแรงน้อยกว่า ความแข็งแรงอาจเพิ่มขึ้นได้อีก หากเส้นใยปั่นหลอมมีขนาดใหญ่ขึ้นและสามารถผ่านกระบวนการดัดยัดสลักกับการแอนนิลได้หลายครั้ง

จากผลการศึกษาการผลิตและปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยโคและเทอร์พอลิเมอร์สามารถสรุปสาระสำคัญเป็นข้อๆ ดังนี้

- (1) เส้นใยปั่นหลอมที่ผลิตได้มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ไม่แข็งแรง สามารถยืดออกได้มาก เพราะเส้นใยถูกปั่นหลอมลงสู่ น้ำเย็น
- (2) เมื่อดัดยัดเส้นใยปั่นหลอมที่อุณหภูมิในช่วง 50-80 °C ด้วยอัตราเร็วสูงสุดทำให้เส้นใยมีความแข็งแรงขึ้นถึงประมาณ 3000 %
- (3) การแอนนิลเส้นใยที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมจะทำให้มีทั้งผลึกเกิดขึ้นและมีการปรับตัวของโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานให้สามารถดัดยัดเส้นใยได้อีก ซึ่งการดัดยัดอีกครั้งสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้แก่เส้นใยได้ และหากกระบวนการดัดยัดสลักกับการแอนนิลสามารถทำได้ต่อเนื่องหลายครั้ง คาดว่าจะได้เส้นใยที่แข็งแรงมากขึ้นได้อีก