

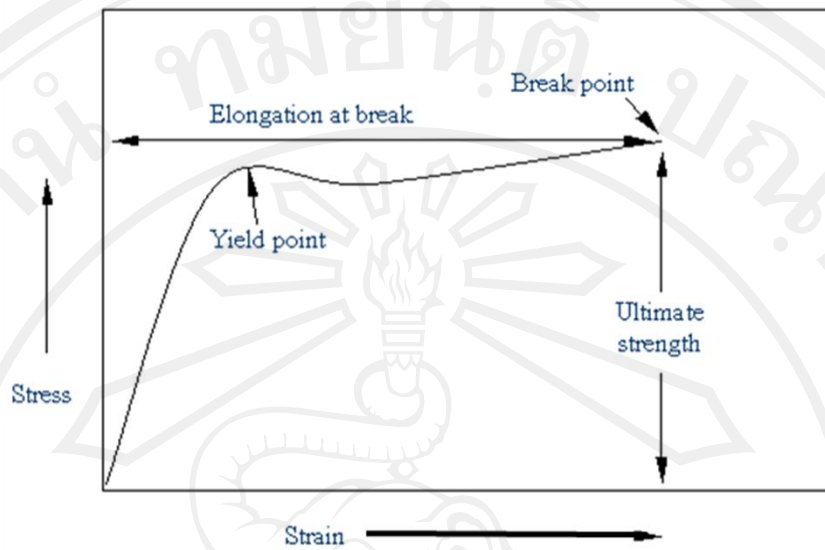
บทที่ 2

สมบัติเชิงกลและโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์

สมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของวัสดุใดๆ หมายถึง ความสามารถในการตอบสนองเมื่อได้รับแรงภายนอกที่มากกระทำ เช่น แรงดัน แรงกด หรือแรงกระแทก เมื่อได้รับแรงที่มากกระทำแล้ว วัสดุจะพยายามปรับตัวเพื่อลดผลของแรงที่มากกระทำเหล่านั้น โดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเช่น หดเข้าเมื่อได้รับแรงกด หรือยืดออกเมื่อได้รับแรงดึง บางครั้งอาจสูญเสียสภาพเดิมหรือแตกหักเสียหายถ้าแรงที่มากกระทำต่อวัสดุนั้นเกินกว่าวัสดุจะรับได้ ดังนั้นก่อนจะนำวัสดุไปใช้งานจึงต้องทดสอบวัสดุว่าสามารถรับแรงได้มากน้อยอย่างไร ซึ่งในงานวิจัยนี้ วัสดุที่ใช้ในการศึกษาเป็นเส้นใยที่ผลิตจากพอลิเมอร์ เพื่อนำมาใช้ในการเย็บแผลด้านงานศัลยกรรม สมบัติเชิงกลที่ต้องทดสอบ คือ ความทนต่อแรงดึง ซึ่งต้องได้สมบัติที่มีความแข็งแรงเพื่อสามารถยึดแผลให้ติดกันและมีความยืดหยุ่นที่เหมาะสมเพื่อความสะดวกในการเย็บแผล สมบัติเชิงกลของวัสดุสามารถควบคุมได้ตั้งแต่การเลือกมอนอเมอร์เพื่อนำมาสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ กระบวนการสังเคราะห์ กระบวนการผลิตและปรับปรุงโครงสร้างพื้นฐานของเส้นใย เนื่องจากโครงสร้างพื้นฐานมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติเชิงกลของเส้นใย ซึ่งจะกล่าวต่อไป

2.1 สมบัติเชิงกลของเส้นใย (Fiber Mechanical Properties)

สมบัติเชิงกลที่สำคัญสำหรับเส้นใย คือ ความทนแรงดึง (tensile strength) ซึ่งทดสอบได้โดยการให้แรงดึงในแนวเส้นใย เส้นใยจะตอบสนองต่อแรงดึงโดยการยืดออกในแนวเดียวกับแรงดึง การยืดออกจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความสามารถในการทนแรงดึงของเส้นใยเองและแรงที่มากระทำ ซึ่งนิยมแสดงผลการทดสอบในรูปของกราฟระหว่างความเค้นและความเครียด (stress-strain curve) ดังรูป 2.1 โดยมีเทอมสำคัญที่มีความหมายต่อสมบัติเชิงกลดังนี้



รูป 2.1 กราฟความเค้น-ความเครียด [25]

ความหมายของเทอมในรูป 2.1 มีดังนี้

Yield point	จุดคราก คือ จุดแรกบนเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด ณ จุดนี้ความเครียดจะเพิ่มขึ้นในขณะที่ความเค้นไม่ได้เพิ่มขึ้น
Break point	จุดที่ชิ้นงานขาดหรือแตกออก
Elongation at break	การยืดตัวขณะที่ชิ้นงานขาดหรือแตกออก
Ultimate strength	ความแข็งแรงมากที่สุดที่ชิ้นงานสามารถต้านทานได้เมื่อถูกแรงภายนอกกระทำ

ความเค้น (stress : σ) เป็นอัตราส่วนของแรง (F) ที่มากระทำต่อวัสดุกับพื้นที่หน้าตัด (A) ของวัสดุนั้นๆ จึงมีหน่วยเป็น Nm^{-2} หรือ Pascal (Pa) ใน SI units (System of International Units)

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

ลักษณะความเค้นที่เกิดขึ้นภายในวัสดุจะขึ้นอยู่กับลักษณะของแรงภายนอกที่มากระทำว่าเป็นแรงดึง (tension) แรงอัด (compression) หรือแรงเฉือน (shear force) แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะแรงดึงเท่านั้น

ความเครียด (strain : ϵ) เมื่อวัสดุถูกแรงมากระทำในลักษณะดึงยืด วัสดุจะมีการเปลี่ยนแปลงความยาว ความเครียดเป็นอัตราส่วนของความยาวที่เปลี่ยนแปลงต่อความยาวเดิมดังนี้

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

เมื่อ ϵ คือ ความเครียดไม่มีหน่วย

ΔL คือ ความยาวที่เปลี่ยนไป ($L - L_0$)

L_0 คือ ความยาวเดิม

ความเครียดอาจจะเขียนในรูปของ Percentage strain หรือ % strain หรือ extension ดังนี้

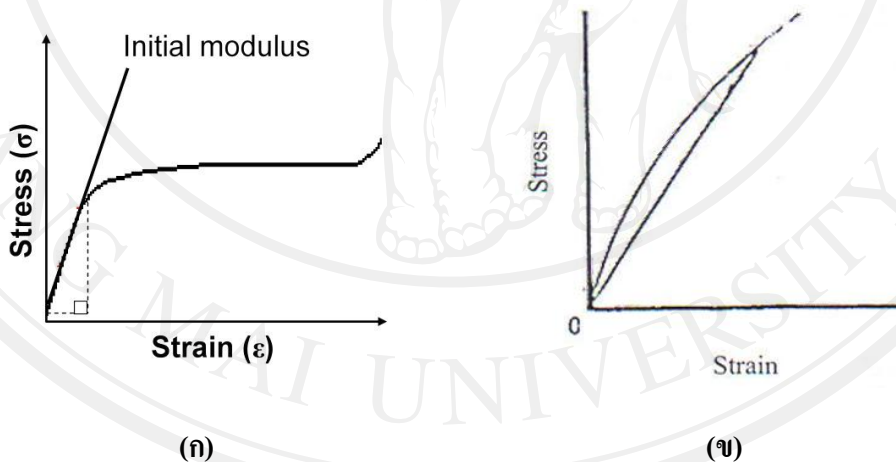
$$\text{เปอร์เซ็นต์ความเครียด (\% strain)} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%$$

จุดคราก (yield point) คือ จุดเปลี่ยนโครงสร้างพื้นฐานถาวร เมื่อวัสดุถูกให้แรงดึงจากจุดเริ่มต้นวัสดุนั้นจะยืดออกในระยะแรก ความสัมพันธ์ของความเค้นกับความเครียด ในระยะแรกอาจเป็นสัดส่วนโดยตรง ความสัมพันธ์โดยตรงนี้เรียกว่า Hook's law สมบัติของวัสดุในบริเวณนี้แสดงความเป็นอีลาสติก (elasticity) หมายถึงสมบัติของวัสดุที่สามารถกลับคืนรูปเดิมได้ทันทีเมื่อเอาแรงดึงออกไป แต่เมื่อให้แรงมากขึ้นอีกจนวัสดุอาจสามารถกลับรูปเดิมได้แต่ต้องใช้เวลา หรืออาจกลับคืนรูปเดิมไม่ได้อีกเลย เรียกสมบัตินี้ว่า ความเป็นพลาสติก (plasticity) สมบัตินี้ดังกล่าวเกิดขึ้นหลังจุดครากและเมื่อให้แรงต่อไป วัสดุจะยืดออกจนขาด (break point)

ยังมอดูลัส (Young Modulus : E) หรือเรียกสั้นๆว่า มอดูลัส คือ อัตราส่วนระหว่างความเค้นต่อความเครียด (หรือความชันในช่วงแรกของเส้นกราฟ) เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ หรือความสามารถในการโค้งงอ ถ้ามีค่าต่ำแสดงว่า โค้งงอได้ดี แต่หากมีค่าสูงจะโค้งงอได้ยาก วัสดุนั้นแข็ง

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

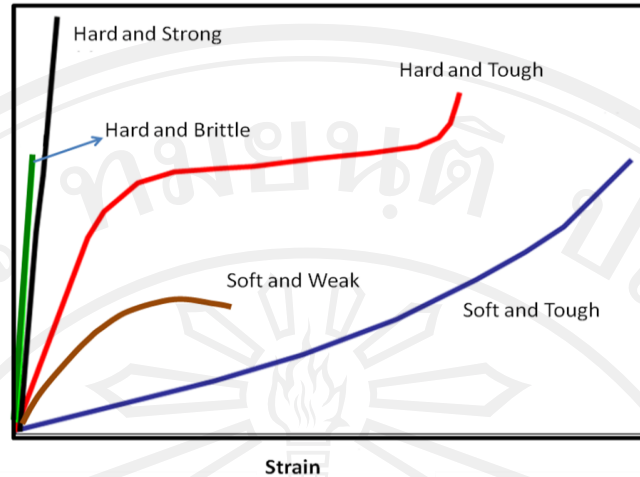
ค่ามอดูลัสสามารถหาได้จากการวัดความชัน (slope) ของกราฟความเค้น-ความเครียด แต่ค่าความชันของกราฟสำหรับวัสดุพอลิเมอร์บางชนิดอาจไม่คงที่เมื่อความเค้นเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่ามอดูลัสจึงอาจพิจารณาที่ความชันเริ่มต้น (initial modulus) หรือความชันของเส้นตรงจากจุดเริ่มต้นถึงจุดที่กำหนด เช่น 1 % strain เป็นต้น เรียกความชันชนิดนี้ว่า โมดูลัสซีแคนท์ (Secant modulus) รูป 2.2 แสดงการหาค่ามอดูลัสบนกราฟเส้นโค้งความเค้น-ความเครียดในทั้งสองแบบ



รูป 2.2 การหาค่ามอดูลัส (ก) initial modulus

(ข) secant modulus

รูปกราฟความเค้น-ความเครียด แสดงถึงสมบัติเชิงกลซึ่งพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง อาจแสดงสมบัติแตกต่างกันได้ เมื่อการทดสอบอยู่ภายใต้เงื่อนไขต่างกัน เช่น ณ อุณหภูมิ หรือ อัตราเร็วในการดึงตัวอย่างต่างกัน รูป 2.3 แสดงกราฟที่มีรูปร่างแตกต่างกัน ซึ่งบ่งบอกถึงสมบัติเชิงกลที่ต่างกัน ดังนี้



รูปที่ 2.3 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ที่มีสมบัติแตกต่างกัน [25]

ความหมายของเทอมต่างๆ ในรูป 2.3 เป็นดังนี้

Hard and Brittle

พอลิเมอร์ยืดตัวได้น้อยจะได้กราฟที่มีความชันสูงมาก และเมื่อเพิ่มความเค้นถึงค่าหนึ่งจะทำให้ชิ้นตัวอย่างไม่สามารถทนได้อีกจึงขาด ส่งผลให้กราฟมีความยาวนานน้อยที่สุด เป็นสมบัติแบบพลาสติกชนิดแข็งเกร็ง (rigid plastic)

Hard and Strong

พอลิเมอร์ยืดตัวได้น้อยเช่นเดียวกับพลาสติกแบบแข็งเกร็ง แต่จะทนความเค้นได้มากกว่า ทำให้ได้กราฟที่มีความชันใกล้เคียงกับชนิดแรก แต่ความยาวมากกว่า

Hard and Tough

พอลิเมอร์ยืดตัวได้ค่อนข้างน้อยในช่วงแรกเมื่อเพิ่มความเค้น จนถึงขณะหนึ่งจะเปลี่ยนเป็นยืดตัวอย่างมาก แล้วกลับมายืดตัวได้น้อยอีกระยะหนึ่ง ก่อนที่จะขาด เป็นสมบัติแบบพลาสติกชนิดยืดหยุ่น (flexible plastic) มักจะพบในพอลิเมอร์ที่เป็นแบบกึ่งผลึก

Soft and Weak

พอลิเมอร์ยืดตัวได้มากพอสมควร แต่ความชันต่ำ และขาดภายใต้ความเค้นต่ำ

Soft and Tough

พอลิเมอร์ยืดตัวอย่างมาก เมื่อเทียบกับการเพิ่มความเค้นเพียงเล็กน้อย จึงได้กราฟที่มีความชันต่ำที่สุด และยืดตัวได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับชนิดอื่น ก่อนที่จะขาด เป็นสมบัติแบบวัสดุยืดหยุ่น (elastomer) มักจะพบในพอลิเมอร์ที่เป็นอสัณฐาน เช่น ยาง เป็นต้น

2.2 โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ (Morphology of Polymer)

วัสดุพอลิเมอร์มีสมบัติแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิด โครงสร้างย่อยโมเลกุลและโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุพอลิเมอร์นั้นๆ ดังนั้นก่อนผลิตวัสดุพอลิเมอร์ไปใช้งาน จำเป็นต้องเลือกชนิดของพอลิเมอร์ กำหนดโครงสร้างย่อย (homopolymer, heteropolymer, random หรือ block copolymer) ในขั้นตอนของการสังเคราะห์ เมื่อได้พอลิเมอร์แล้วก็จะต้องปรับโครงสร้างพื้นฐานให้มีสมบัติตามต้องการ ดังนั้นความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างพื้นฐานจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง เพื่อสามารถปรับปรุง เปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐานจนได้สมบัติต่างๆ ของวัสดุพอลิเมอร์ตามต้องการได้

พอลิเมอร์ประกอบด้วยมอนอเมอร์เชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวที่มีมวลโมเลกุลสูง หากลดอุณหภูมิของพอลิเมอร์เหลวลงอย่างช้าๆอาจเกิดผลึกได้ แต่สำหรับพอลิเมอร์บางชนิดอาจไม่เกิดผลึกเลย ปัจจัยในการเกิดผลึกคือ แรงตึงผิวที่เหนียวทำให้เกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และแม้จะสามารถเกิดผลึกได้ ผลึกที่เกิดขึ้นก็อาจจะไม่สมบูรณ์ ทั้งนี้เพราะสายโซ่พันกันอย่างหนาแน่นในสถานะของเหลวหนืด จึงยากที่จะสามารถเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์หรือ โครงสร้างสม่ำเสมอเป็นระเบียบ โครงสร้างพื้นฐานภายในจึงมีทั้งผลึกและอสัณฐานปะปนกันอยู่ เรียกว่า พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline polymer) ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกเล็กๆ (crystallites) กระจายอยู่ในอสัณฐาน (amorphous) ลักษณะการกระจายหรือการจัดเรียงตัวเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติเชิงกล เนื่องจากผลึกให้ความแข็งแรงแก่วัสดุ ขณะที่อสัณฐานจะให้ความยืดหยุ่น อ่อนนุ่ม ดังนั้นสมบัติเชิงกลจึงขึ้นอย่างมากกับทั้งปริมาณผลึก และการจัดเรียงตัวภายในวัสดุ ซึ่งมีรูปแบบการจัดเรียงตัวแตกต่างกันขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในการผลิตวัสดุนั้นๆ ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุพอลิเมอร์จึงเป็นการปรับปรุงปริมาณผลึกและการจัดเรียงตัวหรือ โครงสร้างพื้นฐานนั่นเอง

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์มีดังนี้ [26]

- (1) ความซับซ้อนของโครงสร้างโมเลกุล (complexity) ผลึกเกิดได้ง่ายสำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน เช่น พอลิเอทิลีน ซึ่งไม่มีหมู่แทนที่เกาะกะหรือกลุ่มของอะตอมซึ่งอาจจะกีดขวางการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโซ่โมเลกุล
- (2) การแอนนีย์ลิ่ง (annealing) การให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเพียงเล็กน้อย จะสามารถกระตุ้นให้โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวใหม่อย่างเป็นระเบียบและเกิดผลึกใหม่

ได้ง่ายขึ้น

(3) อัตราการให้ความร้อน หรือการลดอุณหภูมิ (heating or cooling rate) เมื่อพอลิเมอร์ถูกทำให้ร้อนหรือเย็นตัวอย่างช้าๆ เป็นการให้เวลาแก่โมเลกุลพอลิเมอร์ในการจัดเรียงตัวมากขึ้น โอกาสที่จะเกิดเป็นผลึกจึงมีมากขึ้น

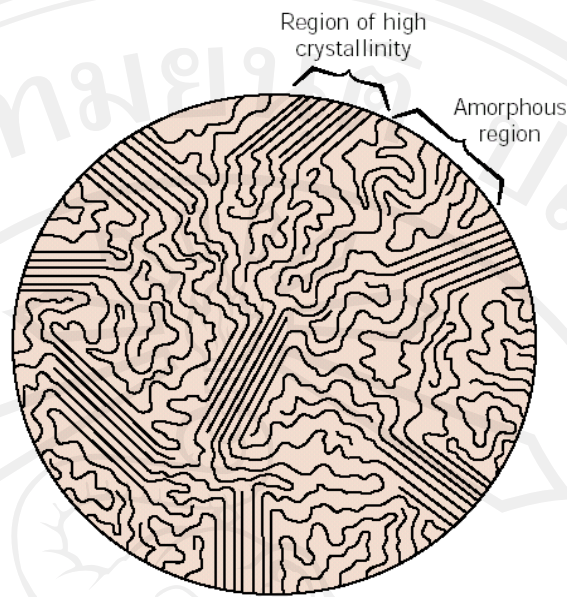
(4) องศาของพอลิเมอไรเซชัน (degree of polymerization) พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวมากจะมีโอกาสเกิดเป็นผลึกได้ยาก เนื่องจากมีการเกี่ยวพันกัน (entanglement)

(5) การเสียรูป (deformation) คือการทำให้พอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิอยู่ระหว่างอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิลอมเหลวเกิดการเสียรูปอย่างช้าๆ เช่น การดึง จะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์ยืดออก และจัดเรียงตัวได้ชิดกันมากขึ้น เป็นการเหนี่ยวนำให้ผลึกเกิดได้ดีขึ้น

พอลิเมอร์ที่สามารถเกิดเป็นกึ่งผลึกได้ สุดท้ายจะมีรูปแบบโครงสร้างพื้นฐานเป็นอย่างไร ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขขณะเกิดผลึก รูปแบบที่พบและถูกอ้างอิงมีดังต่อไปนี้

2.2.1 รูปแบบพรินจด์ – ไมเซลล์ (Fringed-Micelle Model)

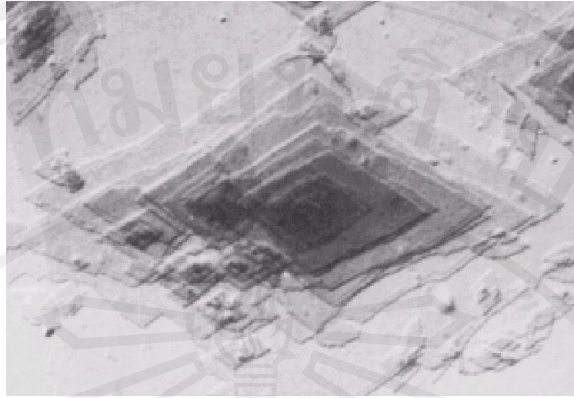
รูปแบบพรินจด์-ไมเซลล์ดังแสดงในรูป 2.4 เป็นรูปแบบของโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่แสดงให้เห็นถึงการอยู่ร่วมกันแบบสุ่มของผลึกและอสัณฐานของพอลิเมอร์ ผลึกเล็กๆ เกิดจากส่วนของโมเลกุลหลาย ๆ โมเลกุลมาจัดเรียงตัวชิดกันอย่างเป็นระเบียบ และมีส่วนไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นระเบียบได้ ทำให้ในโมเลกุลพอลิเมอร์เดียวกันไม่สามารถเกิดผลึกได้ตลอดทั้งสาย แต่สายโซ่ที่เหลือสามารถก่อผลึกกับสายโซ่อื่น จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลเดียวกันสามารถมีส่วนร่วมในการเกิดผลึกได้มากกว่าผลึกเดี่ยว และสายโซ่โมเลกุลที่ปรากฏเป็นสายเชื่อมต่อระหว่างผลึกเรียกว่า tie molecule ส่วนนี้เป็นส่วนที่สำคัญในการรับแรงกระทำจากภายนอก ซึ่งหากออกแรงดึงพอลิเมอร์จะทำให้โมเลกุลยืดออกจน tie molecule รับแรงดึงยึดจนตึง และสามารถจัดเรียงตัวได้ชิดกันมากยิ่งขึ้น หากไม่ขาดด้วยแรงที่ดึง สายโซ่บริเวณนี้อาจก่อให้เกิดผลึกได้ ดังนั้นจึงสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้แก่วัสดุได้ด้วยการดึงยึด รูปแบบนี้จึงสามารถใช้อธิบายสมบัติเชิงกลของวัสดุพอลิเมอร์ได้ดี แต่อย่างไรก็ตามรูปแบบนี้ได้ถูกเปลี่ยนแปลงจากความรู้ความเข้าใจที่เกิดขึ้นใหม่หลังจากการค้นพบโครงสร้างผลึกเดี่ยวของ PE



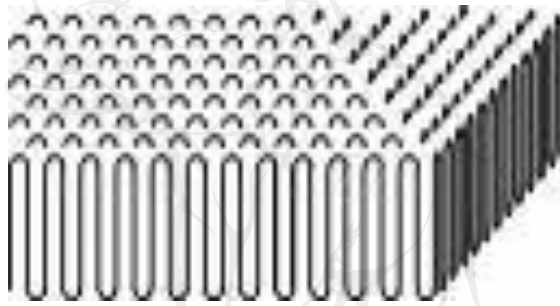
รูป 2.4 รูปแบบพรีนัจด์-ไมเซลล์ [27]

2.2.2 แผ่นผลึกแบบสายโซ่หักพับ (Folded-Chain Lamellae)

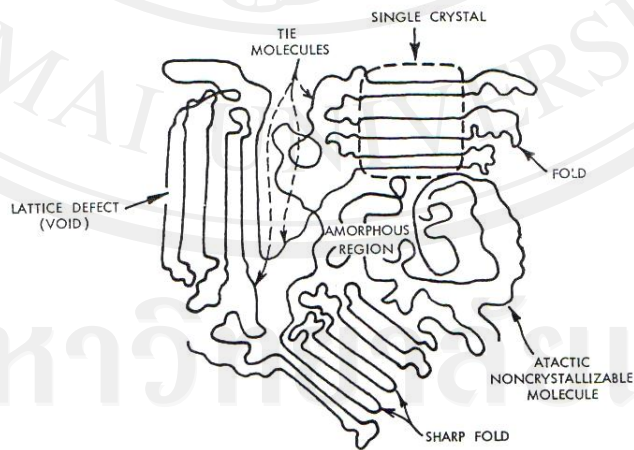
ผลึกเดี่ยวของ polyethylene (PE) สามารถเกิดได้โดยการเลี้ยงผลึกเดี่ยว (single crystal) ในสารละลายเจือจางมากๆ แล้วระเหยตัวทำละลายออกไป ผลึกเดี่ยวที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ดังแสดงในรูป 2.5 แผ่นผลึกมีความหนาประมาณ 10^2 อังสตรอม และมีความกว้างประมาณ 10^5 อังสตรอม [28] จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) พบว่าการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลมีทิศตั้งฉากกับผิวหน้าของแผ่นผลึก โดยแต่ละสายโซ่โมเลกุลมีความยาวประมาณ 10^3 อังสตรอม ซึ่งมีความยาวมากกว่าความหนาของผลึกถึง 10 เท่า ดังนั้นพอลิเมอร์จึงต้องเกิดการพับงอตัวไปมา ดังแสดงในรูป 2.6 ต่อมาเป็นที่ยอมรับทั่วไปว่า ในพอลิเมอร์กิ่งผลึกที่เกิดจากการลดอุณหภูมิจากพอลิเมอร์เหลวจะเกิดผลึกพอลิเมอร์ฝังตัวอยู่ในออสันฐาน เช่นเดียวกับรูปแบบ Fringed-Micelle Model แต่ผลึกจะเป็นแบบ Folded-Chain Lamellae ดังรูป 2.7 การมีโครงสร้างออสันฐานกิ่งผลึกแบบนี้เพราะมีเงื่อนไขในการเกิดผลึกจากพอลิเมอร์เหลว ซึ่งมีความหนาแน่นสูง และเช่นเดียวกันกับ Fringed-Micelle Model รูปแบบสายโซ่หักพับนี้ก็สามารถใช้อธิบายสมบัติเชิงกลได้ในทำนองเดียวกัน



รูป 2.5 ผลึกเดี่ยวของ PE [28]



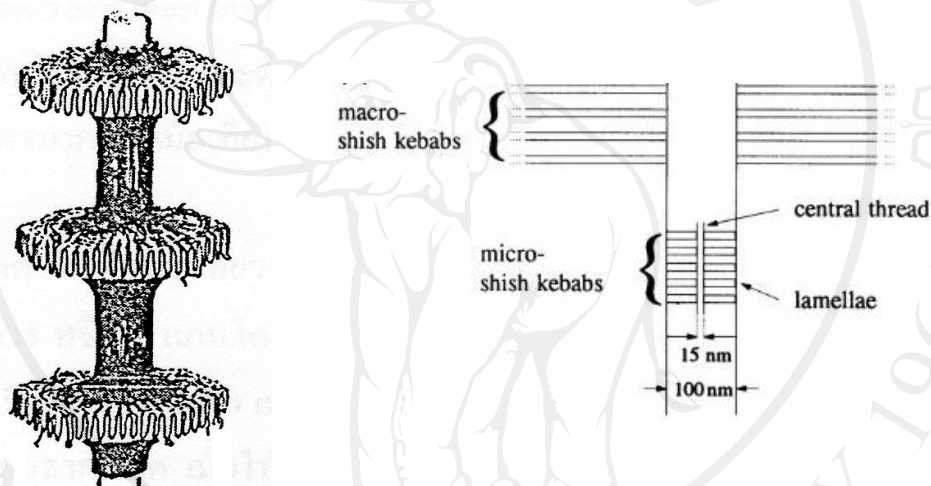
รูป 2.6 แผ่นผลึกแบบสายโซ่หักพับ [29]



รูป 2.7 โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่ผลึก[30]

2.2.3 ผลึกแบบยืดยาวโซ่ (Extended – chain Crystals)

ผลึกพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเย็นตัว ในขณะที่มีการปล่อยให้พอลิเมอร์เหลวไหลในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง จะเกิดการเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลในทิศทางเดียวกัน รูปแบบนี้ผลึกจะมีลักษณะเป็นสายโซ่ที่ยืดยาวขนานกันเป็นแกนกลางที่มีระยะทางยาวมาก และอาจมีสายโซ่โมเลกุลบางส่วนตกผลึกร่วมกันเป็นลักษณะ folded-chain lamellae เกาะรอบแกนและกระจายอยู่บนแกนซึ่งมักจะได้อาจจากการเกิดผลึกในสารละลายเจือจาง ภายใต้แรงเฉือน รูปแบบนี้เรียกว่า shish-kabab ดังแสดงในรูป 2.8

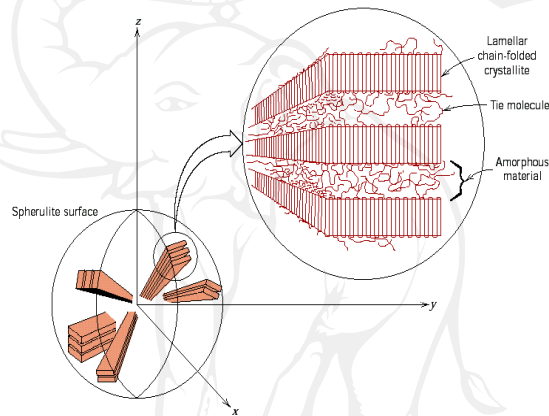


รูป 2.8 รูปแบบ shish-kabab[31]

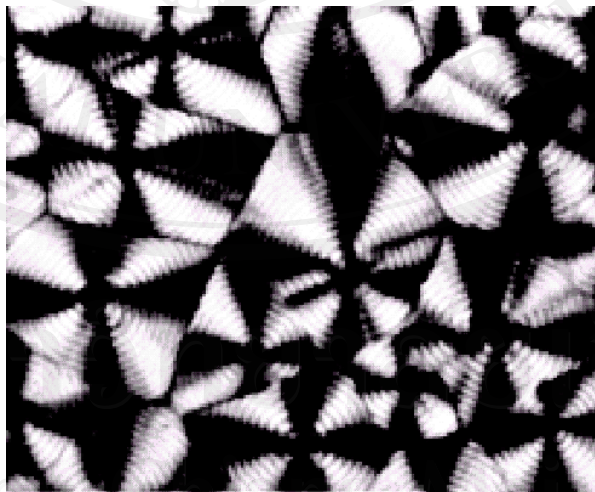
2.2.4 รูปแบบสเฟียรูไลต์ (Spherulites)

โครงสร้างสเฟียรูไลต์พอลิเมอร์กึ่งผลึกที่ได้จากการลดอุณหภูมิลงของพอลิเมอร์เหลว มักพบว่า ผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะการจัดเรียงตัวเกาะเป็นกลุ่ม โดยมีจุดเริ่มต้นของผลึกแล้วขยายโตขึ้นจนมีลักษณะเป็นทรงกลม เรียกว่า สเฟียรูไลต์ (Spherulite) ดังรูป 2.9 ค้นพบโดยการติดตามการเกิดผลึกของพอลิเมอร์จากพอลิเมอร์เหลวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ ดังรูป 2.10 ในการเกิดสเฟียรูไลต์จะเริ่มจากจุดๆหนึ่งแล้วแผ่ขยายรัศมีเป็นวงกว้างออกไป จนกระทั่งชนกับสเฟียรูไลต์อื่นๆที่กำลังขยายตัวเช่นเดียวกัน ดังนั้นสเฟียรูไลต์จึงมีรูปร่างเป็นทรงกลมที่ประกอบด้วยแผ่นของ folded-chain lamellae จำนวนมากที่เกิดร่วมกัน โดยมีส่วนที่เป็นอณูพื้นฐานเชื่อมต่อแผ่นผลึกดังกล่าว (ดูรูป 2.9 ประกอบ) ขนาดของแต่ละสเฟียรูไลต์สามารถที่จะควบคุมได้โดยการกำหนด

จำนวนจุดเริ่มในการเกิดผลึก ถ้าหากมีจุดเริ่มมากจะเกิดสเฟียรูไลต์จำนวนมาก แต่ขนาดของสเฟียรูไลต์ที่ได้ก็จะมีขนาดเล็ก ปกติสเฟียรูไลต์ที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.01 nm. สเฟียรูไลต์ที่มีขนาดใหญ่จะทำให้สมบัติของวัสดุพอลิเมอร์แข็งเปราะและแตกง่าย ขณะที่สเฟียรูไลต์ขนาดเล็กจะทำให้วัสดุพอลิเมอร์มีความอ่อนนุ่ม นั่นคือ โครงสร้างพื้นฐานของสเฟียรูไลต์มีอิทธิพลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์อย่างมาก การควบคุมให้เกิดสเฟียรูไลต์ขนาดต่างๆ จะเป็นการควบคุมสมบัติเชิงกลของวัสดุพอลิเมอร์ด้วยเช่นกัน และในกรณีของพอลิเอสเทอร์ เมื่อลดอุณหภูมิลงจากอุณหภูมิหลอมเหลวจะเกิดโครงสร้างพื้นฐานแบบสเฟียรูไลต์



รูป 2.9 โคอะแกรมแสดงโครงสร้างพื้นฐานแบบสเฟียรูไลต์ [32]



รูป 2.10 ลักษณะสเฟียรูไลต์ภายใต้กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ [33]

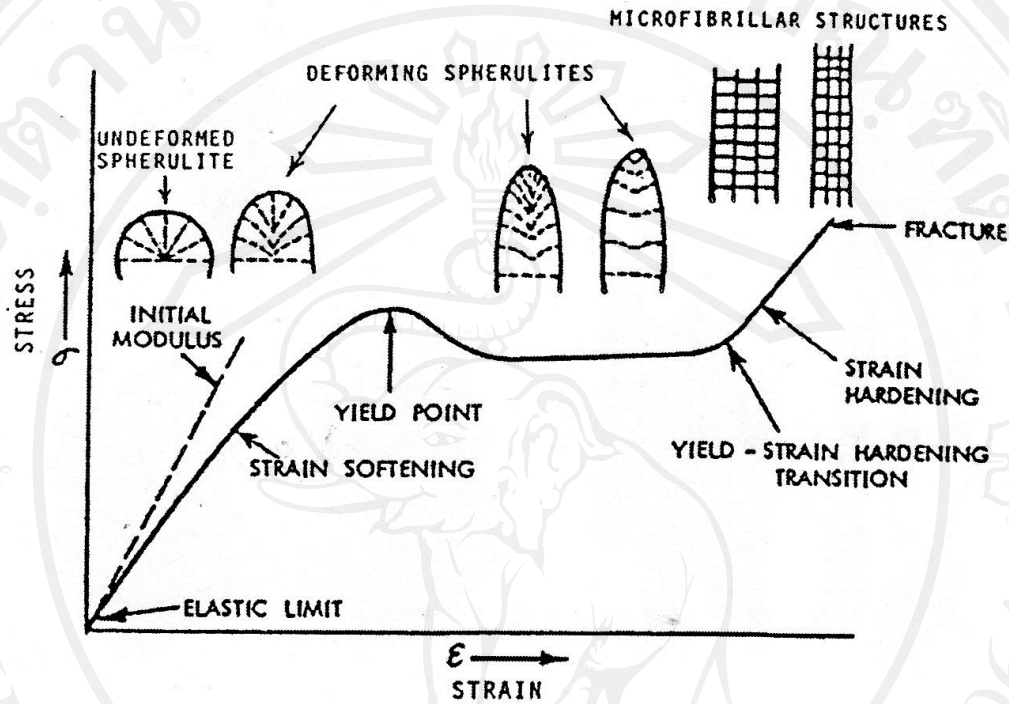
2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลและโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์

โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์มีบทบาทสำคัญในการกำหนดสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ จากรูปแบบของโครงสร้างพื้นฐานที่กล่าวมาข้างต้น สามารถนำมาอธิบายสมบัติเชิงกลได้โดยใช้ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ได้แก่ ขนาด และปริมาณของผลึก เช่น สเฟียรูไลต์ที่มีขนาดเล็กจะสอดคล้องกับการมีปริมาณผลึกน้อยและขนาดผลึกเล็กด้วย จึงมีปริมาณออสันฐานสูงกว่าจะทนแรงกระทบ (impact strength) ได้สูงกว่า แตกหักยากและเหนียวกว่าพอลิเมอร์ที่มีสเฟียรูไลต์ขนาดใหญ่ โดยขนาดและปริมาณของผลึกจะขึ้นอยู่กับสภาวะทางความร้อนที่พอลิเมอร์ได้รับขณะเกิดผลึก กล่าวคือ ถ้าทำให้พอลิเมอร์เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ขนาดของสเฟียรูไลต์จะมีขนาดเล็กและปริมาณผลึกต่ำ ในทางตรงกันข้าม ถ้าให้พอลิเมอร์เย็นตัวลงอย่างช้าๆ ขนาดของสเฟียรูไลต์จะมีขนาดใหญ่ [34] ดังนั้นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะ โครงสร้างพื้นฐานต่างกันเนื่องจากการเย็นตัวเร็วช้าต่างกันจะทำให้มีสมบัติเชิงกลต่างกันนั่นเอง

เมื่อพอลิเมอร์เกิดผลึกโดยไม่มีแรงภายนอกใดๆ มากกระทำ ผลึกที่เกิดขึ้นจะกระจุกกระจายอย่างไม่เป็นระเบียบ แต่เมื่อมีแรงจากภายนอกมากกระทำภายใต้อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว แต่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก เช่น เมื่อพอลิเมอร์อยู่ภายใต้แรงดึง ผลึกจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ให้มีทิศทางเดียวกัน โดยจะจัดเรียงตัวขนานกันไปตามแนวของแรงดึง การจัดเรียงตัวของผลึกในทิศทางใดทิศทางหนึ่ง ทำให้สมบัติต่างๆ ในทิศทางขนานกับการเรียงตัวและในทิศตั้งฉากกับการเรียงตัวไม่เหมือนกัน เช่น กรณีของการดึงยืดเส้นใย จะทำให้ทั้งโมเลกุลและผลึกมีการจัดเรียงตัวในทิศทางที่ถูกดึง เส้นใยจะมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นในทิศของเส้นใย แต่ในทิศที่ตั้งฉากกับทิศทางที่ถูกดึงจะมีความแข็งแรงที่น้อยกว่า เนื่องจาก เมื่อใส่แรงในทิศทางขนานกับโมเลกุล จะต้องต่อสู้กับพันธะปฏุมภูมิที่ยึดอะตอมในโมเลกุลของพอลิเมอร์ไว้ จึงมีความแข็งแรงมากกว่าเมื่อเทียบกับทิศทางตั้งฉาก ซึ่งมีเพียงพันธะทุติยภูมิที่ยึดระหว่างโมเลกุล

ในงานวิจัยนี้ทำการผลิตเส้นใยพอลิเมอร์โดยผ่านกระบวนการปั่นหลอม ผลึกที่เกิดจากพอลิเมอร์หลอมชนิดพอลิเอสเทอร์จะตกผลึกแบบสเฟียรูไลต์ เมื่อถูกดึงยืดในทิศของเส้นใย โครงสร้างพื้นฐานจะถูกเปลี่ยนแปลงโดยจัดเรียงตัวใหม่ของทั้งส่วนที่เป็นผลึกและอสันฐาน ซึ่งส่งผล

ถึงสมบัติเชิงกลขณะเปลี่ยนแปลงด้วย จึงสัมพันธ์กับเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด รูป 2.11 แสดงโครงสร้างพื้นฐานที่เปลี่ยนแปลงขณะดึงยึดสอดคล้องกับเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด



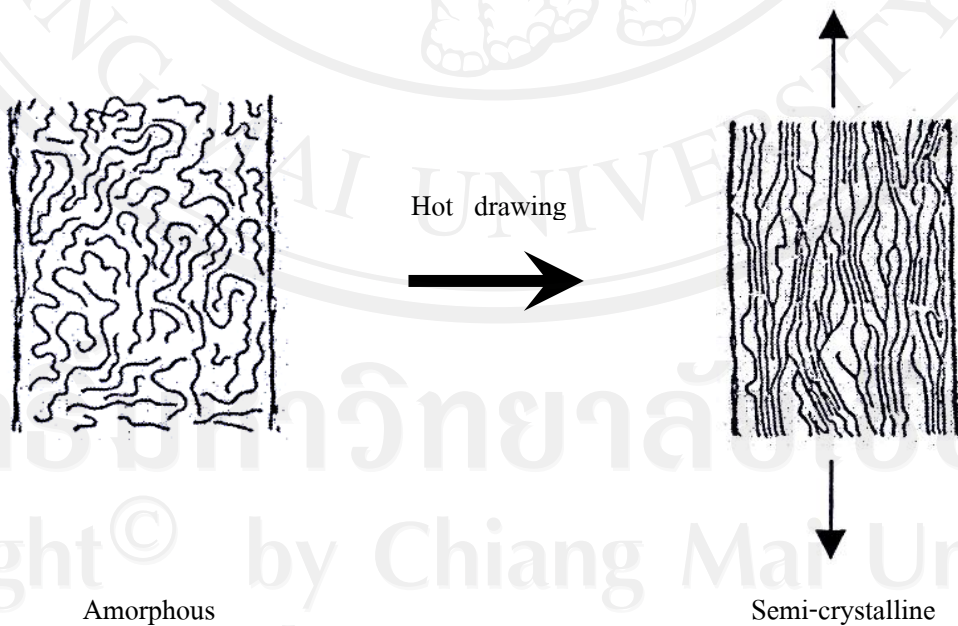
รูป 2.11 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างพื้นฐานแบบสเฟียรูไลต์ขณะดึงยึดสัมพันธ์กับเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด (เครื่องหมาย - ในสเฟียรูไลต์แสดงถึง lamellae ของผลึก)

เมื่อพอลิเมอร์ถูกดึงยึด สเฟียรูไลต์ที่เคยเป็นทรงกลมและประกอบด้วย lamellae (ในรูป 2.11 แสดงด้วย -) จะถูกดึงให้ยืดออกตามแรงดึงเช่นกัน และเมื่อถึงจุด yield สเฟียรูไลต์จะสลายและ lamellae จะแตกออกเป็นผลึกที่เล็กกว่าแล้วจัดเรียงตัวใหม่ (deforming spherulite) ดังแสดงในรูป 2.11 จนในที่สุดได้รูปแบบของ extended-chain ที่เรียกว่า microfibrillar structure ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานที่แข็งแรงสามารถรับแรงได้ดีและไม่เปลี่ยนแปลงอีกจนวัสดุขาด ทั้งนี้เพราะทั้งสายโซ่โมเลกุลและผลึกได้จัดเรียงตัวดีที่สุดในแนวแรงดึง เมื่อให้แรงต่อไปจะไปทำลายพันธะโควาเลนต์จนขาดนั่นเอง ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเมอร์ จึงทำได้โดยการดึงยึดเส้นใยเพื่อให้มีการจัดเรียงตัวแบบ microfibrillar structure

2.4 การดึงยืดขณะร้อน (Hot drawing)

การดึงยืดเส้นใยขณะร้อน เป็นกระบวนการที่เพิ่มความเป็นระเบียบให้กับโมเลกุลภายในเส้นใยให้เรียงตัวขนานกันในแนวเดียวกับแรงดึง คือ ตามความยาวของเส้นใย และความร้อนที่ช่วยให้ช่วยให้โมเลกุลมีพลังงานมากพอที่จะขยับตัวเรียงไปตามแนวแรงดึงได้ง่ายขึ้น การเรียงตัวขนานกันของสายโซ่โมเลกุลทำให้เส้นใยแข็งแรง เพราะสายโซ่โมเลกุลที่ขนานกันจะช่วยกันรับแรงตามความแข็งแรงของพันธะ โคเวเลนต์ นอกจากนี้การเรียงตัวขนานกันของสายโซ่โมเลกุลเป็นการเพิ่มโอกาสการเกิดผลึกอีกด้วย

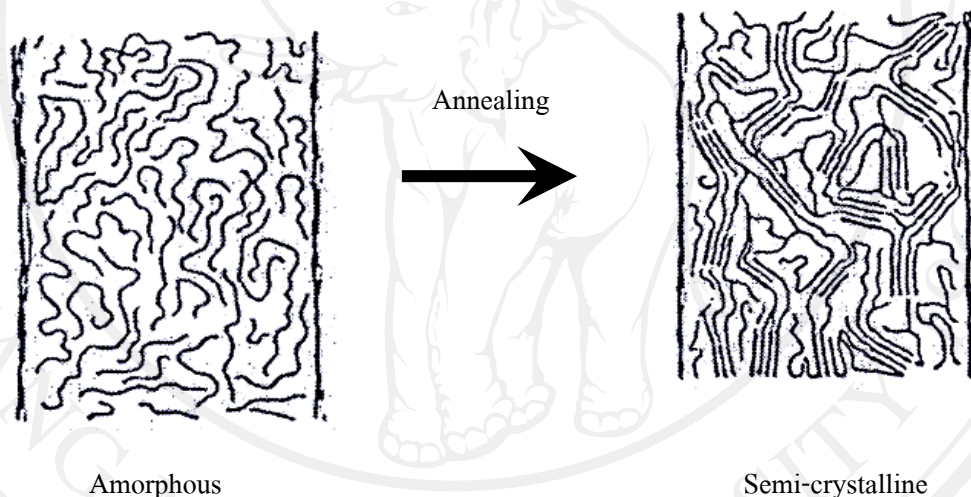
ในการดึงยืด โมเลกุลจะจัดเรียงตัวตามแนวแรงดึง ซึ่งเกิดการจัดเรียงตัวเรียงขนานกันของโมเลกุลภายในเส้นใยซึ่งสามารถก่อให้เกิดผลึกขึ้นได้ และผลึกที่เกิดขึ้นนี้เกิดจากสายโซ่โมเลกุลจำนวนมาก จึงอาจเชื่อมต่อกันด้วยบางส่วนของโมเลกุลที่เป็นอสัณฐาน (tie molecule) และส่วนนี้เองที่ให้ความแข็งแรงแก่เส้นใย เพราะเมื่อเส้นใยถูกดึงยืดต่อไป สายโซ่โมเลกุลของอสัณฐานที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างผลึกจะเป็นตัวรับแรงก่อนขาด รูป 2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสัณฐานจากพอลิเมอร์ที่เป็นอสัณฐานด้วยการดึงยืดจนได้พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline) ที่มีการจัดเรียงตัวไปตามแนวแรงที่ดึง



รูป 2.12 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสัณฐานของพอลิเมอร์ในการดึงยืดตามทิศลูกศร [14]

2.5 การแอนนีส (Annealing)

การแอนนีส หมายถึง การให้ความร้อนแก่เส้นใยที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง มีจุดประสงค์ เพื่อเพิ่มปริมาณผลึก ดังนั้นจึงแอนนีสในช่วงอุณหภูมิที่สามารถเกิดการตกผลึกของพอลิเมอร์นั้น ๆ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึก การแอนนีสอาจทำก่อนการดึงยึดเพื่อทำให้เกิดผลึกในปริมาณหนึ่งก่อนถูกดึง หรือทำหลังจากผ่านการดึงยึดแล้ว เพื่อเพิ่มปริมาณผลึกเพราะการเกิดผลึกทำให้เส้นใยแข็งแรงเพิ่มขึ้น รูป 2.13 แสดงไดอะแกรมการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากอสัณฐานไปเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก เมื่อให้อุณหภูมิในเวลาที่เหมาะสมแก่พอลิเมอร์



รูป 2.13 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสัณฐานของพอลิเมอร์ในการแอนนีส [14]

โครงสร้างสัณฐานที่ได้จากการแอนนีส ดังในรูป 2.13 เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่ไม่มีการจัดเรียงตัว พอลิเมอร์ที่ได้ในลักษณะนี้จะมีสมบัติแข็งแรงกระด้าง เพราะ ไม่สามารถรับแรงดึงได้ดี แต่หากทำการแอนนีสหลังการดึงยึดโดยตรึงความยาวไว้ พอลิเมอร์จะสามารถปรับโครงสร้างสัณฐานด้วยการเกิดผลึกในแนวการจัดเรียงตัวเดิม ในกรณีนี้จะทำให้เส้นใยมีความแข็งแรงในแนวเส้นใยเพิ่มขึ้นได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จะทำการดึงยึดเส้นใยขณะร้อนก่อน แล้วตามด้วยการแอนนีสแบบตรึงความยาว (Fixed-annealing)