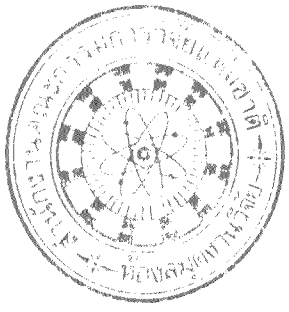

บทที่ 1
บทนำ

พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในช่วงเวลาที่ผ่านมา ทั้งนี้เพราะนาโนคอมโพสิทเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้นในหลายด้าน อาทิ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น และเพื่อประโยชน์ในการขึ้นรูปพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิท ทำให้มีการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ประเภทนี้กันอย่างกว้างขวาง เมื่อไม่นานมานี้ มีการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโน (nanoparticles) ช่วยลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมได้ ซึ่งขัดกับความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein ที่ใช้กันมานาน โดยทั่วไป การผสมอนุภาคนาโนลงในพอลิเมอร์จะช่วยเสริมสมบัติทางกายภาพให้กับพอลิเมอร์นั้น หากยังช่วยลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมได้ จะเป็นประโยชน์ต่อกระบวนการขึ้นรูปโดยเฉพาะอย่างยิ่งการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็ก ซึ่งความหนืดเข้ามามีบทบาทอย่างมาก

การศึกษาที่พบการลดลงของความหนืดของพอลิเมอร์เมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนยังอยู่ในขอบเขตที่จำกัด ยังต้องการความรู้พื้นฐานเพื่ออธิบายสิ่งที่เกิดขึ้นและเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงความสามารถในกระบวนการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ จากการสืบค้น คณะผู้วิจัยยังไม่พบการศึกษาบทบาทของโครงสร้างสายโซ่ (chain structure) และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานสูงต่อวิทยากระแสของนาโนคอมโพสิทระหว่างพอลิเอทิลีนกับนาโนซิลิกา

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลต่อวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิท โดยใช้พอลิเอทิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางและมีโครงสร้างสายโซ่หลายแบบ รวมทั้งศึกษาผลของปริมาณและขนาดของอนุภาคนาโนต่อวิทยากระแส

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ศึกษาและเปรียบเทียบวิทยากระแสของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่มีโครงสร้างสายโซ่ตรง (linear flexible chain) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ซึ่งมีสายโซ่กิ่ง (branched chain)

ที่น้ำหนักโมเลกุล 2 ค่า (สูงกว่า entanglement molecular weight, M_e) เมื่อมีและไม่มีการเติมนาโนซิลิกาชนิดไฮโดรฟิลิก (hydrophilic nanosilica) ที่มีขนาดอนุภาค 7 และ 14 นาโนเมตร รวมทั้งศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทด้วยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM) โดยดูการเกาะกลุ่มของซิลิกาที่อาจเกิดขึ้นซึ่งส่งผลต่อวิทยากระแส

1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework)

คณะผู้วิจัยตั้งสมมติฐานการวิจัยว่า โดยพื้นฐานพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลต่างกันจะมีสมบัติการไหลและพลวัติ (dynamics) ที่แตกต่างกัน การเติมนาโนซิลิกาอาจจะส่งผลแตกต่างกันโดยเฉพาะผลของขนาดของนาโนซิลิกาที่ใช้เทียบกับขนาดโมเลกุลของพอลิเอทิลีน

1.4 การทบทวนวรรณกรรม (Literature review)

การเติมอนุภาคนาโนในพอลิเมอร์เข้ามามีบทบาทอย่างมากในการเสริมสมบัติด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ โดยการเติมอนุภาคดังกล่าวในปริมาณไม่มากก็สามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ได้เทียบเท่ากับสารเสริมแรง (filler) ในระบบพอลิเมอร์คอมโพสิท (polymer composites) ทำให้พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิท (polymer nanocomposites) ได้รับความสนใจในการพัฒนาเป็นอย่างมากในช่วงเวลาที่ผ่านมาไม่นานนี้ และเกี่ยวเนื่องถึงความสนใจในสมบัติการไหลของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทนี้

Einstein ได้เสนอความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด (η) กับความเข้มข้นของระบบสารแขวนลอย (อนุภาคในของเหลว) [1] ตามสมการ $\eta = \eta_s(1+2.5\phi)$ โดยที่ η_s แทน ความหนืดของตัวทำละลาย (ตัวกลาง) และ ϕ แทน สัดส่วนโดยปริมาตร (volume fraction) ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่อมีปริมาณอนุภาคสูงจะทำให้ความหนืดของสารแขวนลอยนี้สูงโดยมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น (linear) อย่างไรก็ตาม พบว่า สมการนี้ใช้ได้จริงเฉพาะระบบเจือจางและอนุภาคเป็นทรงกลมของแข็ง (hard sphere) ต่อมา ได้มีการพัฒนาให้ครอบคลุมระบบไม่เจือจางและอนุภาคที่ไม่เป็นทรงกลมได้กว้างขวางขึ้น [2, 3] อย่างไรก็ตาม ความหนืดตามสมการนี้ก็ยังคงเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้น (ปริมาณอนุภาค) เพิ่มขึ้น

ปัจจุบัน การศึกษาต่างมุ่งเป้าในทิศทางที่ขนาดและ/หรือปริมาตรเล็กลง การใช้ประโยชน์จากอนุภาคนาโนในพอลิเมอร์จึงเป็นไปอย่างกว้างขวางเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ [4-8] จากการศึกษาที่มีมาก่อนได้เสนอเหตุผลประกอบที่หลากหลายในการอธิบายวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิท เช่น การเติมอนุภาคนาโนทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น ทั้งอนุภาคนาโนที่เตรียมจากพอลิเมอร์หรือวัสดุอื่น [9-12] Zhang และ Archer ศึกษาอนุภาคนาโนซิลิกาในพอลิเอทิลีนออกไซด์ พบว่า ความหนืดเพิ่มขึ้นหากมี physisorption ระหว่างอนุภาคกับพอลิเมอร์ แต่ความหนืดจะไม่เปลี่ยนแปลงถ้าไม่มี physisorption นี้ แม้ว่าจะเพิ่มปริมาณอนุภาคนาโน[12] Roberts และคณะได้ศึกษาผลของอนุภาคนาโนต่อความหนืดของพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PDMS) พบความหนืดเป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein เมื่อใช้อนุภาคซิลิเกทขนาดใหญ่ แต่ความหนืดจะลดลงเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กใกล้เคียงกับขนาดของมอนอเมอร์หรือเล็กกว่าขนาดของพอลิเมอร์ และได้สรุปว่าอนุภาคนาโนขนาดเล็กทำหน้าที่เสมือนตัวทำละลาย ขณะที่อนุภาคนาโนขนาดใหญ่เป็นเสมือนอนุภาคคอลลอยด์[13] การลดลงของความหนืดเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนยังถูกพบในอีกหลายการศึกษาทั้งในระบบที่มีและไม่มีการเกี่ยวพัน (entanglement) ของพอลิเมอร์ [14-19] Kopesky และคณะพบว่าเมื่อเติม polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ซิลิกาในพอลิเมทิลเมทาคริเลท (PMMA) ในปริมาณ $\phi \leq 0.05$ ซึ่ง POSS กระจายตัวได้ดี ความหนืดที่อัตราเฉือนเข้าสู่ศูนย์ (η_0) มีค่าลดลง[16] เมื่อมีการใช้ POSS ที่มีหมู่อะคริลิกและไฮโดรจิเนทอะคริลิกส่งผลให้ความหนืดลดลงเช่นกัน[17] Joshi และคณะ พบว่า ความหนืดของนาโนคอมโพสิทระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงกับ POSS ลดลงเมื่อเติม POSS น้อยกว่า 1 wt% และอธิบายการลดลงนี้เกิดจากที่ความเข้มข้นต่ำนี้ ทำให้มีความเข้ากันได้และอนุภาคกระจายตัวได้ดีทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์และ POSS เป็นแบบวันเดอร์วาล์วอ่อน ๆ ทำให้การเกี่ยวพัน (chain entanglement) ลดลงและ free volume เพิ่มขึ้น[20] Tuteja และคณะพบว่า ความหนืดของระบบที่มีอนุภาคนาโนพอลิสไตรีนที่มีโครงสร้างแบบเชื่อมขวาง (cross-linked) ในพอลิสไตรีนลดลงได้สูงถึง 80% เมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคมีขนาดน้อยกว่าขนาดของพอลิเมอร์ และเสนอว่าเกี่ยวข้องกับ constraint release และการเปลี่ยนแปลงของ free volume เมื่อมีอนุภาคนาโน[15] Tuteja และ Mackay พบว่า เมื่อใช้อนุภาคนาโนโลหะแคดเมียมเซเลเนียมในพอลิสไตรีน ความหนืดลดลงได้ถึง 60% และเสนอว่า การลดลงของความหนืดเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโน

ดังกล่าวเนื่องมาจากความแตกต่างของเวลาที่พอลิเมอร์ใช้ในการผ่อนคลาย (relaxation) เทียบกับเวลาที่อนุภาคนาโนใช้ในการเกิด diffusion[21] โดยเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ constraint release ของสายโซ่โมเลกุล[22-26] Vega และคณะ ได้ศึกษาวิทยากระแสของนาโนคอมโพสิทระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) กับคาร์บอนนาโนทิวบ์ พบว่าความหนืดของนาโนคอมโพสิทลดลงเมื่อเทียบกับ HDPE และได้เสนอว่า ผลดังกล่าวมาจากการดูดซับ (adsorb) ของสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงบนคาร์บอนนาโนทิวบ์ ทำให้พลวัตของสายโซ่ที่อยู่ใกล้อนุภาคลดลง[27]

การเติมอนุภาคนาโนทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ทั้งเพิ่มขึ้นและลดลง ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุล (ที่สูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลการเกี่ยวพัน) และโครงสร้างสายโซ่ของพอลิเอทิลีน รวมทั้งขนาด (ระดับนาโนเมตรสองขนาด) และปริมาณของอนุภาคต่อวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิท

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการวิจัยทำให้รู้ว่า การเติมนาโนซิลิกาลงในพอลิเอทิลีนที่ปริมาณตั้งแต่ 5 wt% ขึ้นไปจะส่งผลต่อมอดุลัสพลวัตและความหนืดอย่างมีนัย เปลี่ยนพฤติกรรมจากของเหลวเป็นของแข็งยืดหยุ่น (เปลี่ยนวิทยากระแสของพอลิเมอร์หลอม) ไม่พบความแตกต่างในวิทยากระแสจากขนาดของนาโนซิลิกาที่ใช้ (7 และ 14 nm) โครงสร้างสายโซ่แบบกิ่งก้านสาขาและน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าจะมี characteristic time ที่นานกว่าแบบโซ่ตรงและน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า เมื่อเติมนาโนซิลิกา พอลิเอทิลีนที่โครงสร้างเดียวกันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะมีการเพิ่มขึ้นของค่ามอดุลัสสะสมสูงกว่า

เมื่อนำมาประยุกต์ในกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ ทำให้รู้ว่า หากกระบวนการอยู่ภายใต้อัตราเฉือนสูง (เทียบเท่าความถี่เชิงมุมสูง) พอลิเอทิลีนที่มีการเติมนาโนซิลิกาถึง 10 wt% ก็สามารถทำการผลิตได้โดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติม หากกระบวนการอยู่ในช่วงอัตราเฉือนต่ำ กระบวนการสามารถทำการผลิตโดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติมอนุภาคนาโนเฉพาะที่ปริมาณอนุภาคต่ำกว่า 5 wt% หากปริมาณอนุภาคสูงกว่านั้น การไหลเป็นไปได้ยากขึ้น ต้องใช้พลังงานสูงขึ้นในการขึ้นรูปนั่นเอง

นอกจากนี้ การเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณสูงจนเกิดโครงสร้างร่างแหเชิงกายภาพที่พบในช่วงความถี่เชิงมุมต่ำ น่าจะช่วยประกอบการอธิบายสมบัติทางกายภาพ เช่น สมบัติทางความร้อน เชิงกล เป็นต้น ที่ดีขึ้นเมื่อนำพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทไปใช้งานได้