

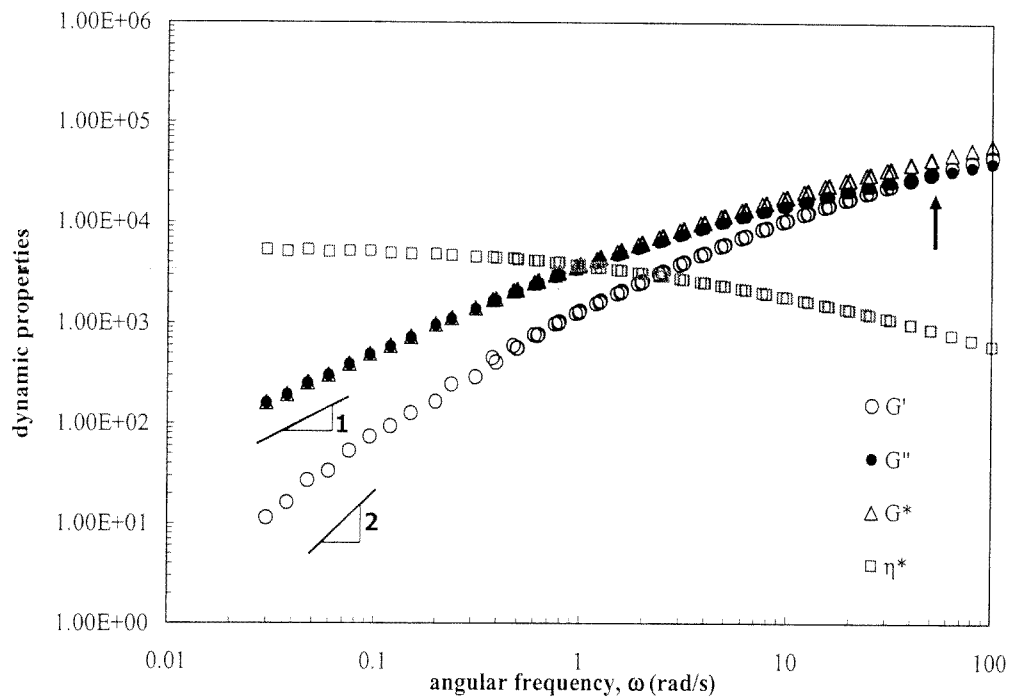
บทที่ 3

ผลและการอภิปราย

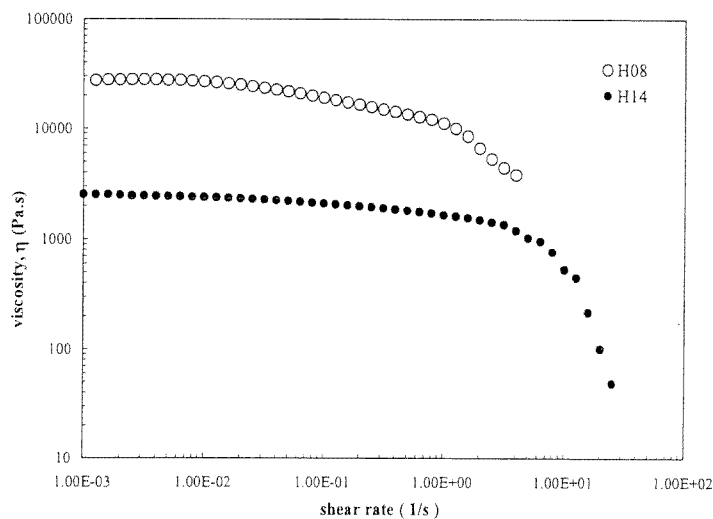
ในบทนี้ จะกล่าวถึงวิทยากระแสของพอลิเอทิลีนและของพอลิเอทิลีนนาโนคอมโพสิต โดยวิเคราะห์ผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อวิทยากระแส อันได้แก่ โครงสร้างสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีน ปริมาณและขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนซิลิกา และสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต

ภายใต้การวัดแบบ small amplitude oscillatory shear (SAOS) ที่อุณหภูมิช่วง 140-220°C และเมื่อทำการเลื่อน (shift) ตามสมการ WLF (Williams-Landel-Ferry equation) ไปที่อุณหภูมิอ้างอิง 160°C โดยทั่วไป จะสามารถแสดงผลพฤติกรรม linear viscoelastic (LVE) ของพอลิเมอร์หลอมได้ดังรูปที่ 3.1 โดยเป็นการพล็อตระหว่างค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus, G') มอดุลัสสูญเสีย (loss modulus, G'') มอดุลัสเชิงซ้อน (complex modulus, G^*) ความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, η^*) กับความถี่เชิงมุม (angular frequency, ω) จะเห็นว่า ที่ความถี่ต่ำ G' และ G'' แสดงลักษณะในช่วง terminal region ของพฤติกรรม VE คือ G'' มีค่ามากกว่า G' และสัมพันธ์กับความถี่โดย $G' \sim \omega^2$ และ $G'' \sim \omega^1$ เมื่อความถี่เพิ่มขึ้น ทั้ง G' และ G'' มีค่าเพิ่มขึ้น จนถึงจุดที่ G' และ G'' มีค่าเท่ากัน เรียกความถี่ที่จุดนี้ว่า crossover frequency (ω_c) ซึ่งเมื่อผ่านจุดนี้จะถือเป็นช่วง rubbery plateau region ของพฤติกรรม VE (มีการใช้ความถี่ที่ซึ่งให้ค่า loss tangent, $\tan \delta$ สูงสุด ในการแบ่งช่วง terminal และ rubbery plateau เช่นกัน) จาก ω_c ที่ได้ สามารถหาค่า characteristic time (τ_c) ซึ่งสัมพันธ์กับเวลาผ่อนคลายที่ยาวที่สุด (longest relaxation time, τ_d) ของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ สำหรับ G^* เป็นผลรวมของ G' และ G'' ส่วน η^* มีค่าคงที่ในช่วงความถี่ต่ำ แสดงลักษณะ terminal region ซึ่งค่าความหนืดเชิงซ้อนคงที่นี้ อาจถือเป็นความหนืดเชิงซ้อนที่ความถี่ต่ำ (zero complex viscosity, η_0^*) เช่นเดียวกับที่พบในความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำ (zero shear viscosity, η_0) ในการทดลองแบบ steady shear ทั้งนี้อาศัยตามกฎของ Cox-Merz (Cox-Merz rule) เมื่อความถี่สูงขึ้น η^* ลดลง แสดงพฤติกรรมเหมือน shear-thinning ที่พบในการทดลองแบบ steady shear ทั้งนี้ได้ทำการทดลองแบบ steady shear ของ H08 และ

H14 แสดงผลดังรูปที่ 3.2 ซึ่งที่อัตราเฉือนต่ำ ความหนืดมีค่าคงที่ ได้ค่า η_0 ของ H08 และ H14 เท่ากับ 28×10^3 และ 2.4×10^3 Pa.s ซึ่งเท่ากับค่า η_0^* ที่ได้



รูปที่ 3.1 พฤติกรรม linear viscoelastic (LVE) ของพอลิเมอร์หลอม (ในที่นี้ คือ L05 ที่อุณหภูมิ 160°C)

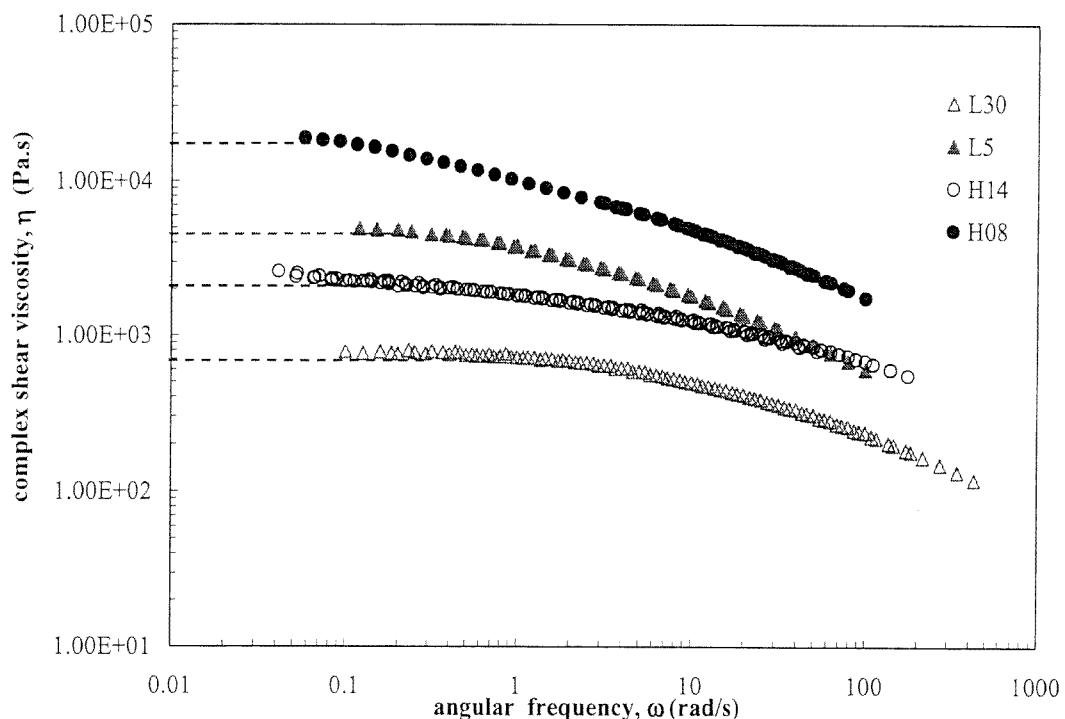


รูปที่ 3.2 ความหนืดกับอัตราเฉือนการทดลอง steady shear ของ H08 และ H14 ที่อุณหภูมิ 160°C

3.1 วิทยากระแสของพอลิเอทิลีน (Rheology of polyethylenes)

พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) จัดว่ามีโครงสร้างเคมีเดียวกัน แต่มีความแตกต่างกันด้านโครงสร้างสายโซ่ โดยโครงสร้างสายโซ่ของ HDPE จัดเป็นโครงสร้างสายโซ่เชิงเส้น (linear chain) ขณะที่ LDPE จัดเป็นสายโซ่ที่มีกิ่งก้านสาขา (branched chain) ซึ่งจากความแตกต่างดังกล่าวส่งผลให้พอลิเอทิลีนทั้งสองมีสมบัติทางกายภาพที่ต่างกัน นอกจากนี้ น้ำหนักโมเลกุลยังเป็นส่วนสำคัญที่ส่งผลต่อวิทยากระแสของพอลิเอทิลีน

รูปที่ 3.3 แสดงความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเอทิลีนที่ใช้ จะเห็น η_0^* ที่ความถี่ต่ำ โดยที่ค่านี้เรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ $H08 > L5 > H14 > L30$ ดังค่าที่รวบรวมในตารางที่ 3.1 สำหรับพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันและโครงสร้างสายโซ่เดียวกัน ค่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำจะสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล (M) ของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่เชิงเส้น (linear chain structure)²⁸ ดังความสัมพันธ์



รูปที่ 3.3 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีนหลอมที่อุณหภูมิอ้างอิง 160°C

$$\eta_0 \sim M^{1.0} \quad \text{เมื่อ } M < M_c$$

$$\eta_0 \sim M^{3.0} \quad \text{เมื่อ } M > M_c$$

โดยที่ M_c แทน น้ำหนักโมเลกุลวิกฤติ (critical molecular weight)

H08 มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า H14 และ L5 สูงกว่า L30 จากข้อมูลข้างต้น ไม่สามารถเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง H กับ L ได้ เนื่องจากมีโครงสร้างสายโซ่ต่างกัน สำหรับโครงสร้างสายโซ่ที่มีกิ่งก้านสาขา (branched chain structure) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำกับน้ำหนักโมเลกุลจะต้องคำนึงถึงปริมาณกิ่งก้านสาขาในสายโซ่อีกด้วย²⁹⁻³¹ เป็นต้น

ตารางที่ 3.1 ดัชนีการไหล ความหนืดเชิงซ้อนที่ความถี่ต่ำ และ characteristic time ของพอลิเอทิลีนที่ใช้

PE	MFI (g/10min)	$\eta_0^* \times 10^{-3}$ (Pa.s)	$\tau_c \times 10^3$ (s)
H08	0.8	27.3	16.0
H14	14	2.6	2.2 ^b
L5	5	5.0	25.0
L30	30	0.9	1.3
LL1	1.0	35.8 ^c	17.8 ^c
LL3	3.0	9.1 ^c	4.8 ^c
LL30	30	1.1 ^c	1.0 ^c

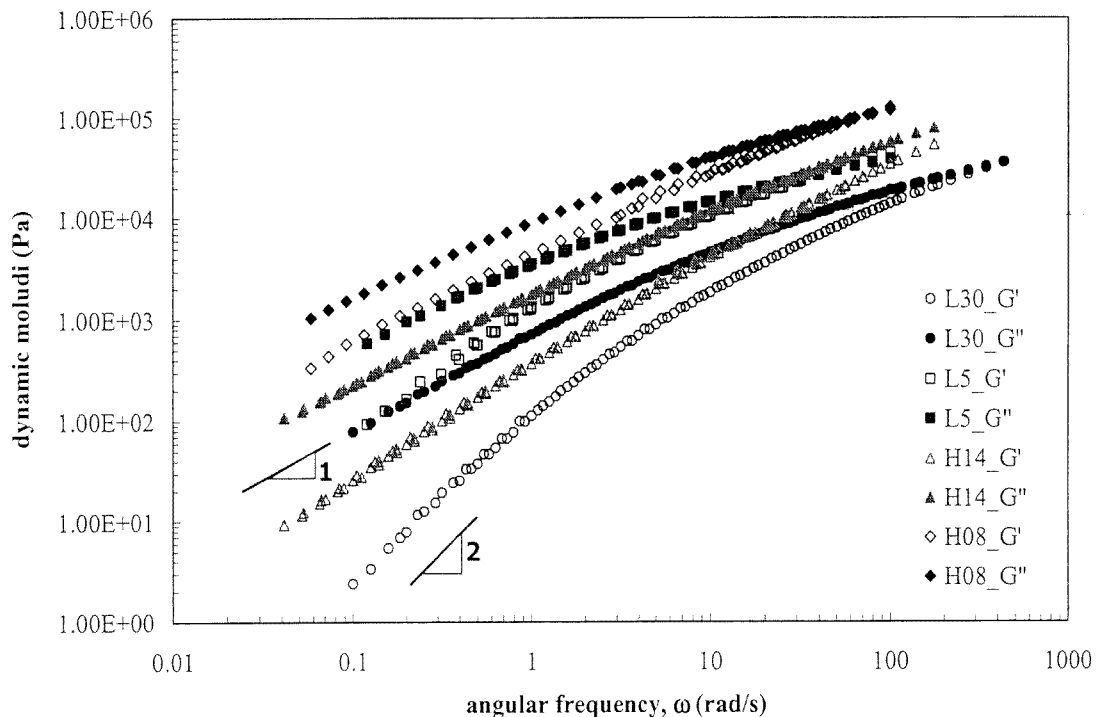
^a ที่สภาวะมาตรฐาน น้ำหนักกด 2.16 กิโลกรัม อุณหภูมิ 190°C

^b ได้จากการ extrapolate

^c วัดที่ 140°C

นอกจากความหนืดเชิงซ้อน กราฟระหว่างมอดุลัสสะสมและสูญเสียของพอลิเอทิลีนที่ใช้กับความถี่เชิงมุมนี้ แสดงดังรูปที่ 3.4 ซึ่งแสดงพฤติกรรมใน terminal region และ crossover frequency (ω_c) ซึ่งเมื่อนำมาคำนวณหาค่า characteristic time (τ_c) ของพอลิเอทิลีนจะได้ค่าดังรวบรวมในตารางที่ 3.1 ยกเว้น H14 ที่ไม่สามารถทำการทดลองจนถึง ω_c เนื่องจาก H14 แข็งตัวที่อุณหภูมิต่ำ (~ 130°C) จึงใช้

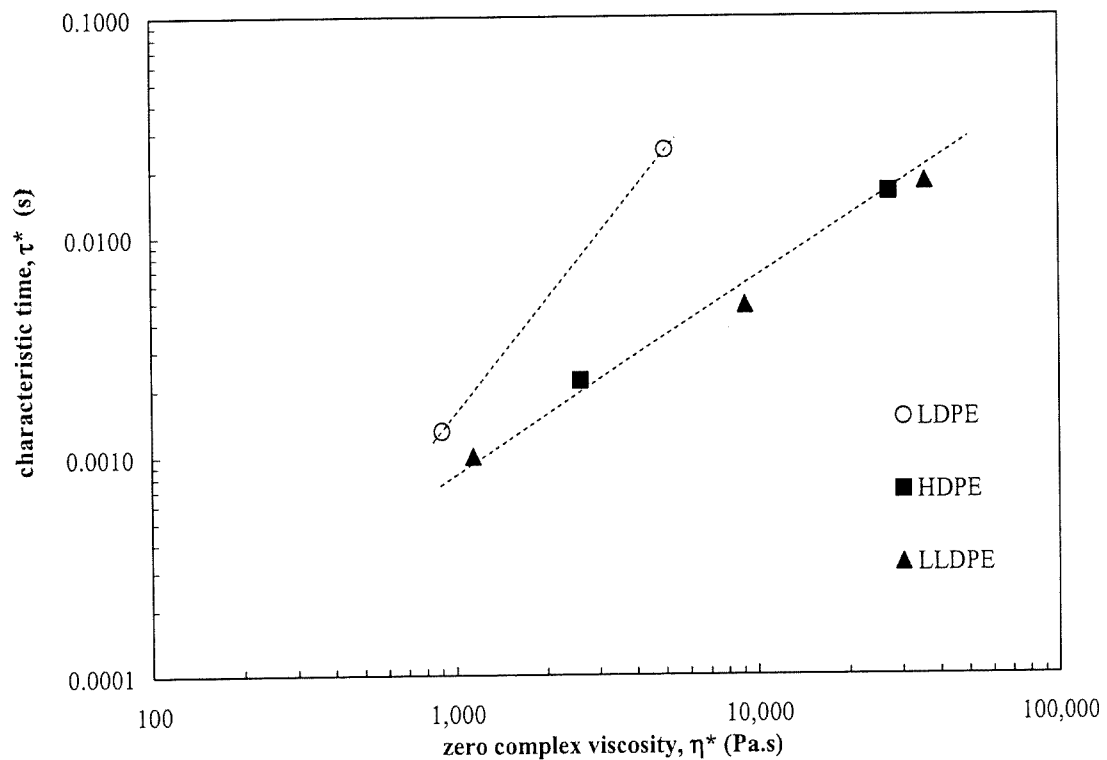
การ extrapolate เพื่อหาค่า τ_c จะเห็นว่าทั้ง HDPE และ LDPE ที่มีความหนืดสูงกว่า มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า จะมี characteristic time มากกว่าตัวที่มีความหนืดน้อย



รูปที่ 3.4 โมดูลัสสะสมและสูญเสียกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีนสายโซ่ตรง (H) และสายโซ่กิ่งก้านสาขา (L) ที่อุณหภูมิอ้างอิง 160°C

อาศัยความสัมพันธ์ตามทฤษฎีหุ่นหนืดเชิงเส้น (linear viscoelastic theory) สำหรับพอลิเมอร์สายโซ่เชิงเส้น (linear chains) ทั้งความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำและเวลาผ่อนคลายที่ยาวที่สุด จะแปรผันกับน้ำหนักโมเลกุลยกกำลัง 3 เมื่อน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลวิกฤต ($\eta_0 \sim M^{3.0}$ และ $\tau_d \sim M^{3.0}$) แสดงว่า ทั้งความหนืดและเวลาผ่อนคลายขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลแบบเดียวกัน เมื่อทำการพล็อตระหว่าง τ_c และ η_0^* ของพอลิเอทิลีนที่ใช้ (ดังรูปที่ 3.5) โดยเพิ่มข้อมูลของ LLDPE ซึ่งเป็นพอลิเอทิลีนที่มีโครงสร้างสายโซ่ตรงโดยมีกิ่งก้านสาขาสั้น เพื่อการเปรียบเทียบผลของโครงสร้างสายโซ่ จะเห็นว่า สำหรับพอลิเอทิลีนที่นำมาศึกษา ที่ความหนืดเดียวกัน H และ LL แสดง τ_c ใกล้เคียงกันมาก ขณะที่ L จะมี τ_c สูง

กว่ามาก ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจาก พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่แบบกิ่งก้านสาขาจะเคลื่อนที่/ไหลได้ช้ากว่าสายโซ่เชิงเส้น มีข้อจำกัดในการเคลื่อนที่/ไหลจากกิ่งก้านสาขามากกว่านั่นเอง³¹



รูปที่ 3.5 กราฟ Log-log ระหว่าง characteristic time และความหนืดเชิงซ้อนที่ความถี่ต่ำของพอลิเอทิลีนชนิด L, LL, และ H

3.2 วิจัยการกระแสของพอลิเอทิลีนที่เติมนาโนซิลิกา (Rheology of nanosilica filled polyethylenes)

เมื่อทำการเติมนาโนซิลิกาสองขนาด คือ 7 และ 14 นาโนเมตร ในปริมาณ 0.5, 1, 3, 5 และ 10 % (โดยน้ำหนัก) ลงในพอลิเอทิลีน โดยเตรียมแบบสารละลายและแบบหลอมเพื่อผสม พบว่า ให้ผลทางวิทยา-
การสแไม่แตกต่างกันจากการเตรียมทั้งสองวิธี จึงเลือกใช้การหลอมเพื่อผสม ซึ่งทั้งปริมาณและขนาดอนุภาค
นาโนซิลิกาเป็นปัจจัยที่ใช้ในการศึกษา

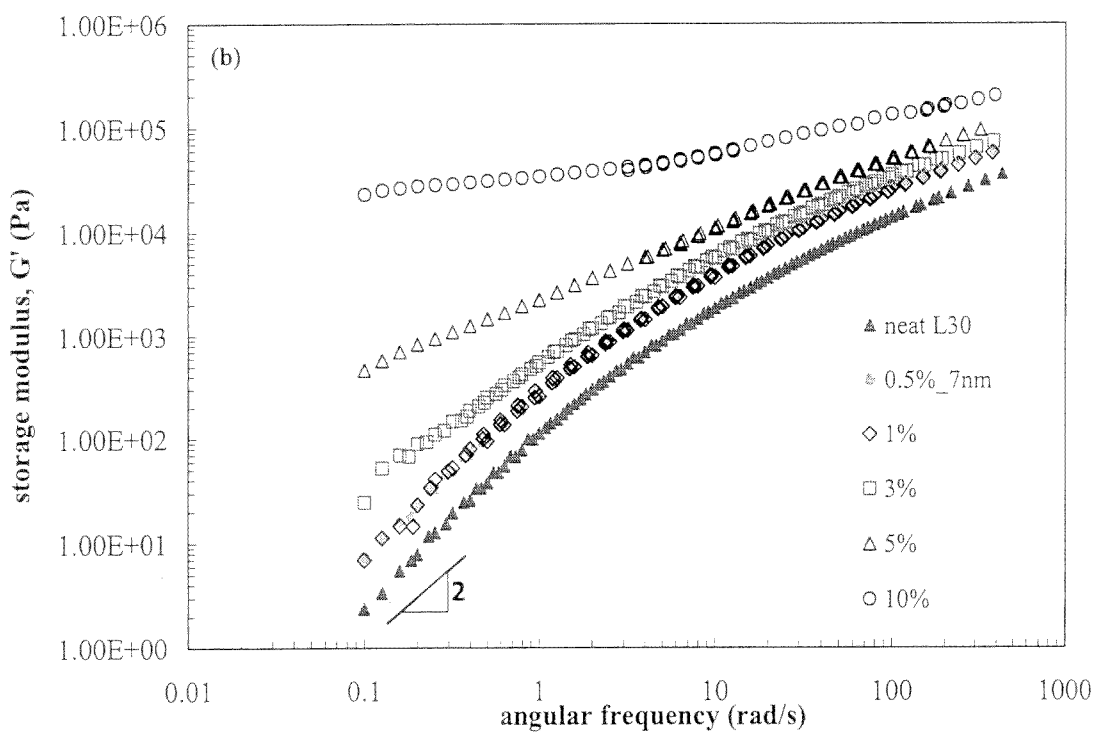
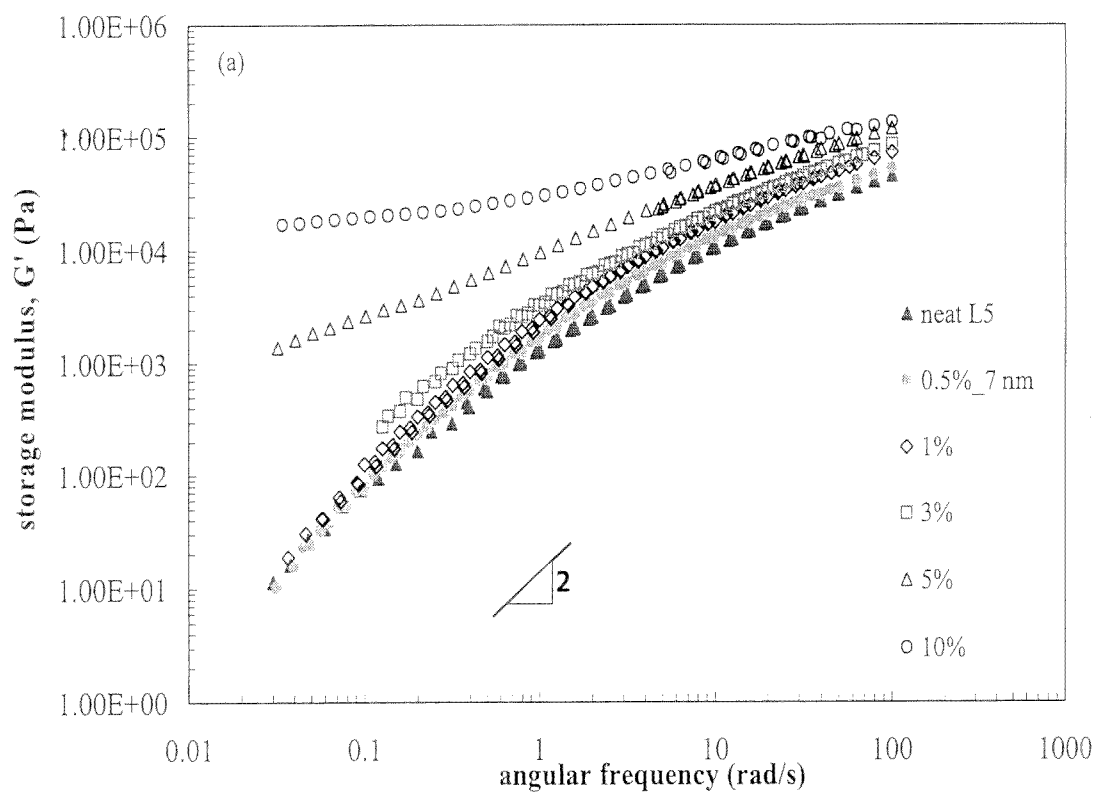
3.2.1 ปริมาณอนุภาคนาโน

โดยทั่วไป การเติมอนุภาคนาโนจะเพิ่มความหนืดของพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม Tuteja และคณะ¹⁵ พบว่า เมื่อปริมาณของอนุภาคมากเพียงพอจนทำให้ระยะห่างระหว่างอนุภาค (interparticle gap) มีขนาดน้อยกว่าขนาดโมเลกุล (molecular size) ของพอลิเมอร์ จะทำให้ความหนืดลดลงทั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ต้องสูงจนมีการเกี่ยวพัน (entanglements) ด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ ใช้พอลิเอทิลีนที่มีการใช้งานทั่วไปซึ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ($> 100,000$ g/mol) และสูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลเกี่ยวพัน (~ 861 g/mol³²) มาก

ผลของปริมาณนาโนซิลิกาต่อสมบัติหยุ่นหนืด สามารถพิจารณาได้จากการเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสสะสม G' ของพอลิเอทิลีน ดังรูปที่ 3.6 และ 3.7 สำหรับอนุภาคขนาด 7 และ 14 nm ตามลำดับ (ผลของปริมาณนาโนซิลิกาในรูปความหนืด จะกล่าวถึงในหัวข้อขนาดอนุภาค) จะสังเกตเห็นว่า กรณีไม่มีการเติมนาโนซิลิกา พอลิเอทิลีนหลอมแสดงพฤติกรรมหนืดไหล (viscous behavior) เมื่อปริมาณนาโนซิลิกาเพิ่มขึ้นค่า G' เพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นนี้เห็นได้ชัดเจนใน terminal region (ขณะที่ช่วงความถี่สูง มอดุลัสสะสมเพิ่มขึ้นเล็กน้อย) และเพิ่มจนค่า G' ก่อนค่าคงที่เข้าสู่ลักษณะที่ราบ (ไม่ขึ้นกับความถี่ที่ใช้) ที่ปริมาณ 10 wt% ยกเว้นเพียง H08 การที่ G' มีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับความถี่ บ่งบอกถึงการเกิดลักษณะโครงสร้างร่างแห ซึ่งในระบบที่ศึกษาควรจะเป็นโครงสร้างร่างแหทางกายภาพ (physical crosslinked structure) อย่างหนึ่ง เพราะไม่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีใด โดยอนุมานจาก rubbery plateau region โครงสร้างร่างแหดังกล่าวแสดงถึงพฤติกรรมยืดหยุ่น (elastic behavior) ดังนั้น การเติมนาโนซิลิกาทำให้พอลิเอทิลีนหลอมเปลี่ยนพฤติกรรมจากหนืดไหล (viscous) เป็นยืดหยุ่น (elastic) หรืออาจเรียกว่า เกิดการเสริมแรง (reinforcement) ขึ้น

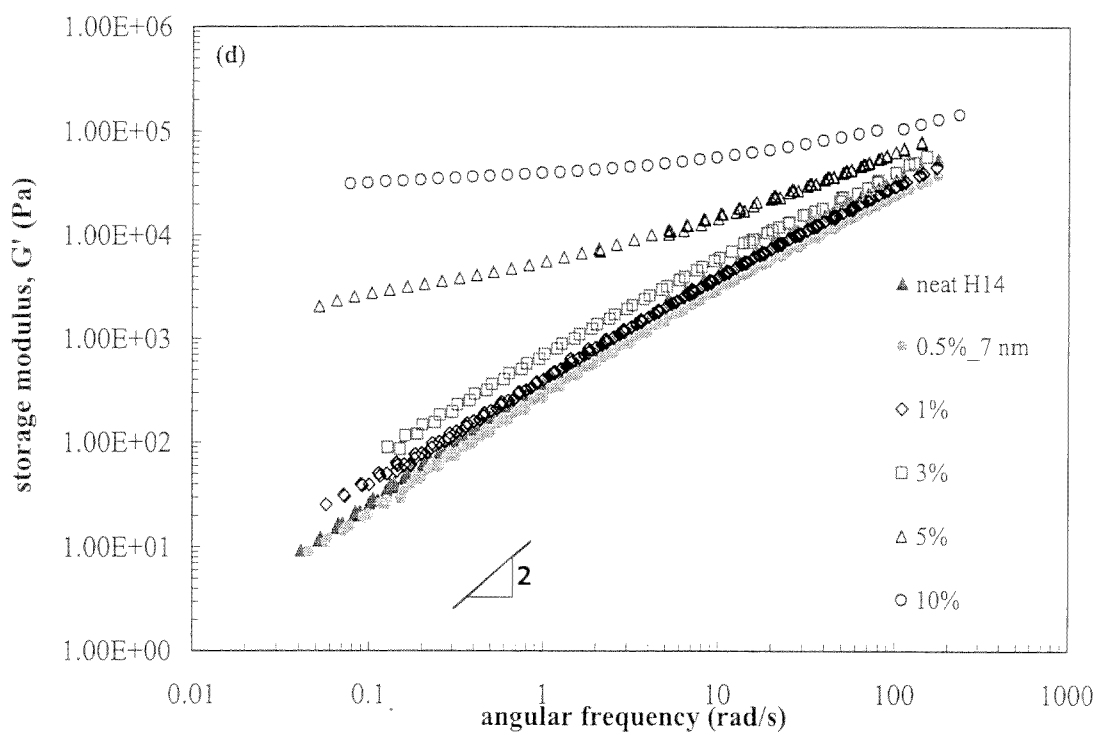
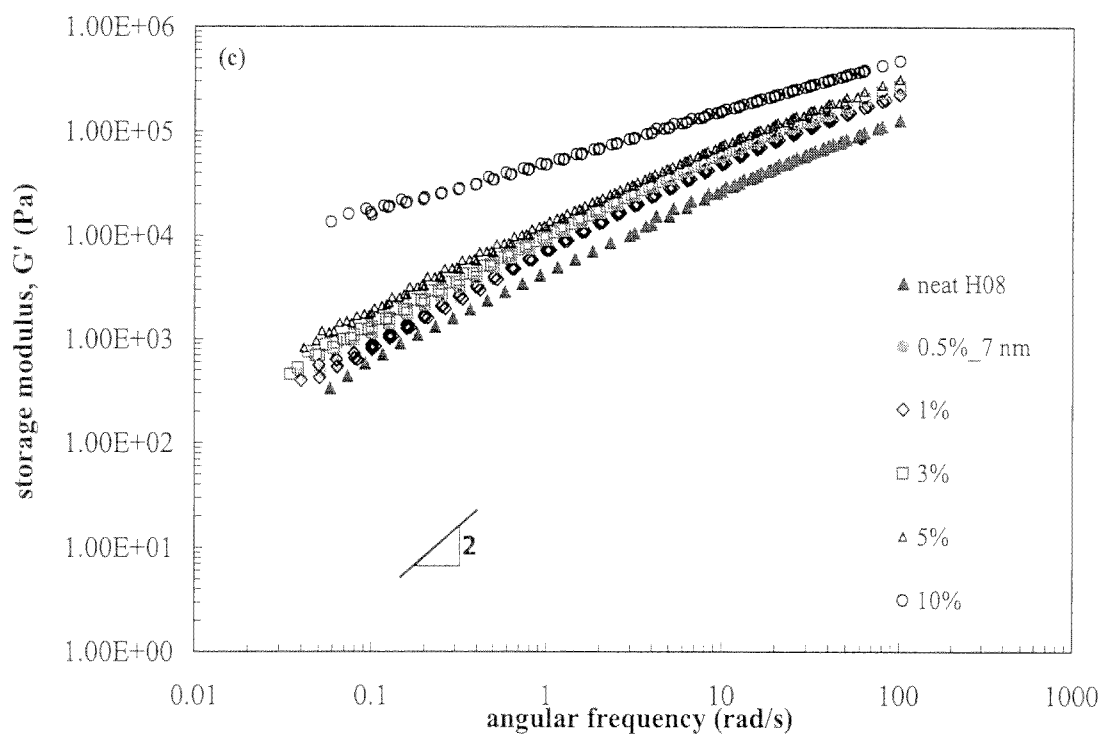
โครงสร้างร่างแหทางกายภาพที่เกิดขึ้นและให้มอดุลัสสะสมเพิ่มขึ้นนี้ อาจเกิดจากการกระจายตัว (dispersion) ของอนุภาคนาโนที่ดีและทำหน้าที่เสริมแรงอย่างสม่ำเสมอทั่วเนื้อเมทริกซ์ หรือเกิดจากการจัดเรียงตัวชิดติดกันของอนุภาคต่อเนื่องเป็นโครงสร้างร่างแหเมื่อมีปริมาณอนุภาคสูง หรือเกิดจากการดูดซับ (adsorption) ของสายโซ่พอลิเมอร์บนอนุภาค ทำให้อนุภาคทำหน้าที่เสมือนจุดเชื่อมขวาง (crosslinked point) เป็นต้น

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
ห้องสมุดงานวิจัย
วันที่.....21.....S.A. 2555
เลขทะเบียน.....209205
เลขเรียกหนังสือ.....



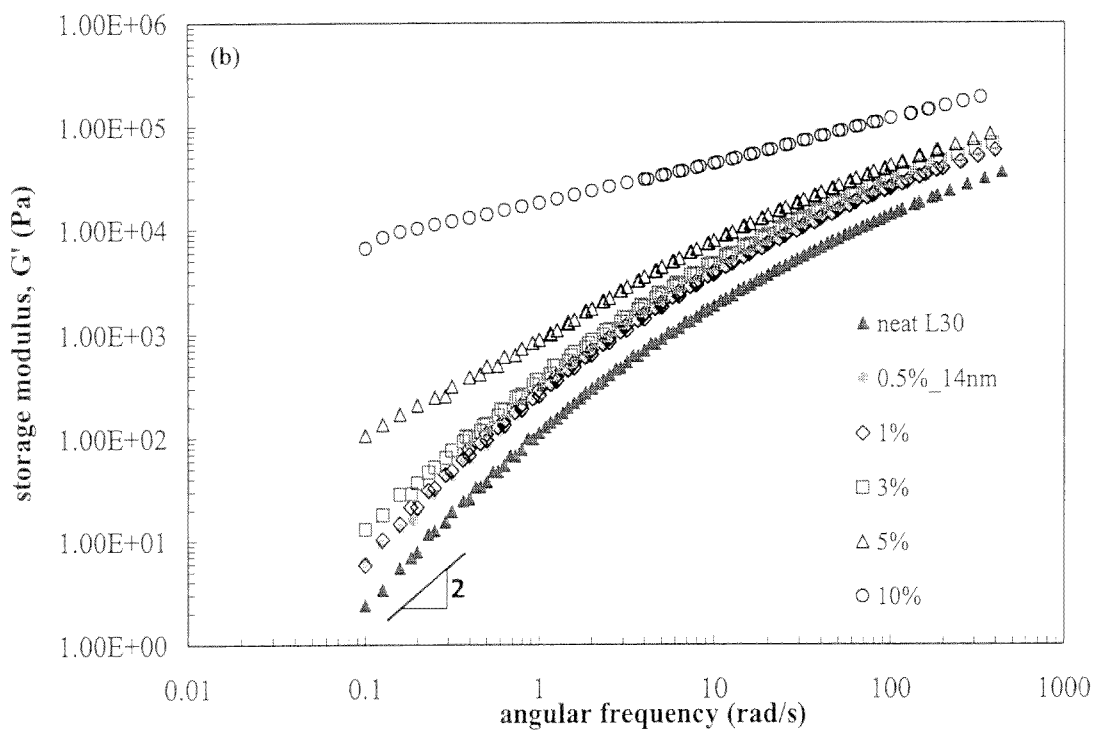
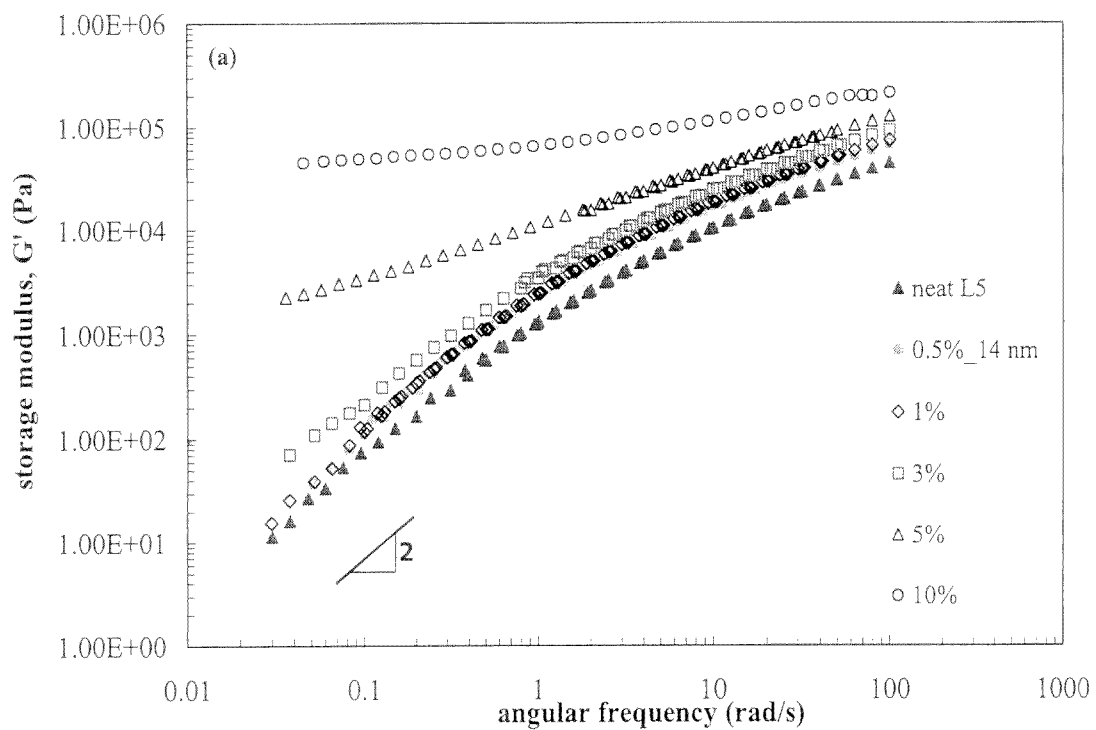
รูปที่ 3.6 มอดุลัสสะสมกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีน (a) L5, (b) L30, (c) H08, (d) H14

ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ



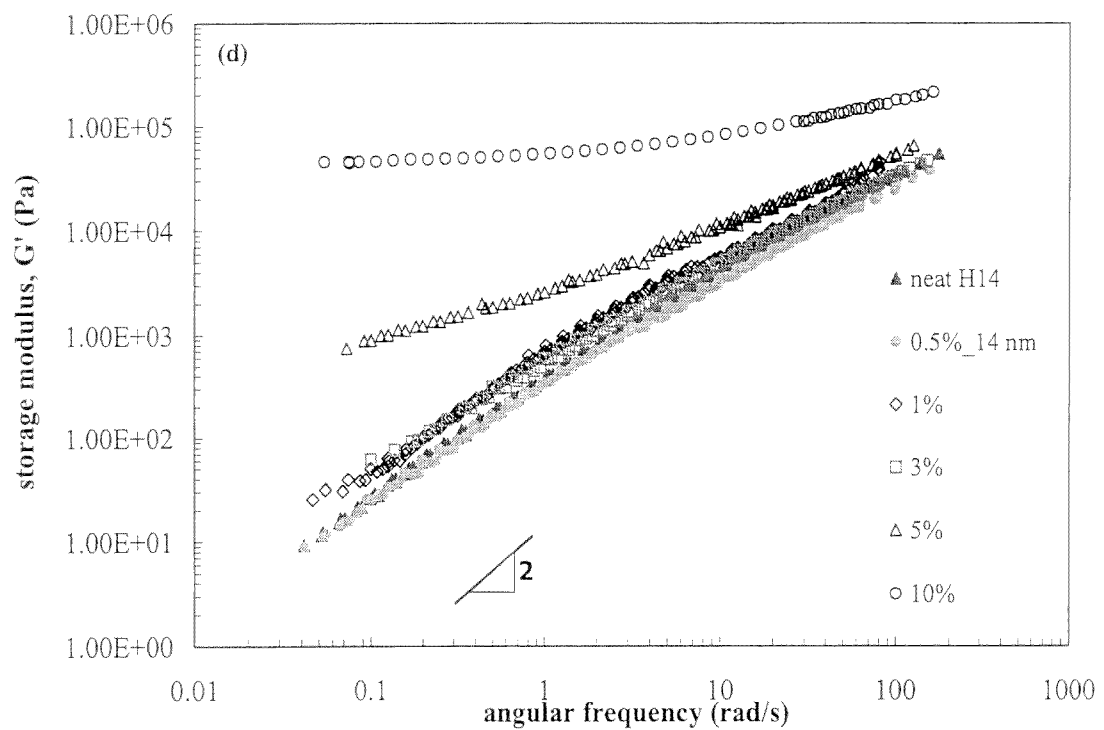
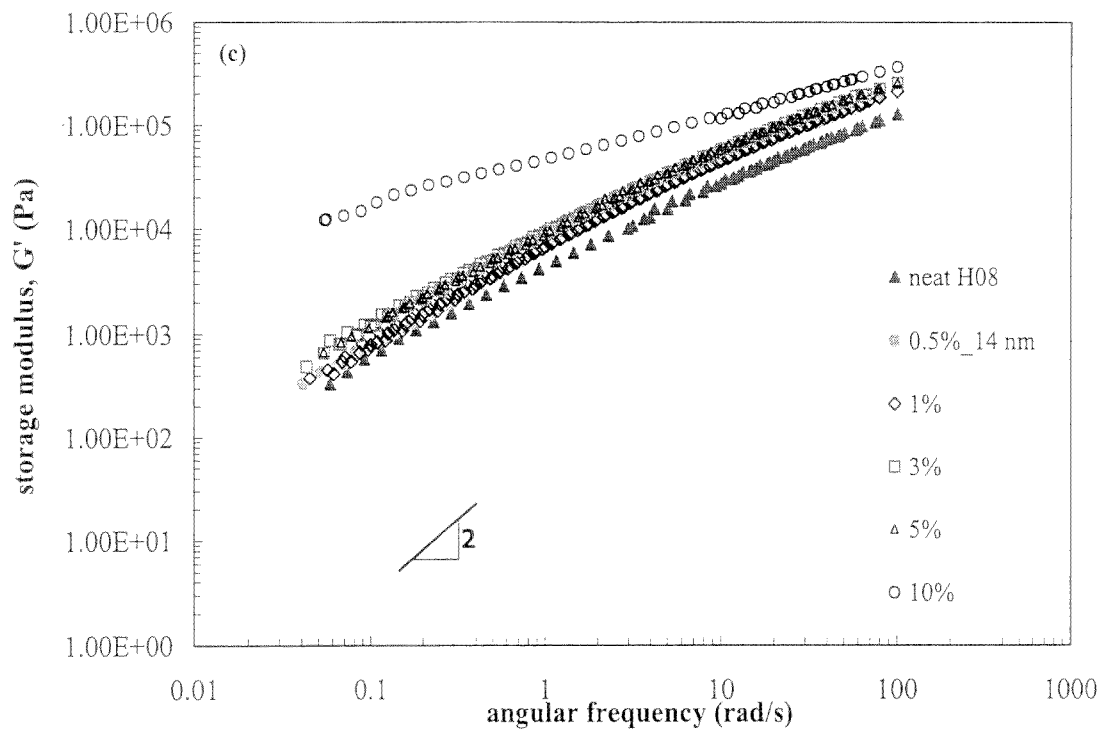
รูปที่ 3.6 (ต่อ) มอดุลัสสะสมกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีน (a) L5, (b) L30, (c) H08, (d) H14

ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ



รูปที่ 3.7 มอดุลัสสะสมกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทีลีน (a) L5, (b) L30, (c) H08, (d) H14

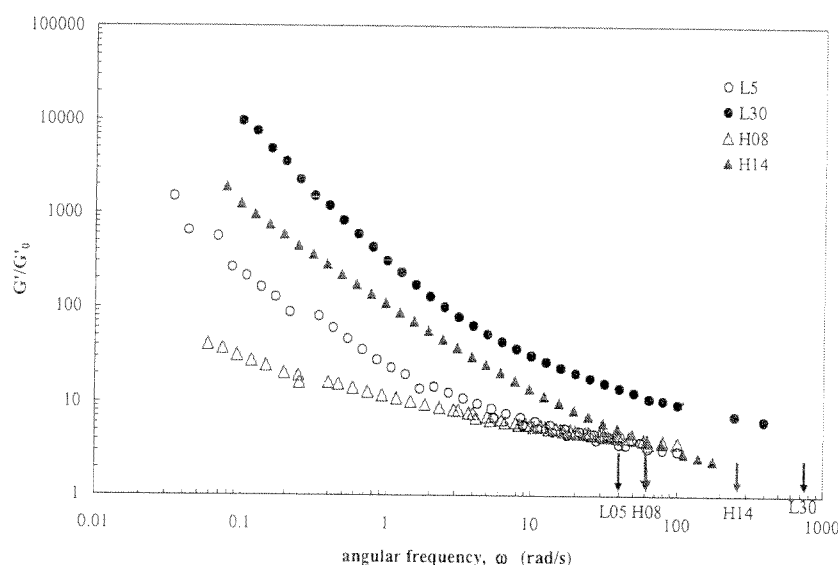
ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 14 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ



รูปที่ 3.7 (ต่อ) โมดูลัสสะสมกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีน (a) L5, (b) L30, (c) H08, (d) H14

ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 14 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ

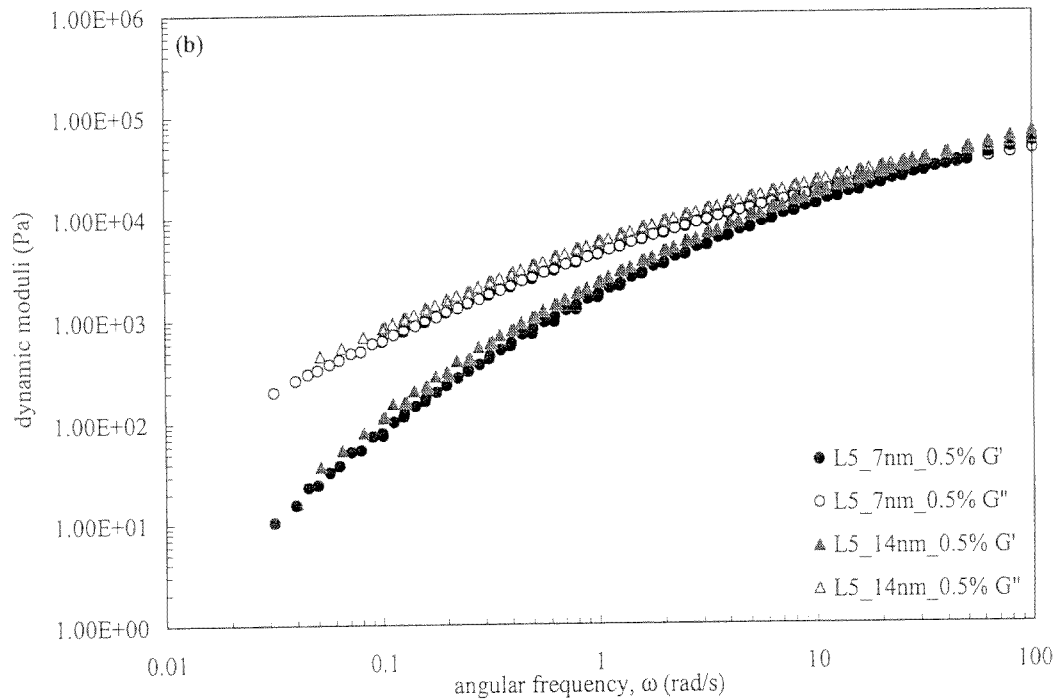
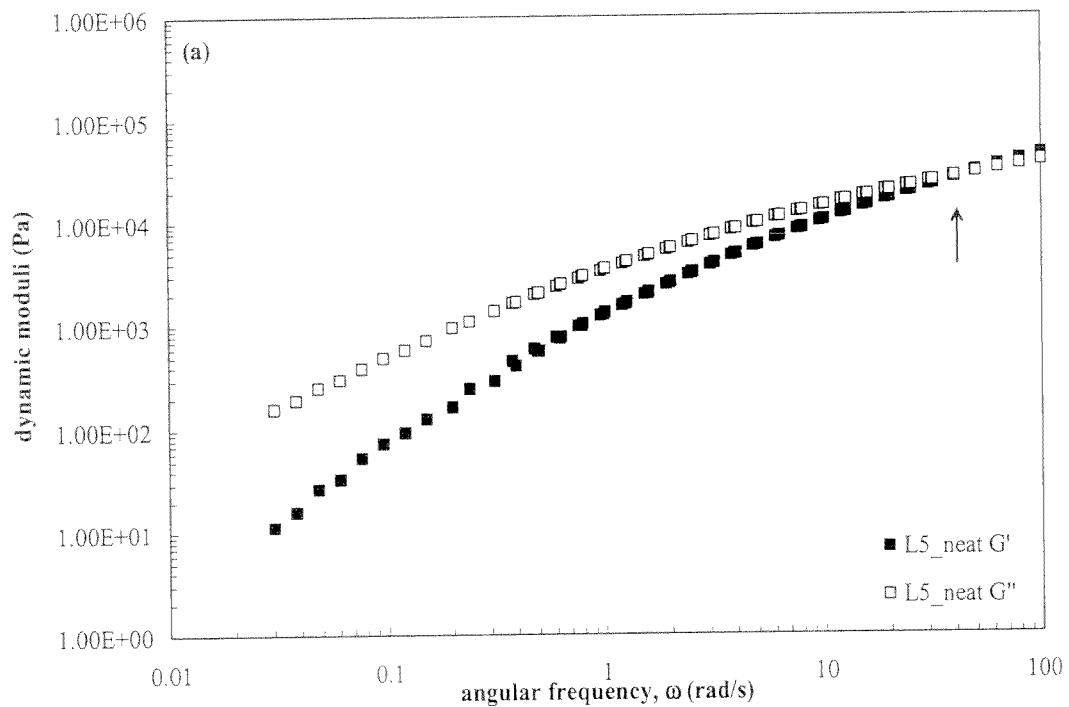
หากพิจารณาเปรียบเทียบการเพิ่มขึ้นของ G' ที่มีการเติมนานอซิลิกาที่ 10 wt% กับไม่มีการเติมของพอลิเอทิลีนเหล่านี้ ที่ความถี่เชิงมุม 0.1 rad/s พบว่า พอลิเอทิลีนโครงสร้างเดียวกันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า (ความหนืดน้อยกว่า) จะมีการเพิ่มขึ้นของ G' มากกว่าที่น้ำหนักโมเลกุลสูง (H14 > H08 และ L30 > L5) เช่นเดียวกับที่พบในงานของ Sternstein และคณะ³³ ซึ่งศึกษาโดยใช้พอลิไวนิลอะซีเตต ขณะที่ Zhu และคณะ³⁴ ได้ศึกษาโดยใช้พอลิบูตาไดอินที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแบบ monodisperse เมื่อเติมนานอซิลิกาในปริมาณ 50 phr ได้แสดงให้เห็นว่า หากเปรียบเทียบการเพิ่มขึ้นของ G' โดยอ้างอิงจากระยะความถี่ที่ห่างจาก characteristic time ของพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเติมเป็นระยะเท่ากัน จะพบว่า ทุกน้ำหนักโมเลกุลจะให้ผลการเพิ่มขึ้นเท่ากัน อย่างไรก็ตาม เมื่อนำข้อมูลที่ 10 wt% มาทำการพล็อตดังกล่าว ไม่ให้ผลเช่นนั้น (ดังรูปที่ 3.8 ลูกศรชี้ตำแหน่ง ω_c ซึ่งเป็นส่วนกลับของ characteristic time) ทั้งนี้ อาจต้องใช้ปริมาณซิลิกาที่สูงมาก (ถึงระดับที่เห็น G' เป็นที่ราบ ไม่ขึ้นกับความถี่ในช่วง terminal region) หรือการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ต้องเป็น monodisperse เท่านั้น และเป็นที่น่าสังเกตจากรูปที่ 3.8 คือ การเพิ่มขึ้นของ G' ของพอลิเอทิลีนที่ใช้ในช่วง terminal นี้จะเรียงลำดับจากมากไปน้อย (L30 > H14 > L5 > H08) ซึ่งสวนทางกับความหนืดของพอลิเอทิลีน (H08 > L5 > H14 > L30) โดยไม่ต้องคำนึงถึงโครงสร้างสายโซ่



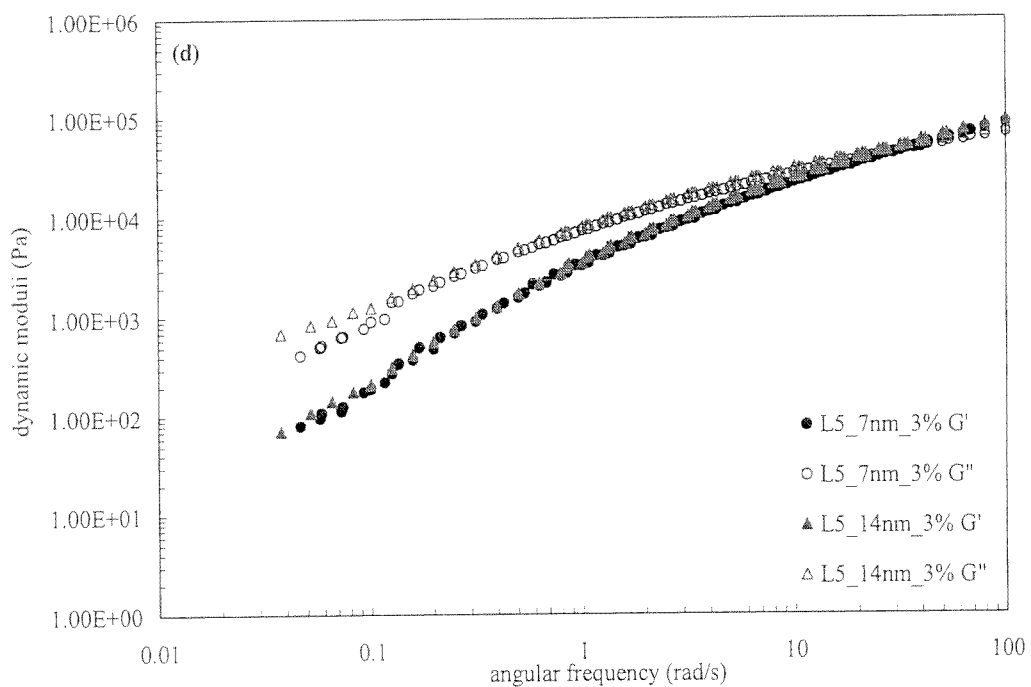
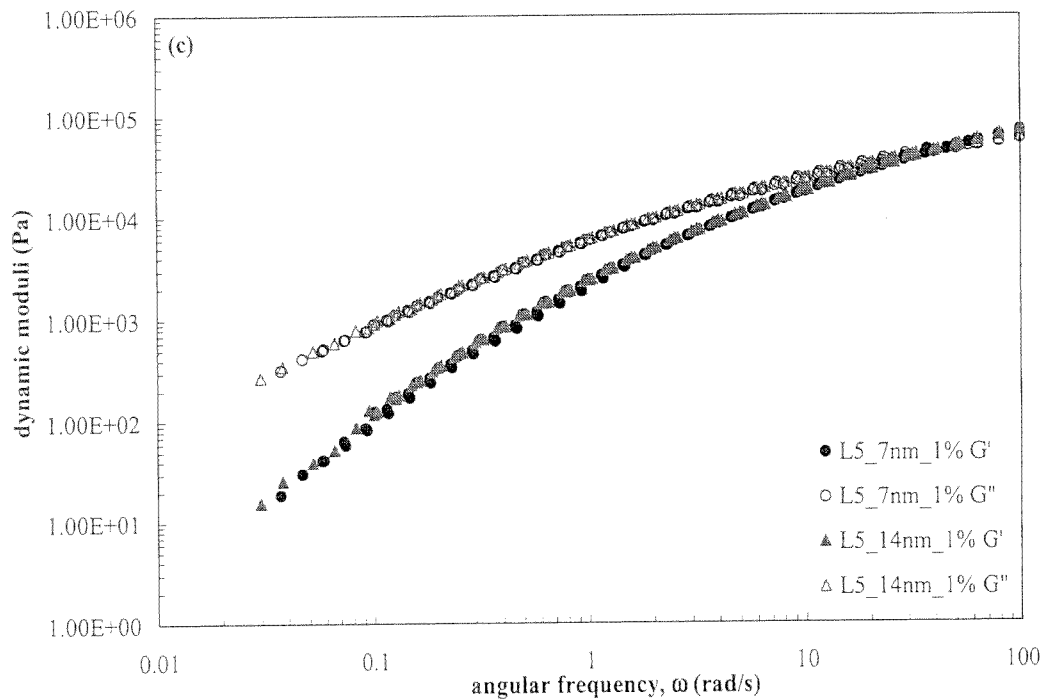
รูปที่ 3.8 อัตราส่วนระหว่างมอดุลัสสะสมเมื่อมีการเติมนานอซิลิกา 10 wt% กับไม่เติมของพอลิเอทิลีน (ขนาดของนาโนซิลิกาเท่ากับ 7 nm)

3.2.2 ขนาดอนุภาค

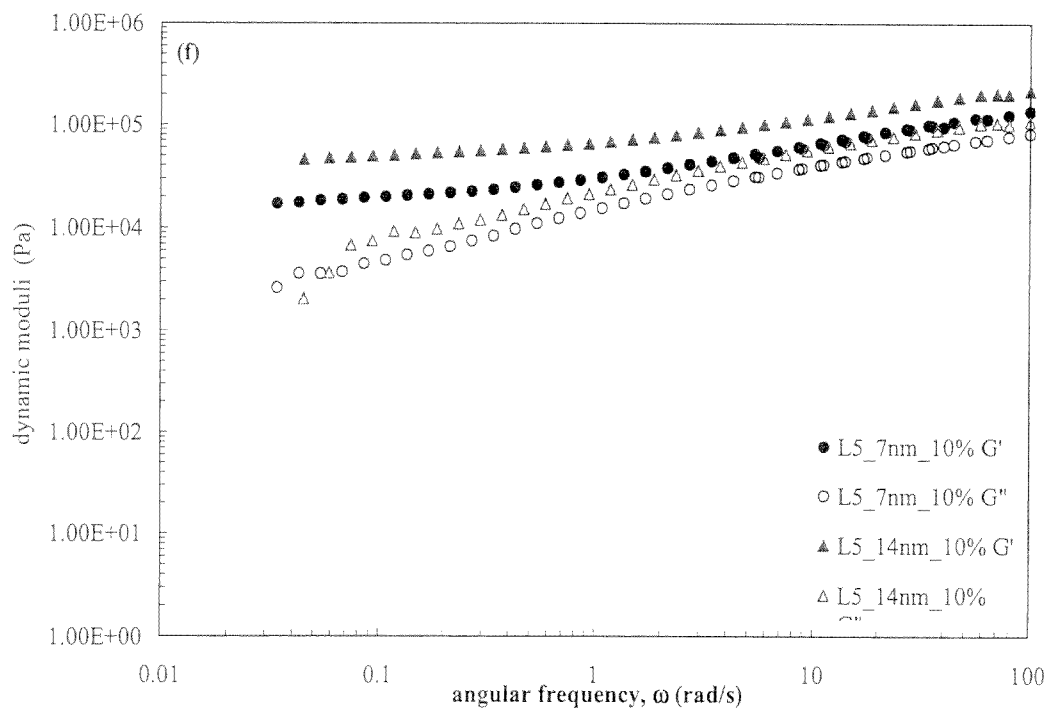
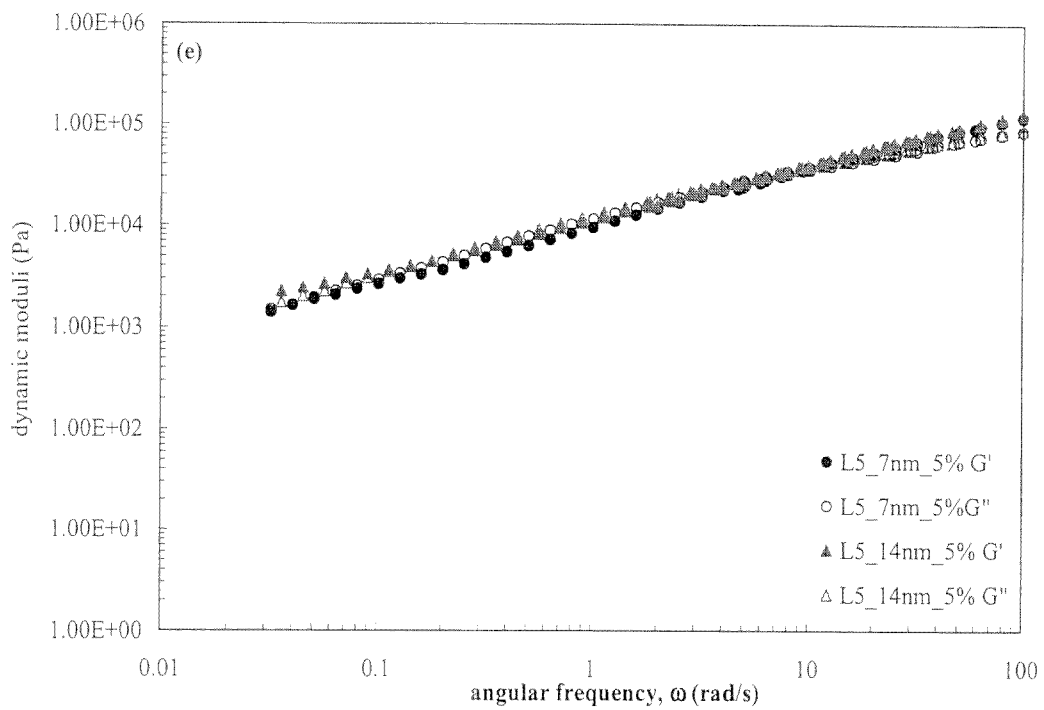
นอกจากปริมาณอนุภาคจะส่งผลต่อวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตแล้ว ขนาดอนุภาคก็นับเป็นอีกปัจจัยที่สำคัญ เมื่อเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (สัญลักษณ์วงกลม) และ 14 (สัญลักษณ์สามเหลี่ยม) nm ลงใน L5 และ L30 ที่ปริมาณต่าง ๆ ได้ผลของมอดุลัสพลวัต (dynamic moduli หมายถึง ทั้ง G' และ G'') ดังแสดงในรูปที่ 3.9 และ 3.10 ตามลำดับ โดยรูป (a) neat (กรณีไม่เติมนาโนซิลิกา) ใช้ในการเปรียบเทียบ จะเห็นว่า ที่ปริมาณอนุภาคน้อยกว่า 10 wt% แทบจะไม่เห็นความแตกต่างระหว่างการใช้นาโนซิลิกาขนาด 7 และ 14 nm ขณะที่ปริมาณ 10 wt% ในกรณี L5 ขนาด 14 nm แสดงค่า G' สูงกว่า ส่วน L30 กลับให้ผลตรงกันข้าม คือ ขนาด 7 nm แสดงค่า G' สูงกว่า โดยทั้ง L5 และ L30 ค่า G' ที่สูงกว่าจะเห็นเด่นชัดใน terminal region แต่ไม่ชัดเจนใน rubbery plateau region



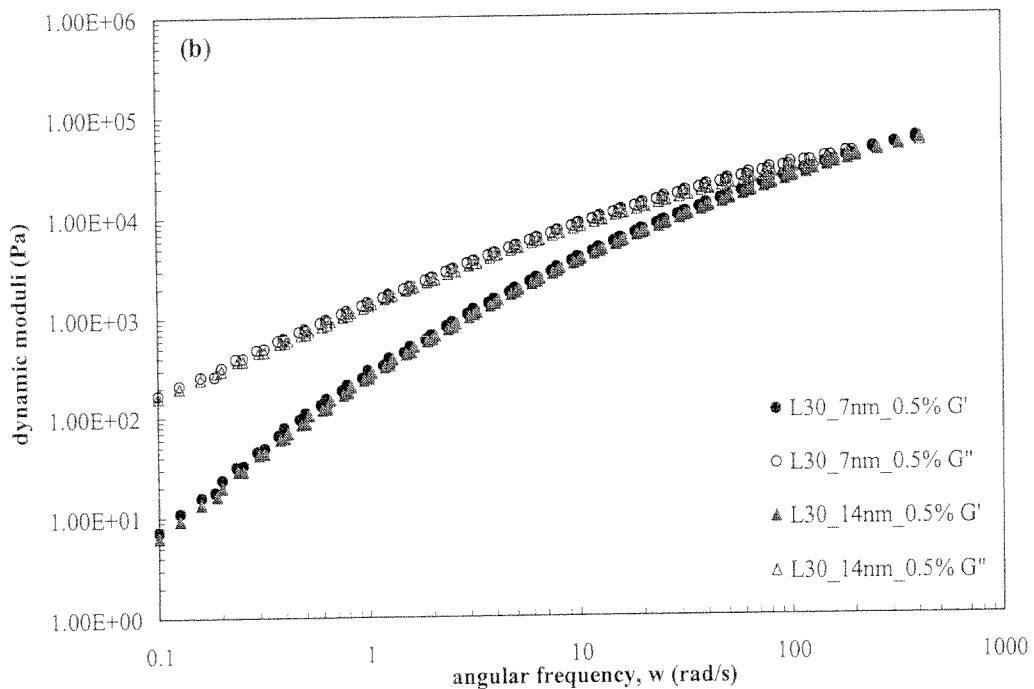
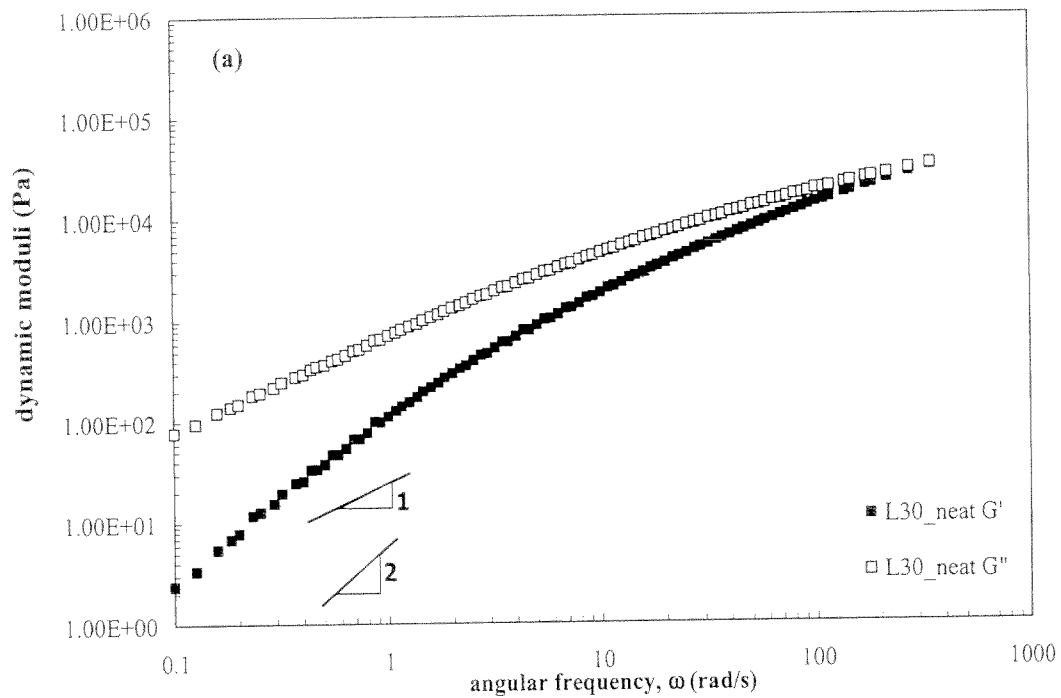
รูปที่ 3.9 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



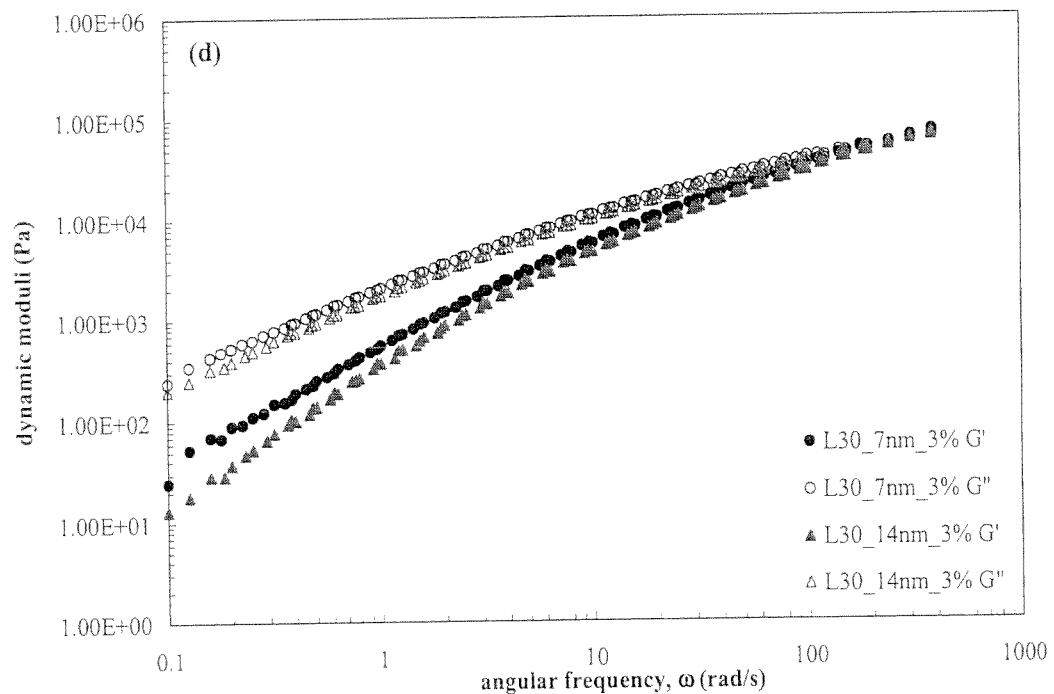
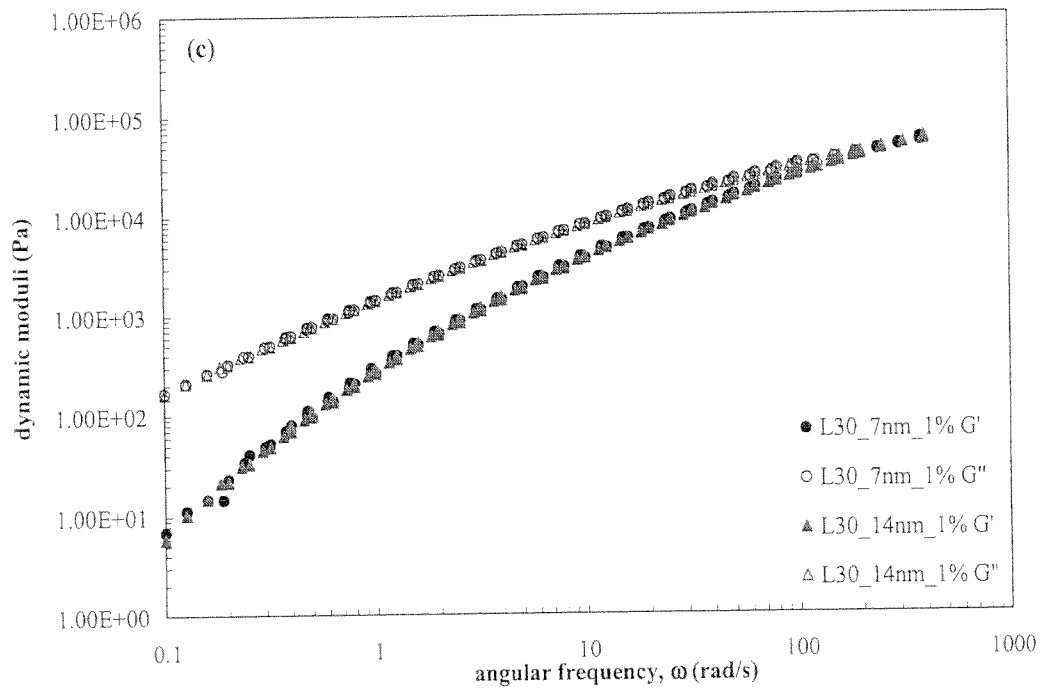
รูปที่ 3.9 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



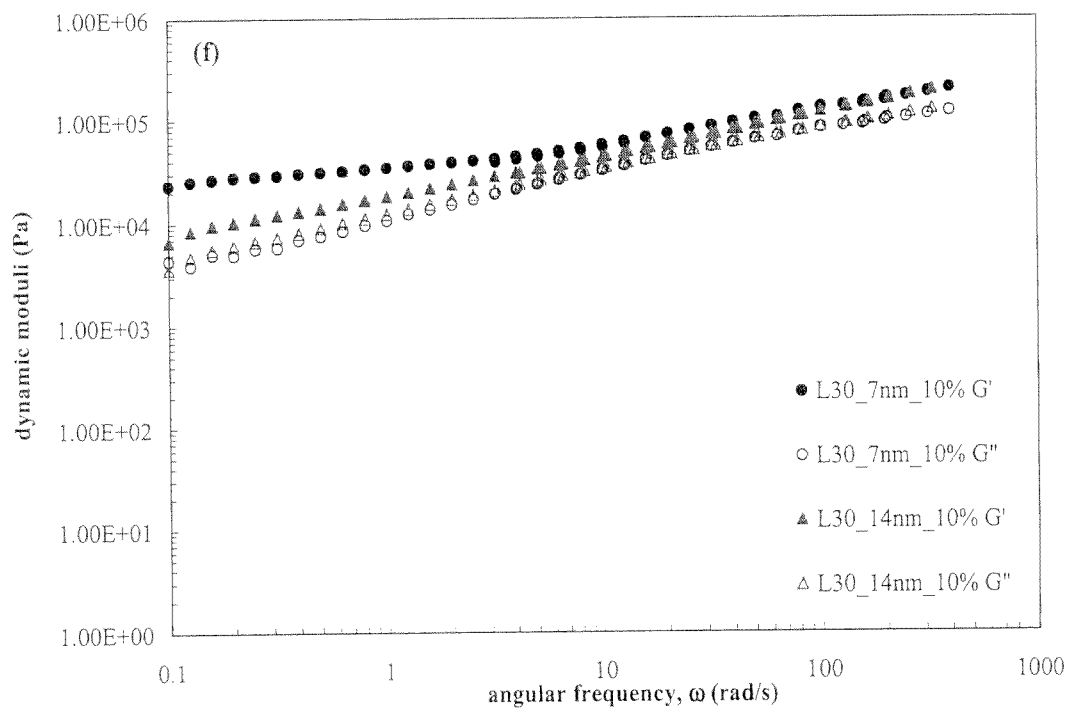
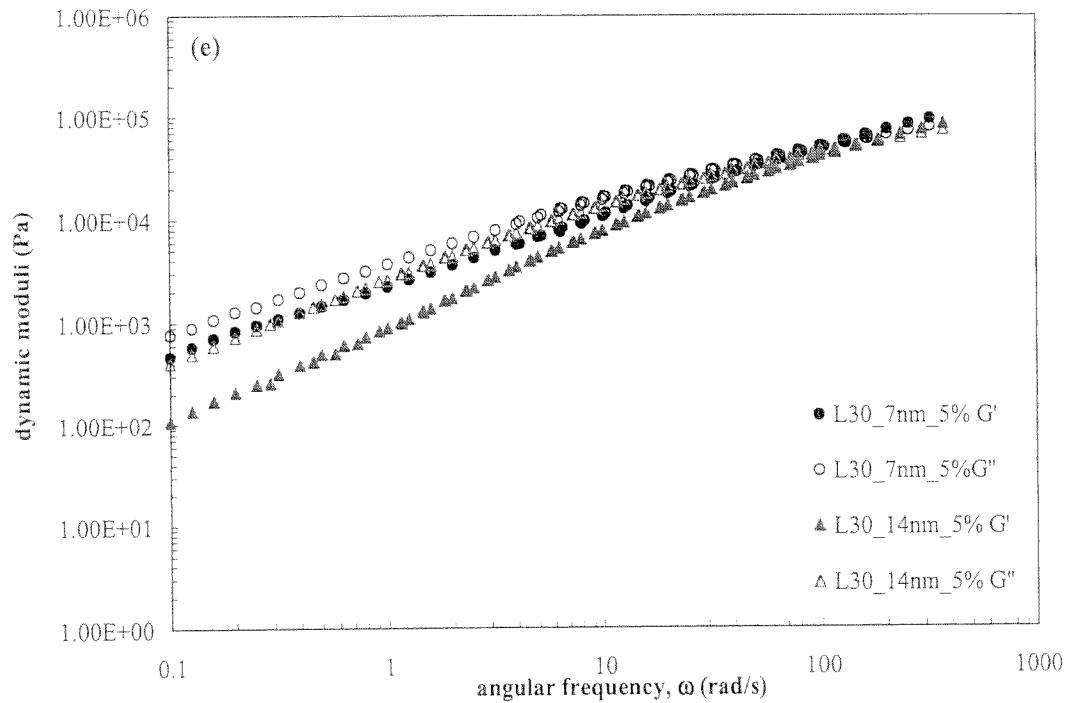
รูปที่ 3.9 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



รูปที่ 3.10 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



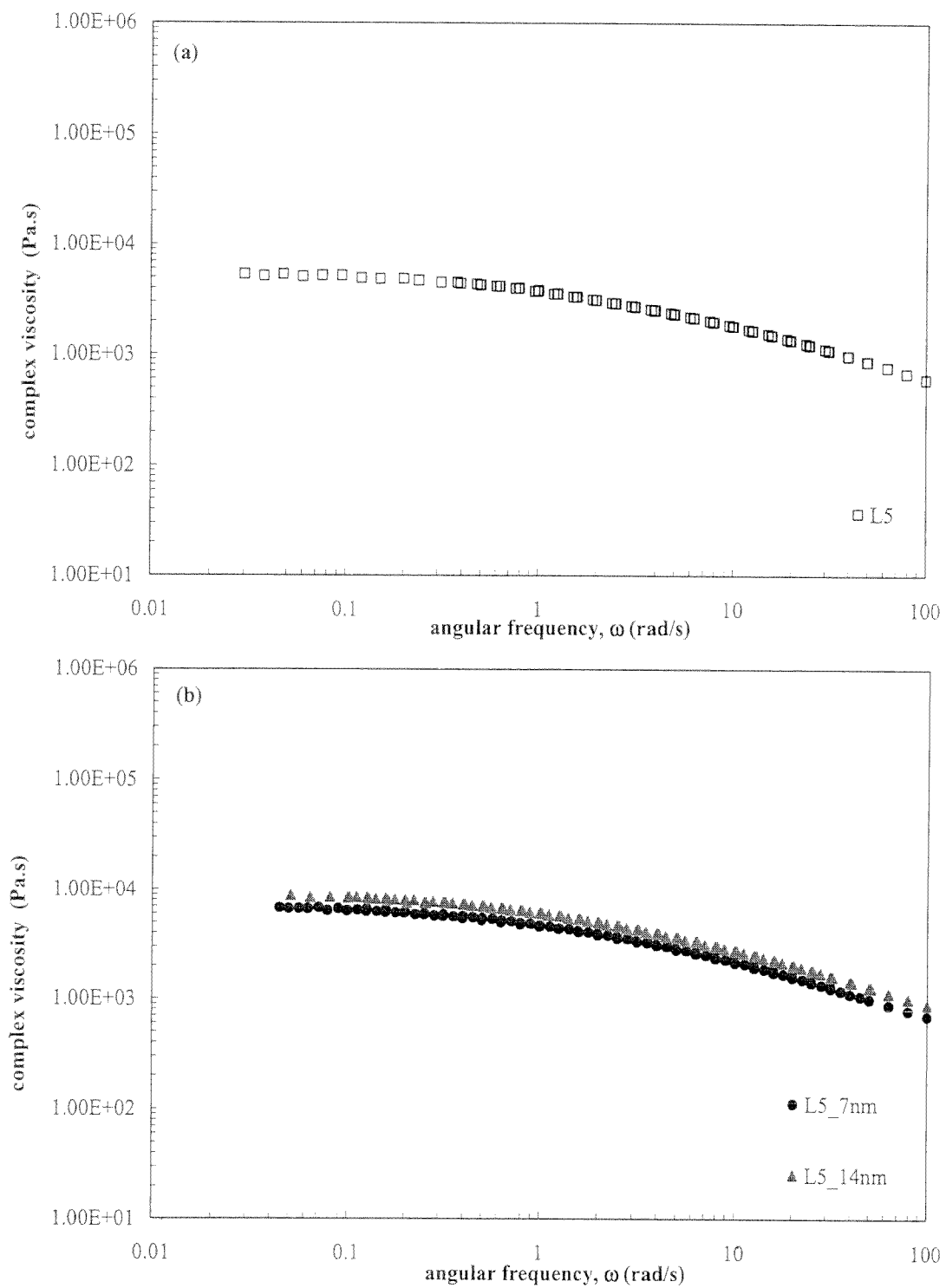
รูปที่ 3.10 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



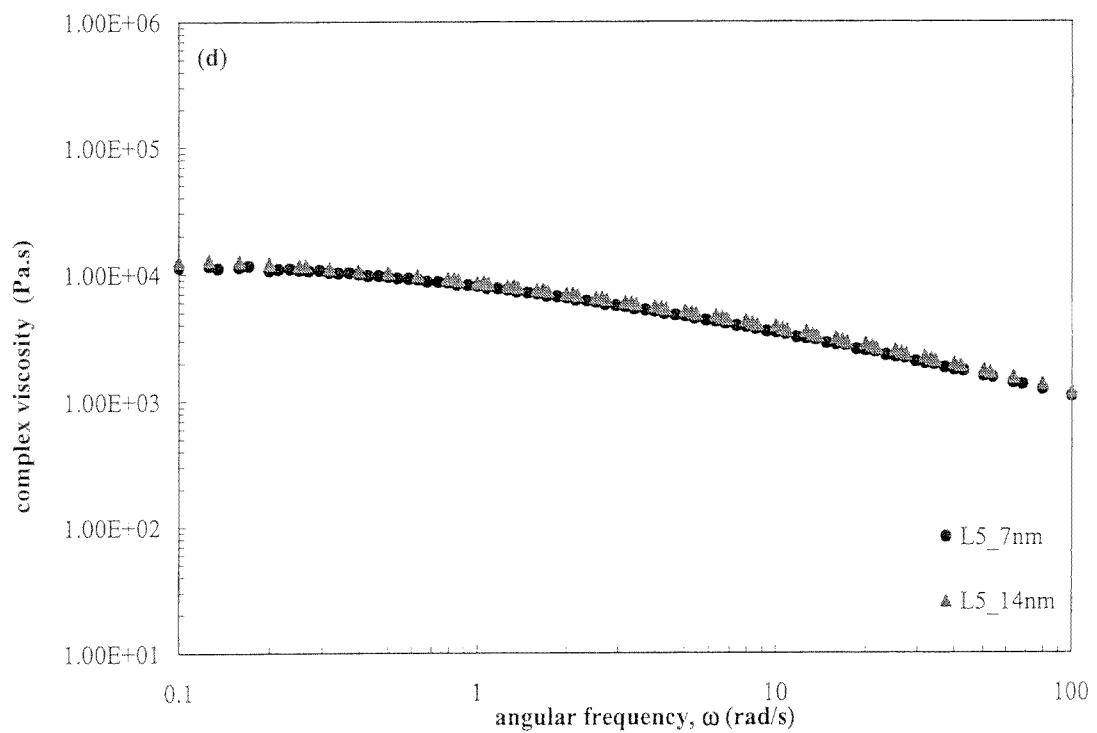
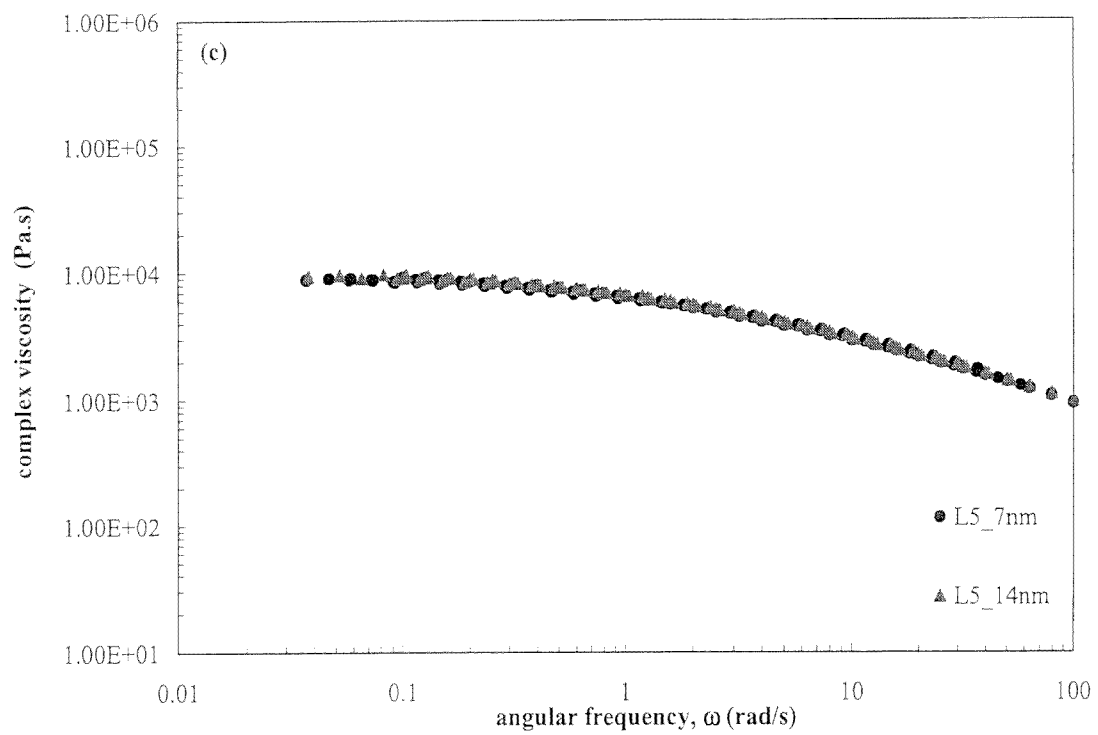
รูปที่ 3.10 (ต่อ) โมดูลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

นอกจากจะแสดงผลในรูปของมอดุลัสพลวัตแล้ว ผลของขนาดอนุภาคนาโนต่อพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) สามารถเห็นได้จากความหนืดเชิงซ้อน ดังรูปที่ 3.11 และ 3.12 ของ L5 และ L30 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่า ที่ปริมาณอนุภาคต่ำ (≤ 5 wt%) ยังเห็นช่วงความหนืดเชิงซ้อนคงที่ (zero complex viscosity) ที่ความถี่ต่ำ และแสดงพฤติกรรม shear-thinning ที่ความถี่สูง โดยที่ power law index (n) ไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่เติมนาโนซิลิกา (ซึ่งดูได้จากความชันของกราฟในช่วงดังกล่าว) บ่งบอกว่า นาโนซิลิกาไม่ส่งผลต่อ shear-thinning ซึ่งสัมพันธ์กับสมบัติยืดหยุ่น (elastic) ของพอลิเมอร์ รวมทั้งไม่เห็นความแตกต่างระหว่างขนาดอนุภาคทั้งสองที่ใช้ ขณะที่ปริมาณอนุภาคสูง พบความหนืดเชิงซ้อนเพิ่มขึ้นในช่วงความถี่ต่ำ นั่นคือ แสดงลักษณะพฤติกรรม shear-thinning แทน และเห็นความแตกต่างระหว่างขนาดอนุภาคดังที่กล่าวมาแล้ว และที่ความถี่สูง ลักษณะพฤติกรรม shear-thinning ไม่แตกต่างกันในอนุภาคทั้งสองขนาดเช่นกัน ทั้งนี้ ในการเติมอนุภาคนาโนซิลิกาในพอลิเอทิลีนนี้เป็นการเพิ่มความหนืดเชิงซ้อน ไม่พบการลดลงของความหนืด

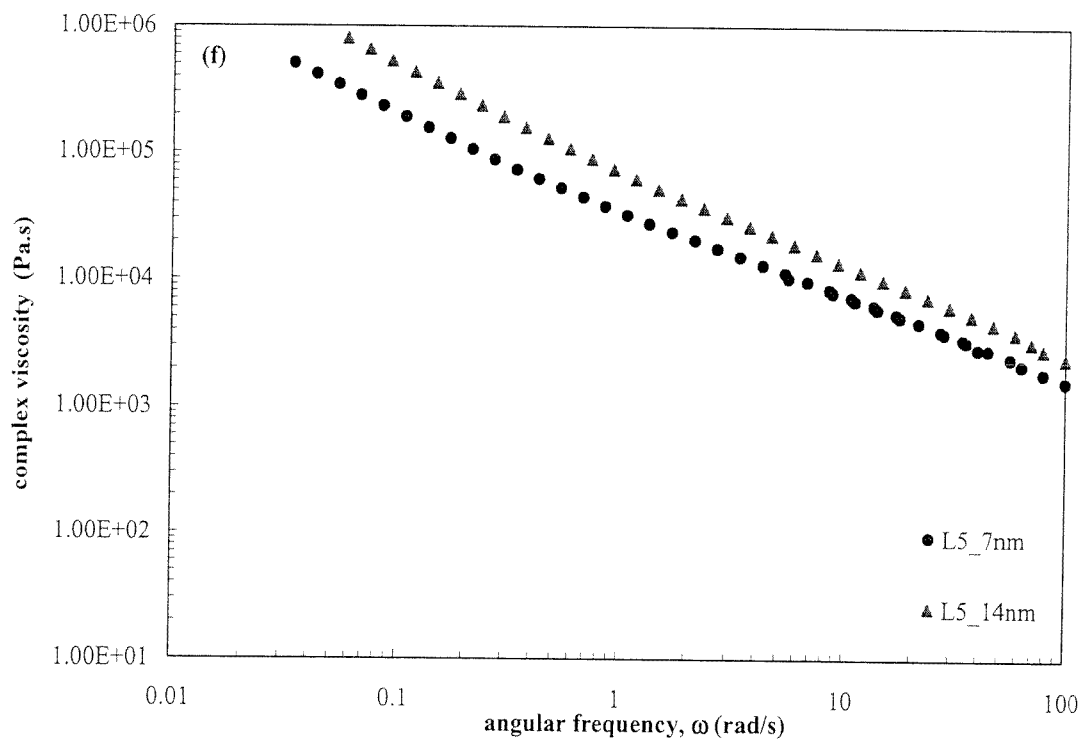
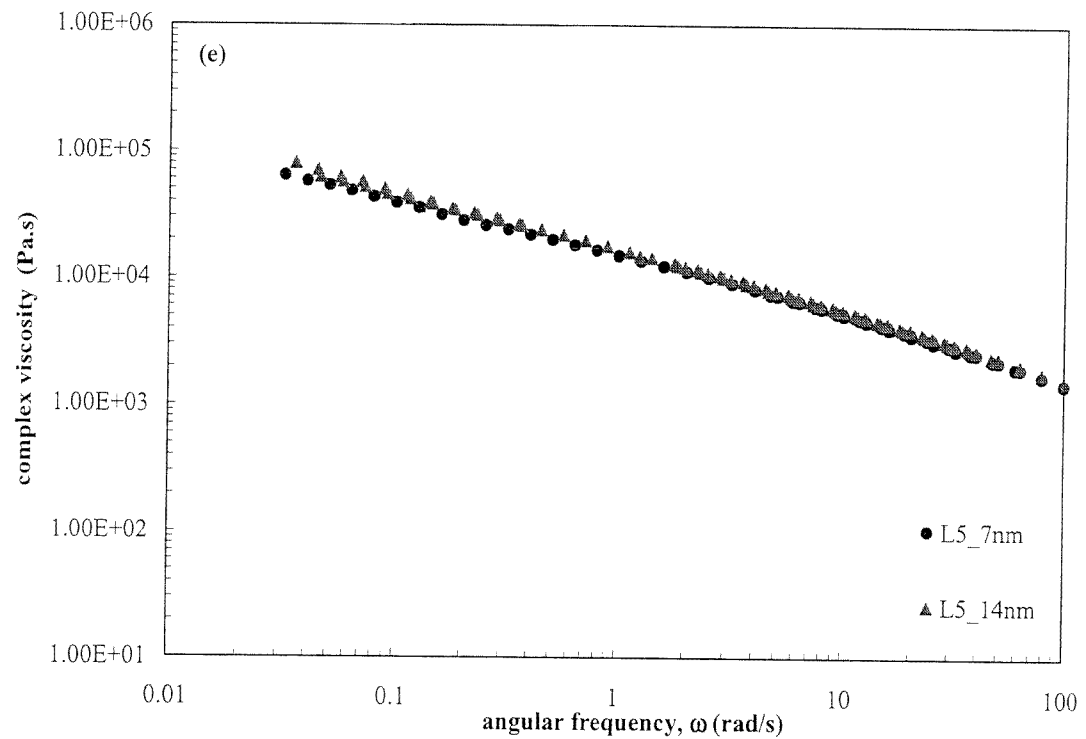
จากผลที่ได้ เมื่อนำมาประยุกต์ในกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ หากกระบวนการอยู่ภายใต้อัตราเฉือนสูง (เทียบเท่าความถี่เชิงมุมสูง) พอลิเมอร์ที่มีการเติมอนุภาคนาโนถึง 10 wt% ก็สามารถทำการผลิตได้โดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติม เพราะ จากผลที่ได้ ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยมาก และ power law index (n) ก็ไม่เปลี่ยนแปลง แต่หากกระบวนการอยู่ในช่วงอัตราเฉือนต่ำ กระบวนการสามารถทำการผลิตโดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติมอนุภาคนาโนเฉพาะที่ปริมาณอนุภาคต่ำกว่า 5 wt% หากปริมาณอนุภาคสูงกว่านั้น การไหลเป็นไปได้ยากขึ้น เพราะความหนืดสูง และต้องใช้พลังงานสูงขึ้นในการขึ้นรูปนั่นเอง



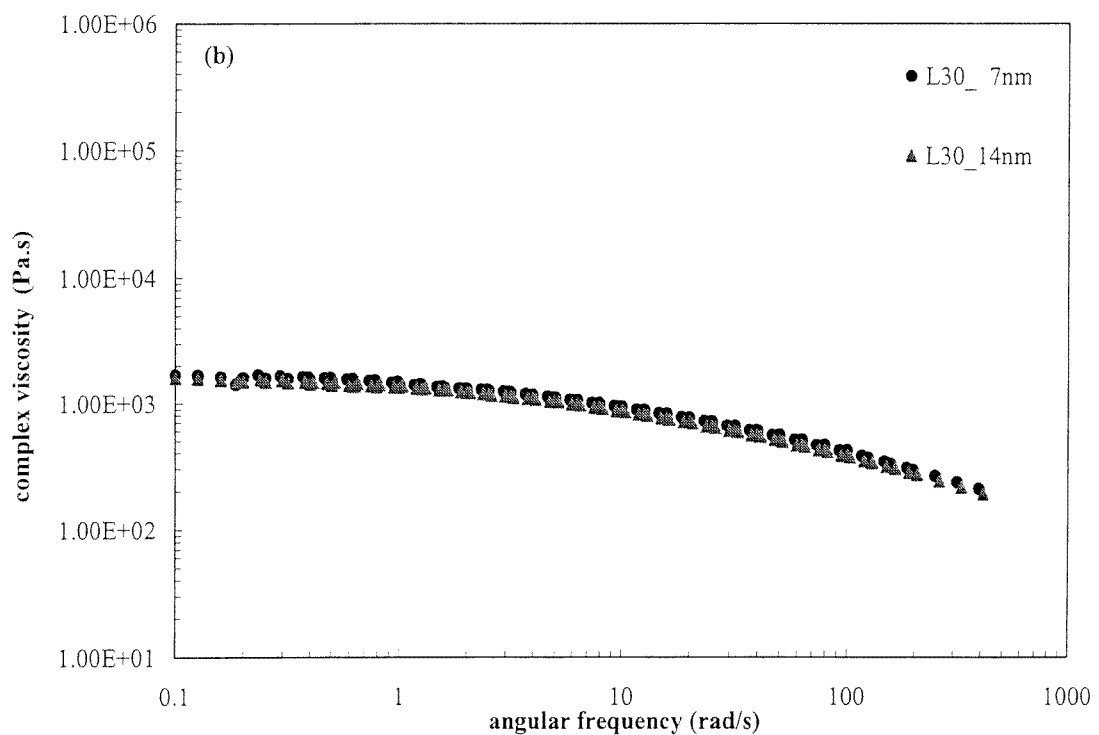
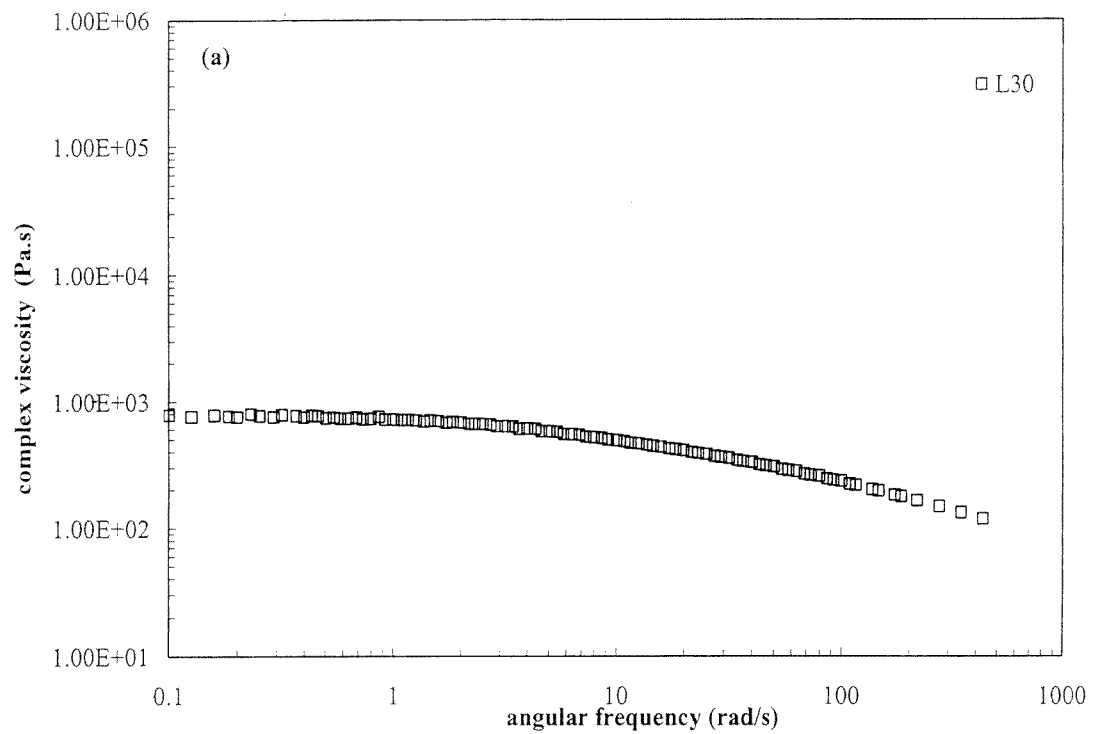
รูปที่ 3.11 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



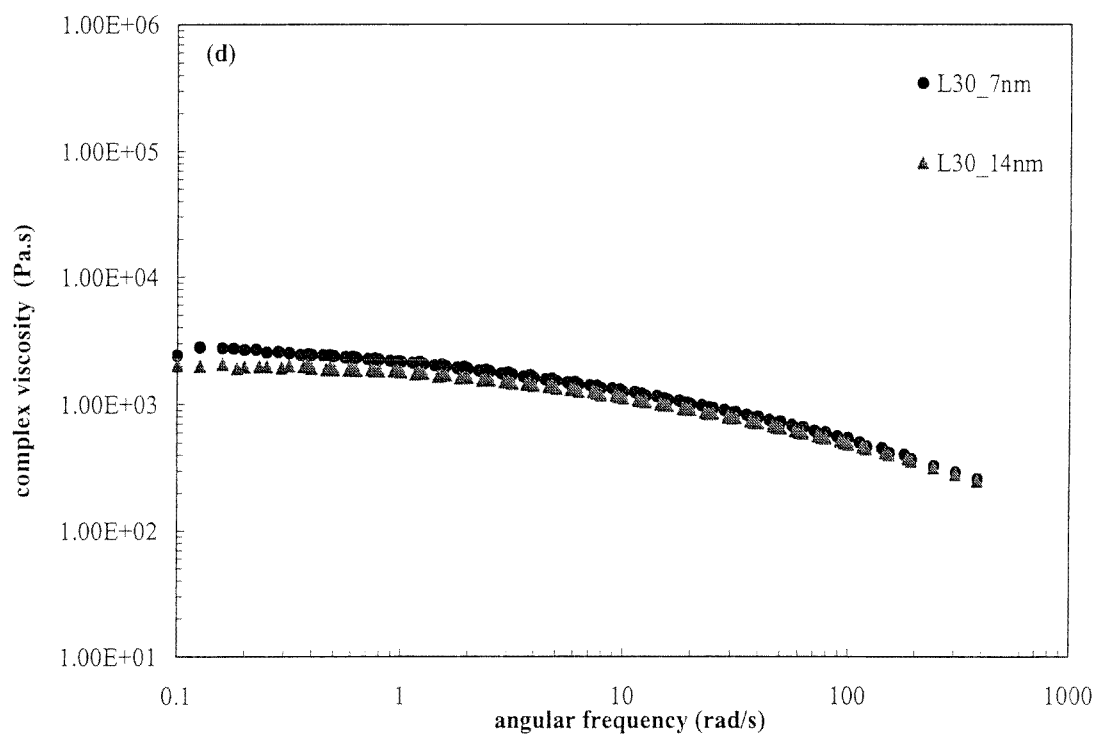
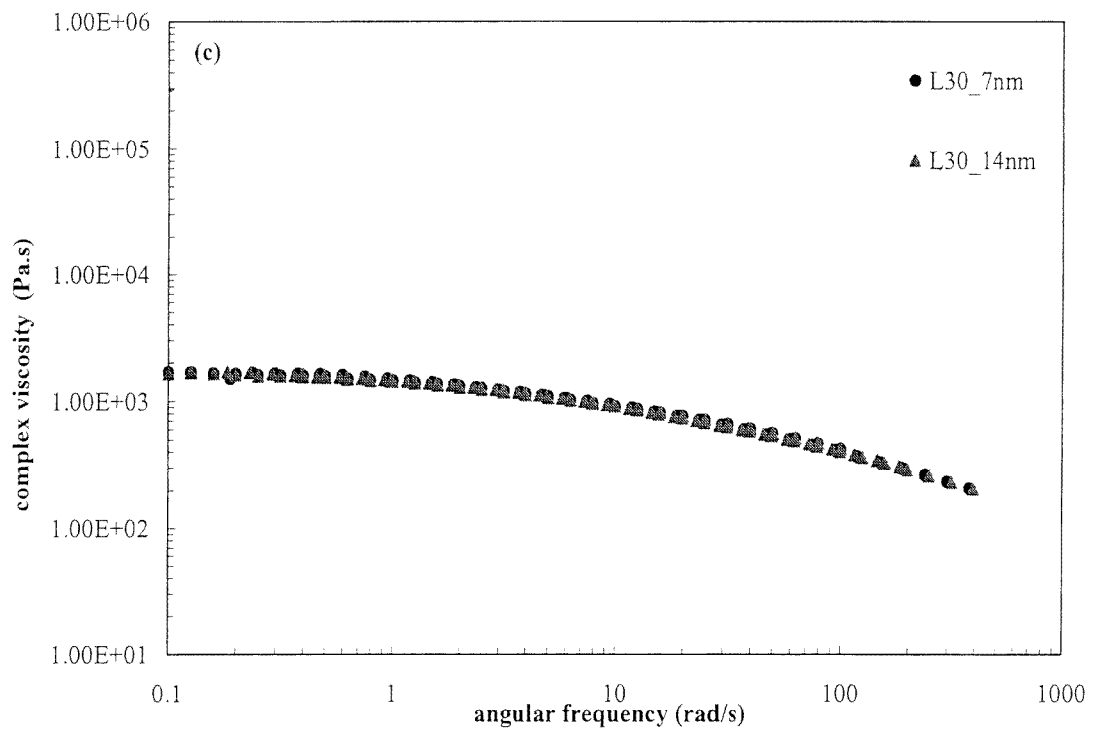
รูปที่ 3.11 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



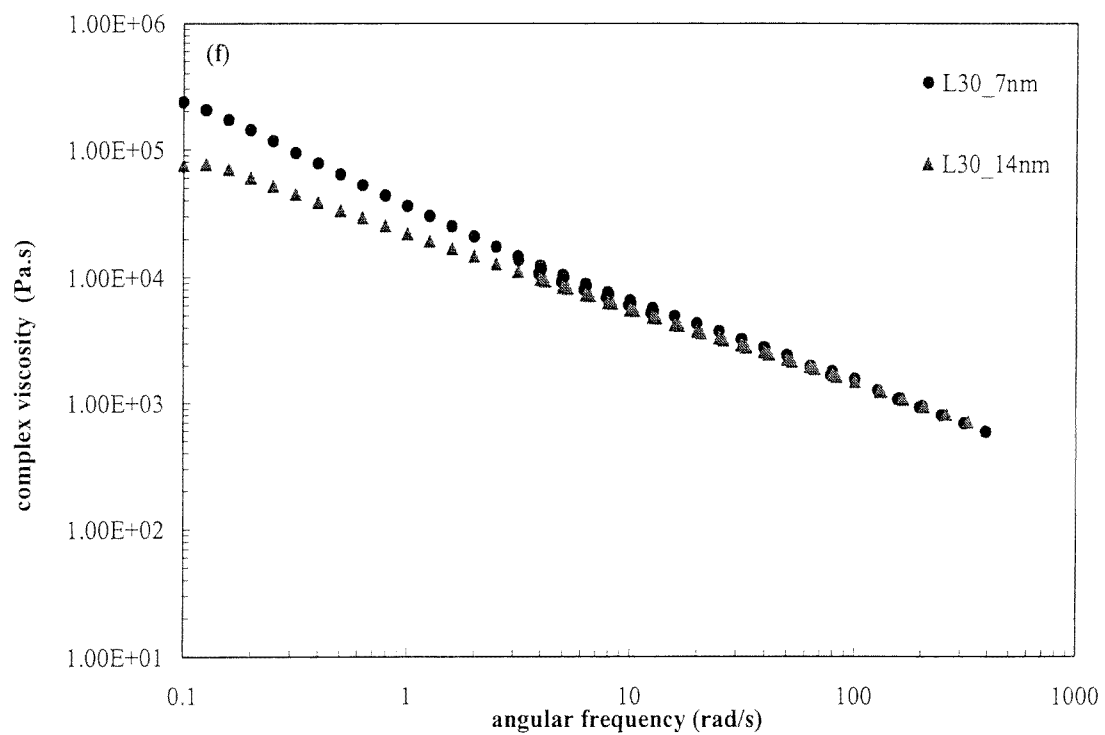
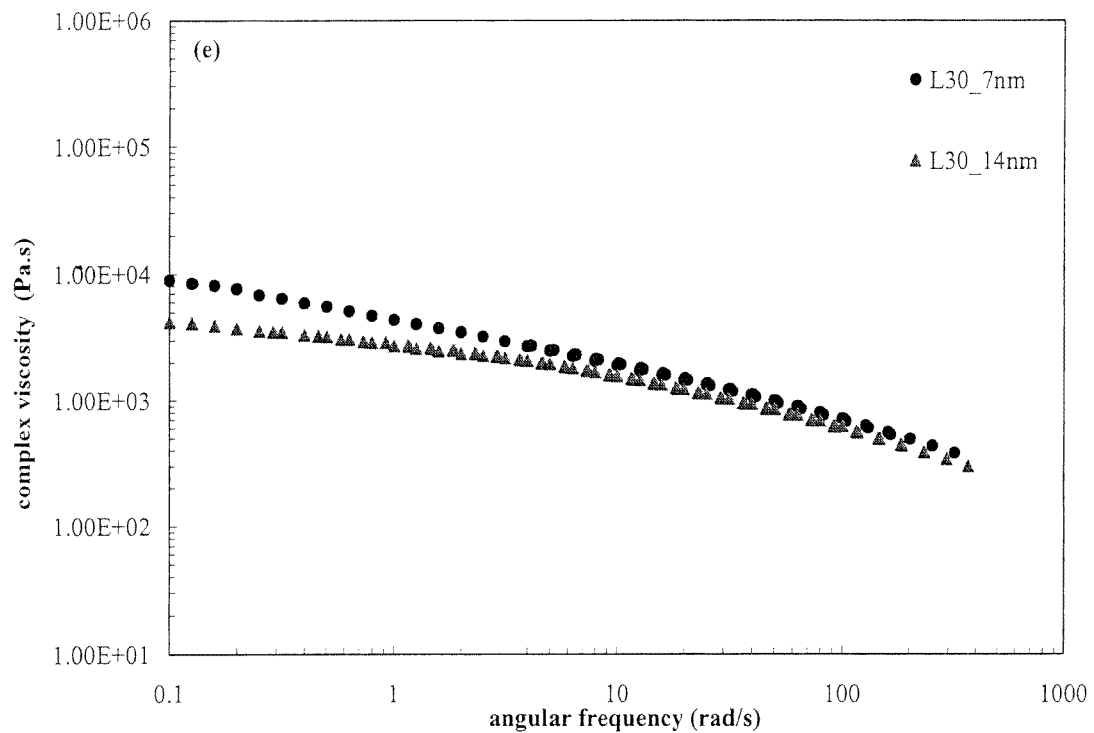
รูปที่ 3.11 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



รูปที่ 3.12 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



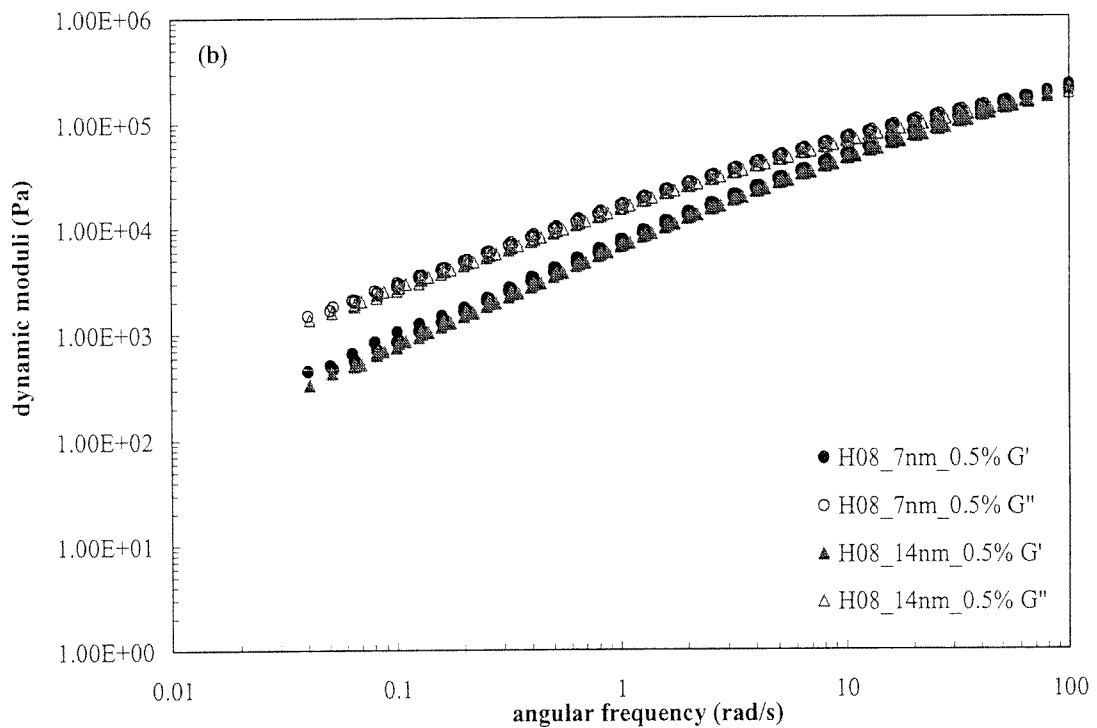
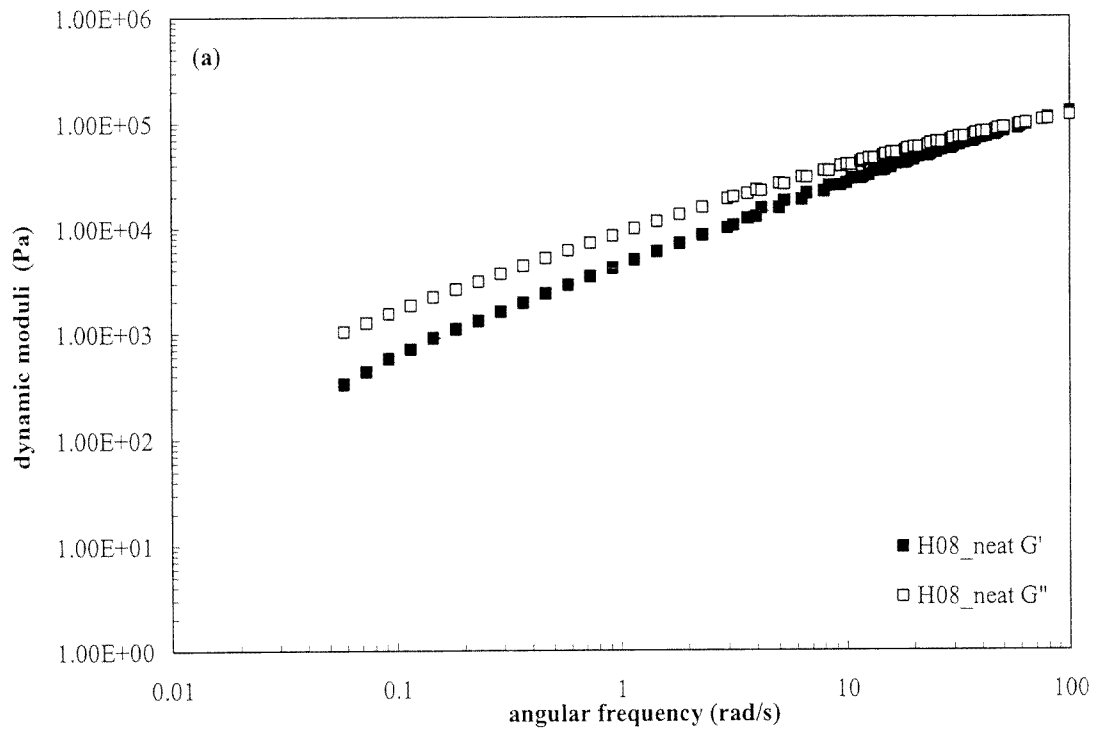
รูปที่ 3.12 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



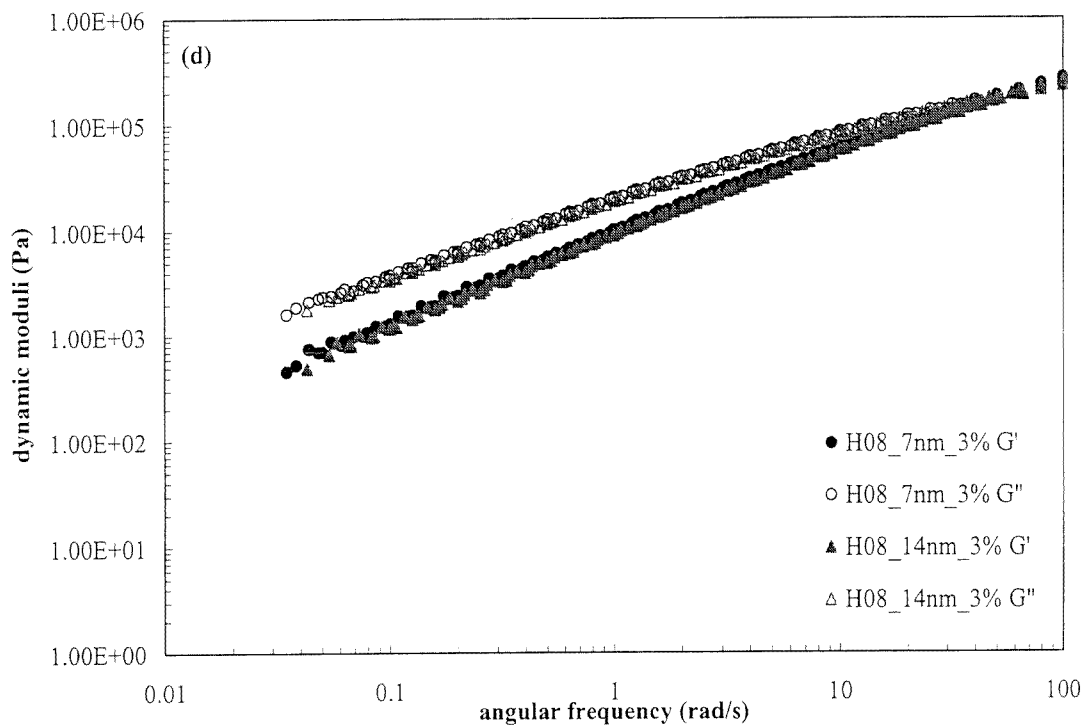
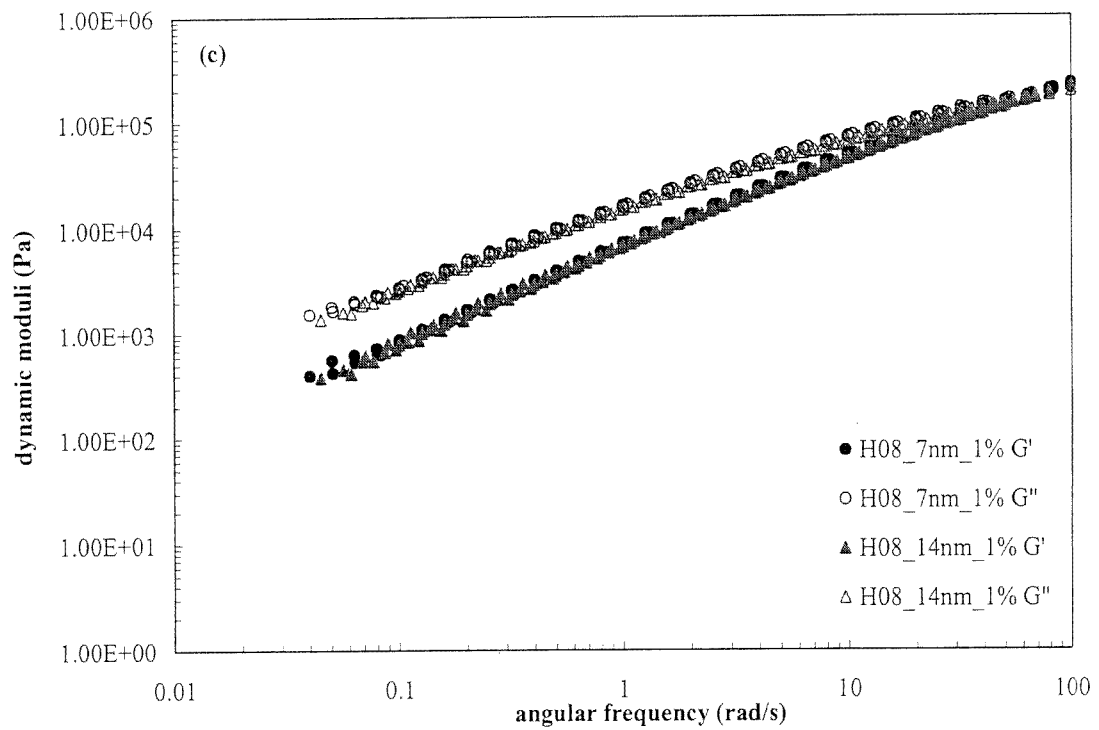
รูปที่ 3.12 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

ในทำนองเดียวกัน เมื่อเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (สัญลักษณ์วงกลม) และ 14 (สัญลักษณ์สามเหลี่ยม) nm ลงใน H08 และ H14 ที่ปริมาณต่าง ๆ ได้ผลของมอดุลัสพลวัต (dynamic moduli หมายถึง ทั้ง G' และ G'') ดังแสดงในรูปที่ 3.13 และ 3.14 ตามลำดับ โดยรูป (a) neat ใช้ในการเปรียบเทียบ จะเห็นว่าแทบจะไม่เห็นความแตกต่างระหว่างการใช้นาโนซิลิกาขนาด 7 และ 14 nm ซึ่งผลดังกล่าวสามารถเห็นได้เมื่อพล็อตในรูปของความหนืดเชิงซ้อน (รูปที่ 3.15 และ 3.16) เช่นกัน

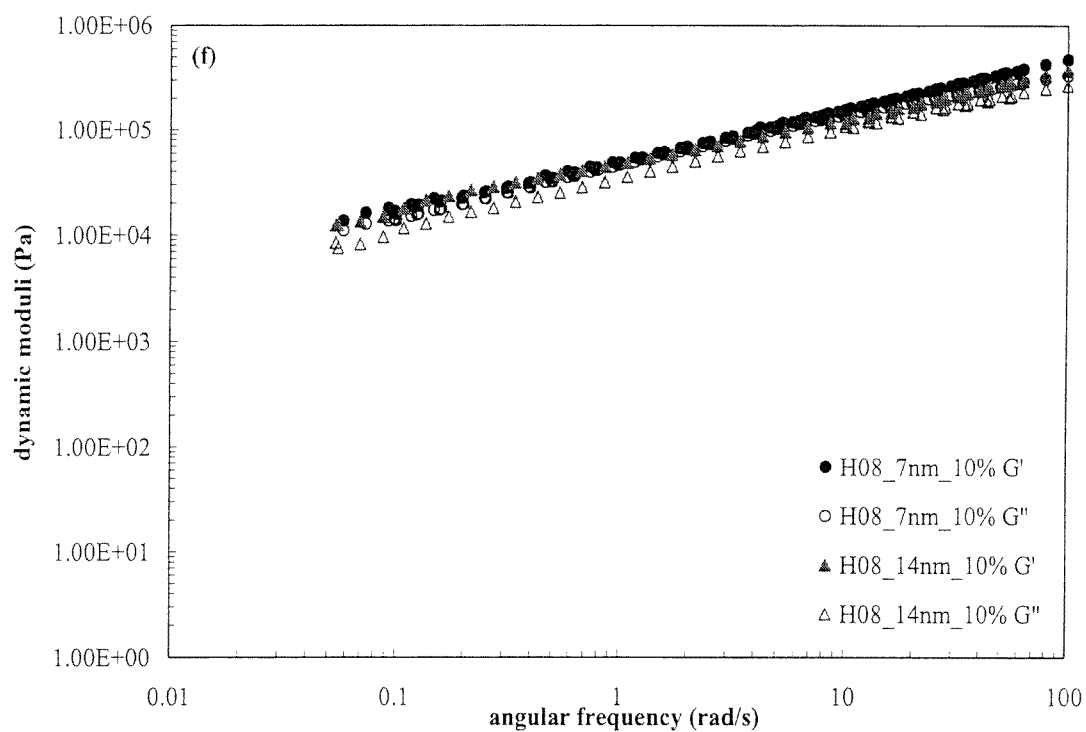
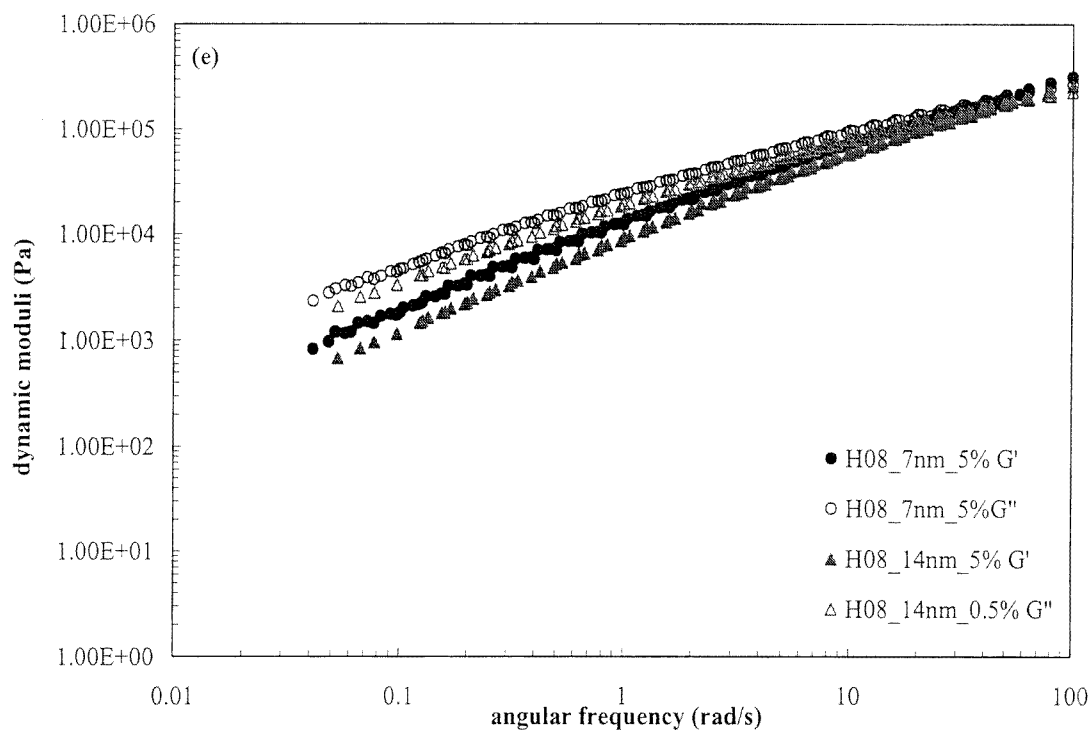
จากผลของขนาดอนุภาคนาโนที่มีต่อทั้งพอลิเอทิลีนที่มีโครงสร้างสายโซ่ตรง (H) และที่มีโครงสร้างกิ่งก้านสาขา (L) ที่ได้ ทำให้ไม่สามารถกล่าวได้ว่า อนุภาคนาโนขนาดเล็กกว่า ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากกว่า จะก่อให้เกิดอันตรกิริยาได้มากกว่าอนุภาคนาโนขนาดใหญ่กว่า อาจเป็นได้ว่า ทั้งขนาด 7 และ 14 nm นี้เล็กมากและมีความแตกต่างกันไม่มาก (ขนาดอาจจะเล็กหรือใกล้เคียงขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์) หรืออาจเนื่องมาจากการเกาะกลุ่มของนาโนซิลิกาทั้งสองขนาดที่ใช้และมีขนาดการเกาะกลุ่มใกล้เคียงกัน ทำให้ผลที่ได้เสมือนเป็นขนาดของอนุภาคจากการเกาะกลุ่ม (ซึ่งจะศึกษาด้วยเทคนิค TEM และกล่าวถึงต่อไป) ซึ่งจากงานที่มีมาก่อนหน้านี้เมื่อใช้อนุภาคนาโนเทียบกับอนุภาคขนาดไมโครเมตรพบว่า การเติมอนุภาคที่มีขนาดระดับไมโครเมตรจะช่วยเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ได้น้อยกว่าอนุภาคระดับนาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคนาโนมีพื้นที่ผิวมากทำให้เกิดการเกาะกลุ่มเป็น clusters ในปริมาณและมีความแข็งแรงที่มากกว่ากลุ่มที่มาจากอนุภาคไมโครเมตร จึงทำให้ช่วยเสริมแรงได้ดีกว่า³⁵



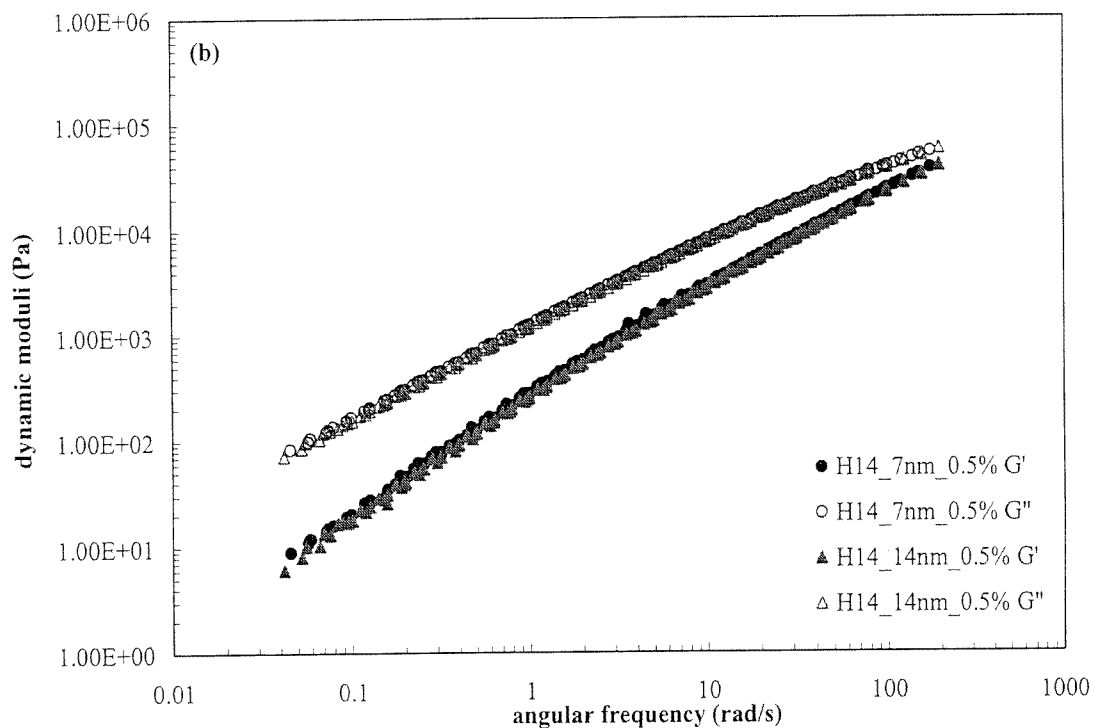
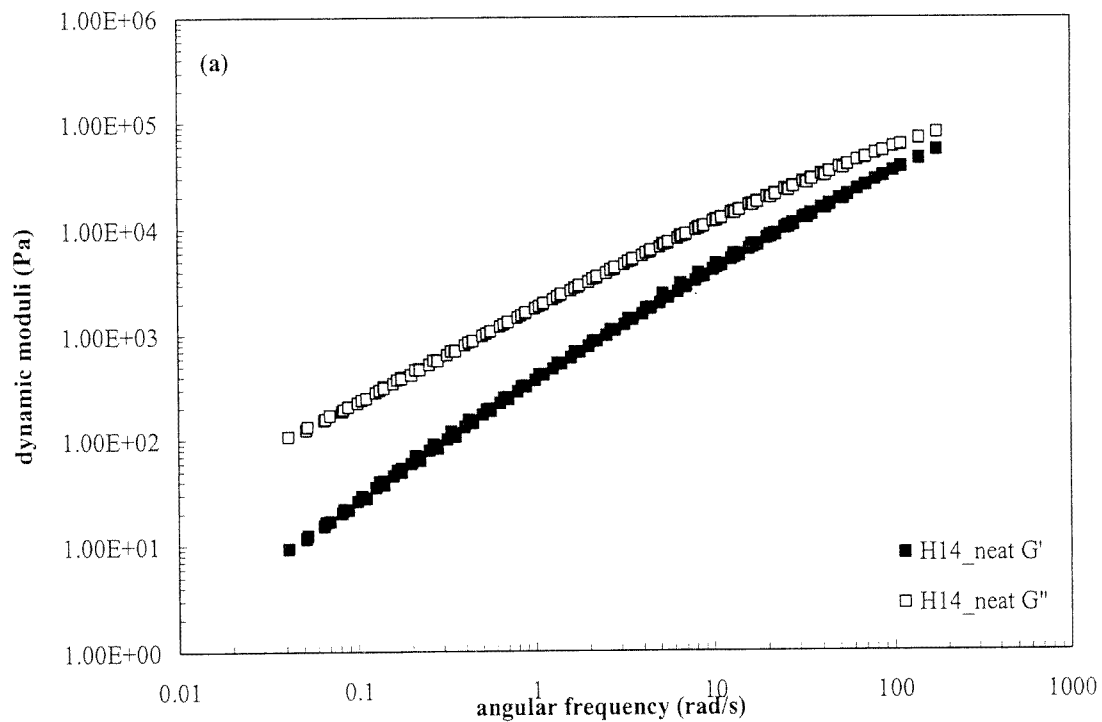
รูปที่ 3.13 โมดูลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



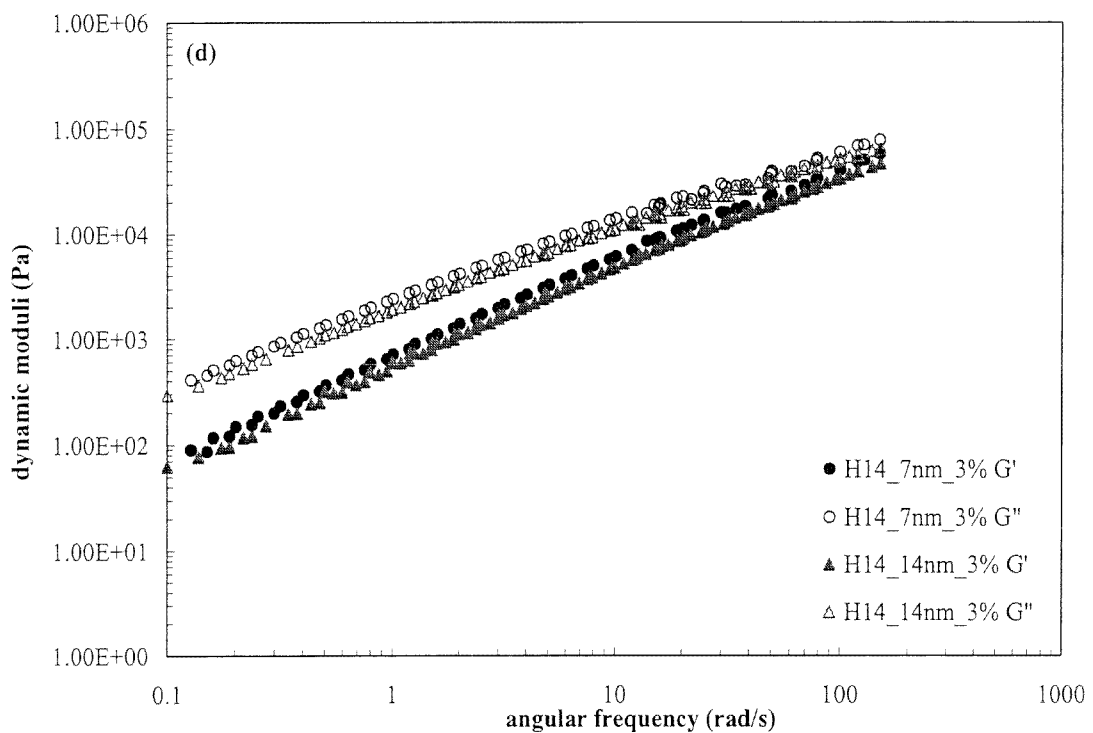
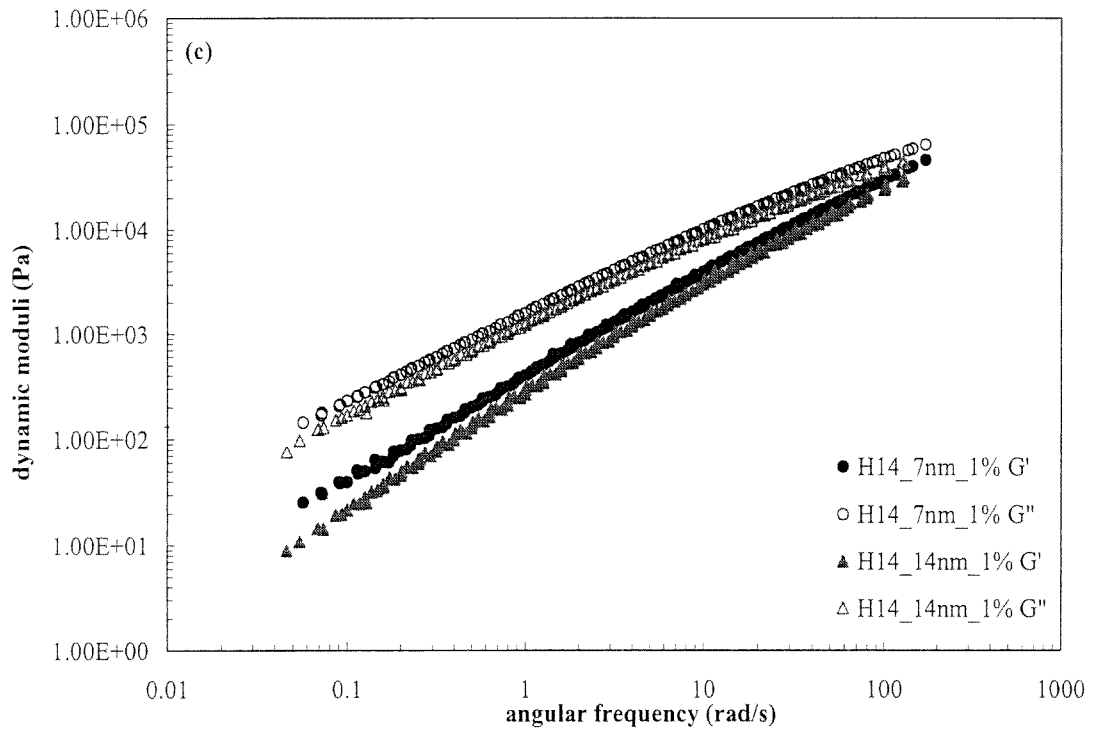
รูปที่ 3.13 (ต่อ) โมดูลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



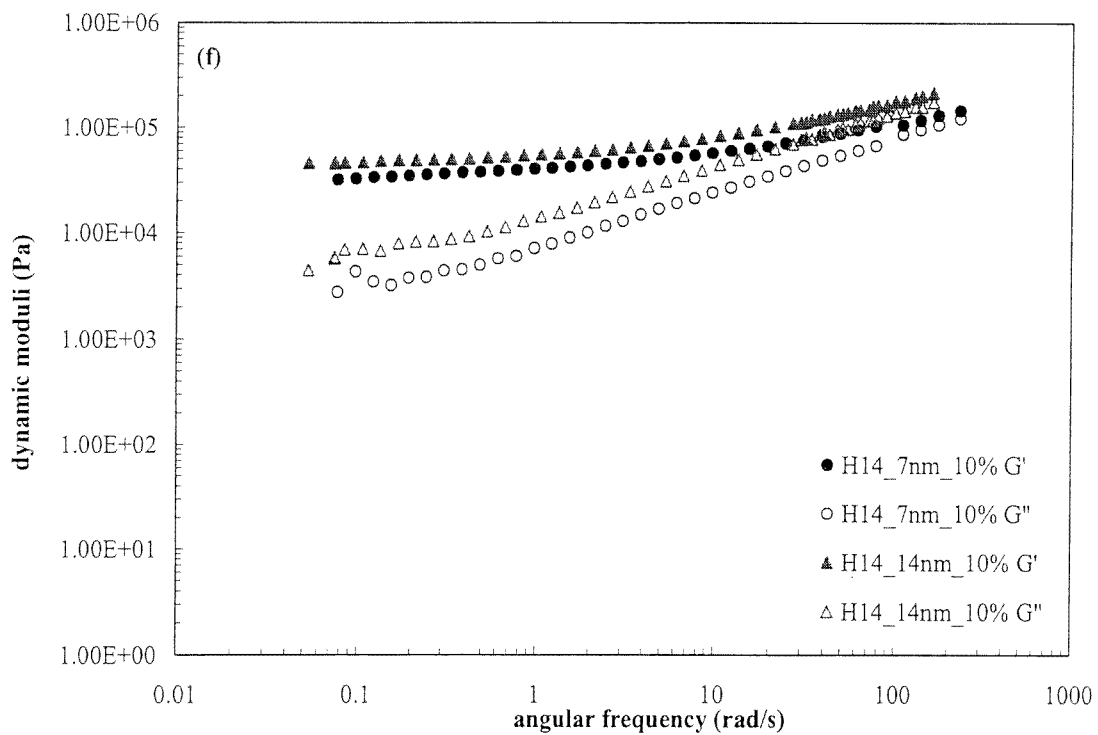
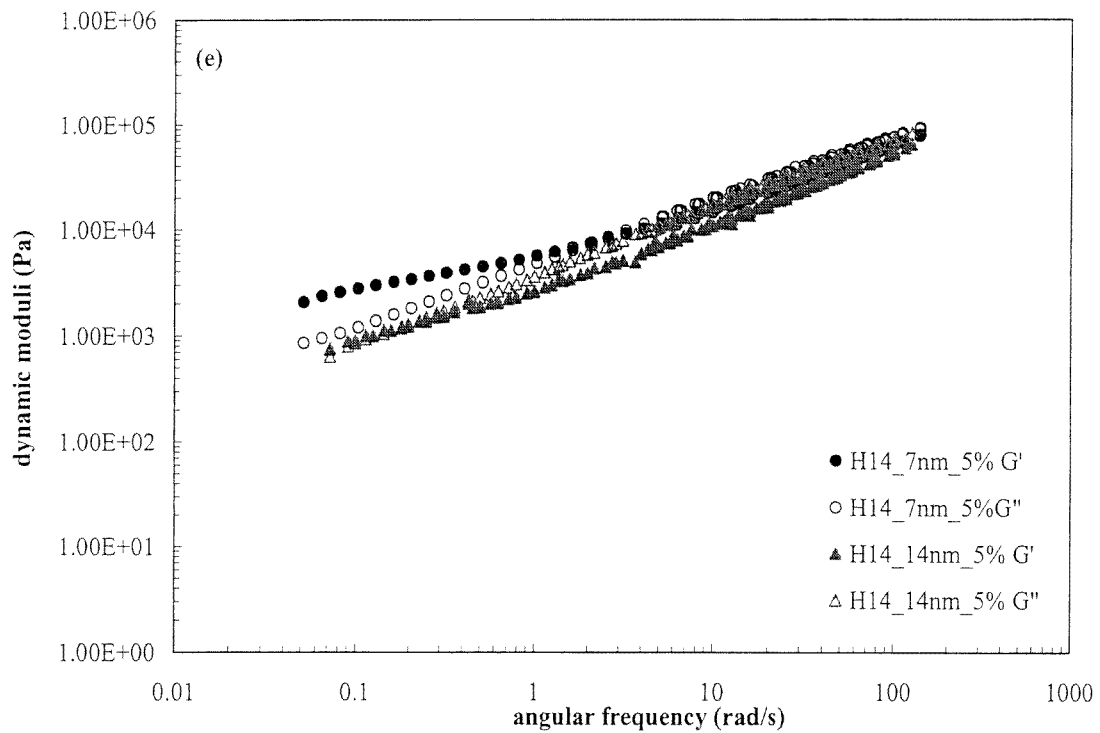
รูปที่ 3.13 (ต่อ) โมดูลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



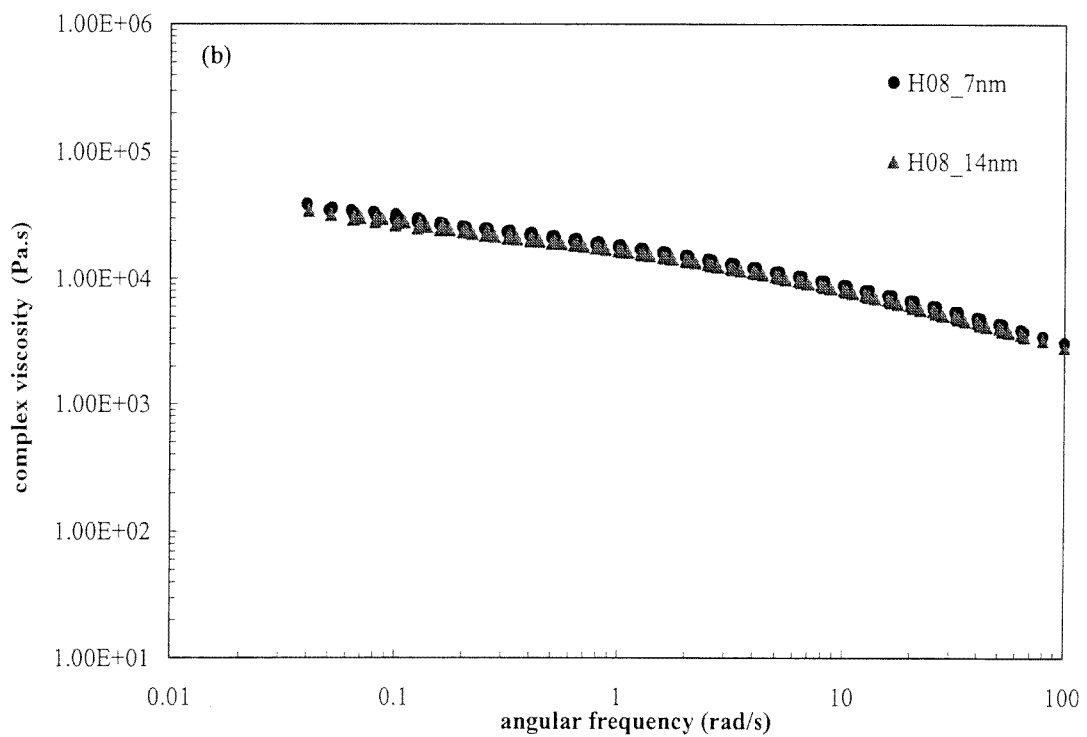
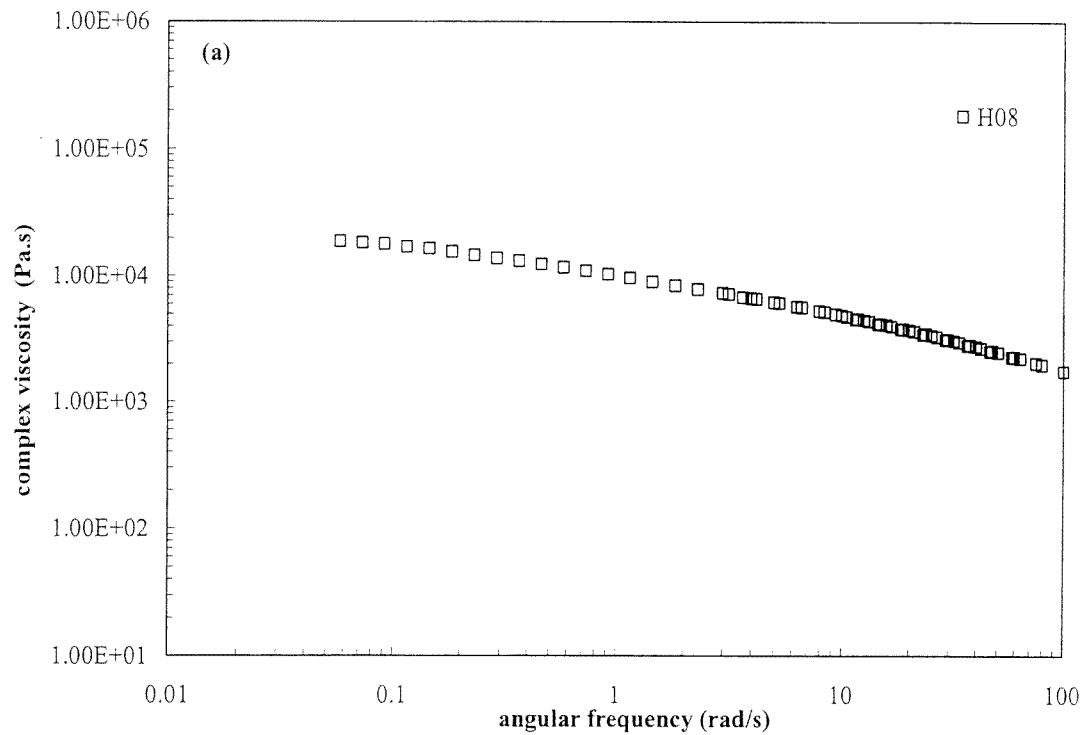
รูปที่ 3.14 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



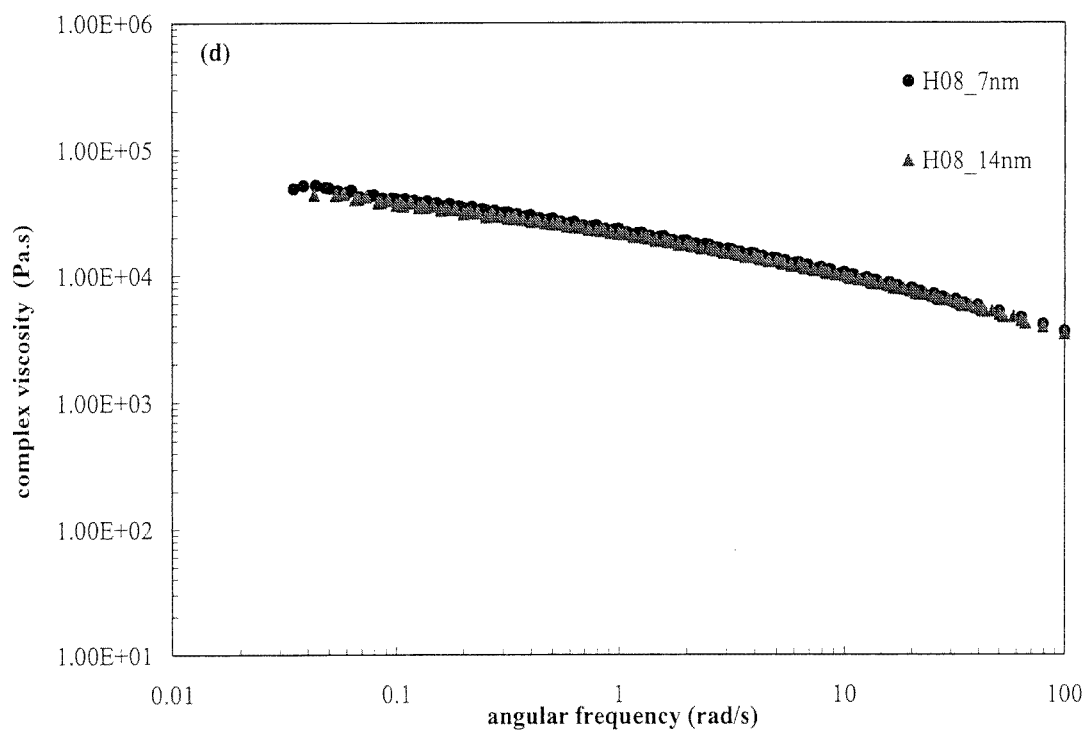
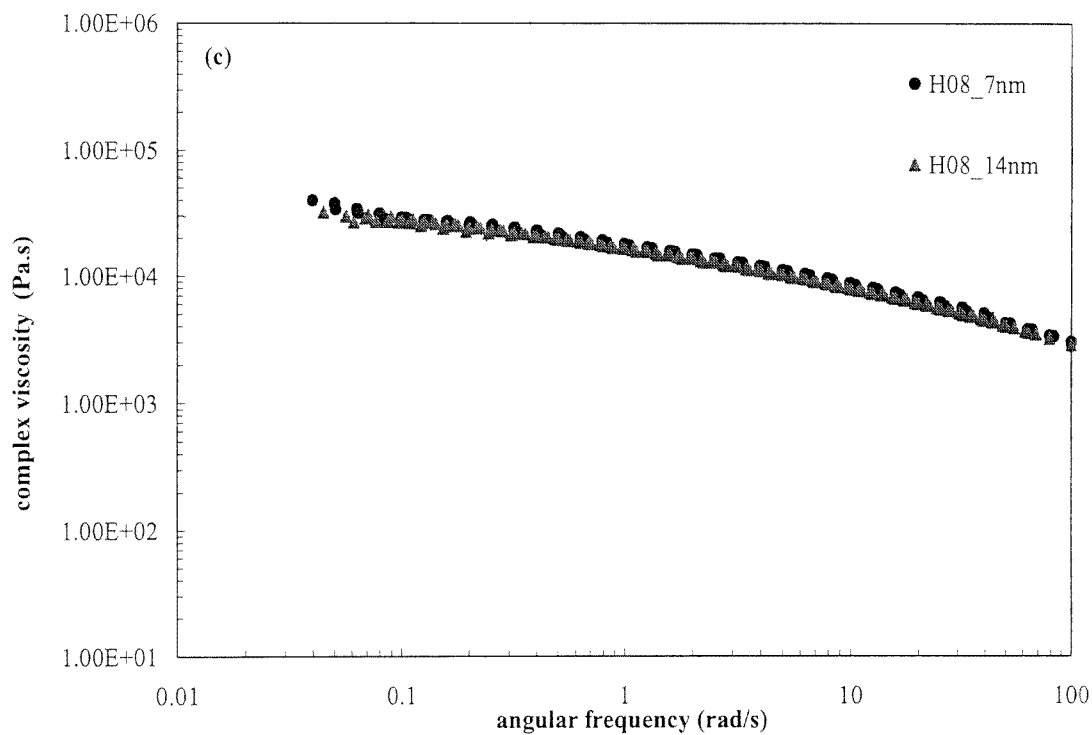
รูปที่ 3.14 (ต่อ) โมดูลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



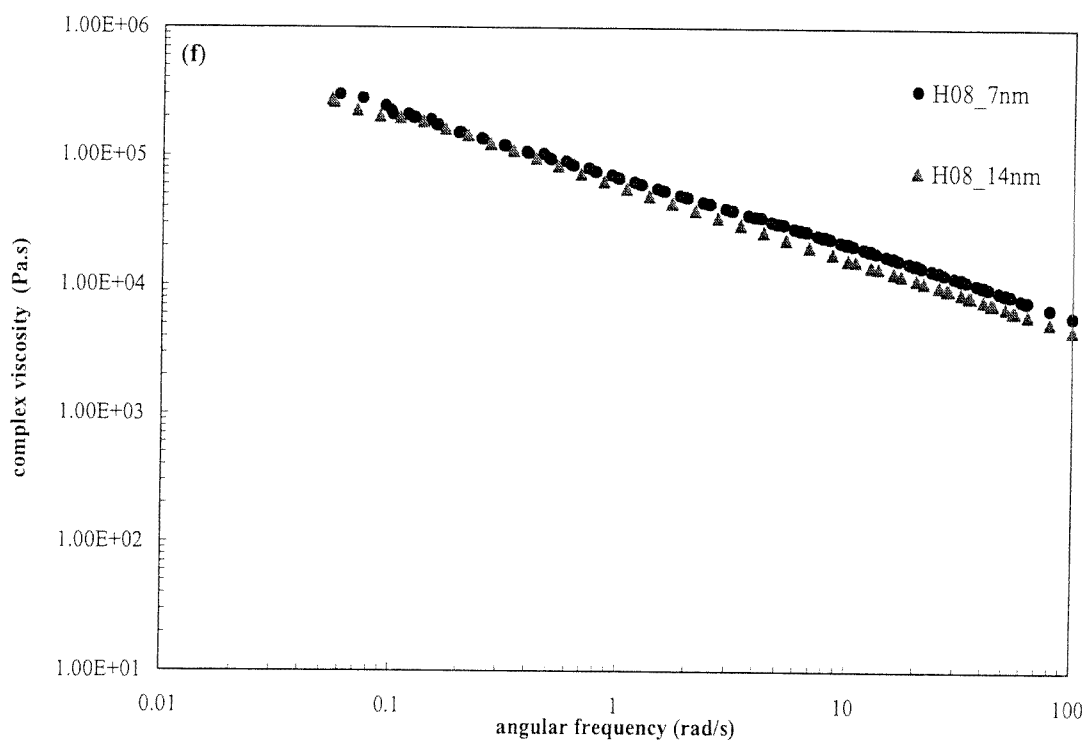
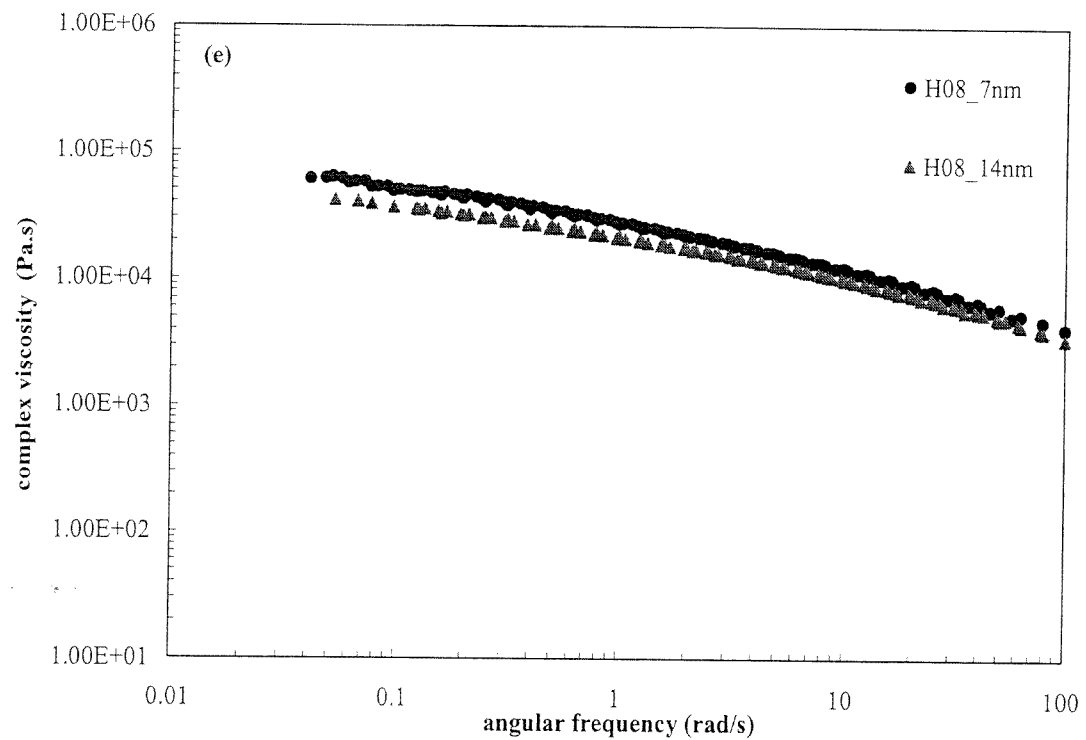
รูปที่ 3.14 (ต่อ) โมดูลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



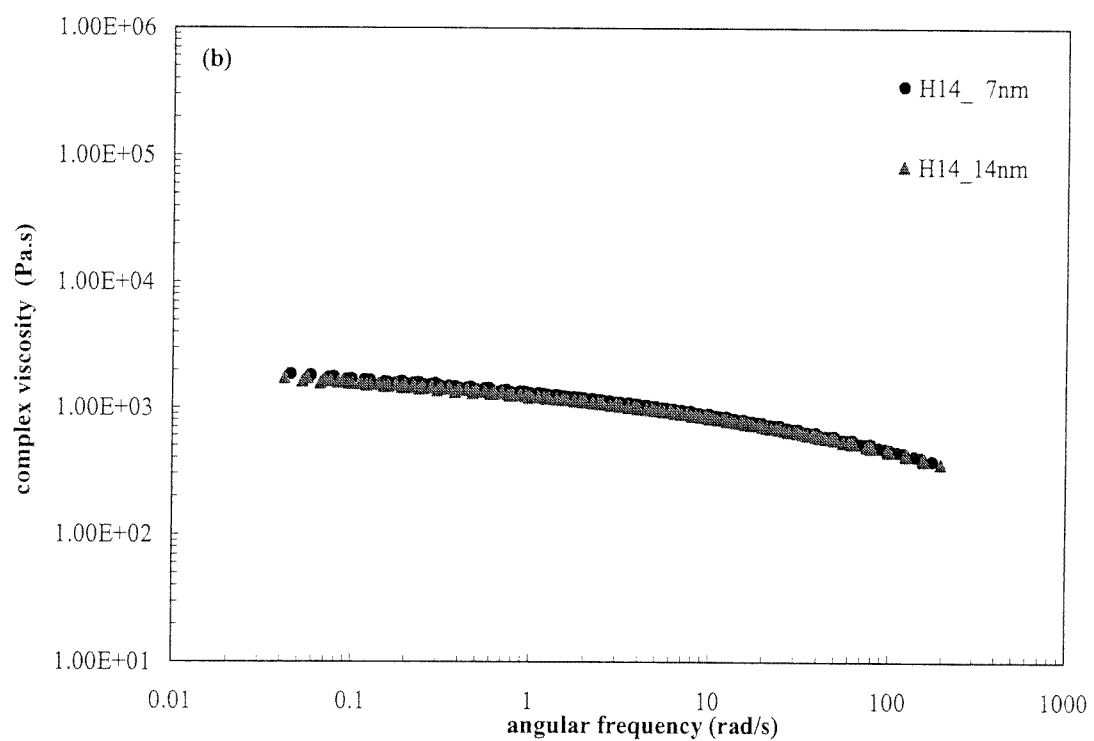
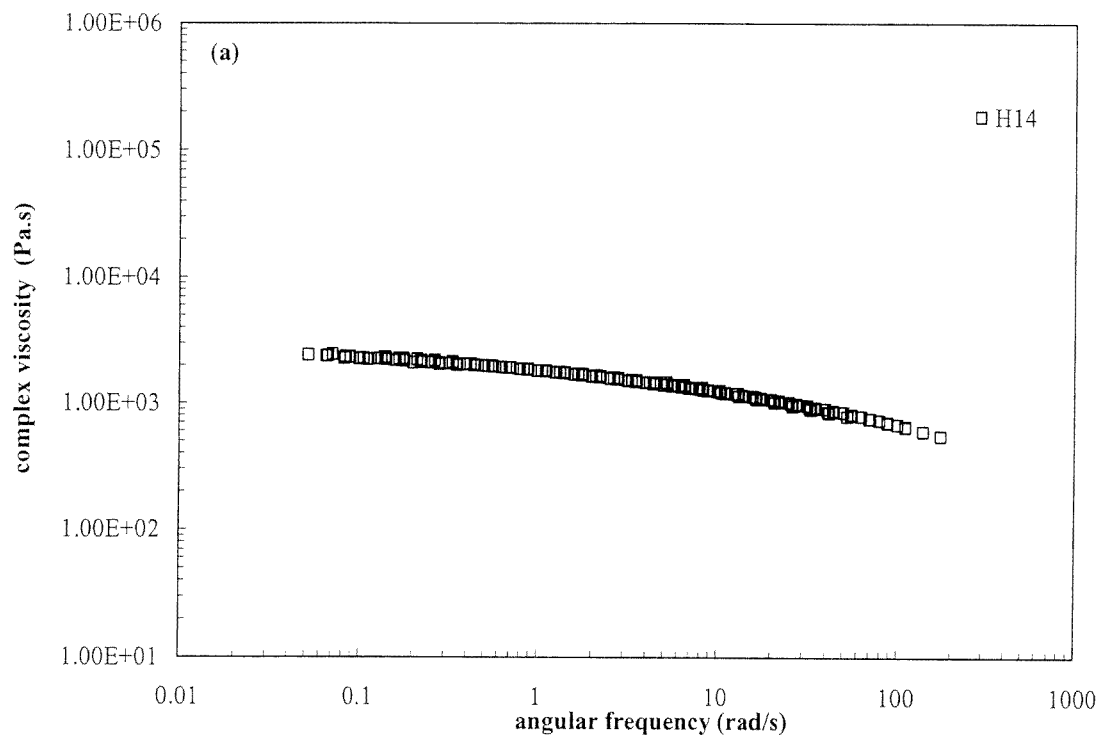
รูปที่ 3.15 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



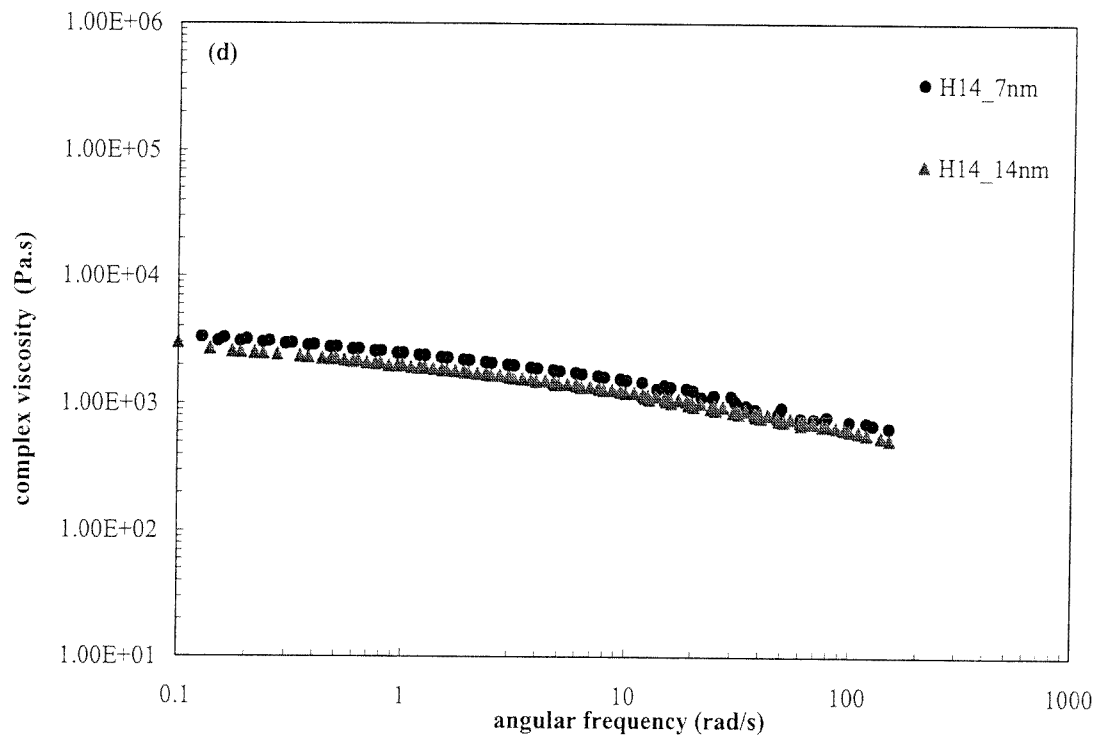
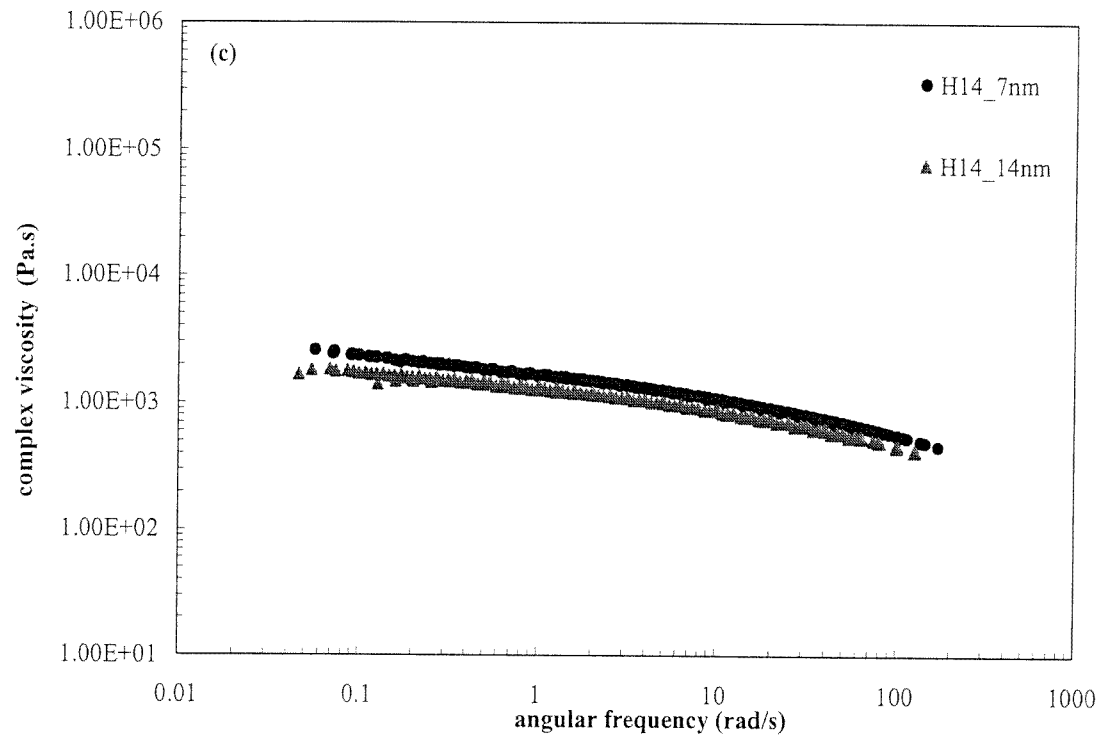
รูปที่ 3.15 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



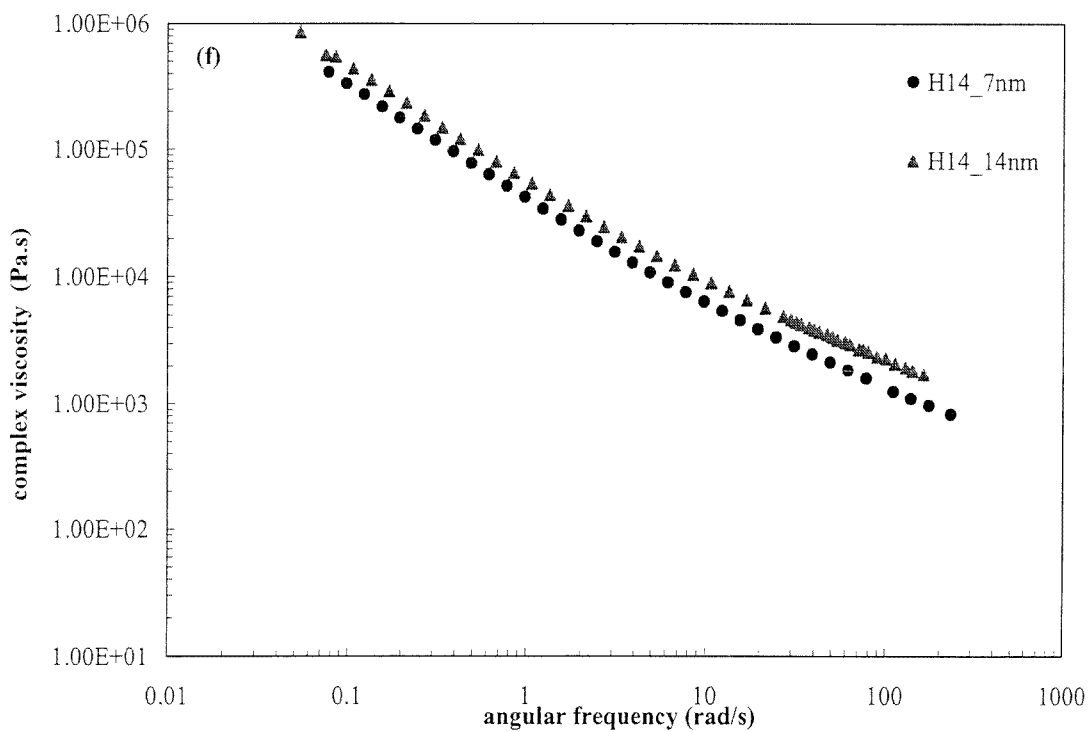
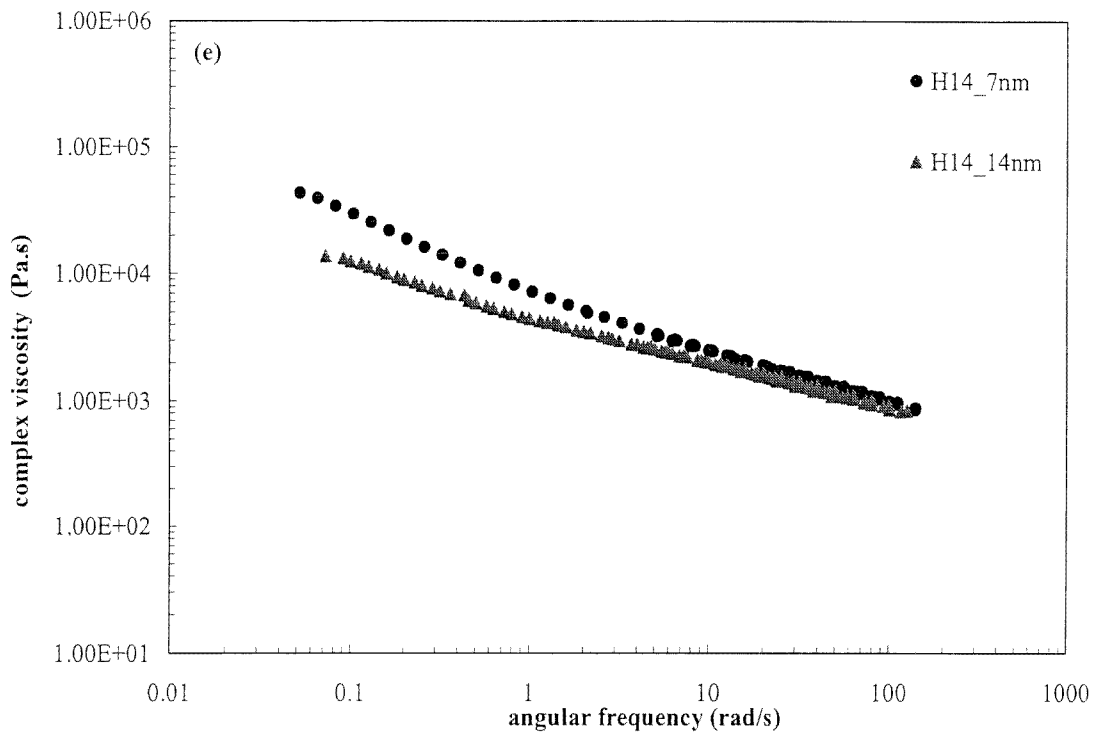
รูปที่ 3.15 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



รูปที่ 3.16 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



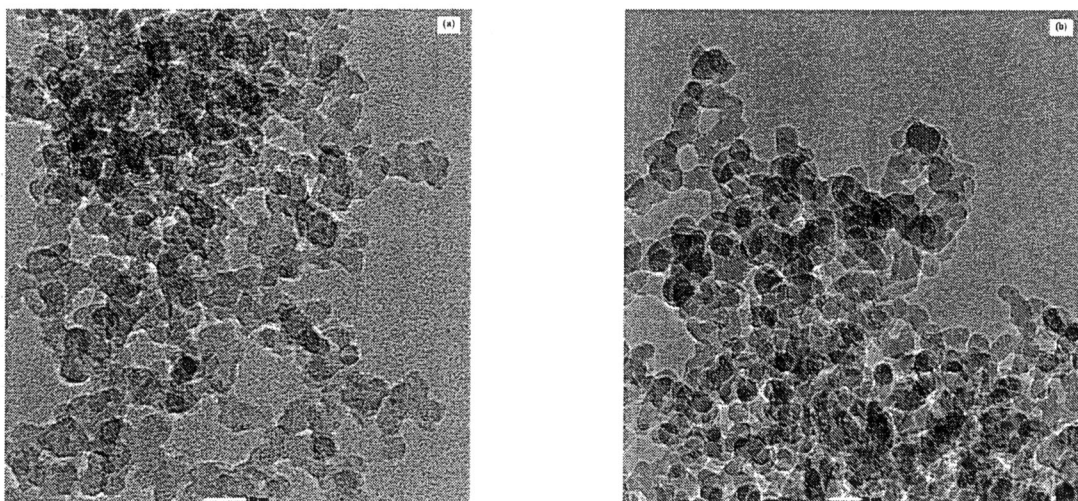
รูปที่ 3.16 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



รูปที่ 3.16 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนานซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

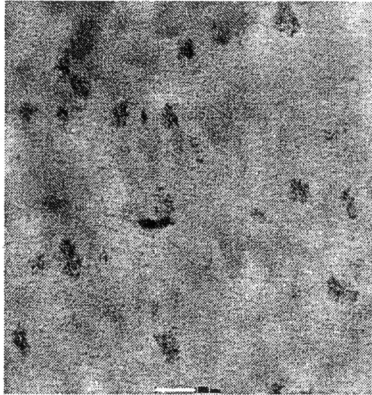
3.3 สัณฐานวิทยา (Morphology)

อาศัยเทคนิคไมโครสโคปีแบบอิเล็กตรอนส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) ในการศึกษาสัณฐานวิทยาของนาโนซิลิกา โดยเตรียมสารแขวนลอยของนาโนซิลิกาในเอทานอล แล้วระเหยเอทานอลออก ได้ผลดังรูปที่ 3.17 จะเห็นว่า นาโนซิลิกาที่ใช้มีรูปร่างค่อนข้างกลมขนาด 7 และ 14 nm

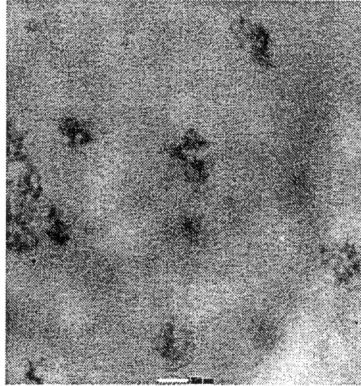


รูปที่ 3.17 ไมโครกราฟจาก TEM ของนาโนซิลิกา (a) 7 nm และ (b) 14 nm (ขนาด scale bar ในแต่ละรูป เท่ากับ 20 nm)

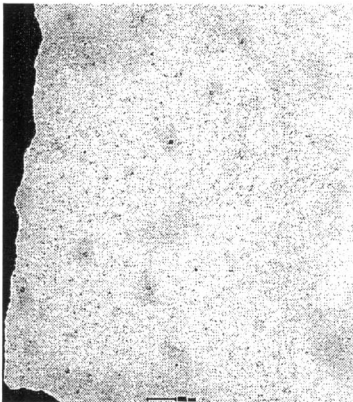
สัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนที่มีการเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณ 1 wt% แสดงในรูปที่ 3.18 ซึ่งเป็นเพียงบางส่วนเท่านั้น เนื่องจากในการตัดตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีนาโนซิลิกาด้วยเครื่อง microtome ที่อุณหภูมิต่ำนี้มีข้อจำกัดมาก ทำให้ไม่สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีความบางเพียงพอเหมาะสมกับการวัดด้วยเครื่อง TEM ได้ อย่างไรก็ตาม จากไมโครกราฟที่ได้ จะเห็นว่านาโนซิลิกาที่ใช้สามารถกระจาย (dispersion) ในพอลิเอทิลีนได้ดี แม้จะมีการเกาะเป็นกลุ่มเล็ก ๆ ของอนุภาค (ส่วนสีดำเข้ม) อยู่ แสดงว่า แม้นาโนซิลิกาที่ใช้จะเป็น hydrophilic ก็สามารถกระจายตัวในพอลิเอทิลีนซึ่งเป็น hydrophobic ได้ จากการเพิ่มขึ้นของค่ามอดูลัสสะสมอย่างมีนัยจะเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณนาโนซิลิกาดั้งแต่ 5 wt% นั้น อาจกล่าวได้ว่า การกระจายตัวที่ดียังเป็นปัจจัยที่ไม่เพียงพอต่อการเพิ่มขึ้นดังกล่าว จำเป็นต้องมีปริมาณนาโนซิลิกาที่สูงพอด้วย



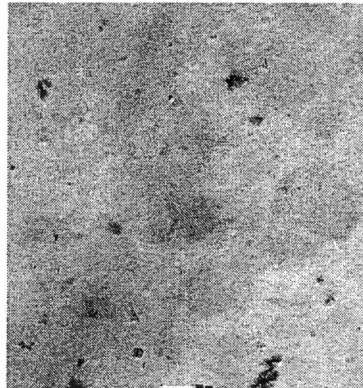
L30_14nm_1% (500nm)



(200nm)



H14_7nm_1% (500nm)



(200nm)

รูปที่ 3.18 ไมโครกราฟจาก TEM ของพอลิเอทิลีนที่มีการเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณ 1 wt% (ขนาดของ scale bar แสดงในวงเล็บใต้รูป)