



รหัสโครงการ SUT7-710-54-12-02

รายงานการวิจัย

ผลของลักษณะจำเพาะระดับโมเลกุลต่อวิทยาการเสถียรของ  
นาโนคอมโพสิตระหว่างพอลิเอทิลีนและนาโนซิลิกา  
Effect of Molecular Characteristics on Rheology of  
Polyethylene/Silica Nanocomposites

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT7-710-54-12-02



รายงานการวิจัย

ผลของลักษณะจำเพาะระดับโมเลกุลต่อวิทยาการเสถียรของ  
นาโนคอมโพสิทระหว่างพอลิเอทิลีนและนาโนซิลิกา  
Effect of Molecular Characteristics on Rheology of  
Polyethylene/Silica Nanocomposites

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทิมา ดีประเสริฐกุล

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กุมภาพันธ์ 2555

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนวิจัยสำหรับโครงการวิจัยด้านวิทยากระแสนของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตนี้ นอกจากนี้ งานวิจัยคงไม่สามารถลุล่วงได้ หากขาดผู้ช่วยวิจัยทั้งระดับปริญญาโทและปริญญาตรี เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือและวิเคราะห์วิทยาศาสตร์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าผู้สนใจอ่านงานวิจัยฉบับนี้จะได้รับประโยชน์ตามสมควร

จันทิมา ตีประเสริฐกุล

หัวหน้าโครงการฯ



## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ศึกษาวิทยาการระแแสของพอลิเอทิลีนที่มีโครงสร้างสายโซ่แบบเชิงเส้น (H) และแบบกิ่งก้านสาขา (L) ที่น้ำหนักโมเลกุลแบบละ 2 ค่า เมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนซิลิกาขนาด 7 และ 14 นาโนเมตรที่ปริมาณ 0-10 % (โดยน้ำหนัก) โดยอาศัยการทดลองเชิงกลพลวัตที่ความเครียดต่ำ อุณหภูมิอ้างอิงเท่ากับ 160°C พบว่า สำหรับพอลิเอทิลีนหลอมที่ความหนืดเดียวกัน โครงสร้างแบบกิ่งก้านสาขา (L) จะแสดงค่าเวลาผ่อนคลายที่สูงกว่าแบบเชิงเส้น เนื่องมาจากกิ่งก้านสาขาทำให้สายโซ่เคลื่อนที่ได้ยากกว่า เมื่อเติมอนุภาคนาโนทำให้มอดูลัสสะสมและความหนืดเชิงซ้อนสูงขึ้น โดยจะเห็นการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยในช่วงความถี่ต่ำที่ปริมาณนาโนซิลิกาตั้งแต่ 5 % (โดยน้ำหนัก) ขึ้นไป โดยเปลี่ยนจากพฤติกรรมแบบของเหลวเป็นแบบของยืดหยุ่น เมื่อเปรียบเทียบการเพิ่มขึ้นในรูปของมอดูลัสสะสมระหว่างที่มีการเติมนาโนซิลิกากับไม่มีการเติม พบว่า การเพิ่มขึ้นสูงสุดจะเกิดในพอลิเอทิลีนที่มีความหนืดน้อยที่สุด ในทางกลับกัน พอลิเอทิลีนที่มีความหนืดมากที่สุดจะมีการเพิ่มขึ้นของมอดูลัสสะสมต่ำที่สุดโดยไม่ต้องคำนึงถึงโครงสร้างสายโซ่ การใช้อนุภาคทั้งสองขนาด (7 และ 14 nm) นี้ ไม่ส่งผลให้เกิดความแตกต่างในวิทยาการระแแสของพอลิเอทิลีน น่าจะเป็นเพราะ อนุภาคทั้งสองเกิดการเกาะกลุ่มในขนาดที่เท่าเทียมกัน ซึ่งแสดงในผลจากเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่าน (TEM)

## Abstract

Rheology of the nanosilica filled polyethylene (PE) melts was studied under small amplitude oscillatory shear (SAOS) measurement at the reference temperature of 160°C. PEs with linear (H) and branched (L) chain structures at two molecular weights were used. The nanosilica particles with the size of 7 and 14 nm at 0-10 wt% were added. It was found that at the same viscosity the branched chain PE showed the longer relaxation time than the linear chain PE. The branches may restrict the molecular chain relaxation. The addition of nanosilica to PE increased storage modulus and complex viscosity. The change from liquid-like to elastic-like behavior in the terminal region was observed at  $\geq 5$ wt%. The highest storage modulus ratio of the filled and the neat melts was found in the lowest viscosity PE melts and vice versa, regardless of PE chain structure. The rheology of the filled PE melts was the same with both nanosilica sizes (7 and 14 nm). It could be that the nanosilica of both sizes aggregates to the same cluster size as observed in transmission electron microscopy (TEM).

## สารบัญ

### หน้า

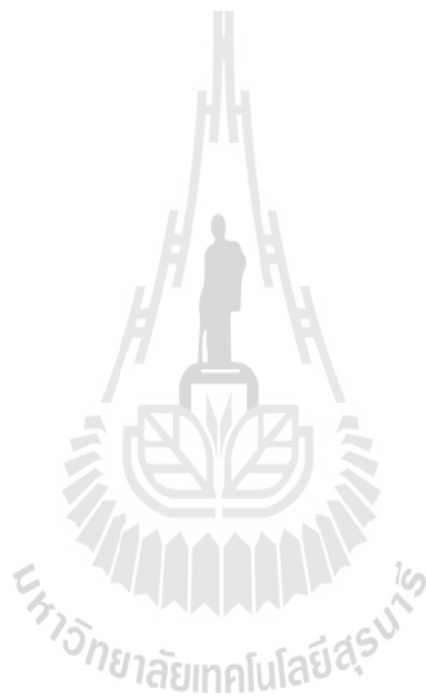
กิตติกรรมประกาศ .....	ก
บทคัดย่อ .....	ข
Abstract .....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญตาราง .....	ฉ
สารบัญรูป .....	ช
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	1
1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย .....	1
1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework).....	2
1.4 การทบทวนวรรณกรรม (Literature review).....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	4
<b>บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย</b> .....	<b>5</b>
2.1 วัสดุและสารเคมี.....	5
2.2 การเตรียมตัวอย่าง.....	5
2.3 การวัดวิทยากระแส (Rheological measurement).....	6
<b>บทที่ 3 ผลและการอภิปราย</b> .....	<b>7</b>
3.1 วิทยากระแสของพอลิเอทิลีน (Rheology of polyethylenes) .....	9
3.2 วิทยากระแสของพอลิเอทิลีนที่เติมนาโนซิลิกา (Rheology of nanosilica filled polyethylenes).12	
3.2.1 ปริมาณอนุภาคนาโน.....	13
3.2.2 ขนาดอนุภาค .....	19

3.3	สัณฐานวิทยา (Morphology) .....	46
บทที่ 4	สรุป.....	48
	เอกสารอ้างอิง .....	49
	ภาคผนวก ผลงานวิจัย .....	51
	ประวัติผู้วิจัย .....	56



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 ดัชนีการไหล ความหนืดเชิงซ้อนที่ความถี่ต่ำ และ characteristic time ของพอลิเอทิลีนที่ใช้. 10





## สารบัญรูป

รูปที่ 3.1 พฤติกรรม linear viscoelastic (LVE) ของพอลิเมอร์หลอม (ในที่นี้ คือ L05 ที่อุณหภูมิ 160°C)	8
รูปที่ 3.2 ความหนืดกับอัตราเฉือนการทดลอง steady shear ของ H08 และ H14 ที่อุณหภูมิ 160°C	8
รูปที่ 3.3 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีนหลอมที่อุณหภูมิอ้างอิง 160°C	9
รูปที่ 3.4 มอดุลัสสะสมและสูญเสียกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีนสายโซ่ตรง (H) และสายโซ่กิ่งก้านสาขา (L) ที่อุณหภูมิอ้างอิง 160°C	11
รูปที่ 3.5 กราฟ Log-log ระหว่าง characteristic time และความหนืดเชิงซ้อนที่ความถี่ต่ำของพอลิเอทิลีนชนิด L, LL, และ H	12
รูปที่ 3.6 มอดุลัสสะสมกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีน (a) L5, (b) L30, (c) H08, (d) H14	14
รูปที่ 3.7 มอดุลัสสะสมกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีน (a) L5, (b) L30, (c) H08, (d) H14	16
รูปที่ 3.8 อัตราส่วนระหว่างมอดุลัสสะสมเมื่อมีการเติมนาโนซิลิกา 10 wt% กับไม่เติมของพอลิเอทิลีน	18
รูปที่ 3.9 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ	20
รูปที่ 3.10 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) c]t	23
รูปที่ 3.11 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม)	27
รูปที่ 3.12 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม)	30
รูปที่ 3.13 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม)	34
รูปที่ 3.14 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม)	37
รูปที่ 3.15 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม)	40
รูปที่ 3.16 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ	43
รูปที่ 3.17 ไมโครกราฟจาก TEM ของนาโนซิลิกา (a) 7 nm และ (b) 14 nm (ขนาด scale bar ในแต่ละรูป เท่ากับ 20 nm)	46
รูปที่ 3.18 ไมโครกราฟจาก TEM ของพอลิเอทิลีนที่มีการเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณ 1 wt% (ขนาดของ scale bar แสดงในวงเล็บใต้รูป)	47

## บทที่ 1

### บทนำ

พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในช่วงเวลาที่ผ่านมา ทั้งนี้เพราะนาโนคอมโพสิตเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้นในหลายด้าน อาทิ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น และเพื่อประโยชน์ในการขึ้นรูปพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต ทำให้มีการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ประเภทนี้กันอย่างกว้างขวาง เมื่อไม่นานมานี้ มีการศึกษาพบว่า อนุภาคนาโน (nanoparticles) ช่วยลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมได้ ซึ่งขัดกับความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein ที่ใช้กันมานาน โดยทั่วไป การผสมอนุภาคนาโนลงในพอลิเมอร์จะช่วยเสริมสมบัติทางกายภาพให้กับพอลิเมอร์นั้น หากยังช่วยลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมได้ จะเป็นประโยชน์ต่อกระบวนการขึ้นรูปโดยเฉพาะอย่างยิ่งการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็ก ซึ่งความหนืดเข้ามามีบทบาทอย่างมาก

การศึกษาที่พบการลดลงของความหนืดของพอลิเมอร์เมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนยังอยู่ในขอบเขตที่จำกัด ยังต้องการความรู้พื้นฐานเพื่ออธิบายสิ่งที่เกิดขึ้นและเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงความสามารถในกระบวนการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ จากการสืบค้น คณะผู้วิจัยยังไม่พบการศึกษาบทบาทของโครงสร้างสายโซ่ (chain structure) และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานสูงต่อวิทยากระแสของนาโนคอมโพสิตระหว่างพอลิเอทิลีนกับนาโนซิลิกา

#### 1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลต่อวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต โดยใช้พอลิเอทิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางและมีโครงสร้างสายโซ่หลายแบบ รวมทั้งศึกษาผลของปริมาณและขนาดของอนุภาคนาโนต่อวิทยากระแส

#### 1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

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

ที่น้ำหนักโมเลกุล 2 ค่า (สูงกว่า entanglement molecular weight,  $M_e$ ) เมื่อมีและไม่มี การเติมนาโนซิลิกาชนิดไฮโดรฟิลิก (hydrophilic nanosilica) ที่มีขนาดอนุภาค 7 และ 14 นาโนเมตร รวมทั้งศึกษาพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM) โดยดูการเกาะกลุ่มของซิลิกาที่อาจเกิดขึ้นซึ่งส่งผลต่อวิทยากระแส

### 1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework)

คณะผู้วิจัยตั้งสมมติฐานการวิจัยว่า โดยพื้นฐานพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลต่างกันจะมีสมบัติการไหลและพลวัต (dynamics) ที่แตกต่างกัน การเติมนาโนซิลิกาอาจจะส่งผลแตกต่างกัน โดยเฉพาะผลของขนาดของนาโนซิลิกาที่ใช้เทียบกับขนาดโมเลกุลของพอลิเอทิลีน

### 1.4 การทบทวนวรรณกรรม (Literature review)

การเติมอนุภาคนาโนในพอลิเมอร์เข้ามามีบทบาทอย่างมากในการเสริมสมบัติด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ โดยการเติมอนุภาคดังกล่าวในปริมาณไม่มากก็สามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ได้เทียบเท่ากับสารเสริมแรง (filler) ในระบบพอลิเมอร์คอมโพสิต (polymer composites) ทำให้พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต (polymer nanocomposites) ได้รับความสนใจในการพัฒนาเป็นอย่างมากในช่วงเวลาที่ผ่านมาไม่นานนี้ และเกี่ยวเนื่องถึงความสนใจในสมบัติการไหลของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตนี้

Einstein ได้เสนอความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด ( $\eta$ ) กับความเข้มข้นของระบบสารแขวนลอย (อนุภาคในของเหลว)<sup>1</sup> ตามสมการ  $\eta = \eta_s(1+2.5\phi)$  โดยที่  $\eta_s$  แทน ความหนืดของตัวทำละลาย (ตัวกลาง) และ  $\phi$  แทน สัดส่วนโดยปริมาตร (volume fraction) ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่อมีปริมาณอนุภาคสูงจะทำให้ความหนืดของสารแขวนลอยนี้สูงขึ้นโดยมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น (linear) อย่างไรก็ตาม พบว่า สมการนี้ใช้ได้จริงเฉพาะระบบเจือจางและอนุภาคเป็นทรงกลมของแข็ง (hard sphere) ต่อมา ได้มีการพัฒนาให้ครอบคลุมระบบไม่เจือจางและอนุภาคที่ไม่เป็นทรงกลมได้กว้างขวางขึ้น<sup>2,3</sup> อย่างไรก็ตาม ความหนืดตามสมการนี้ก็ยังคงเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้น (ปริมาณอนุภาค) เพิ่มขึ้น

ปัจจุบัน การศึกษาต่างมุ่งเป้าในทิศทางที่ขนาดและ/หรือปริมาตรเล็กลง การใช้ประโยชน์จากอนุภาคนาโนในพอลิเมอร์จึงเป็นไปอย่างกว้างขวางเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ<sup>4-8</sup> จากการศึกษาที่มีมาก่อนได้เสนอเหตุผลประกอบที่หลากหลายในการอธิบายวิหยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต เช่น การเติมอนุภาคนาโนทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น ทั้งอนุภาคนาโนที่เตรียมจากพอลิเมอร์หรือวัสดุอื่น<sup>9-12</sup> Zhang และ Archer ศึกษาอนุภาคนาโนซิลิกาในพอลิเอทิลีนออกไซด์ พบว่า ความหนืดเพิ่มขึ้นหากมี physisorption ระหว่างอนุภาคกับพอลิเมอร์ แต่ความหนืดจะไม่เปลี่ยนแปลงถ้าไม่มี physisorption นี้ แม้ว่า会增加ปริมาณอนุภาคนาโน<sup>12</sup> Roberts และคณะได้ศึกษาผลของอนุภาคนาโนต่อความหนืดของพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (PDMS) พบความหนืดเป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein เมื่อใช้อนุภาคซิลิกาขนาดใหญ่ แต่ความหนืดจะลดลงเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กใกล้เคียงกับขนาดของมอนอเมอร์หรือเล็กกว่าขนาดของพอลิเมอร์ และได้สรุปว่าอนุภาคนาโนขนาดเล็กทำหน้าที่เสมือนตัวทำลาย ขณะที่อนุภาคนาโนขนาดใหญ่เป็นเสมือนอนุภาคคอลลอยด์<sup>13</sup> การลดลงของความหนืดเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโนยังถูกพบในอีกหลายการศึกษาทั้งในระบบที่มีและไม่มี การเกี่ยวพัน (entanglement) ของพอลิเมอร์<sup>14-19</sup> Kopesky และคณะพบว่าเมื่อเติม polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ซิลิกาในพอลิเมทิลเมทาคริเลท (PMMA) ในปริมาณ  $\phi \leq 0.05$  ซึ่ง POSS กระจายตัวได้ดี ความหนืดที่อัตราเฉือนเข้าสู่ศูนย์ ( $\eta_0$ ) มีค่าลดลง<sup>16</sup> เมื่อมีการใช้ POSS ที่มีหมู่อะคริลิกและไฮโดรจิเนทอะคริลิกส่งผลให้ความหนืดลดลงเช่นกัน<sup>17</sup> Joshi และคณะ พบว่า ความหนืดของนาโนคอมโพสิตระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงกับ POSS ลดลงเมื่อเติม POSS น้อยกว่า 1 wt% และอธิบายการลดลงนี้เกิดจากที่ความเข้มข้นต่ำนี้ ทำให้มีความเข้ากันได้และอนุภาคกระจายตัวได้ดีทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์และ POSS เป็นแบบวันเดอร์วาลส์อ่อน ๆ ทำให้การเกี่ยวพัน (chain entanglement) ลดลงและ free volume เพิ่มขึ้น<sup>20</sup> Tuteja และคณะพบว่า ความหนืดของระบบที่มีอนุภาคนาโนพอลิสไตรีนที่มีโครงสร้างแบบเชื่อมขวาง (cross-linked) ในพอลิสไตรีนลดลงได้สูงถึง 80% เมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคมีขนาดน้อยกว่าขนาดของพอลิเมอร์ และเสนอว่าเกี่ยวข้องกับ constraint release และการเปลี่ยนแปลงของ free volume เมื่อมีอนุภาคนาโน<sup>15</sup> Tuteja และ Mackay พบว่า เมื่อใช้อนุภาคนาโนโลหะแคดเมียมเซลเลนียมในพอลิสไตรีน ความหนืดลดลงได้ถึง 60% และเสนอว่า การลดลงของความหนืดเมื่อมีการเติมอนุภาคนาโน

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

การเติมอนุภาคนาโนทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ทั้งเพิ่มขึ้นและลดลง ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุล (ที่สูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลการเกี่ยวพัน) และโครงสร้างสายโซ่ของพอลิเอทิลีน รวมทั้งขนาด (ระดับนาโนเมตรสองขนาด) และปริมาณของอนุภาคต่อวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิท

#### 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการวิจัยทำให้รู้ว่า การเติมนาโนซิลิกาในพอลิเอทิลีนที่ปริมาณตั้งแต่ 5 wt% ขึ้นไปจะส่งผลต่อมอดูลัสพลวัตและความหนืดอย่างมีนัย เปลี่ยนพฤติกรรมของเหลวเป็นของแข็งยืดหยุ่น (เปลี่ยนวิทยากระแสของพอลิเมอร์หลอม) ไม่พบความแตกต่างในวิทยากระแสจากขนาดของนาโนซิลิกาที่ใช้ (7 และ 14 nm) โครงสร้างสายโซ่แบบกิ่งก้านสาขาและน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าจะมี characteristic time ที่นานกว่าแบบโซ่ตรงและน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า เมื่อเติมนาโนซิลิกา พอลิเอทิลีนที่โครงสร้างเดียวกันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะมีการเพิ่มขึ้นของค่ามอดูลัสสะสมสูงกว่า

เมื่อนำมาประยุกต์ในกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ ทำให้รู้ว่า หากกระบวนการอยู่ภายใต้อัตราเฉือนสูง (เทียบเท่าความถี่เชิงมุมสูง) พอลิเอทิลีนที่มีการเติมนาโนซิลิกาถึง 10 wt% ก็สามารถทำการผลิตได้โดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติม หากกระบวนการอยู่ในช่วงอัตราเฉือนต่ำ กระบวนการสามารถทำการผลิตโดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติมนาโนเฉพาะที่ปริมาณอนุภาคต่ำกว่า 5 wt% หากปริมาณอนุภาคสูงกวานั้น การไหลเป็นไปได้ยากขึ้น ต้องใช้พลังงานสูงขึ้นในการขึ้นรูปนั่นเอง

นอกจากนี้ การเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณสูงจนเกิดโครงสร้างร่างแหเชิงกายภาพที่พบในช่วงความถี่เชิงมุมต่ำ น่าจะช่วยประกอบการอธิบายสมบัติทางกายภาพ เช่น สมบัติทางความร้อน เชิงกล เป็นต้น ที่ดีขึ้นเมื่อนำพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทไปใช้งานได้

## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการนี้ มีวิธีดำเนินการวิจัยประกอบด้วยขั้นตอนหลัก คือ การผสมอนุภาคนาโนซิลิกากับพอลิเอทิลีนที่สัดส่วนต่าง ๆ การเตรียมชิ้นทดสอบ การวัดวิทยากระแส และการตรวจสอบสัณฐานวิทยา

#### 2.1 วัสดุและสารเคมี

1. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่มีค่าดัชนีการไหล (MFI) เท่ากับ 0.8 (H08) และ 14 (H14) กรัม/10 นาที และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่มีค่า MFI เท่ากับ 5 (L5) และ 30 (L30) กรัม/10 นาที โดยได้รับความอนุเคราะห์จาก บ. ไทยโพลีเอทิลีน จำกัด นอกจากนี้ ในการศึกษาเชิงเปรียบเทียบผลของโครงสร้างมีการใช้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (linear low density polyethylene, LLDPE) ที่มีค่า MFI เท่ากับ 1 (LL1), 3 (LL3) และ 30 (LL30) กรัม/10 นาที จาก บ. DuPont Dow Elastomers
2. อนุภาคนาโนซิลิกา เป็น hydrophilic fumed silica ขนาด 7 (พื้นที่ผิว เท่ากับ  $390 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) และ 14 (พื้นที่ผิว เท่ากับ  $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ ) นาโนเมตร ชื้อจาก Sigma-Aldrich

#### 2.2 การเตรียมตัวอย่าง

1. ทำการผสมอนุภาคนาโนซิลิกากับพอลิเอทิลีนที่สัดส่วนการผสมต่าง ๆ (ที่ 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 และ 10 wt% ซึ่งเท่ากับสัดส่วนโดยปริมาตรที่ 0.11, 0.20, 0.44, 0.50 และ 0.74 ตามลำดับ) โดยใช้เครื่องบดผสมภายใน Haake รุ่น Rheomix 600p ความเร็วรอบของแกนหมุน 50 rpm ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C}$  โดยก่อนผสมทำการอบอนุภาคนาโนซิลิกาที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
2. นำออกจากเครื่องบดผสมภายใน นำเข้าเครื่องกดอัด LP20-B model (Lab tech engineering Co.,Ltd) โดยใช้แม่พิมพ์รูปร่างแผ่นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตรที่ทำขึ้นเอง โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 นาที ป้อนและกดอัด 10 นาที หล่อเย็นด้วยน้ำ

### 2.3 การวัดวิทยาการกระแส (Rheological measurement)

การวัดวิทยาการกระแส ด้วยเครื่องวิทยาการกระแสของ TA Instrument รุ่น AR-G2 ติดตั้งแผ่นคู่ขนาน (parallel plate geometry) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ความหนาชิ้นงาน 1 มิลลิเมตร โดยทำการวัด 2 แบบ คือ

1. วัด small amplitude oscillatory shear (SAOS) ที่ช่วงอุณหภูมิ 140-220°C แล้วแต่ตัวอย่างพอลิเอทิลีน เพื่อใช้ในการทำ master curve ที่อุณหภูมิ 160°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ความถี่เชิงมุม 0.1-100 rad/s ขนาด % ความเครียด เท่ากับ 2 บันทึกผล
2. วัด steady shear ที่อุณหภูมิ 160°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราเฉือน 0.001-100 1/s บันทึกผล

### 2.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วย TEM

1. ทำการตัดตัวอย่างด้วยเครื่อง Ultramicrotome ที่อุณหภูมิ -80°C ให้เป็นแผ่นบาง ความหนาประมาณ 130-150 นาโนเมตร วางบน Copper grid ทำการเคลือบด้วยคาร์บอน
2. นำมาตรวจสอบด้วยเครื่อง transmission electron microscopy (TEM) รุ่น FEI Tecnai G<sup>2</sup> 20 (FEI Co., Eindhoven, Netherlands) ที่ 200 kV

### บทที่ 3

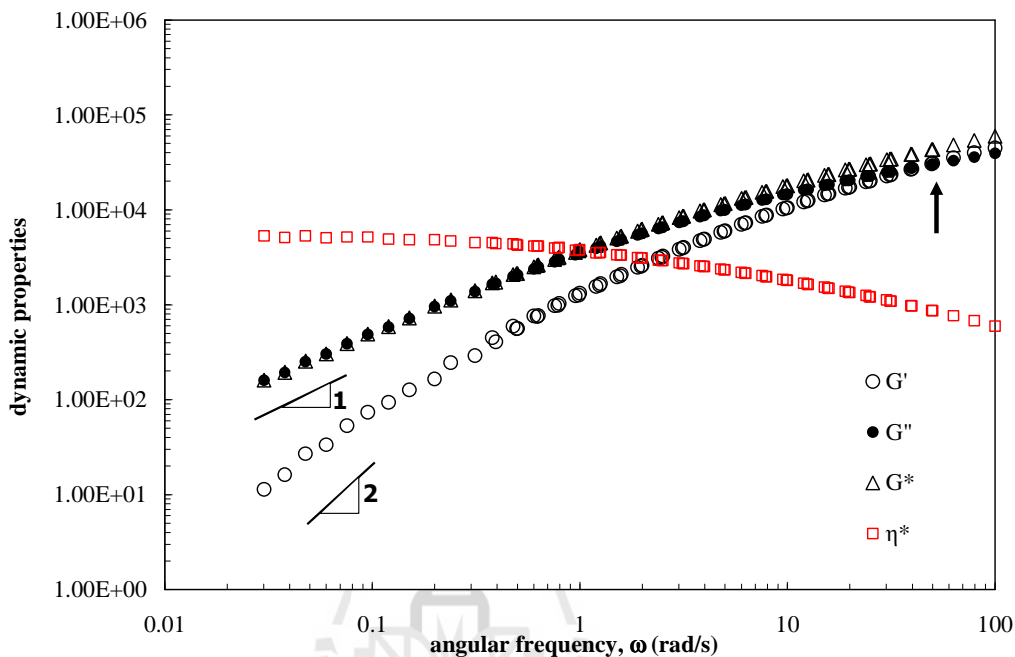
#### ผลและการอภิปราย

ในบทนี้ จะกล่าวถึงวิทยากระแสของพอลิเอทิลีนและของพอลิเอทิลีนนาโนคอมโพสิต โดยวิเคราะห์ผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อวิทยากระแส อันได้แก่ โครงสร้างสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีน ปริมาณและขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนซิลิกา และสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต

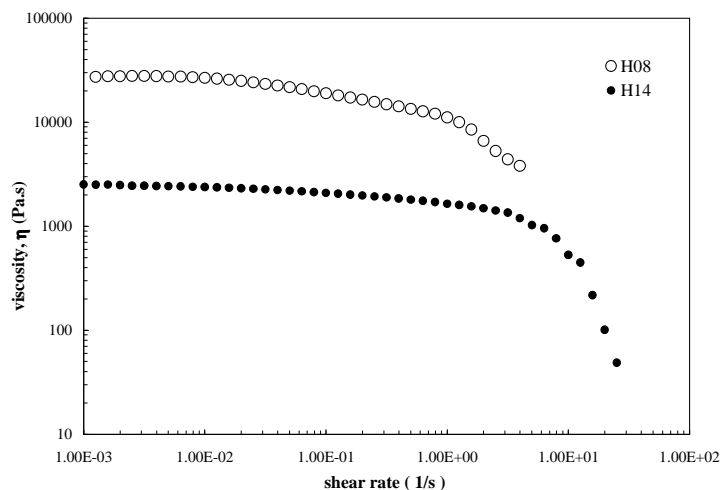
ภายใต้การวัดแบบ small amplitude oscillatory shear (SAOS) ที่อุณหภูมิช่วง 140-220°C และเมื่อทำการเลื่อน (shift) ตามสมการ WLF (Williams-Landel-Ferry equation) ไปที่อุณหภูมิอ้างอิง 160°C โดยทั่วไป จะสามารถแสดงผลพฤติกรรม linear viscoelastic (LVE) ของพอลิเมอร์หลอมได้ดังรูปที่ 3.1 โดยเป็นการพล็อตระหว่างค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus,  $G'$ ) มอดุลัสสูญเสีย (loss modulus,  $G''$ ) มอดุลัสเชิงซ้อน (complex modulus,  $G^*$ ) ความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity,  $\eta^*$ ) กับความถี่เชิงมุม (angular frequency,  $\omega$ ) 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 ( $\omega_c$ ) ซึ่งเมื่อผ่านจุดนี้จะถือเป็นช่วง rubbery plateau region ของพฤติกรรม VE (มีการใช้ความถี่ที่ซึ่งให้ค่า loss tangent,  $\tan \delta$  สูงสุด ในการแบ่งช่วง terminal และ rubbery plateau เช่นกัน) จาก  $\omega_c$  ที่ได้ สามารถหาค่า characteristic time ( $\tau_c$ ) ซึ่งสัมพันธ์กับเวลาผ่อนคลายที่ยาวที่สุด (longest relaxation time,  $\tau_d$ ) ของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ สำหรับ  $G^*$  เป็นผลรวมของ  $G'$  และ  $G''$  ส่วน  $\eta^*$  มีค่าคงที่ในช่วงความถี่ต่ำ แสดงลักษณะ terminal region ซึ่งค่าความหนืดเชิงซ้อนคงที่นี้ อาจถือเป็นความหนืดเชิงซ้อนที่ความถี่ต่ำ (zero complex viscosity,  $\eta_0^*$ ) เช่นเดียวกับที่พบในความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำ (zero shear viscosity,  $\eta_0$ ) ในการทดลองแบบ steady shear ทั้งนี้อาศัยตามกฎของ Cox-Merz (Cox-Merz rule) เมื่อความถี่สูงขึ้น  $\eta^*$  ลดลง แสดงพฤติกรรมเหมือน shear-thinning ที่พบในการทดลองแบบ steady shear ทั้งนี้ได้ทำการทดลองแบบ steady shear ของ H08 และ



H14 แสดงผลดังรูปที่ 3.2 ซึ่งที่อัตราเฉือนต่ำ ความหนืดมีค่าคงที่ ได้ค่า  $\eta_0$  ของ H08 และ H14 เท่ากับ  $28 \times 10^3$  และ  $2.4 \times 10^3$  Pa.s ซึ่งเท่ากับค่า  $\eta_0^*$  ที่ได้



รูปที่ 3.1 พฤติกรรม linear viscoelastic (LVE) ของพอลิเมอร์หลอม (ในที่นี้ คือ L05 ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C}$ )

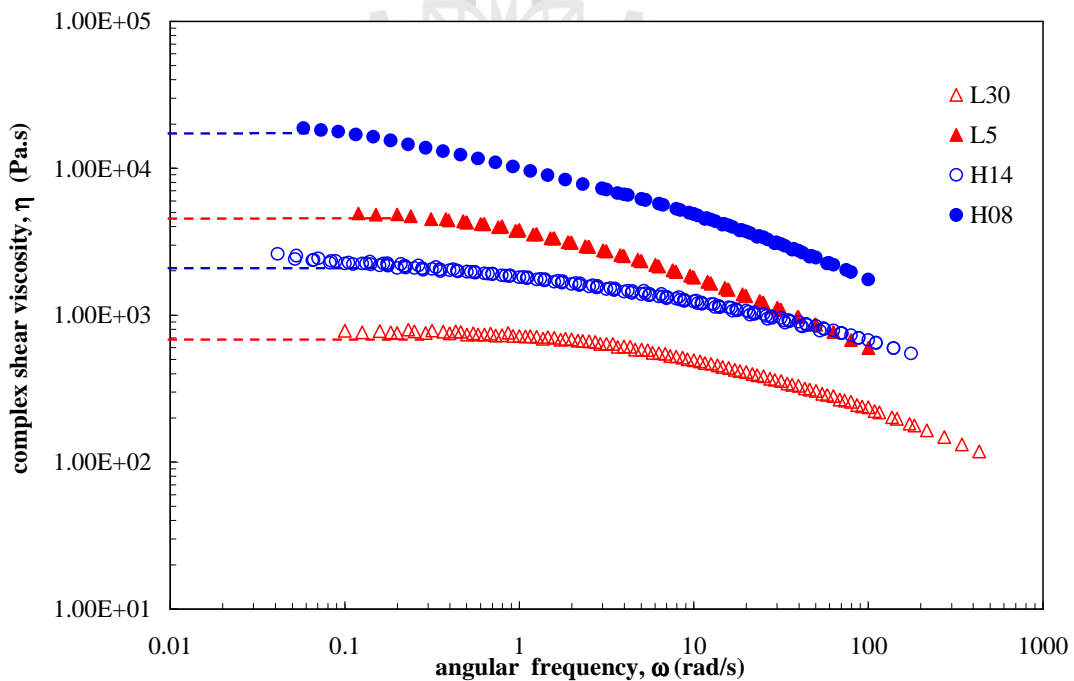


รูปที่ 3.2 ความหนืดกับอัตราเฉือนการทดลอง steady shear ของ H08 และ H14 ที่อุณหภูมิ  $160^\circ\text{C}$

### 3.1 วิทยากระแสของพอลิเอทิลีน (Rheology of polyethylenes)

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

รูปที่ 3.3 แสดงความหนืดเชิงซ้อนของพอลิเอทิลีนที่ใช้ จะเห็น  $\eta_0^*$  ที่ความถี่ต่ำ โดยที่ค่านี้เรียงลำดับจากมากไปน้อย คือ H08 > L5 > H14 > L30 ดังค่าที่รวบรวมในตารางที่ 3.1 สำหรับพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันและโครงสร้างสายโซ่เดียวกัน ค่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำจะสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล (M) ของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่เชิงเส้น (linear chain structure) <sup>28</sup> 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 ไม่สามารถเปรียบเทียบ น้ำหนักโมเลกุลระหว่าง H กับ L ได้ เนื่องจากมีโครงสร้างสายโซ่ต่างกัน สำหรับโครงสร้างสายโซ่ที่มี กิ่งก้านสาขา (branched chain structure) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำกับน้ำหนัก โมเลกุลจะต้องคำนึงถึงปริมาณกิ่งก้านสาขาในสายโซ่อีกด้วย<sup>29-31</sup> 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 <sup>b</sup>
L5	5	5.0	25.0
L30	30	0.9	1.3
LL1	1.0	35.8 <sup>c</sup>	17.8 <sup>c</sup>
LL3	3.0	9.1 <sup>c</sup>	4.8 <sup>c</sup>
LL30	30	1.1 <sup>c</sup>	1.0 <sup>c</sup>

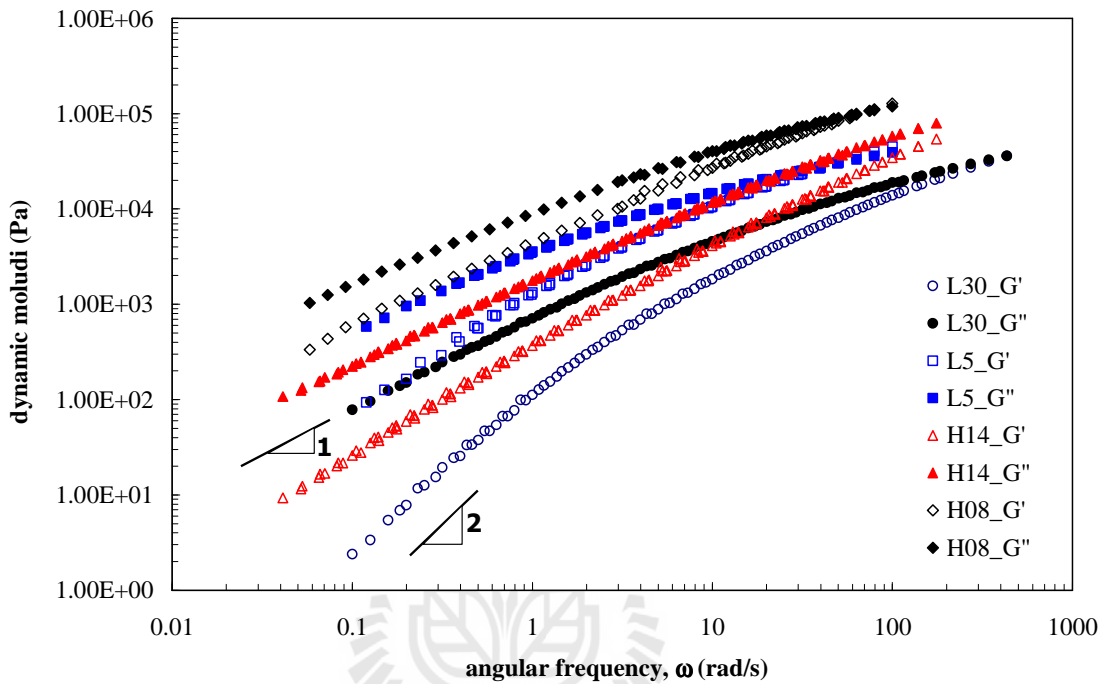
<sup>a</sup> ที่สภาวะมาตรฐาน น้ำหนักกด 2.16 กิโลกรัม อุณหภูมิ 190°C

<sup>b</sup> ได้จากการ extrapolate

<sup>c</sup> วัดที่ 140°C

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

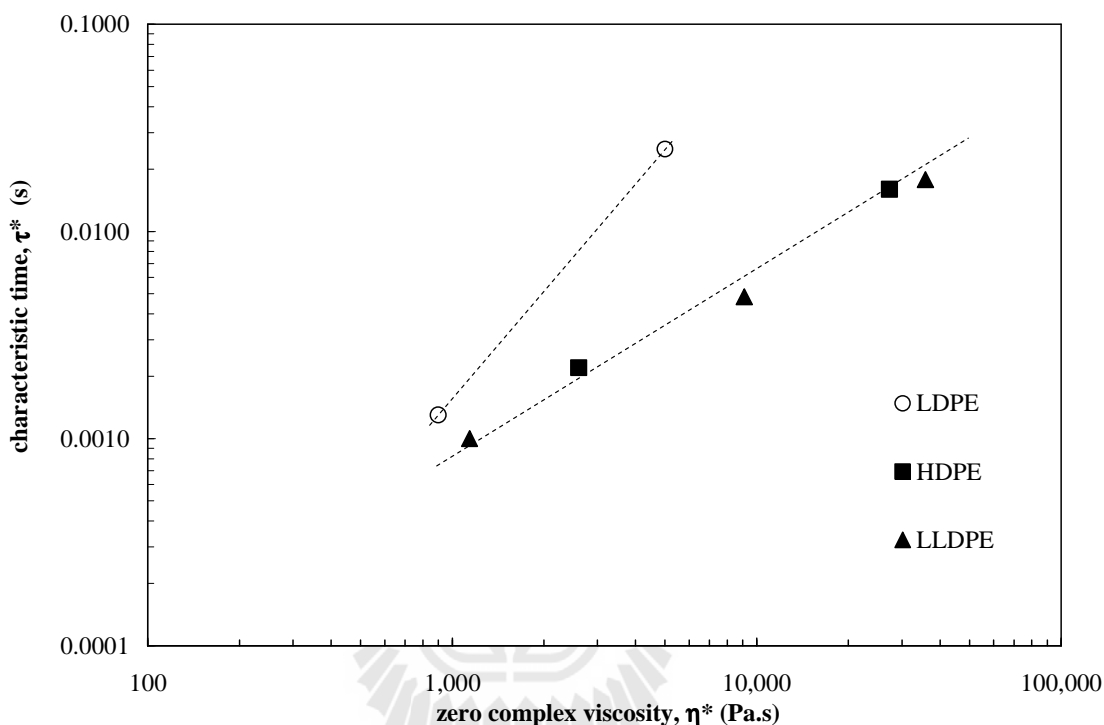
การ extrapolate เพื่อหาค่า  $\tau_c$  จะเห็นว่าทั้ง HDPE และ LDPE ที่มีความหนืดสูงกว่า มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า จะมี characteristic time มากกว่าตัวที่มีความหนืดน้อย



รูปที่ 3.4 มอดุลัสสะสมและสูญเสียกับความถี่เชิงมุมของพอลิเอทิลีนสายโซ่ตรง (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  $\tau_c$  และ  $\eta_0^*$  ของพอลิเอทิลีนที่ใช้ (ดังรูปที่ 3.5) โดยเพิ่มข้อมูลของ LLDPE ซึ่งเป็นพอลิเอทิลีนที่มีโครงสร้างสายโซ่ตรงโดยมีกิ่งก้านสาขาสั้น เพื่อการเปรียบเทียบผลของโครงสร้างสายโซ่ จะเห็นว่า สำหรับพอลิเอทิลีนที่นำมาศึกษา ที่ความหนืดเดียวกัน H และ LL แสดง  $\tau_c$  ใกล้เคียงกันมาก ขณะที่ L จะมี  $\tau_c$  สูง

กว่ามาก ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจาก พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่แบบกิ่งก้านสาขาจะเคลื่อนที่/ไหวได้ช้ากว่าสายโซ่เชิงเส้น มีข้อจำกัดในการเคลื่อนที่/ไหวจากกิ่งก้านสาขามากกว่านั่นเอง<sup>31</sup>



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

### 3.2 วิจัยการผสมของพอลิเอทิลีนที่เติมนาโนซิลิกา (Rheology of nanosilica filled polyethylenes)

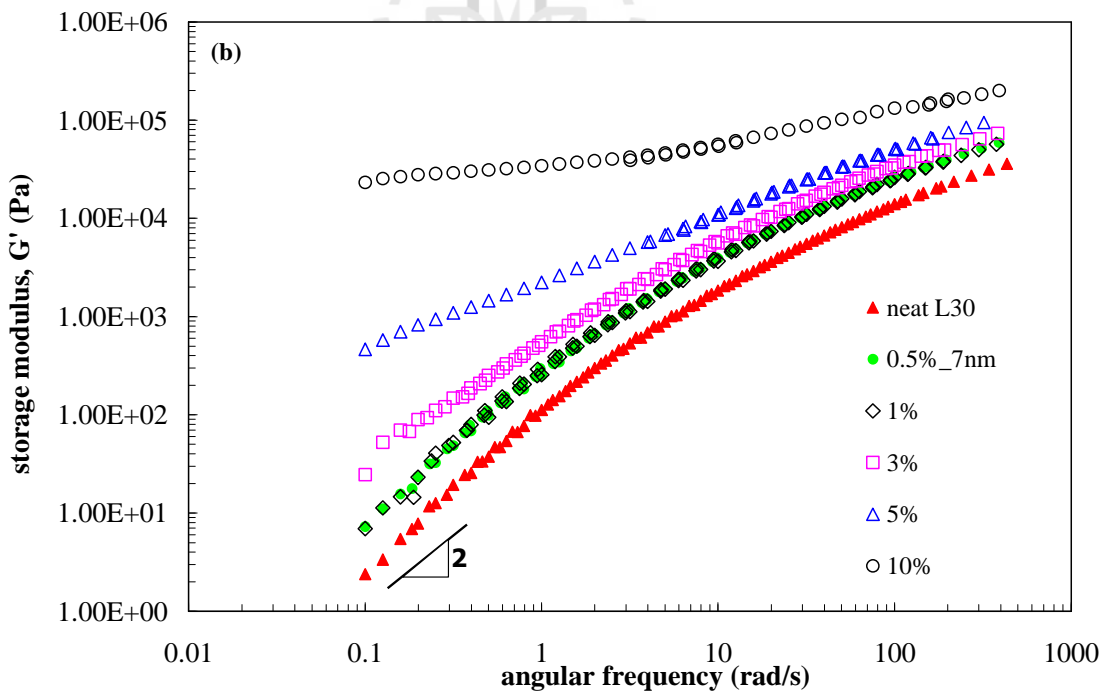
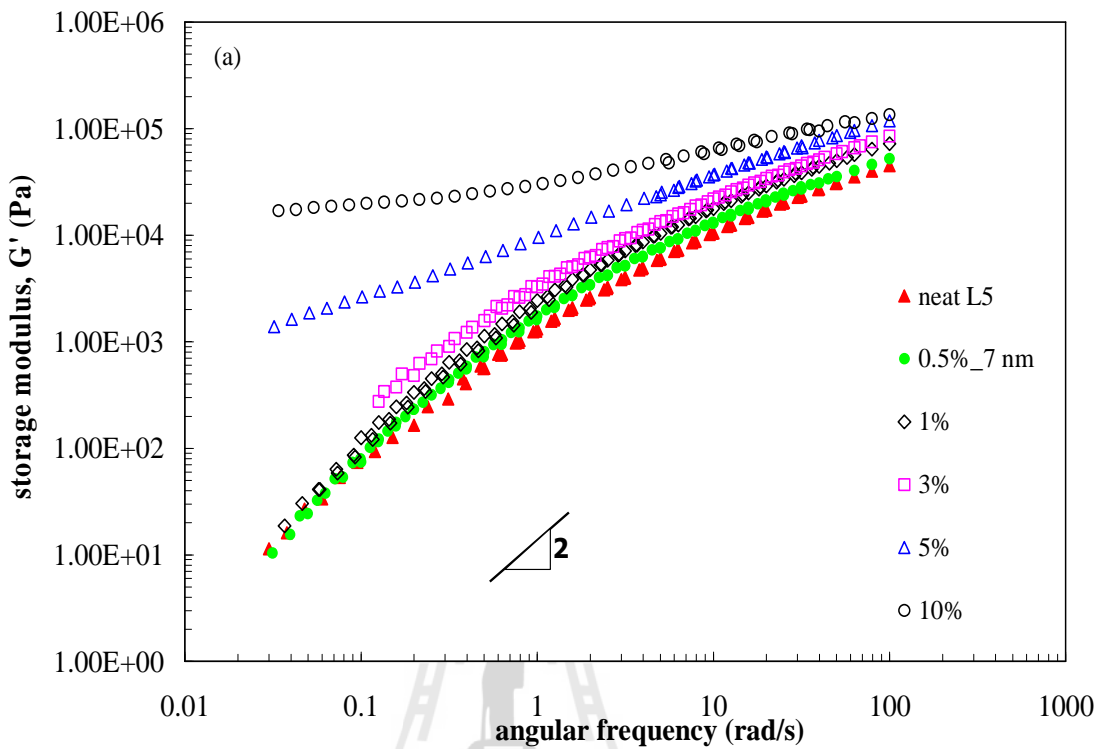
เมื่อทำการเติมนาโนซิลิกาสองขนาด คือ 7 และ 14 นาโนเมตร ในปริมาณ 0.5, 1, 3, 5 และ 10 % (โดยน้ำหนัก) ลงในพอลิเอทิลีน โดยเตรียมแบบสารละลายและแบบหลอมเพื่อผสม พบว่า ให้ผลทางวิทยา-การผสมไม่แตกต่างกันจากการเตรียมทั้งสองวิธี จึงเลือกใช้การหลอมเพื่อผสม ซึ่งทั้งปริมาณและขนาดอนุภาคนาโนซิลิกาเป็นปัจจัยที่ใช้ในการศึกษานี้

### 3.2.1 ปริมาณอนุภาคนาโน

โดยทั่วไป การเติมอนุภาคนาโนจะเพิ่มความหนืดของพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม Tuteja และคณะ<sup>15</sup> พบว่า เมื่อปริมาณของอนุภาคมากเพียงพอจนทำให้ระยะห่างระหว่างอนุภาค (interparticle gap) มีขนาดน้อยกว่าขนาดโมเลกุล (molecular size) ของพอลิเมอร์ จะทำให้ความหนืดลดลงทั้งนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ต้องสูงจนมีการเกี่ยวพัน (entanglements) ด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ ใช้พอลิเอทิลีนที่มีการใช้งานทั่วไปซึ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ( $> 100,000$  g/mol) และสูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลเกี่ยวพัน ( $\sim 861$  g/mol<sup>32</sup>) มาก

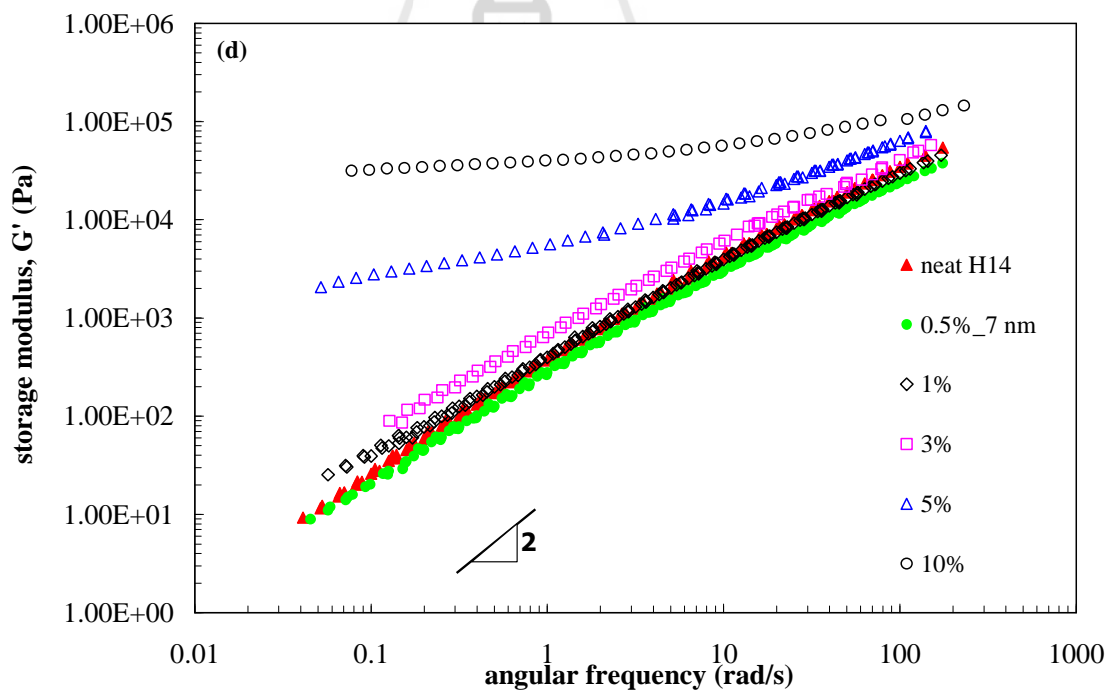
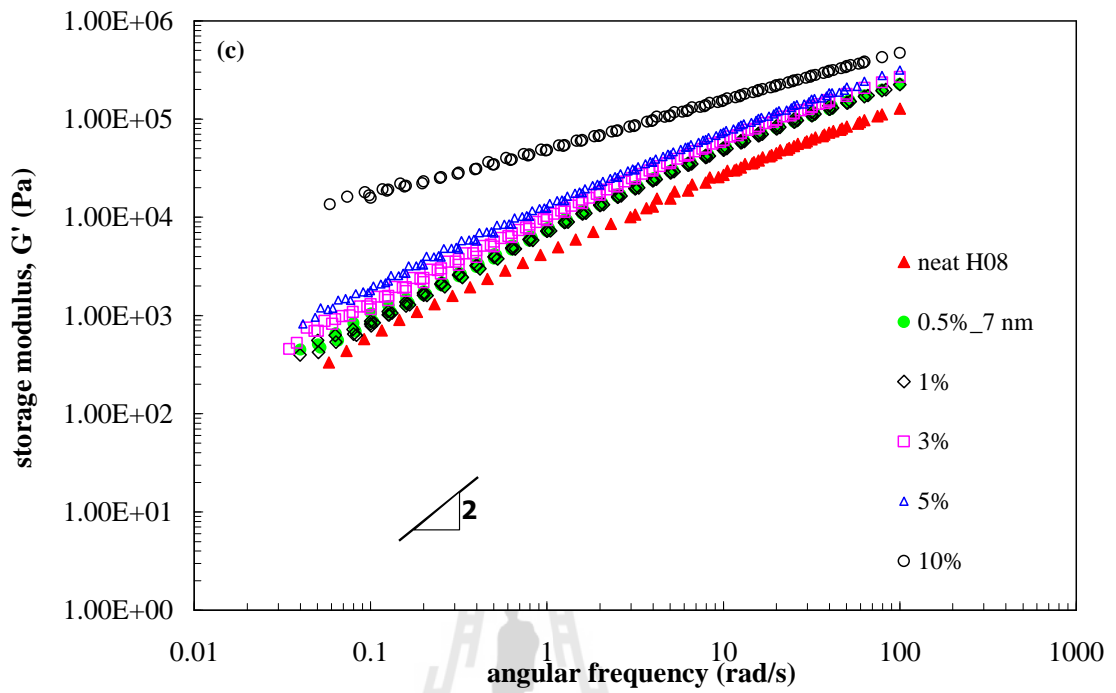
ผลของปริมาณนาโนซิลิกาต่อสมบัติหยุ่นหนืด สามารถพิจารณาได้จากการเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสสะสม  $G'$  ของพอลิเอทิลีน ดังรูปที่ 3.6 และ 3.7 สำหรับอนุภาคขนาด 7 และ 14 nm ตามลำดับ (ผลของปริมาณนาโนซิลิกาในรูปความหนืด จะกล่าวถึงในหัวข้อขนาดอนุภาค) จะสังเกตเห็นว่า กรณีไม่มีการเติมนาโนซิลิกา พอลิเอทิลีนหลอมแสดงพฤติกรรมหนืดไหล (viscous behavior) เมื่อปริมาณนาโนซิลิกาเพิ่มขึ้น ค่า  $G'$  เพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นนี้เห็นได้ชัดเจนใน terminal region (ขณะที่ช่วงความถี่สูง มอดูลัสสะสมเพิ่มขึ้นเล็กน้อย) 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

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



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

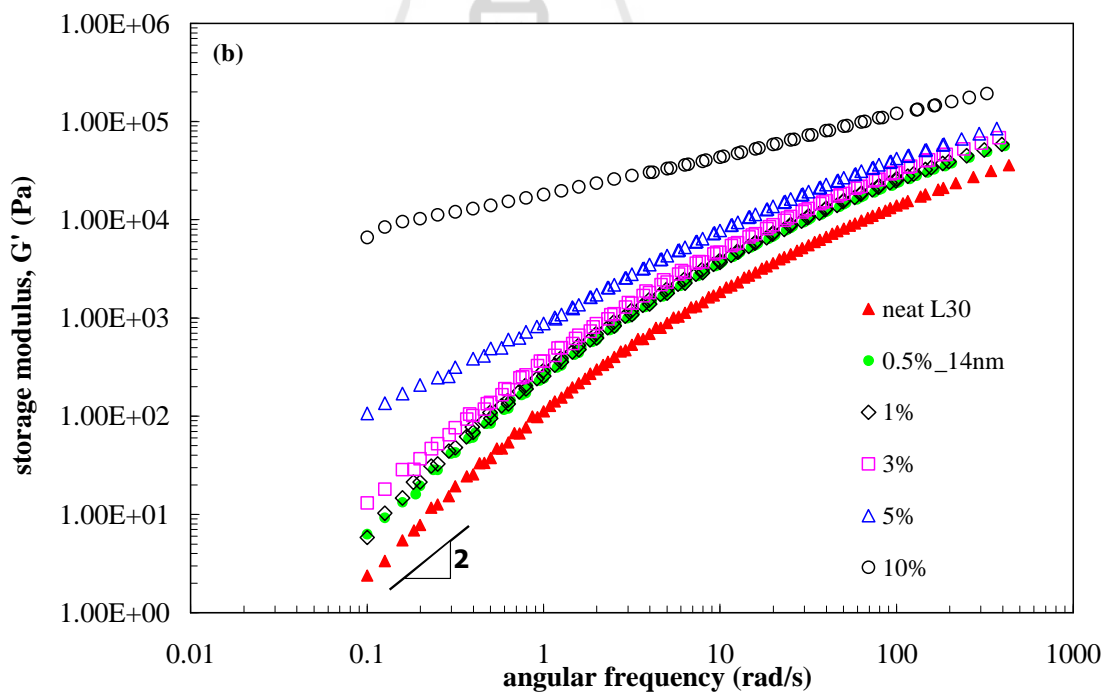
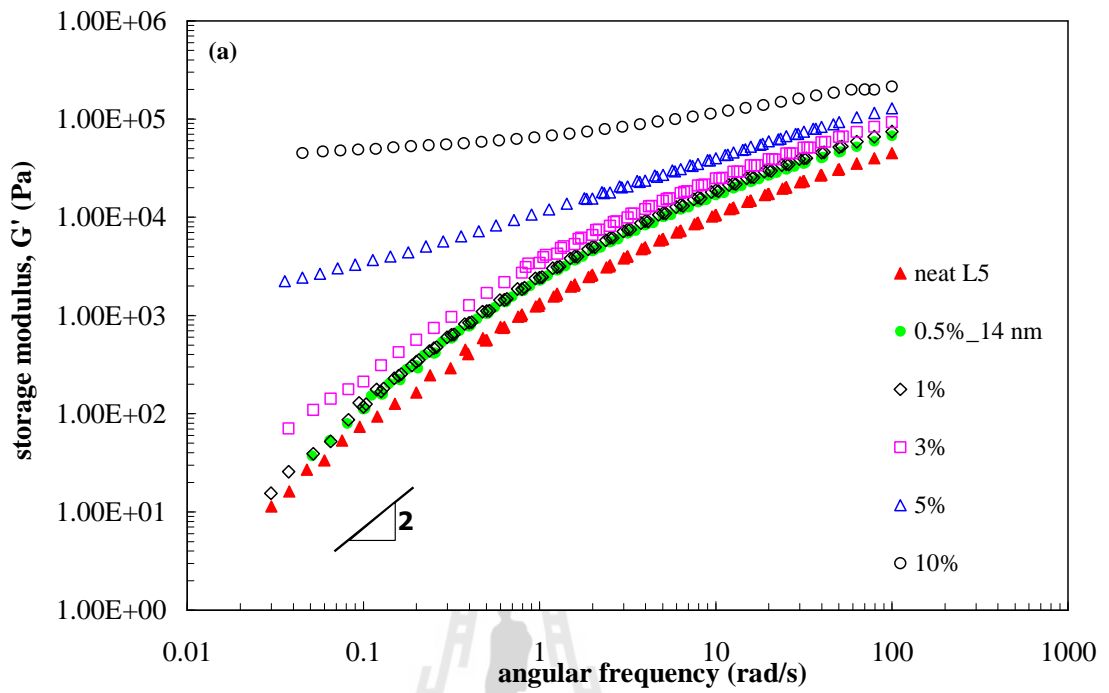
ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ



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

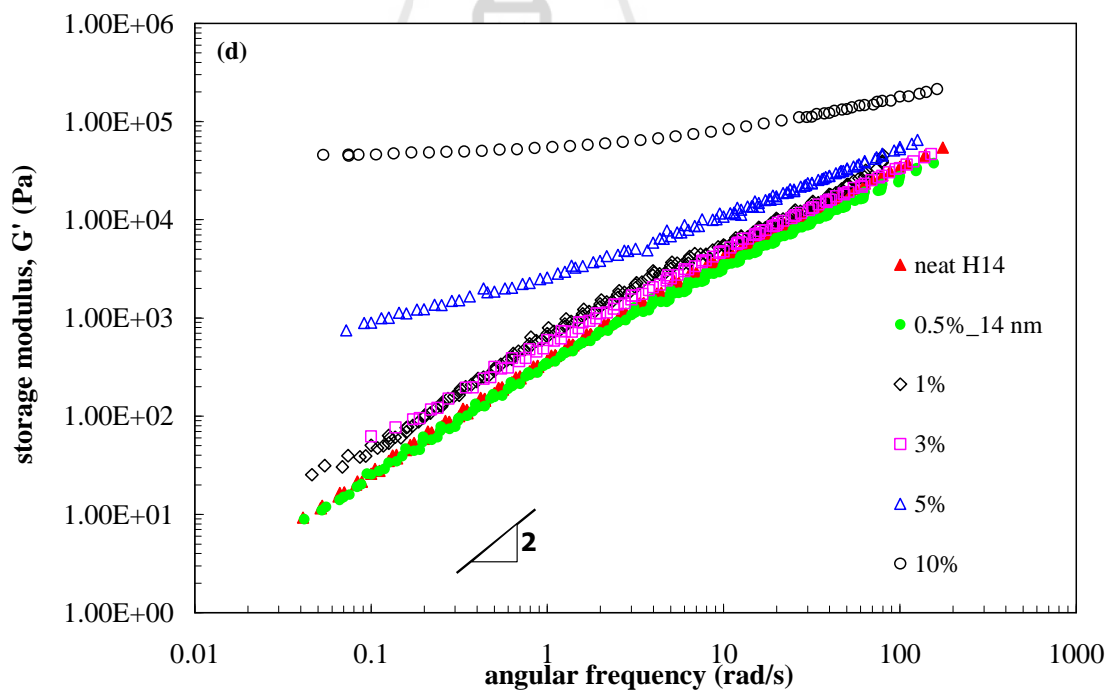
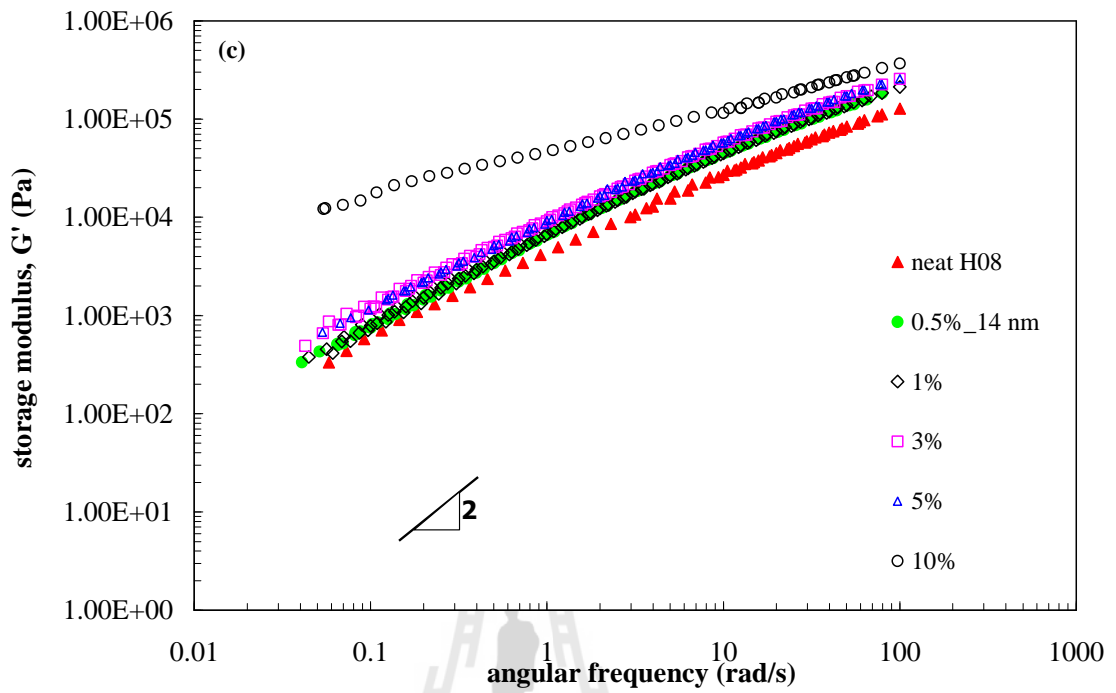
ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ





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

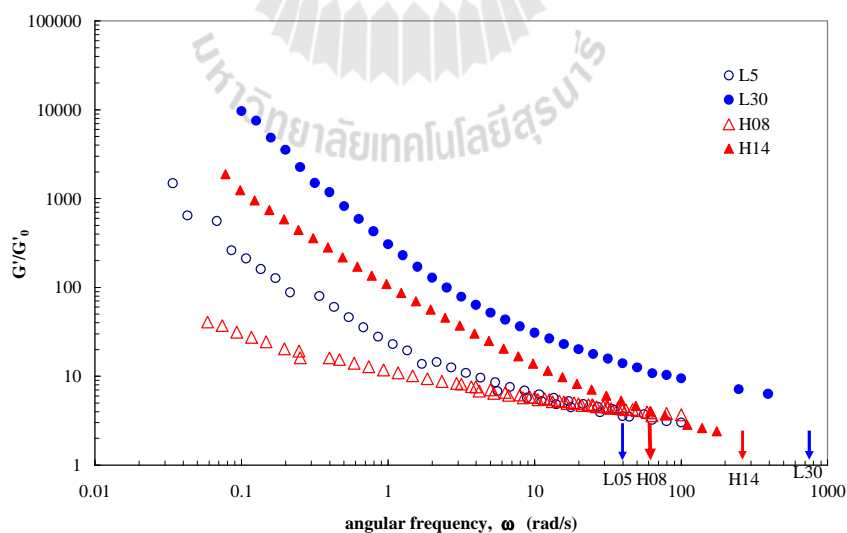
ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 14 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ



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

ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 14 nm ที่ปริมาณอนุภาคต่าง ๆ

หากพิจารณาเปรียบเทียบการเพิ่มขึ้นของ  $G'$  ที่มีการเติมนาโนซิลิกาที่ 10 wt% กับไม่มีการเติมของพอลิเอทิลีนเหล่านี้ ที่ความถี่เชิงมุม 0.1 rad/s พบว่า พอลิเอทิลีนโครงสร้างเดียวกันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า (ความหนืดน้อยกว่า) จะมีการเพิ่มขึ้นของ  $G'$  มากกว่าที่น้ำหนักโมเลกุลสูง (H14 > H08 และ L30 > L5) เช่นเดียวกับที่พบในงานของ Sternstein และคณะ<sup>33</sup> ซึ่งศึกษาโดยใช้พอลิไวนิลอะซิเตด ขณะที่ Zhu และคณะ<sup>34</sup> ได้ศึกษาโดยใช้พอลิบิวตะไดอินที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแบบ monodisperse เมื่อเติมซิลิกาในปริมาณ 50 phr ได้แสดงให้เห็นว่า หากเปรียบเทียบการเพิ่มขึ้นของ  $G'$  โดยอ้างอิงจากระยะความถี่ที่ห่างจาก characteristic time ของพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเติมเป็นระยะเท่ากัน จะพบว่า น้ำหนักโมเลกุลจะให้ผลการเพิ่มขึ้นเท่ากัน อย่างไรก็ตาม เมื่อนำข้อมูลที่ 10 wt% มาทำการพล็อตดังกล่าวไม่แสดงผลเช่นนั้น (ดังรูปที่ 3.8 ลูกศรชี้ตำแหน่ง  $\omega_c$  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

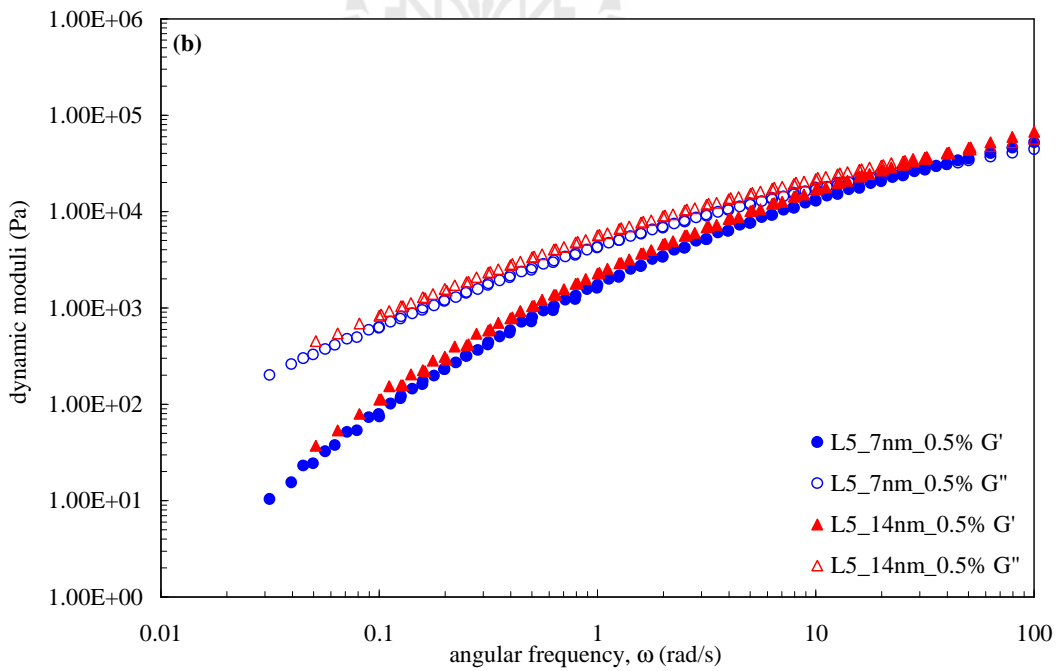
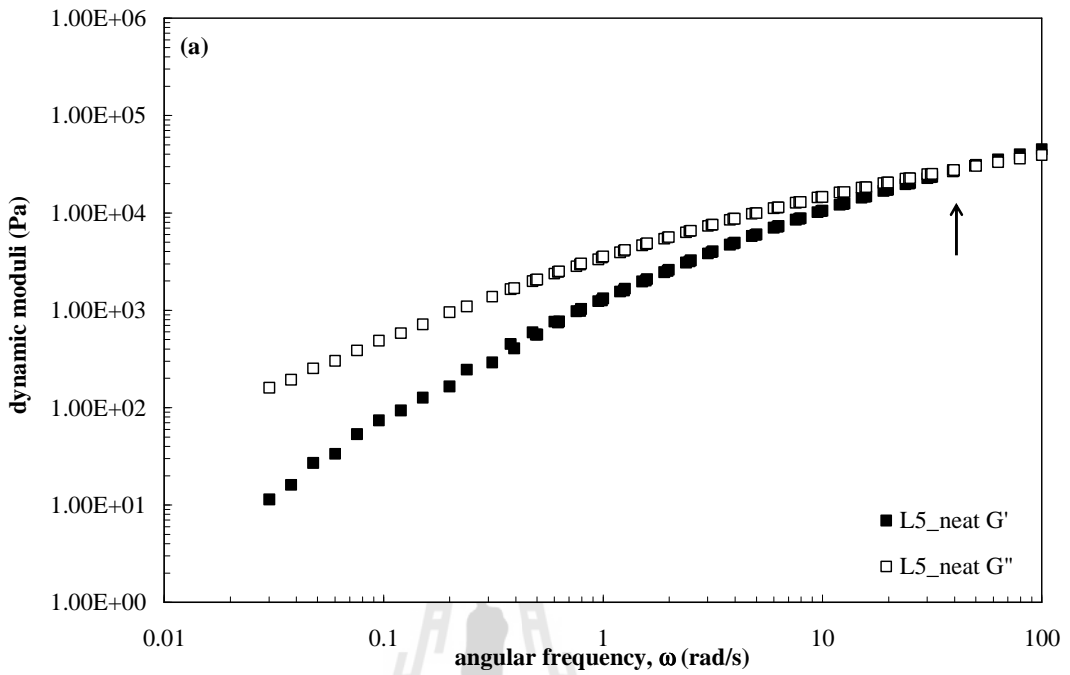


รูปที่ 3.8 อัตราส่วนระหว่างมอดุลัสสะสมเมื่อมีการเติมนาโนซิลิกา 10 wt% กับไม่เติมของพอลิเอทิลีน (ขนาดของนาโนซิลิกาเท่ากับ 7 nm)

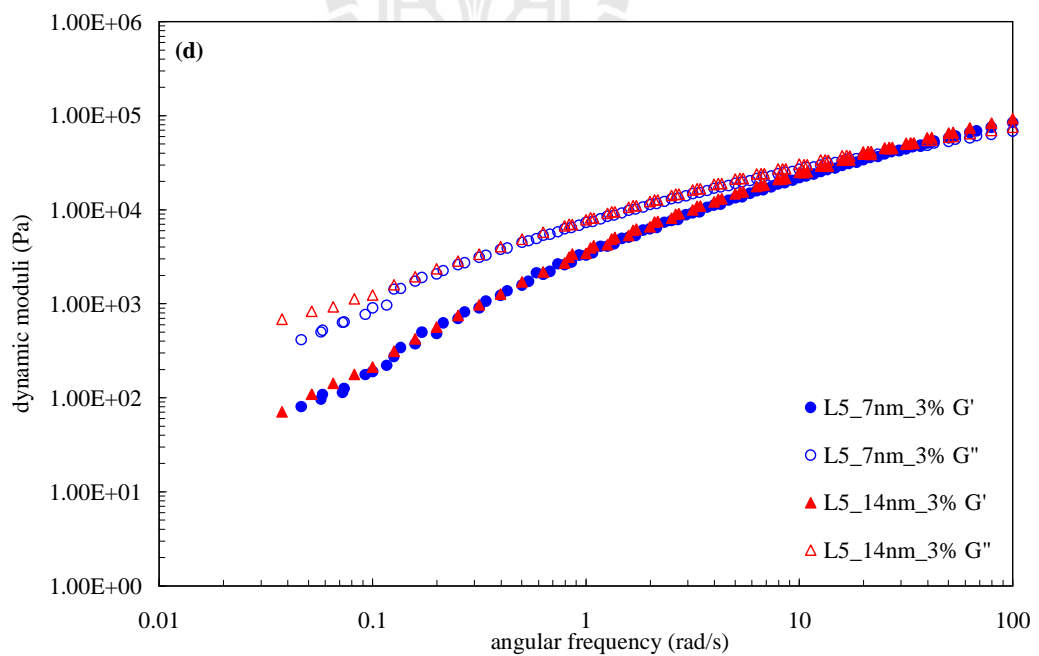
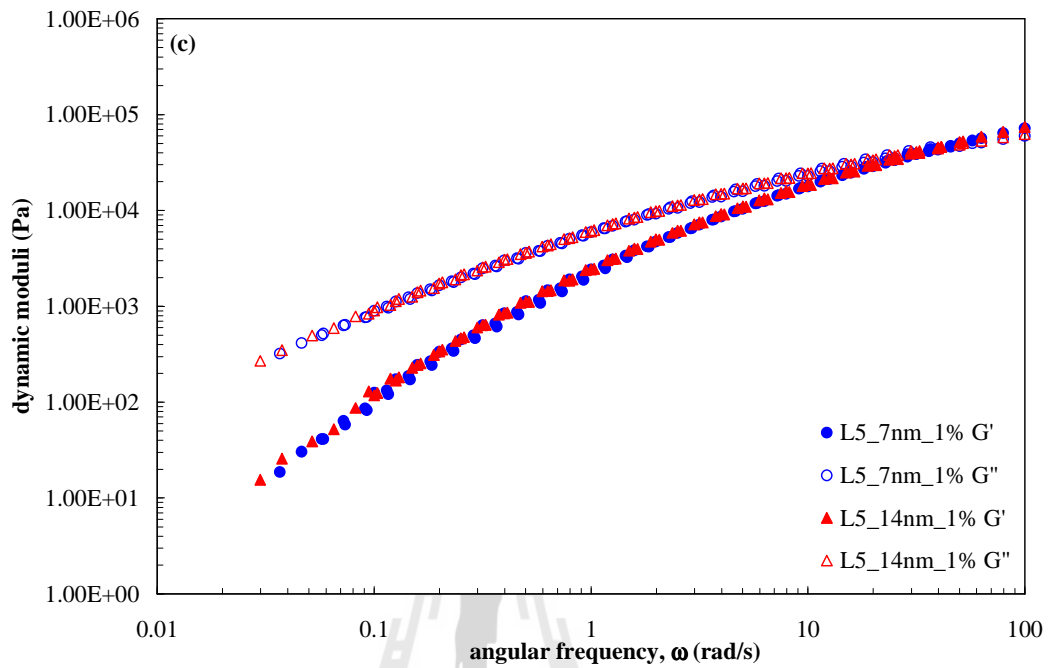
### 3.2.2 ขนาดอนุภาค

นอกจากปริมาณอนุภาคจะส่งผลต่อวิทยากระแสของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตแล้ว ขนาดอนุภาคก็นับเป็นอีกปัจจัยที่สำคัญ เมื่อเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (สัญลักษณ์วงกลม) และ 14 (สัญลักษณ์สามเหลี่ยม) nm ลงใน L5 และ L30 ที่ปริมาณต่าง ๆ ได้ผลของมอดูลัสพลวัต (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

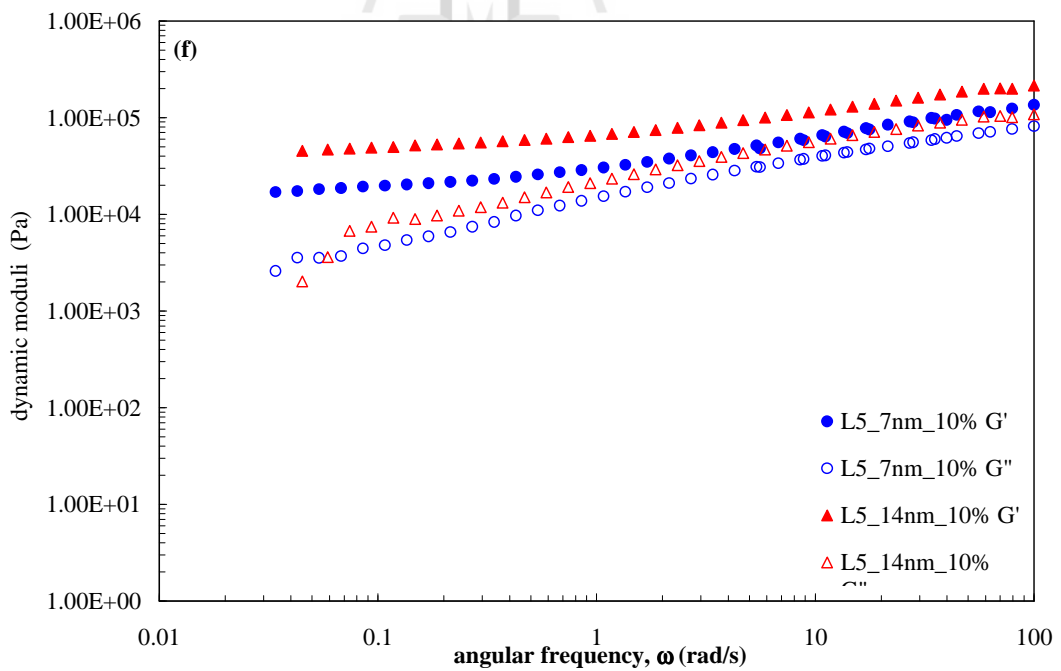
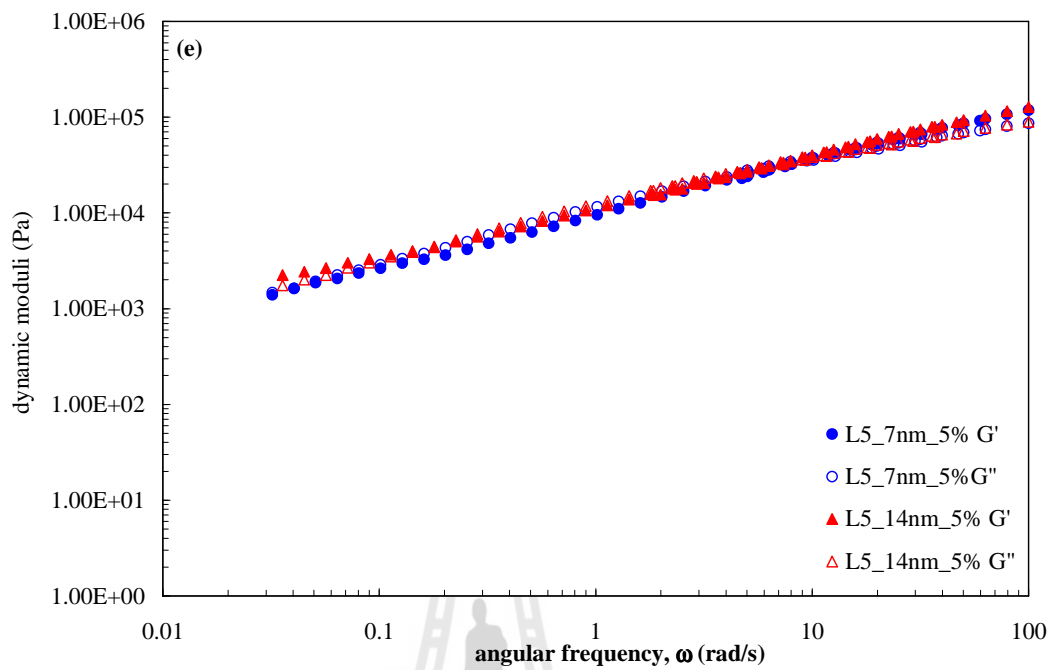




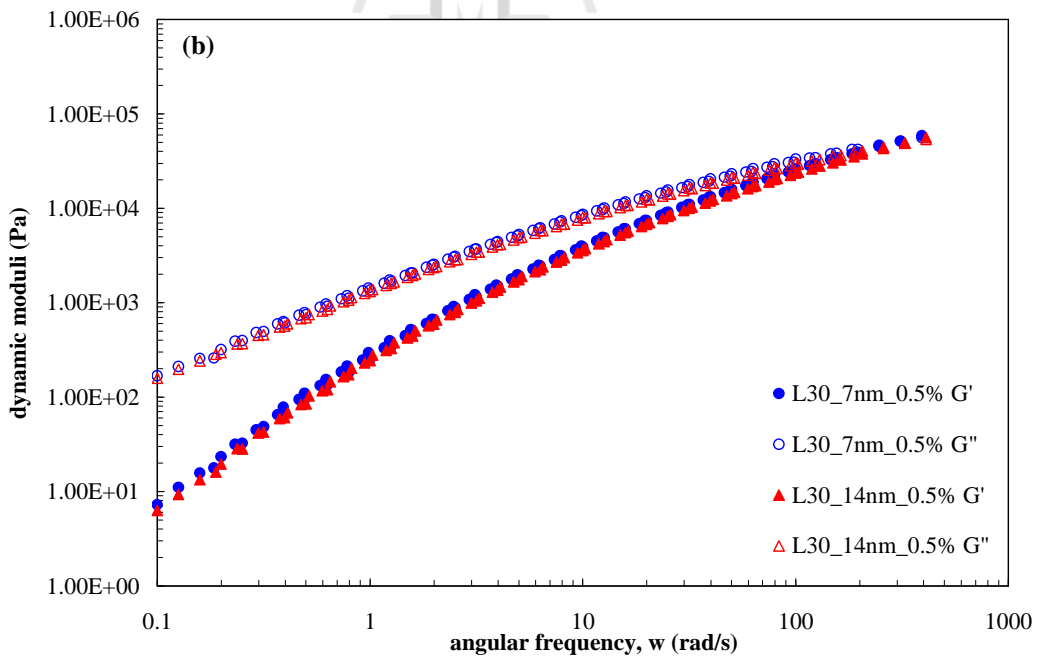
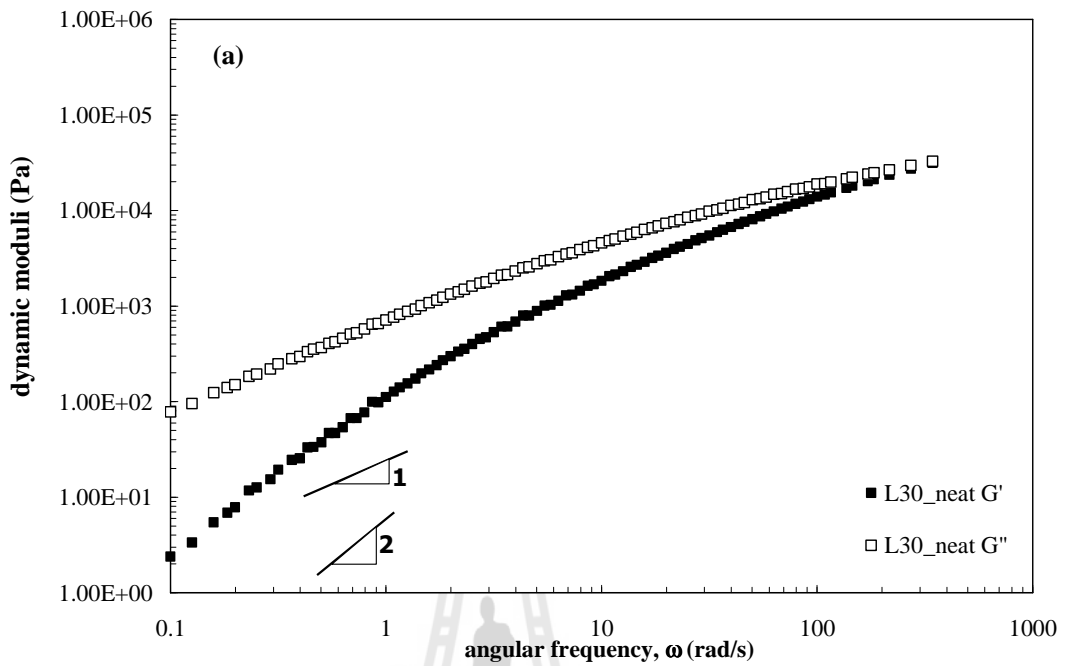
รูปที่ 3.9 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



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%

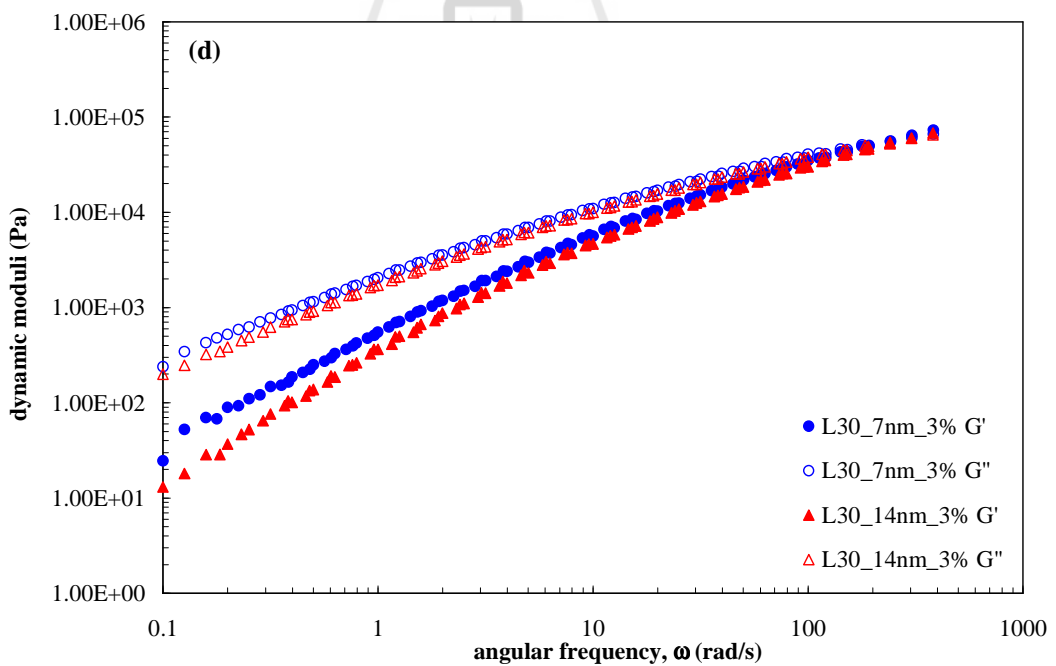
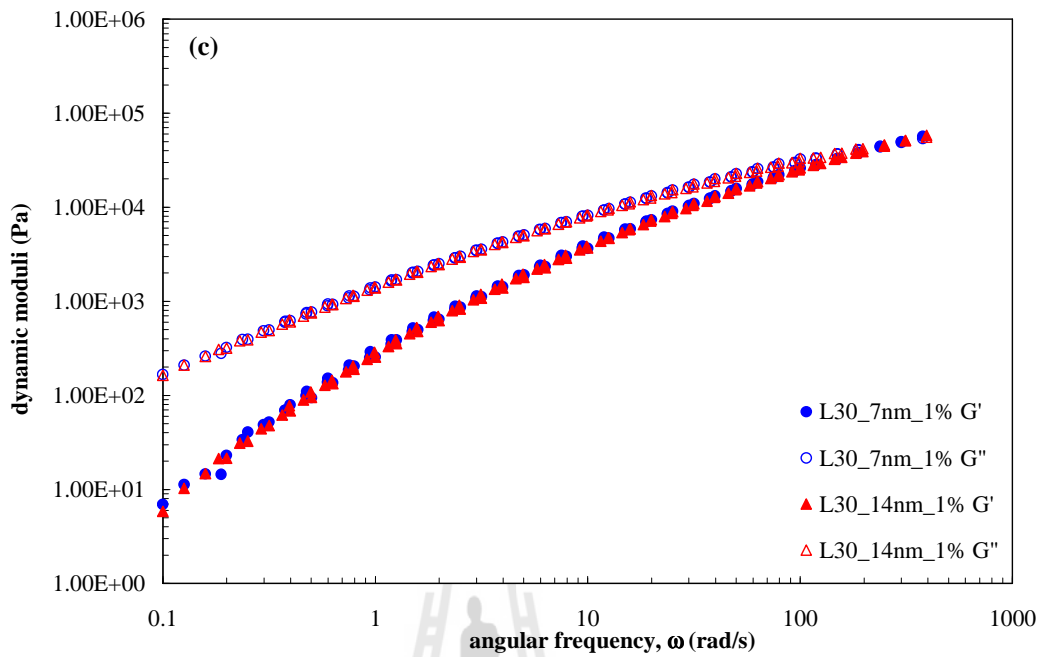


รูปที่ 3.9 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

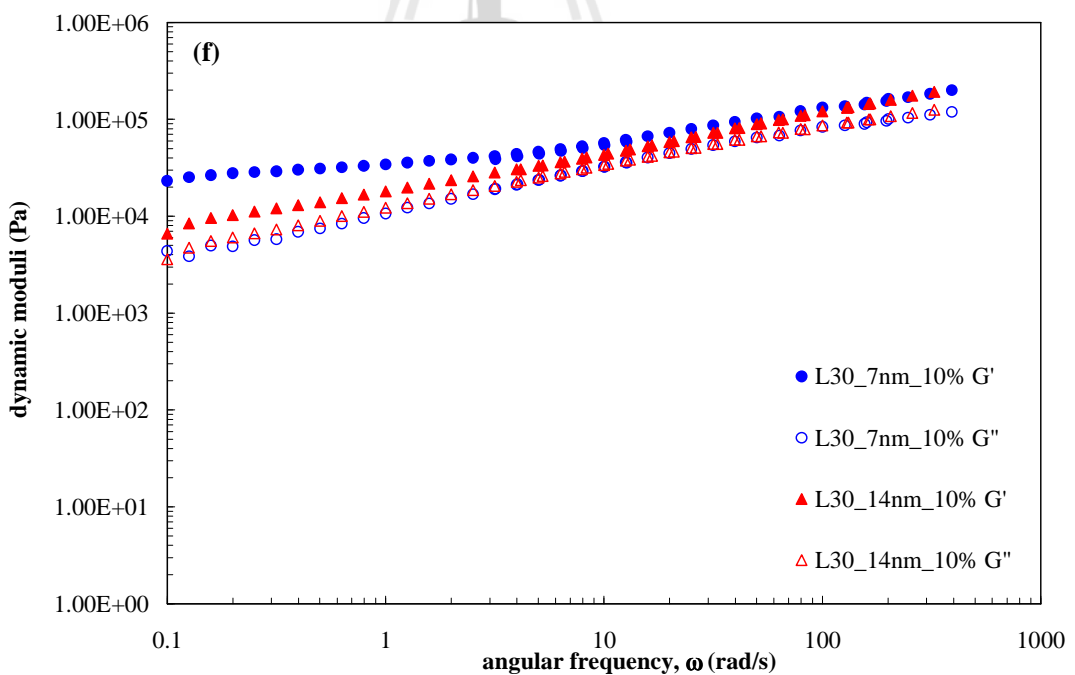
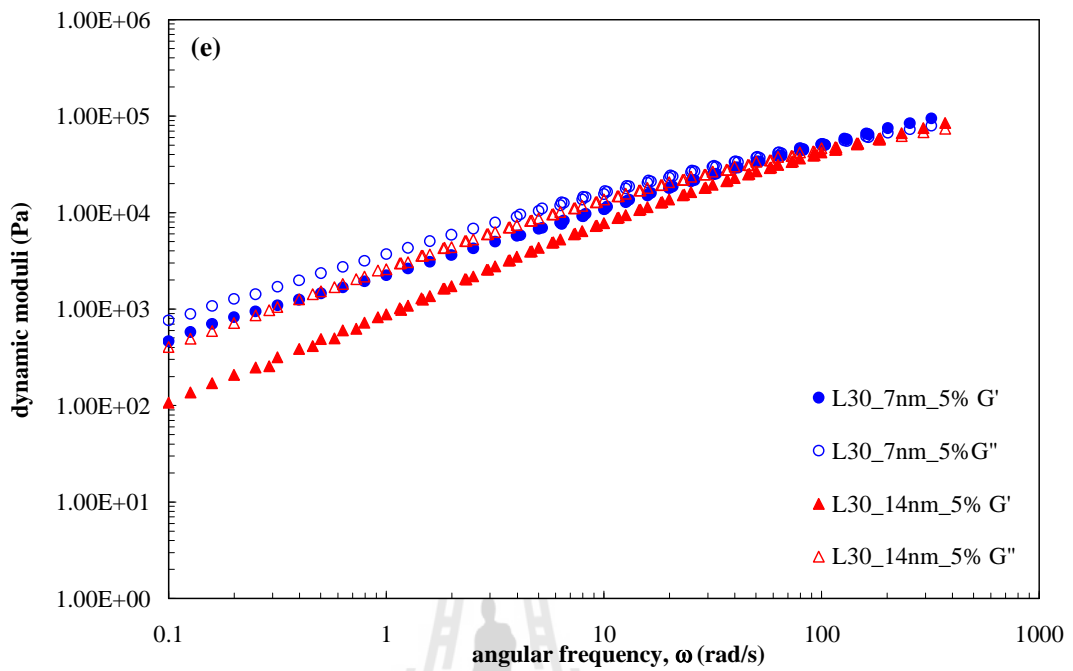


รูปที่ 3.10 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%





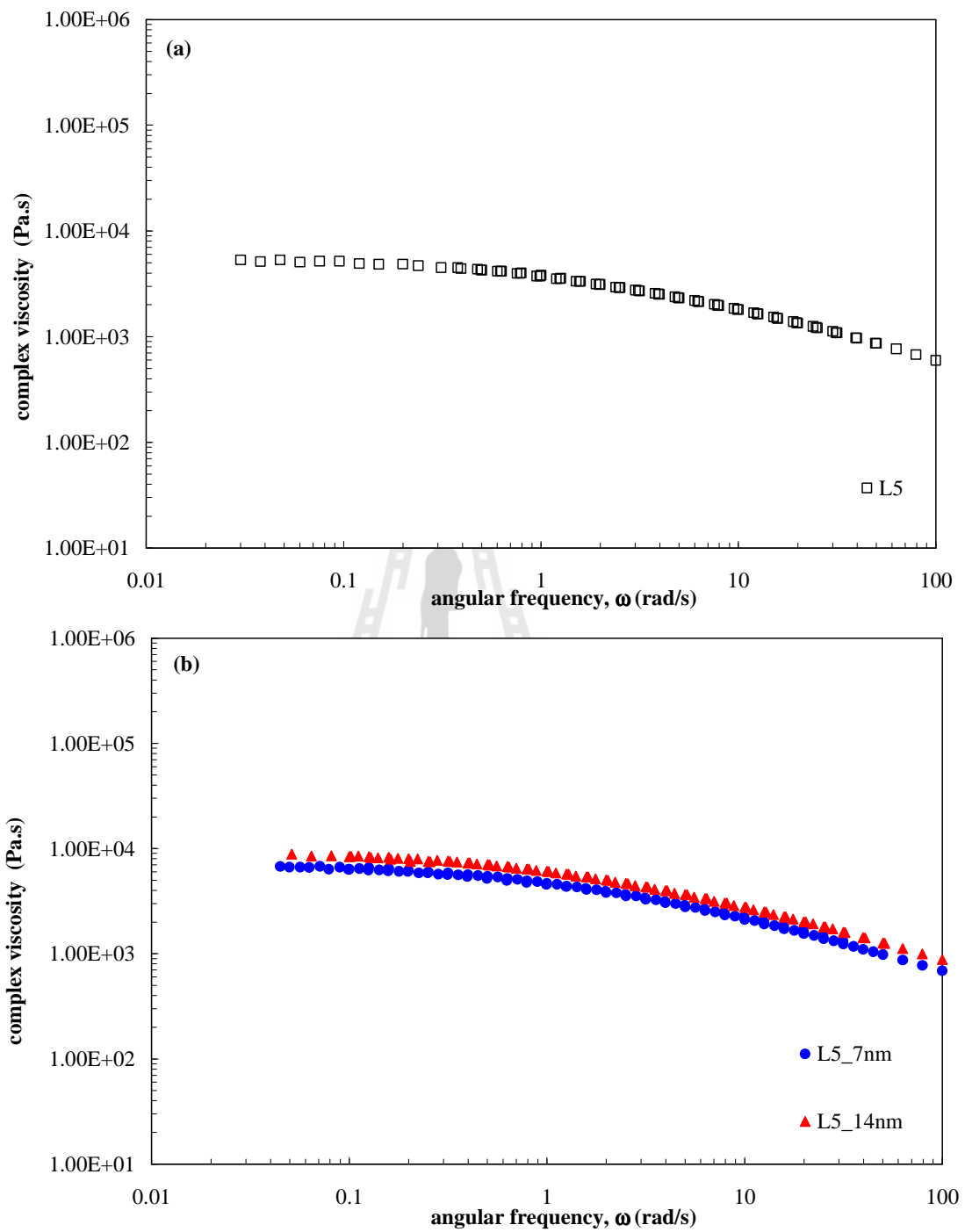
รูปที่ 3.10 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



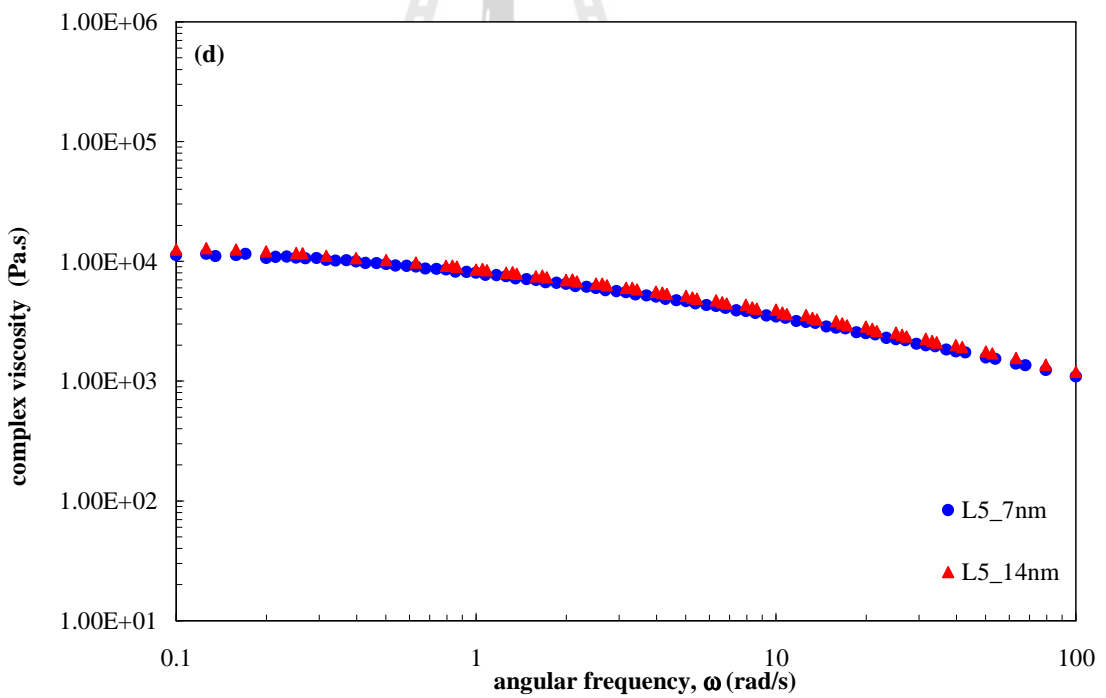
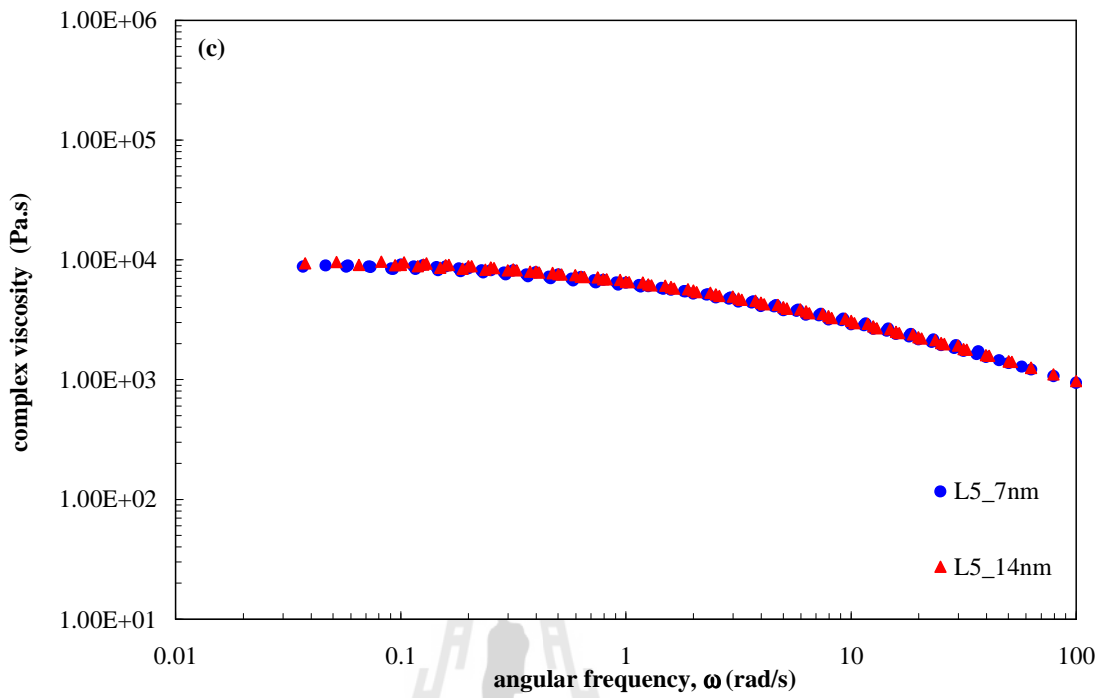
รูปที่ 3.10 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

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

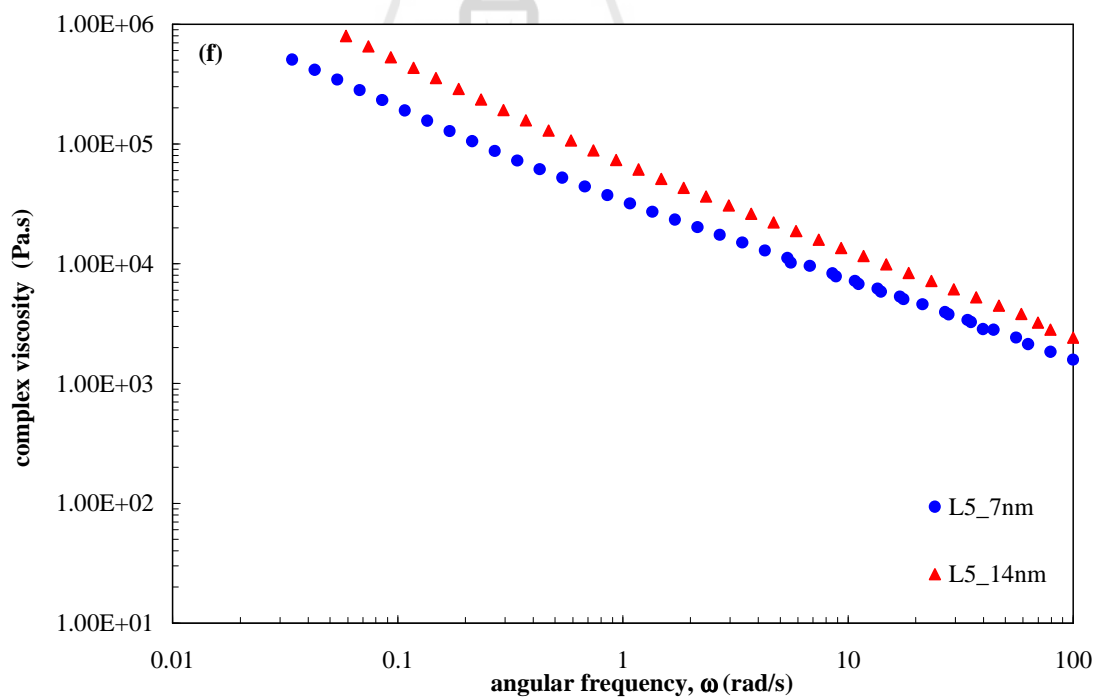
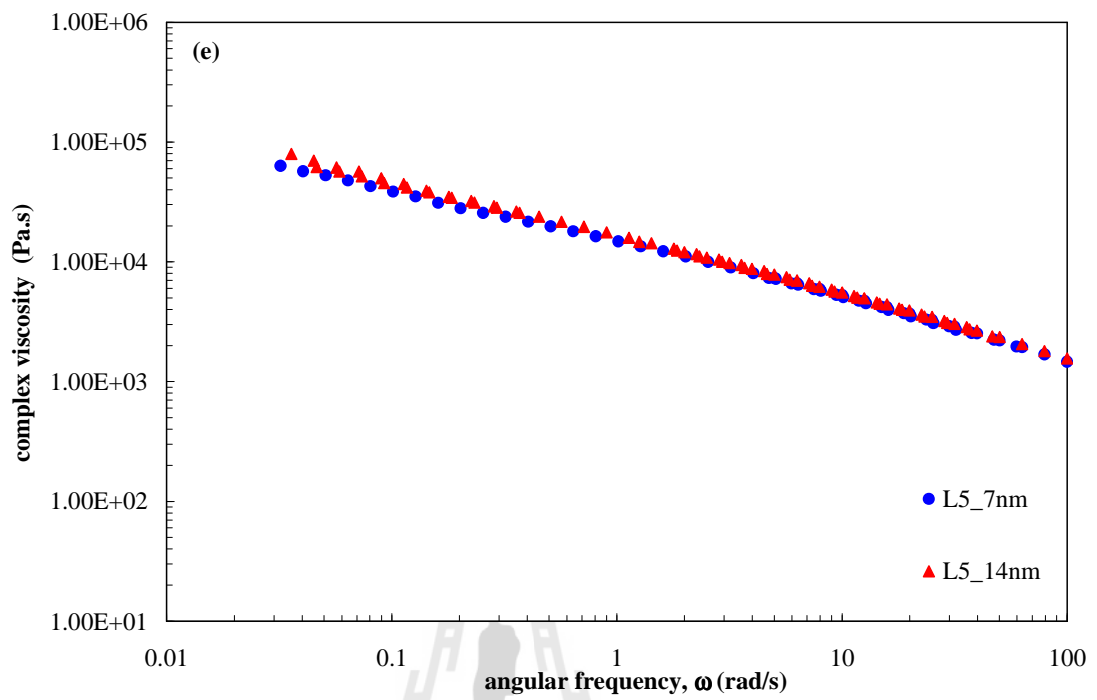
จากผลที่ได้ เมื่อนำมาประยุกต์ในกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ หากกระบวนการอยู่ภายใต้อัตราเฉือนสูง (เทียบเท่าความถี่เชิงมุมสูง) พอลิเมอร์ที่มีการเติมอนุภาคนาโนถึง 10 wt% ก็สามารถทำการผลิตได้ โดยไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติม เพราะ จากผลที่ได้ ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยมาก และ power law index (n) ก็ไม่เปลี่ยนแปลง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



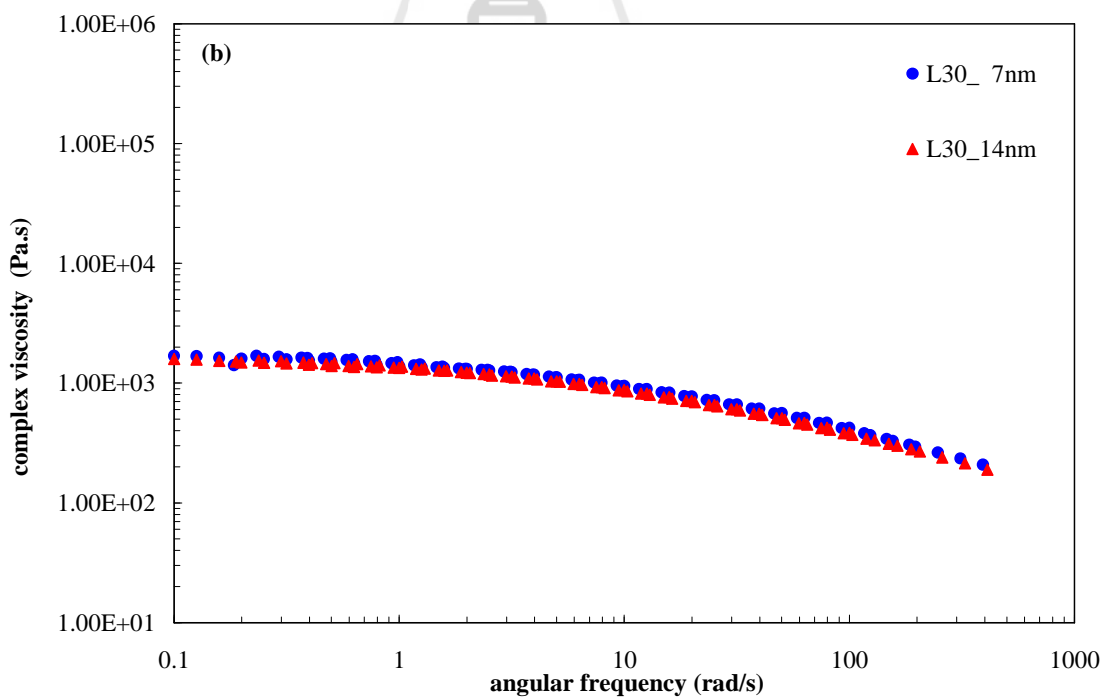
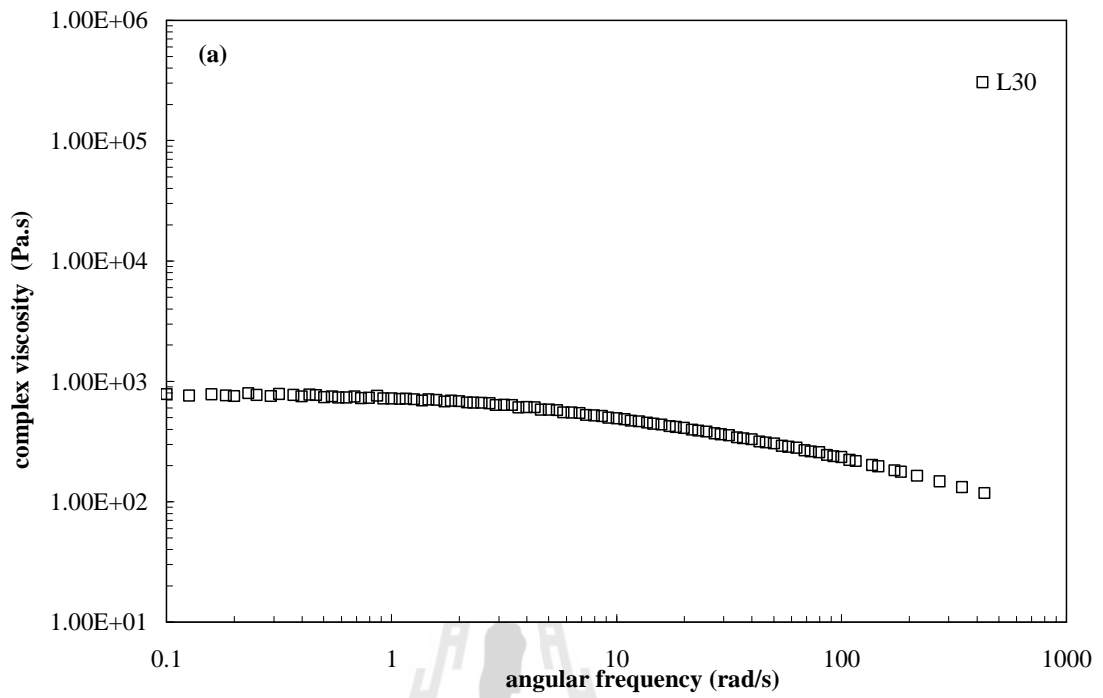
รูปที่ 3.11 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



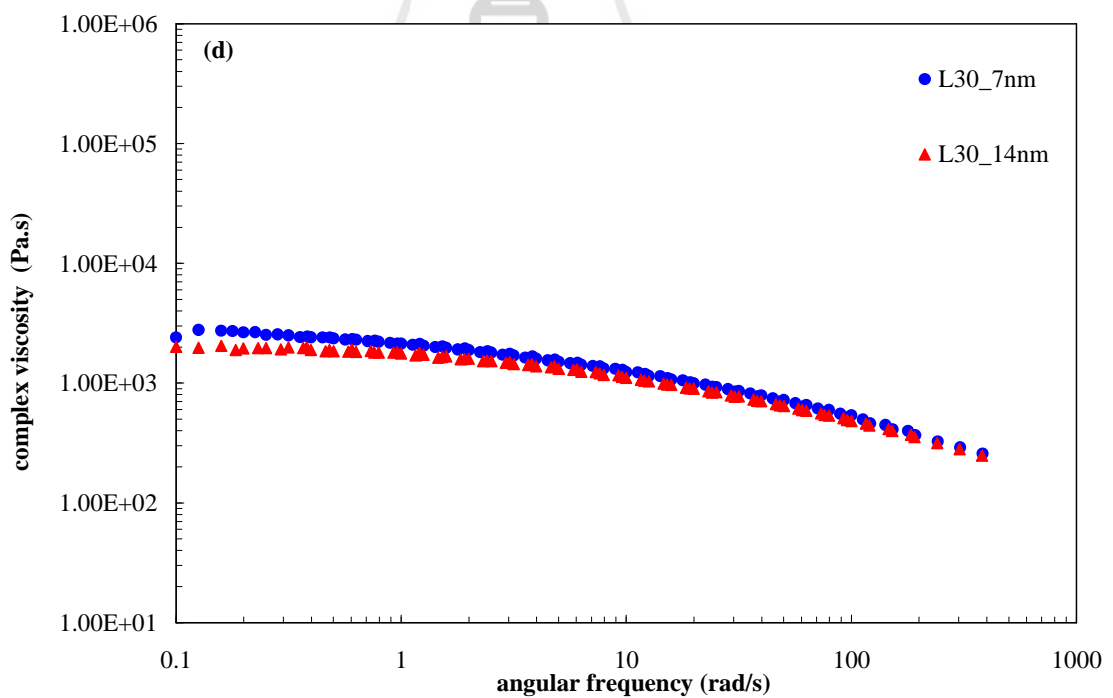
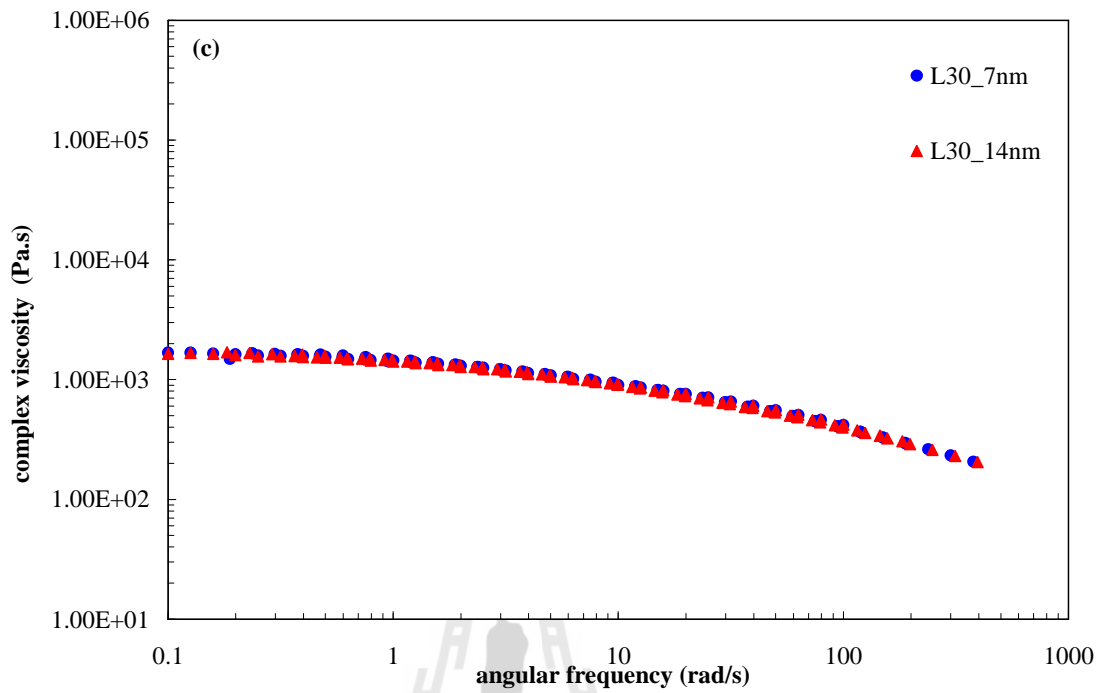
รูปที่ 3.11 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L5 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



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%

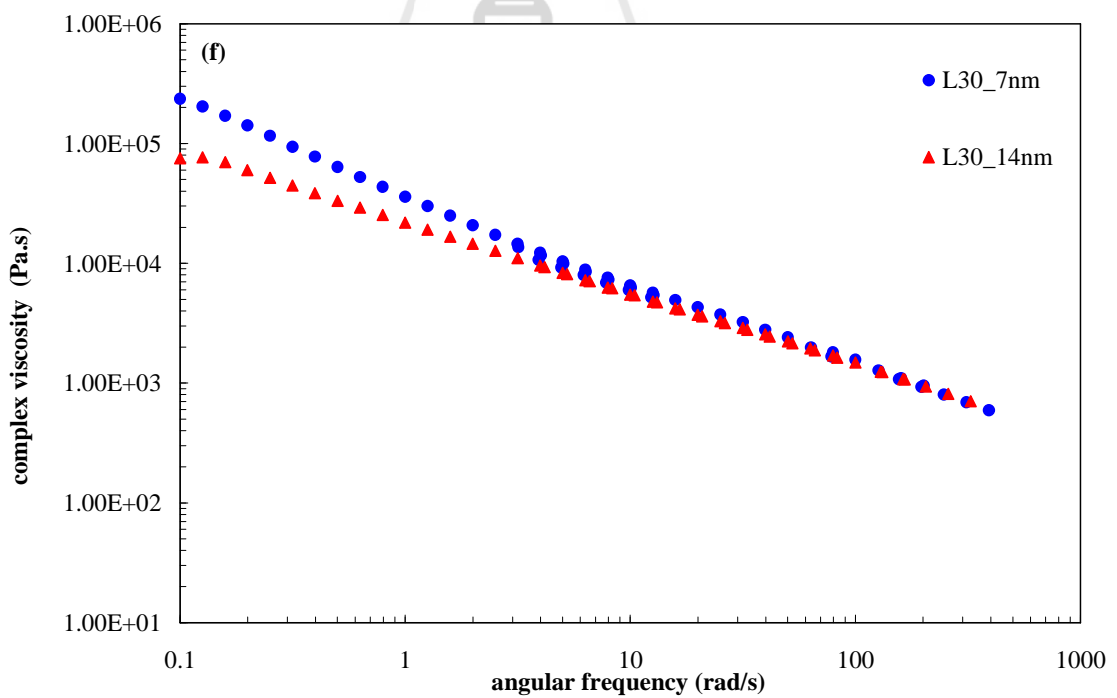
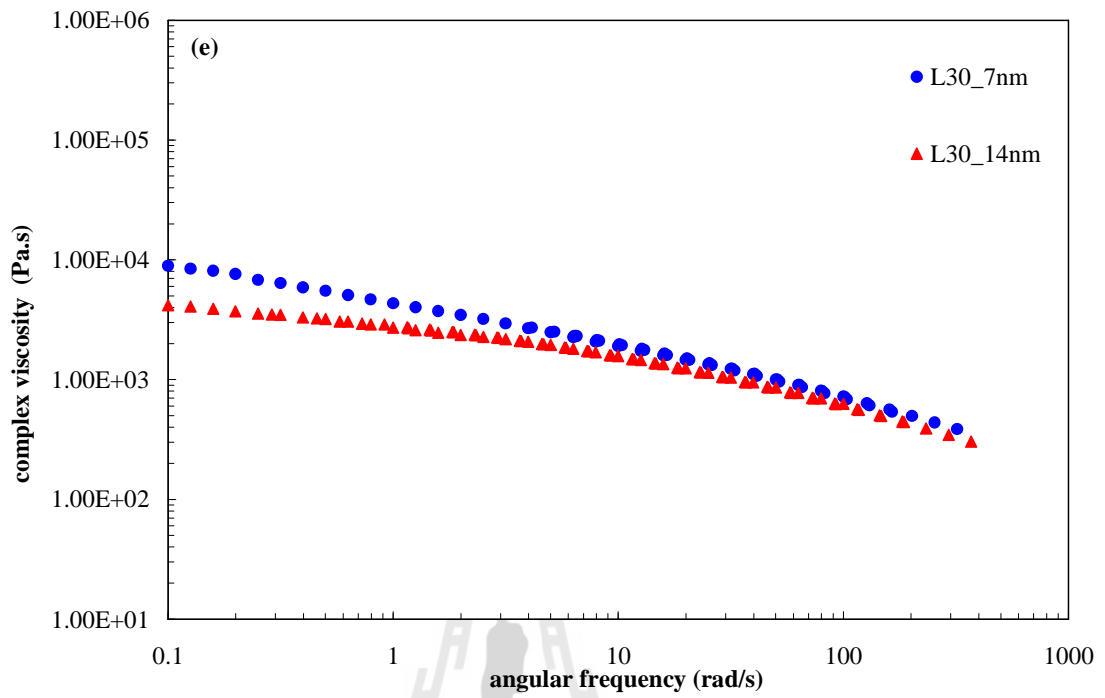


รูปที่ 3.12 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



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%

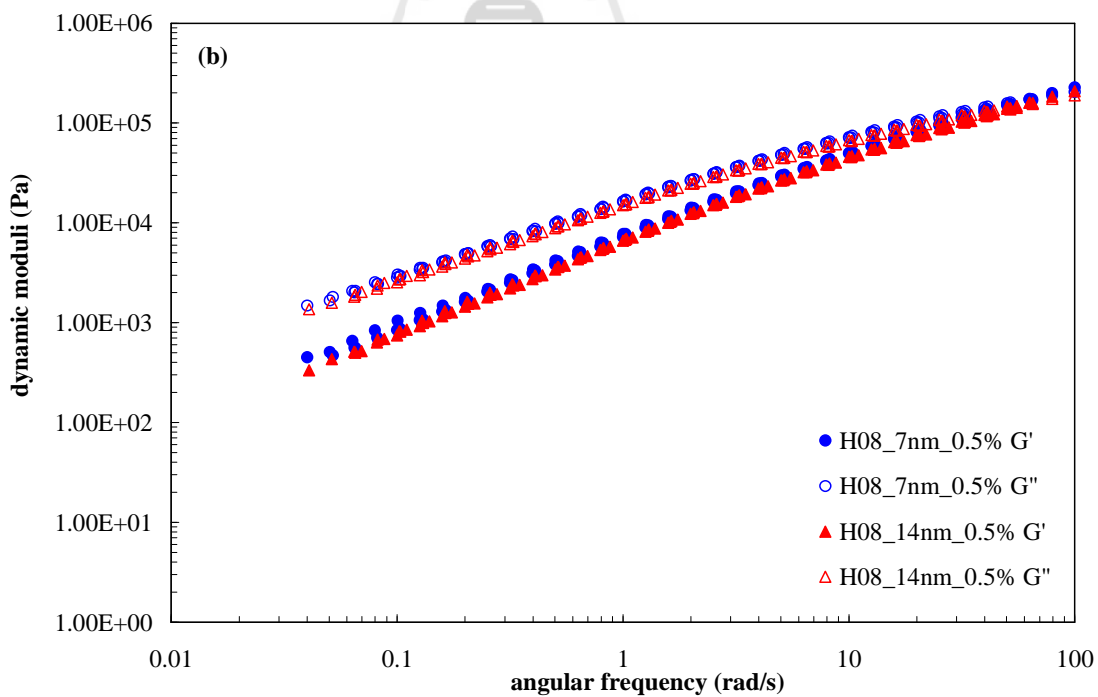
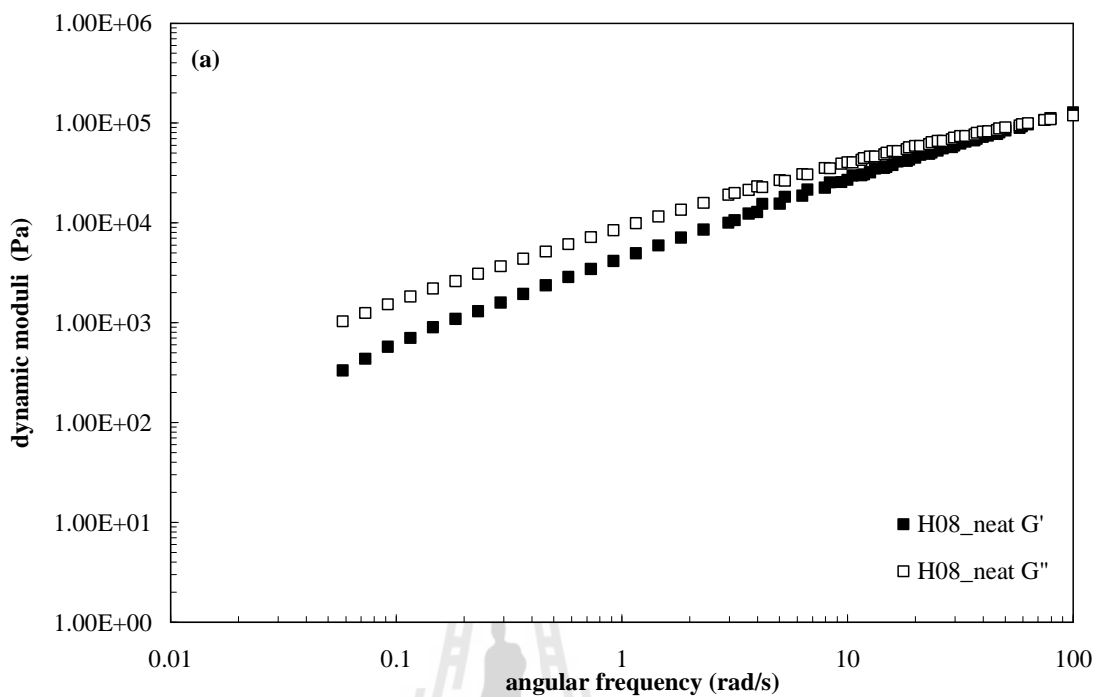




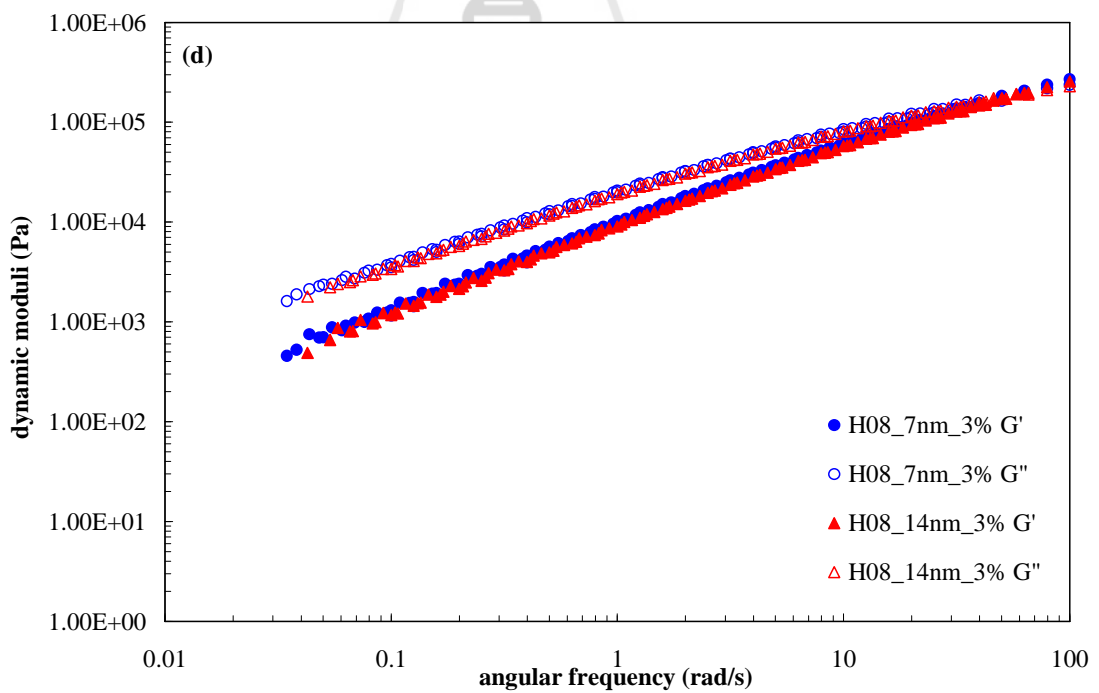
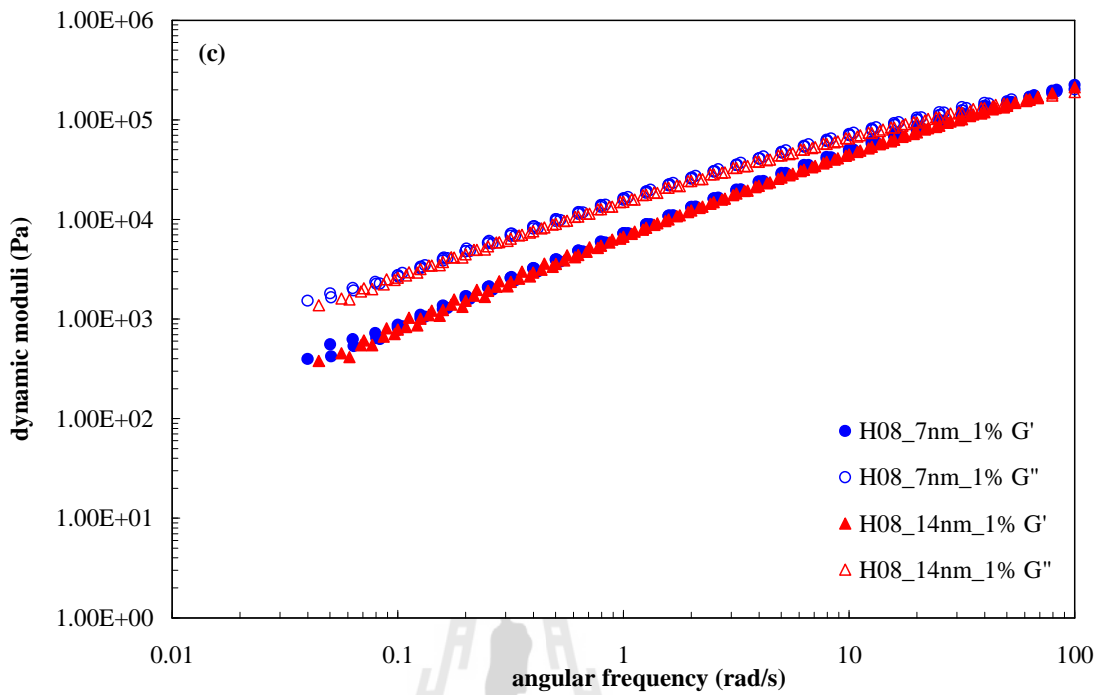
รูปที่ 3.12 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ L30 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

ในการทำงานเดียวกัน เมื่อเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (สัญลักษณ์วงกลม) และ 14 (สัญลักษณ์สามเหลี่ยม) nm ลงใน H08 และ H14 ที่ปริมาณต่าง ๆ ได้ผลของมอดูลัสพลวัต (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

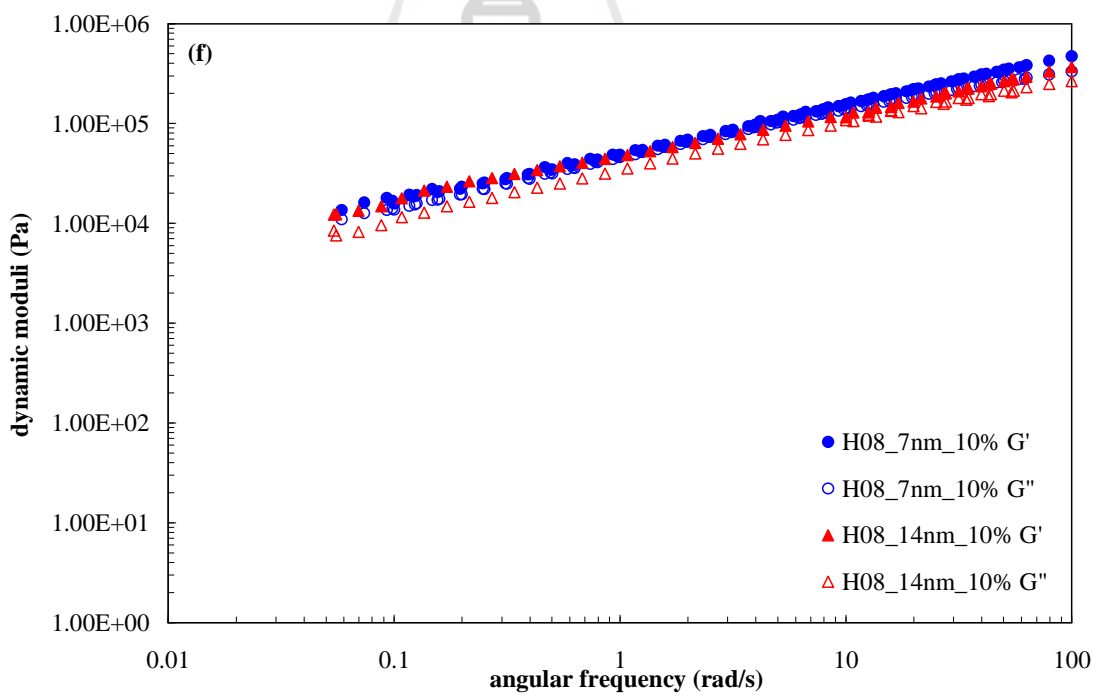
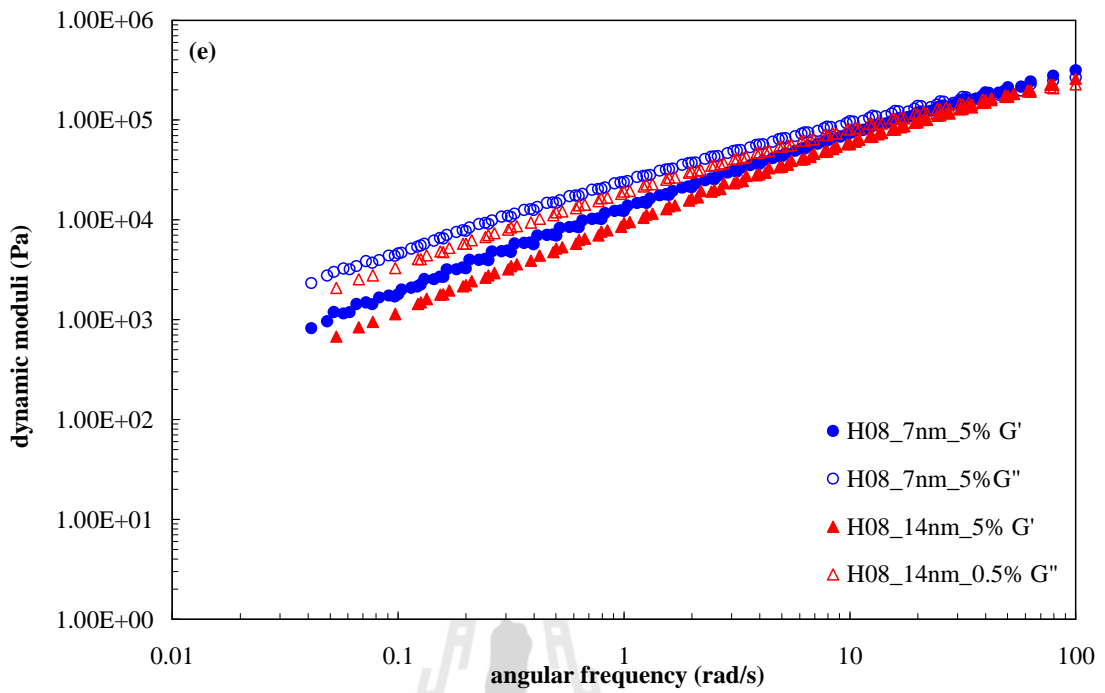
จากผลของขนาดอนุภาคนาโนที่มีต่อทั้งพอลิเอทิลีนที่มีโครงสร้างสายโซ่ตรง (H) และที่มีโครงสร้างกิ่งก้านสาขา (L) ที่ได้ ทำให้ไม่สามารถกล่าวได้ว่า อนุภาคนาโนขนาดเล็กกว่า ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากกว่า จะก่อให้เกิดอันตรกิริยาได้มากกว่าอนุภาคนาโนขนาดใหญ่กว่า อาจเป็นได้ว่า ทั้งขนาด 7 และ 14 nm นี้เล็กมากและมีความแตกต่างกันไม่มาก (ขนาดอาจจะเล็กหรือใกล้เคียงขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์) หรืออาจเนื่องมาจากการเกาะกลุ่มของนาโนซิลิกาทั้งสองขนาดที่ใช้และมีขนาดการเกาะกลุ่มใกล้เคียงกัน ทำให้ผลที่ได้เสมือนเป็นขนาดของอนุภาคจากการเกาะกลุ่ม (ซึ่งจะศึกษาด้วยเทคนิค TEM และกล่าวถึงต่อไป) ซึ่งจากงานที่มีมาก่อนหน้านี้เมื่อใช้อุณหภูมิเทียบกับอนุภาคขนาดไมโครเมตรพบว่า การเติมอนุภาคที่มีขนาดระดับไมโครเมตรจะช่วยเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ได้น้อยกว่าอนุภาคระดับนาโนเมตร เนื่องจากอนุภาคนาโนมีพื้นที่ผิวมากทำให้เกิดการเกาะกลุ่มเป็น clusters ในปริมาณและมีความแข็งแรงที่มากกว่ากลุ่มที่มาจากอนุภาคไมโครเมตร จึงทำให้ช่วยเสริมแรงได้ดีกว่า<sup>35</sup>



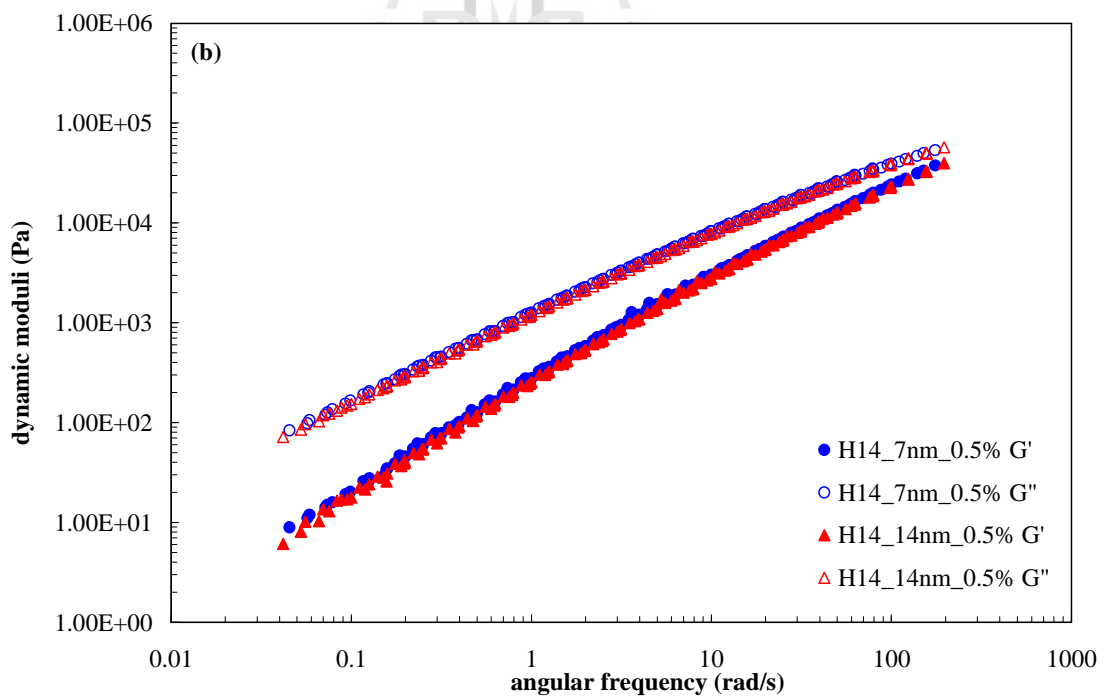
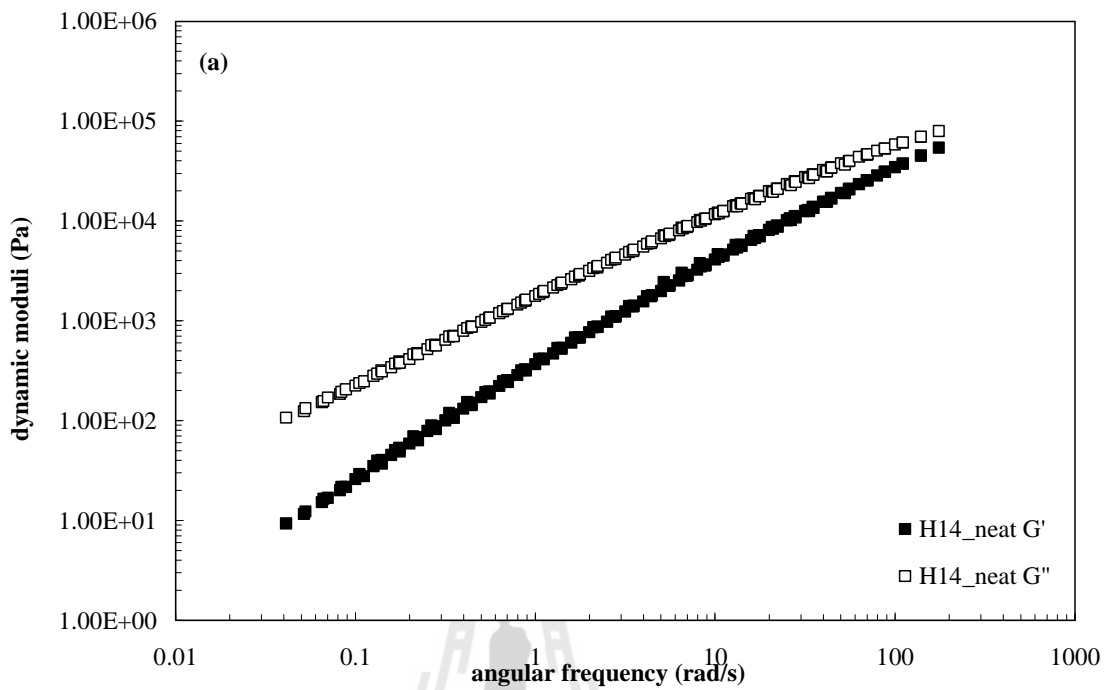
รูปที่ 3.13 มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



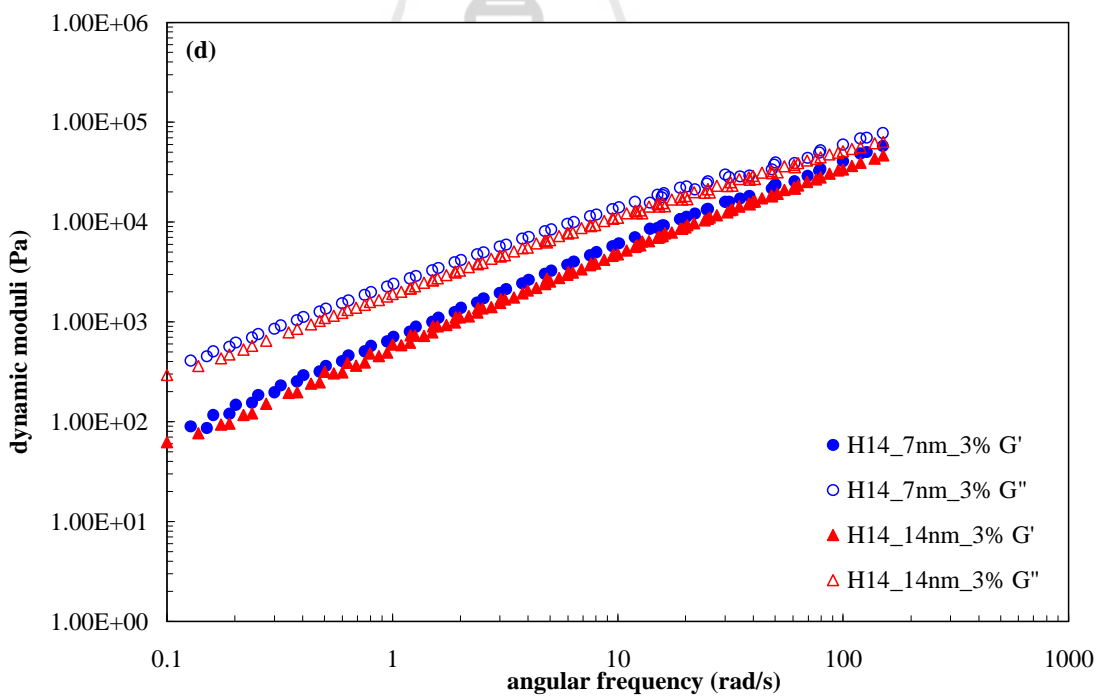
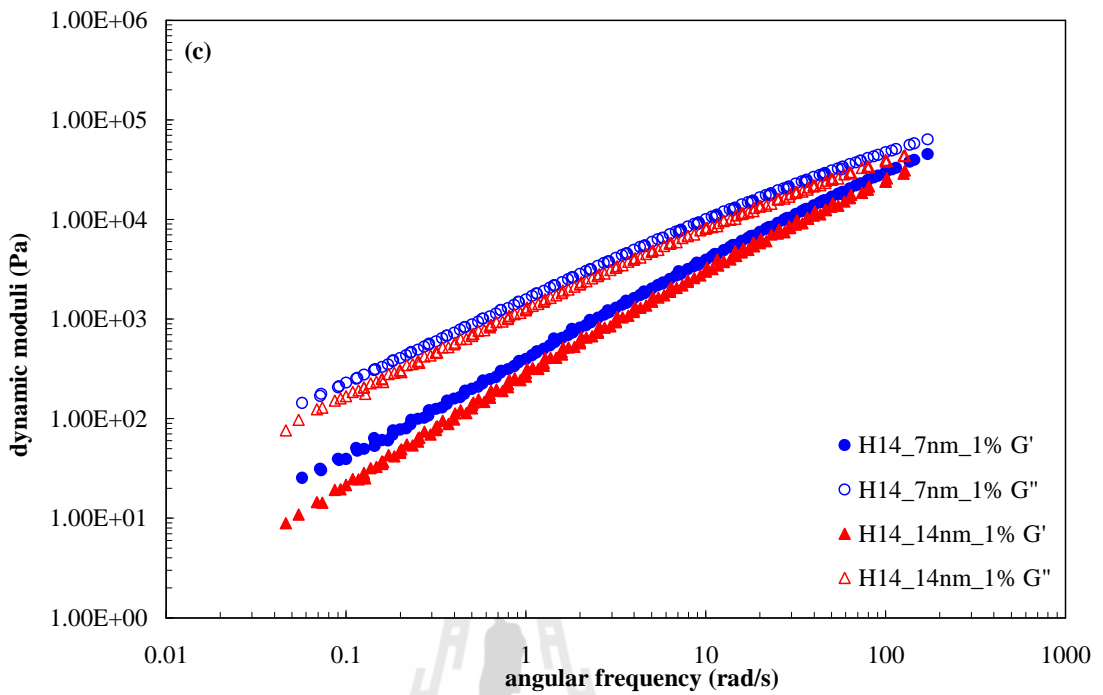
รูปที่ 3.13 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



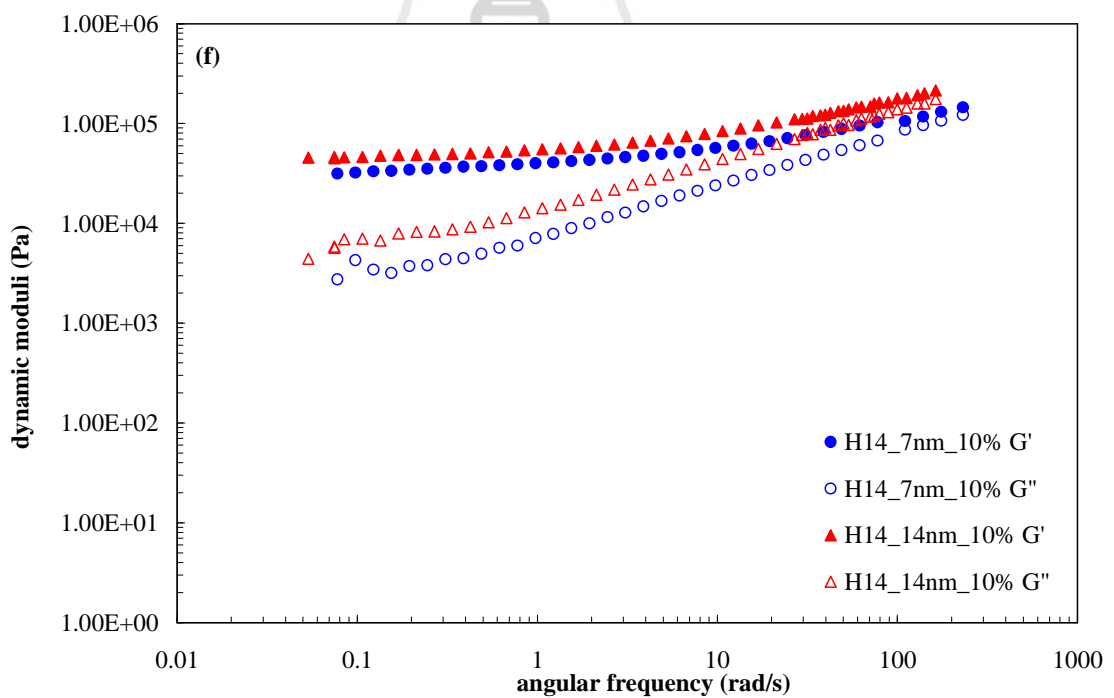
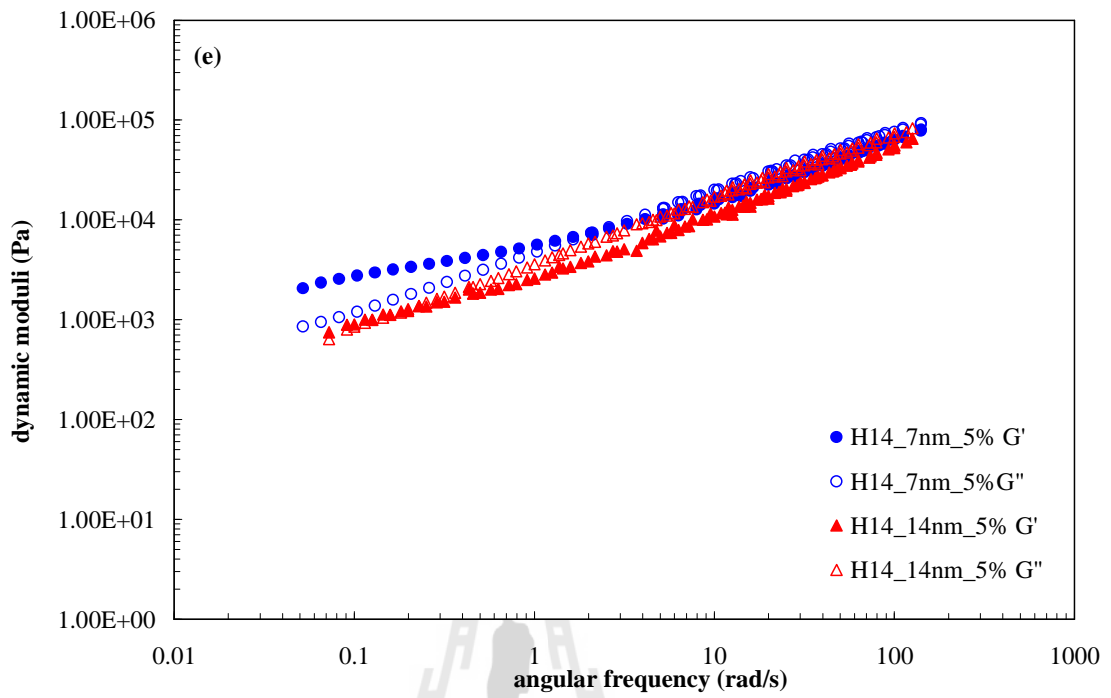
รูปที่ 3.13 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



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%

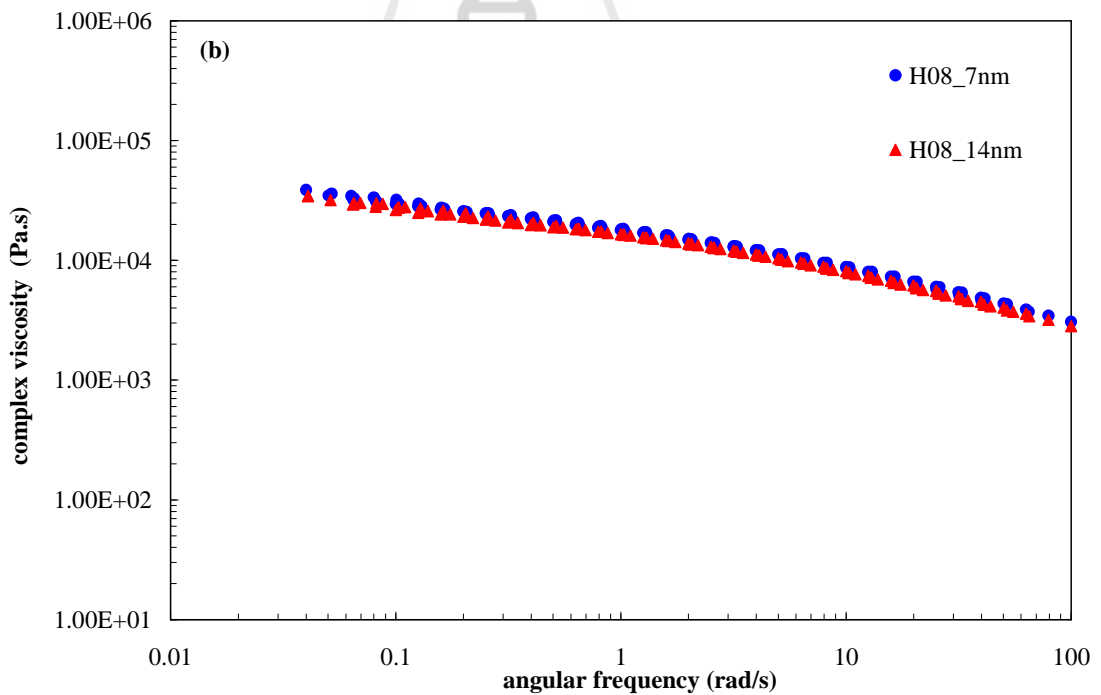
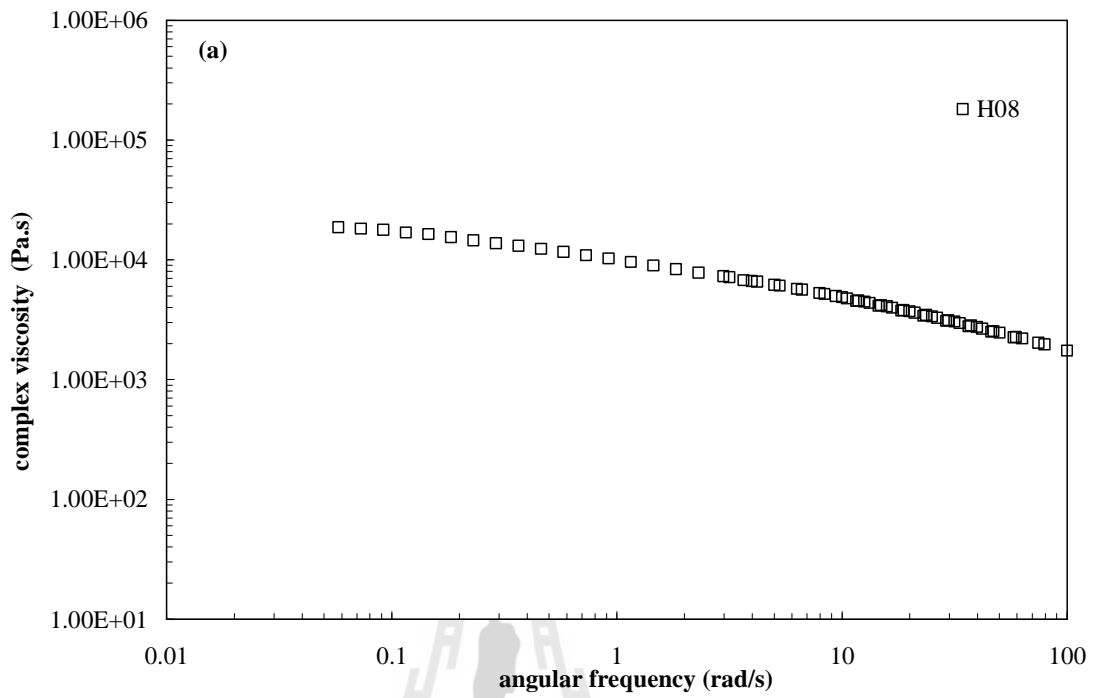


รูปที่ 3.14 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

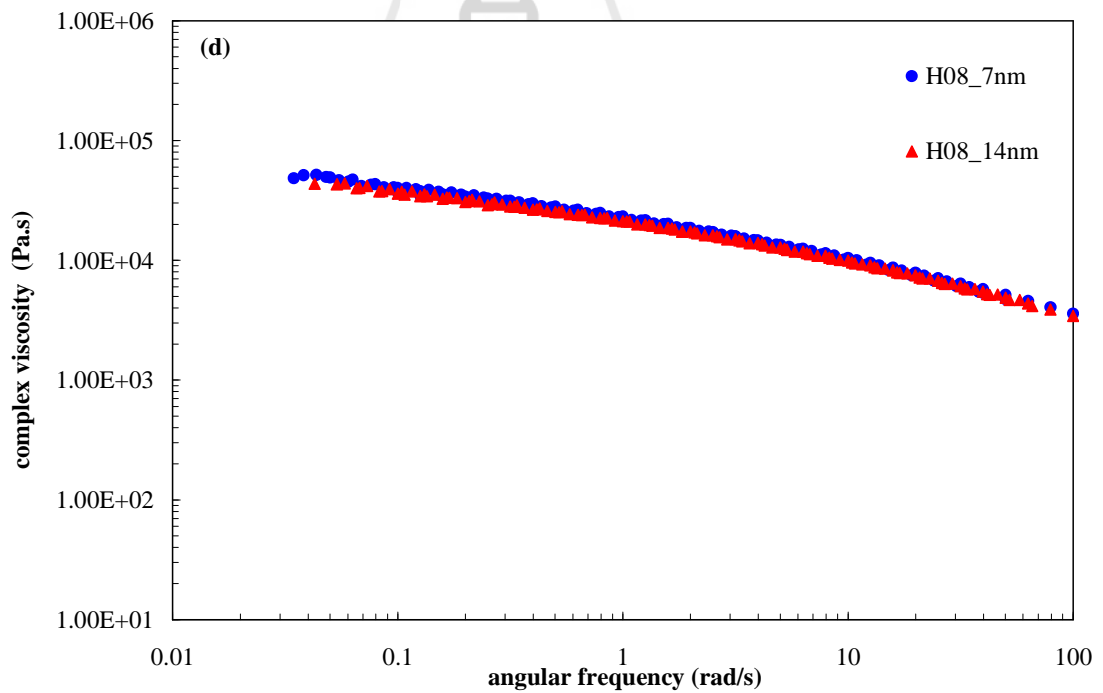
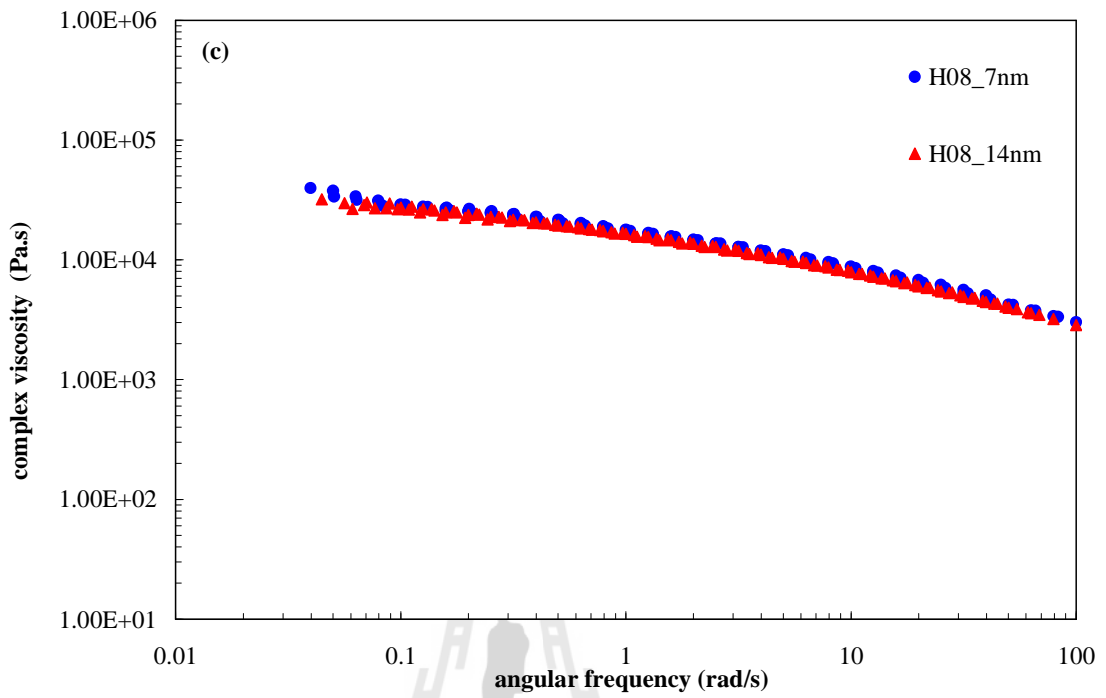


รูปที่ 3.14 (ต่อ) มอดุลัสพลวัตกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%

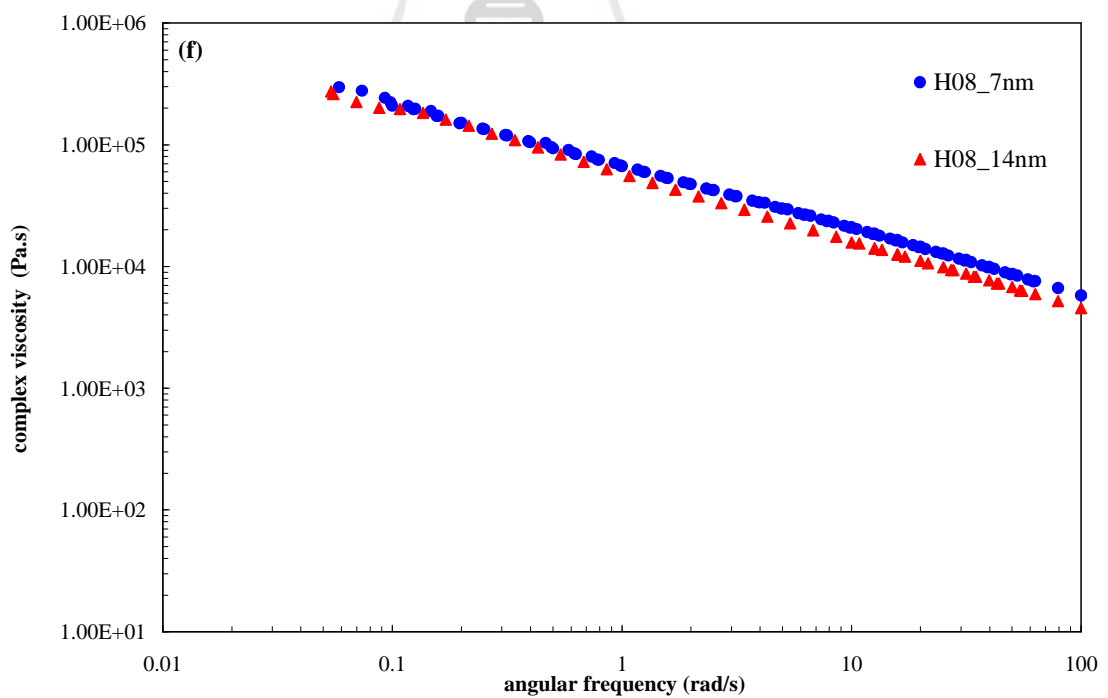
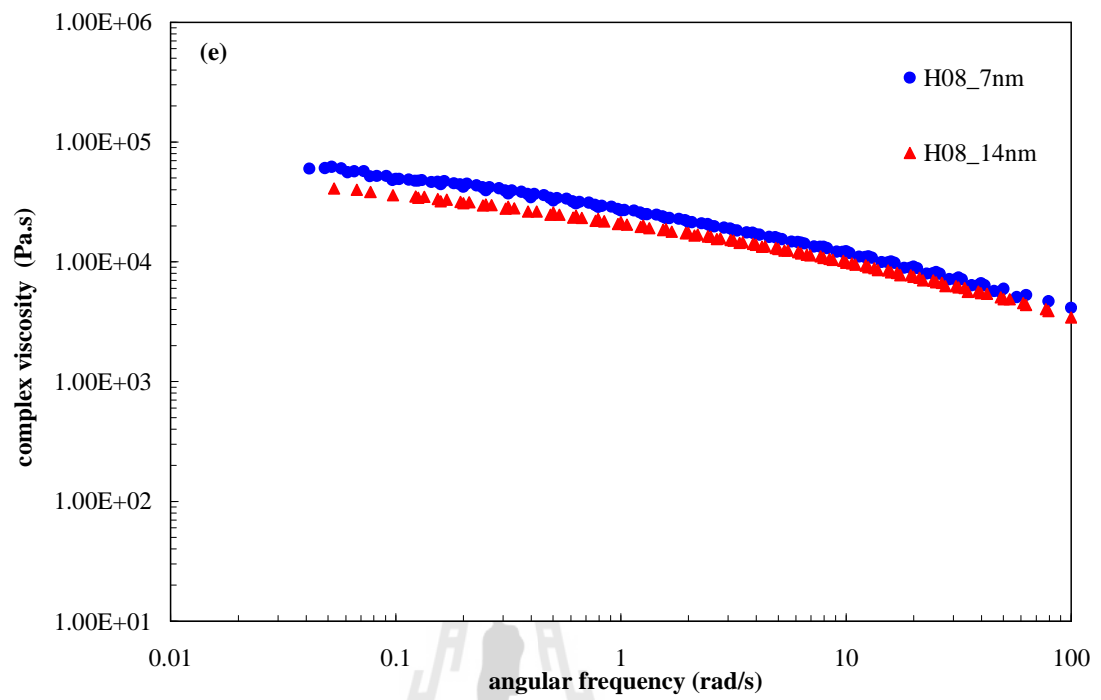




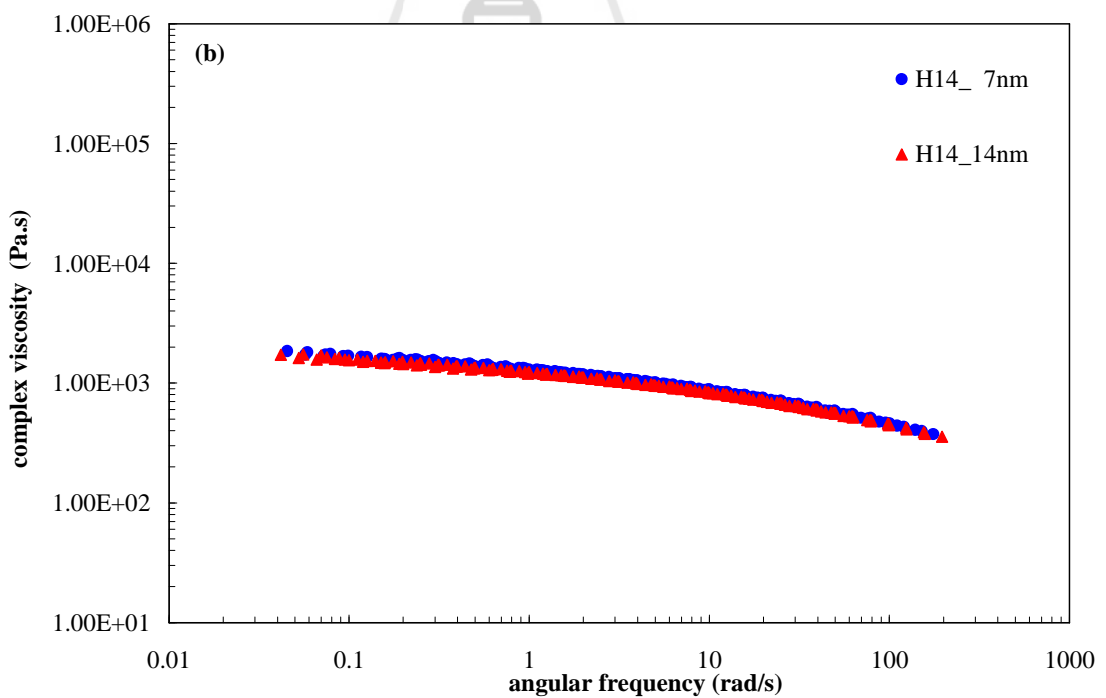
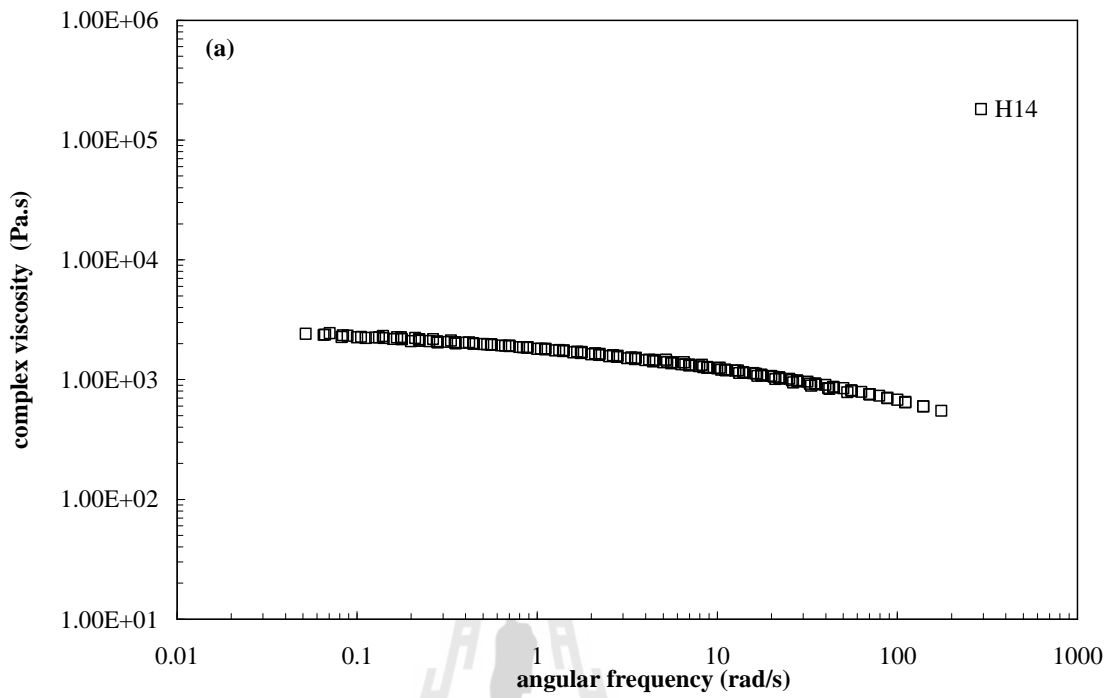
รูปที่ 3.15 ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



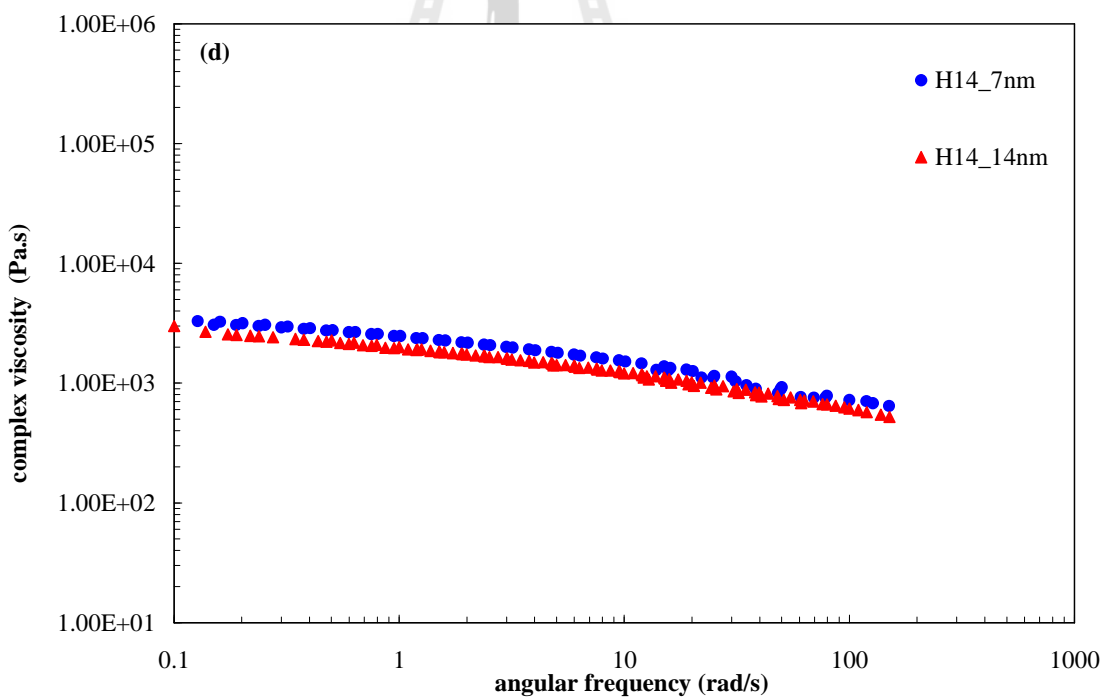
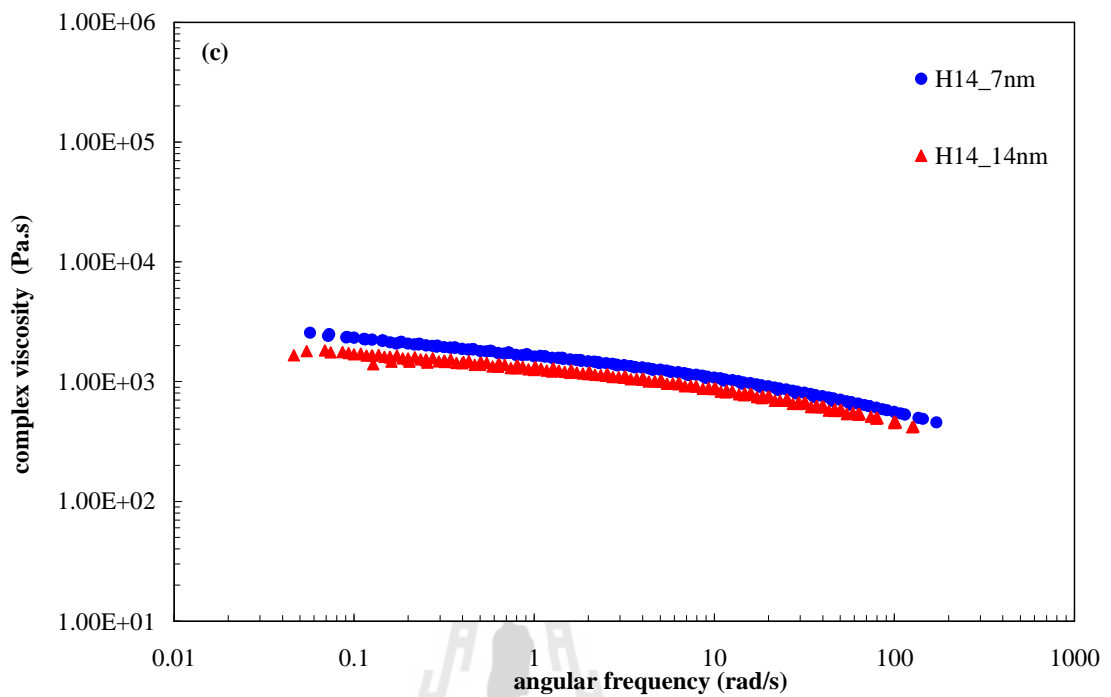
รูปที่ 3.15 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



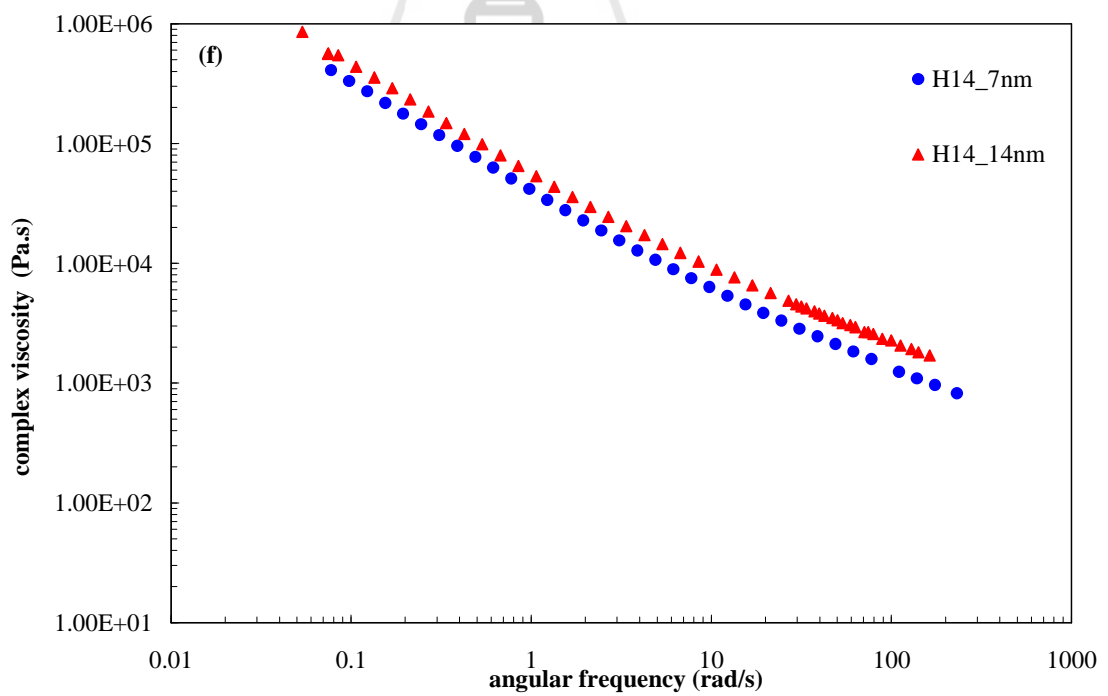
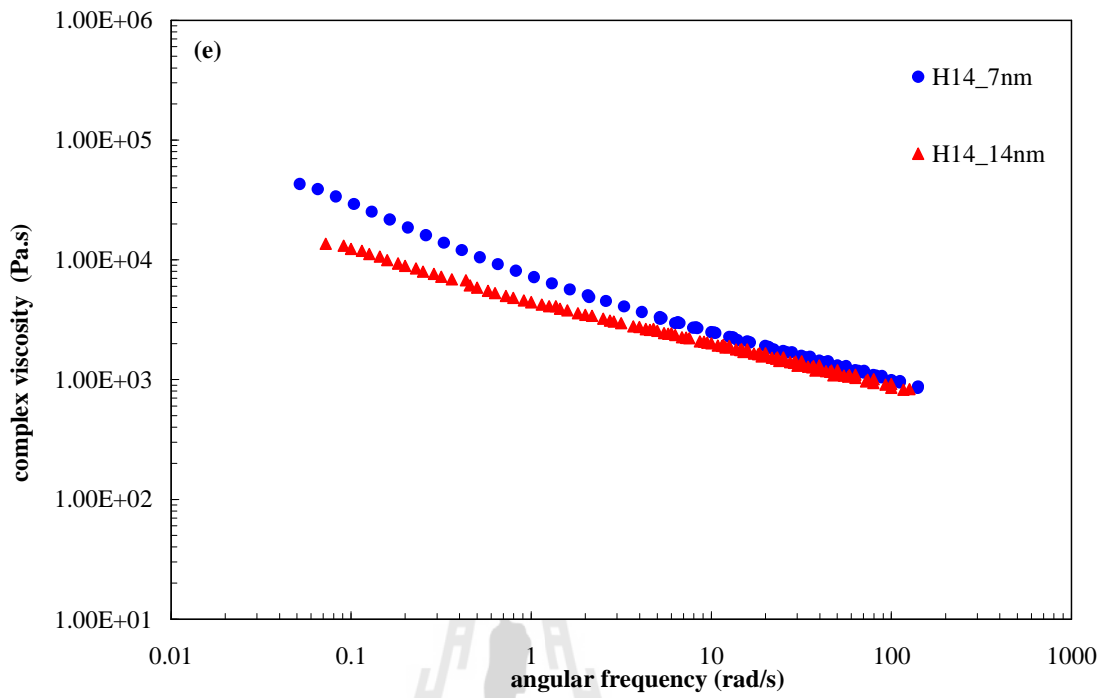
รูปที่ 3.15 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H08 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



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%



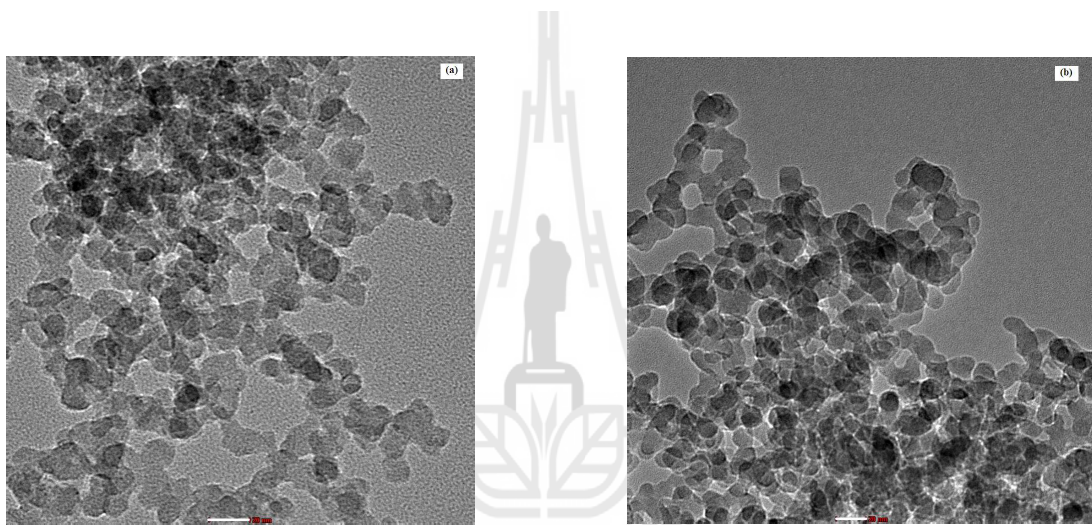
รูปที่ 3.16 (ต่อ) ความหนืดเชิงซ้อนกับความถี่เชิงมุมของ H14 ที่มีการเติมนาโนซิลิกาขนาด 7 (วงกลม) และ 14 (สามเหลี่ยม) nm ที่ปริมาณอนุภาค (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 3, (e) 5, and (f) 10 wt%



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

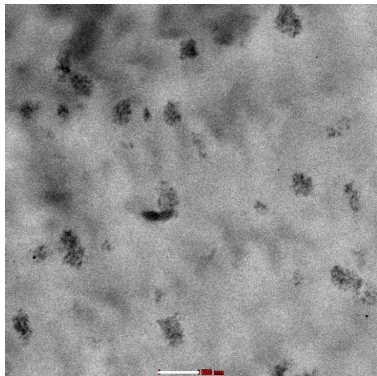
### 3.3 สัณฐานวิทยา (Morphology)

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

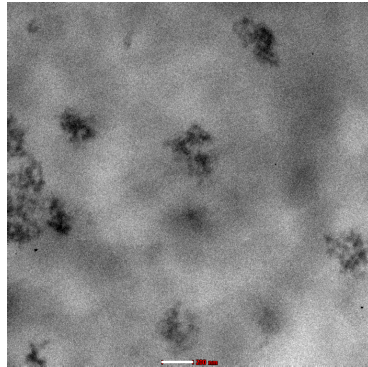


รูปที่ 3.17 ไมโครกราฟจาก TEM ของนาโนซิลิกา (a) 7 nm และ (b) 14 nm (ขนาด scale bar ในแต่ละรูป เท่ากับ 20 nm)

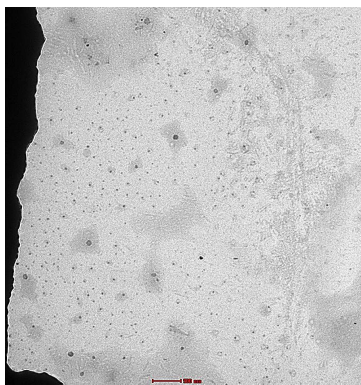
สัณฐานวิทยาของพอลิเอทิลีนที่มีการเติมนาโนซิลิกาที่ปริมาณ 1 wt% แสดงในรูปที่ 3.18 ซึ่งเป็นเพียงบางส่วนเท่านั้น เนื่องจากในการตัดตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีนาโนซิลิกาด้วยเครื่อง microtome ที่อุณหภูมิต่ำนี้มีข้อจำกัดมาก ทำให้ไม่สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีความบางเพียงพอเหมาะสมกับการวัดด้วยเครื่อง TEM ได้ อย่างไรก็ตาม จากไมโครกราฟที่ได้ จะเห็นว่านาโนซิลิกาที่ใช้สามารถกระจาย (dispersion) ในพอลิเอทิลีนได้ดี แม้จะมีการเกาะเป็นกลุ่มเล็ก ๆ ของอนุภาค (ส่วนสีดำเข้ม) อยู่ แสดงว่า แม่นาโนซิลิกาที่ใช้จะเป็น hydrophilic ก็สามารถกระจายตัวในพอลิเอทิลีนซึ่งเป็น hydrophobic ได้ จากการเพิ่มขึ้นของค่ามอดุลัสสะสมอย่างมีนัยจะเกิดขึ้นเมื่อมีปริมาณนาโนซิลิกาดังแต่ 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)



## บทที่ 4

### สรุปและข้อเสนอแนะ

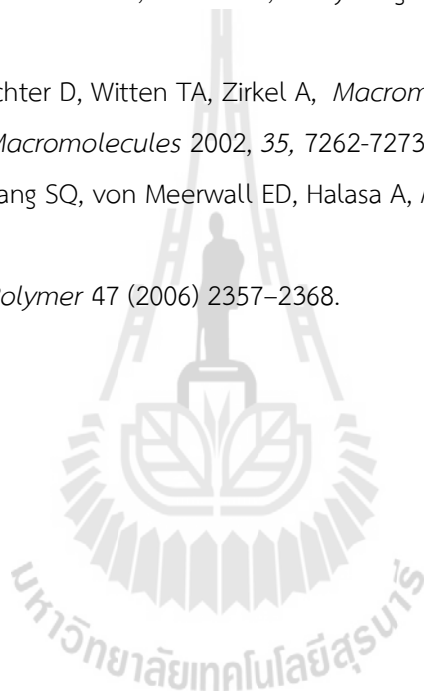
การเติมอนุภาคนาโนซิลิกาในพอลิเอทิลีนทำให้มอดูลัสสะสมและความหนืดเชิงซ้อนในช่วงความถี่เชิงมุมต่ำ (ในช่วง terminal) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณนาโนซิลิกาตั้งแต่ 5 wt% ขึ้นไปจะเห็นการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัย โดยเปลี่ยนพฤติกรรมจากของเหลว (liquid-like) เป็นของแข็ง (solid-like) ขณะที่ช่วงความถี่เชิงมุมสูง (เข้าสู่ช่วง rubbery plateau) มอดูลัสสะสมและความหนืดเชิงซ้อนไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่มีการเติมนาโนซิลิกา กล่าวคือ ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยมาก พฤติกรรม shear-thinning ยังแสดงค่า power law index ไม่เปลี่ยนแปลง บ่งบอกว่า การเติมอนุภาคนาโนซิลิกาส่งผลโดยตรงต่อพลวัตของพอลิเอทิลีนที่ความถี่ต่ำ (เวลานาน) เป็นสำคัญ ผลที่ได้จากนาโนซิลิกาขนาด 7 nm ไม่แตกต่างจากขนาด 14 nm น่าจะเกิดจากอนุภาคทั้งสองขนาดเกิดการเกาะกลุ่มในลักษณะใกล้เคียงกัน

ความแตกต่างด้านโครงสร้างสายโซ่ระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (H) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (L) สะท้อนให้เห็นบนความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับเวลาผ่อนคลาย โดยที่ความหนืดเดียวกัน เวลาผ่อนคลายของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (L) จะนานกว่า เนื่องจากโครงสร้างกิ่งก้านสาขาเคลื่อนไหวช้ากว่า เมื่อมีการเติมนาโนซิลิกาทำให้ค่ามอดูลัสสะสมเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มของมอดูลัสสะสม (การเสริมแรง) จะมีค่ามากที่สุดเมื่อพอลิเอทิลีนมีความหนืดต่ำสุด และเพิ่มน้อยที่สุดเมื่อพอลิเอทิลีนมีความหนืดสูงสุดโดยไม่คำนึงถึงโครงสร้างสายโซ่

## เอกสารอ้างอิง (References)

1. Einstein A, *Ann.Phys.* 1906, 19, 371-381.
2. Batchelor GK, *J. Fluid Mech.* 1970, 41, 545.
3. Krieger IM, Dougherty TJ, *Trans. Soc. Rheol.* 1959, 3, 137.
4. Lopes WA, Jaeger HM, *Nature* 2001, 414, 735-738.
5. Li M, Schnablegger H, Mann S, *Nature* 1999, 402, 393-395.
6. Lin Y, Boker A, He JB, Sill K, Xiang HQ, Abetz C, Li SF, Wang J, Emrick T, Long S, Wang Q, Balazs A, Russell TP, *Nature* 2005, 434, 55-59.
7. Smith KA, Tyagi S, Balazs AC, *Macromolecules* 2005, 38, 10138-10147.
8. Gupta S, Zhang QL, Emrick T, Balazs SC, Russell TP, *Nat. Mater.* 2006, 5, 229-233.
9. Russel WB, Saville DA, Schowalter WR, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1989.
10. Cheng PY, Schachman HK, *J. Polym. Sci.* 1955, 16, 19-30.
11. van DerWerff JC, de Kruif CG, *J.Rheol.* 1989, 33, 421-454.
12. Zhang Q, Archer LA, *Langmuir* 2002, 18, 10435-10442.
13. Roberts C, Cosgrove T, Schmidt R, Gordon G, *Macromolecules* 2001, 34, 438-543.
14. Mackay ME, Dao TT, Tuteja A, Ho DL, van Horn B, Kim HC, Hawker CJ, *Nat. Mater.* 2003, 2, 762-766.
15. Tuteja A, Mackay ME, Hawker CJ, van Horn B, *Macromolecules* 2005, 38, 8000-8011.
16. Kopesky ET, Haddad TS, Cohen RE, McKinley GH, *Macromolecules* 2004, 37, 8992-9004.
17. Kopesky ET, Haddad TS, McKinley GH, Cohen RE, *Polymer* 2005, 46, 4743-4752.
18. Yu TS, Lin JP, Xu JF, Ding WW, *J.Polym.Sci., Part B:Polym.Phys.* 2005, 43, 3127-3134.
19. Marquez M, Robben A, Grady BP, Robb I, *J.Colloid Interface Sci.* 2006, 295, 374-387.
20. Joshi M, Butola BS, Simon G, Kukaleva N, *Macromolecules* 2006, 39, 1839-1849.
21. Tuteja A, Mackay ME, *Nano Lett.* 2007, 7(5), 1276-1281.
22. Viovy JL, *J.Phys.* 1985, 46, 847-853.
23. Marrucci G, *J. Polym. Sci.*, 1985, 23, 159-177.
24. Tsenoglou C, *Macromolecules* 1991, 24, 1762-1767.
25. Larson RG, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York, 1999.

26. Des Cloizeaux JD, *Europhys. Lett.* 1988, 5, 437-442.
27. Vega JF, Martínez-Salazar J, Trujillo M, Arnal M L, Muller AJ, Bredeau S. and Dubois Ph, *Macromolecules* 2009, 42(13) , 4719–4727.
28. Berry GC, Fox TG, *Adv. Polym. Sci.* 1968, 5, 261-357.
29. Stadler FJ, Karimkhani V, *Macromolecules* 2011, 44, 5401–5413.
30. Stange J, Wa1chter S, Mu1nstedt H, *Macromolecules* 2007, 40, 2409-2416.
31. Inkson NJ, Graham RS, McLeish TCB, Groves DJ, Fernyhough CM, *Macromolecules* 2006, 39, 4217-4227.
32. Fetters LJ, Lohse DJ, Richter D, Witten TA, Zirkel A, *Macromolecules* 1994, 27(17), 4639-4647.
33. Sternstein SS, Zhu AJ, *Macromolecules* 2002, 35, 7262-7273.
34. Zhu Z, Thompson T, Wang SQ, von Meerwall ED, Halasa A, *Macromolecules* 2005, 38(21), 8816-8824.
35. Osman MA, Atallah A. *Polymer* 47 (2006) 2357–2368.



## ภาคผนวก ผลงานวิจัย

Ratchanok Thanaman and Chantima Deeprasertkul, “Effect of molecular characteristics and silica nanoparticles on viscoelastic properties of filled polyethylene melts,” *Proceedings of The Pure and Applied Chemistry International Conference 2012 (PACCON 2012)*, Chiang Mai, Thailand, January 11-13 (2012) p 1140-43.













## ประวัติคณะผู้วิจัย

1. ชื่อ(ภาษาไทย) นางสาวจันทิมา ดีประเสริฐกุล  
(ภาษาอังกฤษ) Miss Chantima Deeprasertkul
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 1018 00922 64 1
3. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์
4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์ โทรสาร และ E-mail  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์  
111 ถนนมหาวิทยาลัย ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000  
โทรศัพท์/โทรสาร 044-22 4434/044-22 4605  
E-mail chantima@sut.ac.th
5. ประวัติการศึกษา  
Ph.D (Macromolecular Science) Case Western Reserve University, USA.  
วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) มหาวิทยาลัยมหิดล ประเทศไทย  
วท.บ. (วิทยาศาสตร์เคมี) มหาวิทยาลัยมหิดล ประเทศไทย
6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ  
Polymer rheology  
Polymer melts, blends and suspensions
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ
- 7.1 งานวิจัยที่ดำเนินการเสร็จสิ้น
  - 7.1.1 โครงการ การศึกษาความไม่สม่ำเสมอของการไหลของพอลิเมอร์ผสมในกระบวนการอัดรีด แหล่งทุนสนับสนุน: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการวิจัย)
  - 7.1.2 โครงการ ผลของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของยางและปริมาณของแข็งต่อความหนืดของน้ำยางธรรมชาติ แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ฝ่ายอุตสาหกรรม (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการวิจัย)
  - 7.1.3 โครงการ การคัดเลือกแบคทีเรียที่มีศักยภาพในการผลิตพอลิไฮดรอกซีแอลคาโนเอท (พีเอชเอ) จากแป้งมันสำปะหลังและน้ำตาลจากอ้อย แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: ผู้ร่วมวิจัย)

7.1.4 โครงการ การศึกษาผลของสารก่อผลึกต่อการตกผลึกของพอลิแล็กติกแอซิด แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการ)

7.1.5 โครงการ การศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติ แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการ)

7.2 งานวิจัยที่กำลังทำ

7.2.1 โครงการ การเตรียมฟิล์มพลาสติกชีวภาพจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติ แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการ) ปีงบประมาณ 2554

7.2.2 โครงการ ผลของลักษณะจำเพาะระดับโมเลกุลต่อวิทยาการระเหยของนาโนคอมโพสิทระหว่างพอลิเอทิลีนและนาโนซิลิกา แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการ) ปีงบประมาณ 2554

8. ผลงานทางวิชาการ

B. Suksut and C. Deeprasertkul, "Effects of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber," *J Polym Environ* (2011) 19(1) 288-296.

Ratchanok Thanaman, and Chantima Deeprasertkul, "Linear Viscoelastic Properties of Nanosilica Filled Polyethylene Melts," Proceedings of The 5<sup>th</sup> International Workshop for East Asian Young Rheologists, Pusan National University, Pusan, Korea, January 21-23 (2010).

Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "Effect of Nucleating Agent on Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Polylactic acid and Natural Rubber Blends," Proceedings of The 4<sup>th</sup> International Workshop for Far East Asian Young Rheologists (IWFEAYR-4), Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, January 21-23 (2009).

Patcharaporn Somdee, Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "Physical Study on Toughening of Polylactic acid with Natural Rubber," Proceedings of The

- Pure and Applied Chemistry International Conference 2009 (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16 (2009), p310-313.
- J. Sridee, C.Ruksakulpiwat, and C. Deeprasertkul, "Flow Behavior of Natural Rubber Latex Concentrates:Effect of Volume Fraction and Temperature," Proceedings of The 42nd IUPAC World Polymer Congress, Taipei, Taiwan, June 29-July 4, (2008) p.112.
- พรทิพย์ ประกายมณีวงศ์ ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์ และ จันทิมา ดีประเสริฐกุล. (2550). ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็ง ขนาดอนุภาคและสมบัติวิทยากระแสของน้ำยางธรรมชาติ. วารสารวิทยาศาสตร์รมช. 35(4): 239-245.
- จันทิมา ดีประเสริฐกุล และ ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์. (2549). ผลของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคยางและปริมาณของแข็งต่อความหนืดของน้ำยางธรรมชาติ. ใน: วิจัยยางพารา เพื่ออนาคตที่ยั่งยืน, วราภรณ์ ขจรไชยกูล. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), กรุงเทพมหานคร, หน้า 269-277.
- Jatuporn Sridee, Chantima Deeprasertkul, Chaiwat Ruksakulpiwat, "Applicability of Mooney and Krieger-Dougherty equations to natural rubber latex," 31<sup>st</sup> Congress on Science and Technology of Thailand, Nakhon Ratchasima, Thailand, Oct.18-20, (2005) p.228
- C.Deeprasertkul and M.Jakkujan "Effect of Molecular Weight and Comonomer Content on Capillary Flow Instabilities of Metallocene Ethylen/1-Octene Copolymer," 8<sup>th</sup> Pacific Polymer Conference, Bangkok, Thailand, Nov. 25-27, (2003) p.133
- C. Deeprasertkul and M.Jakkujan "Dependence of Temperature and Comonomer Content on Pressure Oscillation of Metallocene Ethylene/Octene Copolymer in Capillary Flow," 29<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand, KhonKaen, Thailand, Oct.20-22, (2003) p.210
- C. Deeprasertkul and S.Yaisang "Flow Instabilities of High Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Blends," 29<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand, KhonKaen, Thailand, Oct.20-22, (2003) p.215