

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: BRG43-8-0012

ชื่อโครงการ: *Phase Behaviour of polyolefin Blends under Melt Flow*

นักวิจัย: ดร. ริชาร์ด เว็นเนเบิลส์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
frav@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: สิงหาคม 2543 - กรกฎาคม 2546

วัตถุประสงค์

- ศึกษาสัณฐานวิทยาในสถานะของแข็ง ที่เกิดจาก liquid-liquid phase separation ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดสายโซ่ตรงกับ เอทิลีน-เอลฟา-โอลิฟิน โคพอลิเมอร์ ในการผสมขณะเกิดการไหลที่ใช้ในการขึ้นรูป และเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมในสภาวะที่ไม่มีการไหล
- ศึกษาถึงรายละเอียด ความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะที่เกิดการผสมกับสัณฐานวิทยาที่ได้ ศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ และวัดค่าที่เกี่ยวข้องกับสมบัติทางฟิสิกส์
- การวิเคราะห์ ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างสัณฐานกับสมบัติเชิงกล ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากันจากสัณฐานวิทยาที่เกิดจาก liquid-liquid phase separation และการศึกษาสมบัติเชิงกลด้านการแตกหัก (fracture mechanics)
- สุดท้ายจะเป็นการสร้างความสัมพันธ์ระหว่าง processing-morphology-property ของระบบนี้ เพื่อนำไปสู่การเตรียมคอมพาวด์ที่ดีที่สุด และอาจมีสัณฐานแบบใหม่ซึ่งนำไปสู่สมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

การทดลอง

เพื่อจะศึกษาผลของ thermomechanical history ต่อสัณฐานที่เกิดขึ้น เตรียมพอลิโอลิฟินผสมโดยการเตรียมเป็นสารละลายผสม แล้วทำให้พอลิโอลิฟินผสมตกตะกอน ศึกษาการให้แรงเฉือนต่อตัวอย่างที่ได้ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วติดตามการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานที่เกิดขึ้นหลังจากการให้ความร้อนในขณะหลอมเหลวแล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยใช้ microscopy ศึกษาในลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ที่ตัดจากตัวอย่าง หรือ จากผิวของตัวอย่างที่ผ่านการตัดให้เรียบ

ผลจากการทดลอง

การให้ความร้อนและงานกลในขั้นตอนการผสมและขึ้นรูปพอลิโอลิฟินผสม มีผลอย่างมากต่อสัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นและสมบัติเชิงฟิสิกส์ของวัสดุ ผลของอุณหภูมิและแรงเฉือนจะแตกต่างกันในพอลิเมอร์ผสมแต่ละระบบ โดยจะขึ้นกับการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่เป็นส่วนผสม

ในระบบที่ผสมเข้ากันได้บางส่วน เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิเอทิลีน และ พอลิ(เอทิลีน-โค-1-ออกทีน) พบว่า การไหลขณะหลอมเหลวเป็นผลทำให้เกิดสัณฐานแบบ fine length-scale ซึ่งประกอบ

ด้วย ลามेलล่าของพอลิเอทิลีนแทรกอยู่ในส่วนที่เป็นพอลิ(เอทิลีน-โค-1-ออกทีน) ซึ่งเป็นสัญญาณที่เกิดจาก liquid-liquid และ liquid-solid phase separation พร้อมกัน โดยเกิดขึ้นในขณะที่ของผสมหยุดไหลแล้วทำให้เย็น

จากการศึกษาในระบบที่ผสมเข้ากันได้บางส่วนพบว่า แรงเฉือนมีผลต่อ the superposition of time and temperature upon the coarsening process ที่พบได้จากตัวอย่างที่เตรียมโดยไม่มีแรงเฉือน พบว่าการให้แรงเฉือนขนาด 1 ต่อวินาที ต่อพอลิเมอร์ผสมที่มี 2 วัฏภาค มีผลต่อการเร่งอัตราการโตของ domain morphology เมื่อเปรียบเทียบกับ ตัวอย่างที่ไม่มีแรงเฉือนและ ที่ได้รับแรงเฉือนที่ 50 ต่อวินาที ในทุกกรณีพบว่า การให้ตัวอย่างอยู่ภายใต้อุณหภูมิสูงจะมีผลต่อการลดลงของอัตราการโต ที่เกิดขึ้นในช่วงการ annealing ในขั้นถัดไป นอกจากนั้นผลของอุณหภูมิสูงจะเพิ่มขึ้นเมื่อตัวอย่างได้รับแรงเฉือนที่รุนแรงภายในขั้นตอน injection moulding แม้ว่าตัวอย่างอยู่ภายใต้อุณหภูมิสูงแค่เวลาช่วงสั้น แต่ก็จะมีผลอย่างมากต่อสัญญาณที่จะเกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างในขั้นถัดไป ผลที่เกิดขึ้นนี้ไม่ได้มาจากการเปลี่ยนความหนืดของตัวอย่างที่หลอมเหลว ที่เป็นหลักฐานมาจากการไม่ซ้อนทับกันของข้อมูลที่ได้จากการพิจารณาตาม the superposition of time and temperature สัญญาณที่ซับซ้อนเกิดขึ้นตอนหล่อตัวอย่างมาจากผลของการเข้ากันได้บางส่วนในขณะที่สารหลอมเหลว และ การแยกวัฏภาคที่เกิดขึ้นขณะตัวอย่างเย็นลงและการเกิดผลึกขึ้น สัญญาณที่ได้มีผลต่อความเหนียวของวัสดุเมื่อรับแรงกระแทกที่อุณหภูมิต่ำ สัญญาณในตัวอย่างที่หายากขึ้นที่มีผลมาจากการมีปริมาณของยางสูงขึ้น และการที่องค์ประกอบในพอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้น้อยลงจะมีผลอย่างมากต่อการทนแรงกระแทกที่อุณหภูมิต่ำ

ระบบที่มีไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนกับ ไอโซแทกติกพอลิ(โพรพิลีน-โค-เอทิลีน) ซึ่งมีการผสมเข้ากันได้น้อยกว่าระบบที่มีพอลิเอทิลีน จะมีสมบัติการทนแรงกระแทกขึ้นกับ injection moulding condition อย่างวิกฤต โดยที่ความเหนียวจะลดลงเมื่อขนาดของยางใหญ่ขึ้นในการหล่อที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับตัวอย่างระบบพอลิเอทิลีนซึ่งมีการเข้ากันได้ดีในขณะที่สารหลอมเหลว การหล่อที่อุณหภูมิต่ำต่างกัน จะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อความเหนียว

การที่มีโคพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ผสมอยู่กับพอลิเอทิลีน จะมีผลทำให้การแตกหักของพอลิเอทิลีนแตกต่างกันโดยจะขึ้นกับทิศทางที่ทำการทดสอบตัวอย่าง พบว่าการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของพอลิเอทิลีนจะเป็นตัวกำหนดขอบเขตการแตกหักของตัวอย่างในทิศ TD ดังนั้นการที่มีพอลิ(เอทิลีน-โค-1-ออกทีน) รวมอยู่จึง มีผลเพียงเล็กน้อย ส่วนในทิศ MD โคพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่จะเพิ่ม non-essential work of fracture แต่จะมีผลเล็กน้อยต่อ essential work of fracture

สรุป

จากงานวิจัยนี้พบว่า processing history มีผลอย่างมากต่อสัญญาณที่ได้ของพอลิโอฟีนผสมแรงเฉือนและอุณหภูมิมีผลอย่างวิกฤตต่อสัญญาณที่เกิดขึ้นจากขอบเขตการผสมหรือขึ้นรูปในขั้นต่อไป ในบางกรณีมีผลทำให้ความเหนียวที่วัดได้ต่างกัน 200 ถึง 300% นอกจากนั้นสิ่งสำคัญที่ได้คือ ความเข้าใจกลไกการเกิดสัญญาณที่เกิดขึ้นเมื่อผ่านขั้นตอนต่างๆ ทั้งนี้เนื่องจากการผลิตผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์จะประกอบด้วย 2-3 ขั้นตอนที่มีการหลอมพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงควรเข้าใจสัญญาณที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้น และ สมบัติของผลิตภัณฑ์

คำหลัก: พอลิโอฟีน การขึ้นรูปวัสดุ สัญญาณ ความเหนียว

Abstract

Project Code: BRG43-8-0012

Project title: *'Phase Behaviour of Polyolefin Blends under Melt Flow'.*

Investigator: Richard A. Venables

Tel.: 246-1358-74 Ext. 1309

Fax: 2477050

Email: frrav@mahidol.ac.th

Project Period: August 2000 to July 2003

Keywords: polyolefin, processing, morphology, toughness

Objectives:

Characterisation of the solid state morphology in the linear polyethylene / ethylene- α -olefin copolymer blend that exhibits liquid-liquid phase separation, over the practical range of processing conditions used in fabrication, and comparison with the corresponding quiescent conditions.

Detailed investigation of processing - morphology relationships, physical characterisation, and physical property determination.

Microstructure - mechanical deformation analysis of selected, novel, liquid-liquid phase separation morphologies and immiscible blend morphologies through a fracture mechanics approach.

Ultimately, it is hoped that processing-morphology-property relations will be well established for this system, leading to the preparation of compounds with optimised that possess enhanced physical properties.

Method

To investigate the effects of thermomechanical history upon morphology evolution, samples were prepared with a well-defined history through solution blending followed by shearing at a range of temperatures. The morphology changes during subsequent annealing in the melt-state

were followed through quenching the samples from the melt and observing sections or prepared surfaces through microscopy.

Results and Discussion:

The thermomechanical history of polyolefin blends has a pronounced effect upon the morphology development, and therefore the physical properties of the materials. The effects of temperature and shear history differ depending upon the inherent mutual compatibility of the constituent polymers.

In systems that were deemed partially miscible, such as the polyethylene / poly(ethylene-co-1-octene) blend, melt flow resulted in the formation of a fine length-scale morphology comprising intertwined polyethylene lamellae and poly(ethylene-co-1-octene) domains. The morphology resulted from the concurrent liquid-liquid and solid-liquid phase separation that occurred upon cessation of flow and cooling.

In the partially miscible systems, shearing was found to affect the superposition of time and temperature upon the coarsening process that was observed for samples prepared without shearing. Shearing two-phase melts at 1 s^{-1} led to coarsening of the domain morphology at an accelerated rate in comparison with unsheared samples and those sheared at 50 s^{-1} . In all cases, conditioning of samples at elevated temperature resulted in reduced coarsening during subsequent annealing. Moreover, the influence of elevated temperature was enhanced through intensive shearing during injection moulding. The short time spent at the elevated temperature has a critical effect upon the morphology that forms in subsequent operations. This effect was not a consequence of changes in melt viscosity, as evidenced by the non-superimposition of the results data when the superposition of time and temperature was assumed. The complex, multi-layered phase morphology produced in the solid state during moulding, was the product of the partial miscibility in the melt state and the phase separation that takes place upon cooling and crystallisation. The resultant morphology has a marked bearing upon the toughness of the material under impact conditions at sub-ambient temperature. Coarser morphologies that are a consequence of higher elastomers contents and less compatibility of the blend components at lower temperature result in greater impact toughness at sub-ambient temperature.

In the isotactic polypropylene and isotactic poly(propylene-co-ethylene) systems that exhibited poorer compatibility than the polyethylene formulations, the impact properties were critically dependent upon the injection moulding conditions, with decreases in toughness associated with increased elastomer domain sizes at higher moulding temperatures. For the PE that exhibited pronounced miscibility in the melt-state, differences in the processing conditions had a relatively minor influence upon impact toughness.

The presence of the branched copolymer affected the fracture of PE differently depending upon the state of the test specimens. For crack propagation in the TD, the orientation of the PE dominated the fracture process and hence the presence of EOC had little effect. For crack propagation in the MD, the branched copolymer increased the non-essential work of fracture, but had little effect upon the essential work of fracture.

Conclusions:

It has been shown that the processing history has a pronounced effect upon the morphology development of polyolefin blends. The effect of shearing and temperature have a critical effect upon the morphology that forms through subsequent processes, in some cases resulting in a 200 to 300 % difference in measured toughness. Moreover, the key findings are that it is vital to understand the mechanism of morphology development since this has an important effect upon the morphology that is subsequently produced. This has particular relevance in polymer processing because polymer materials usually experience two to three stages of melt processing in the production of a finished article. Each step of the processing then must be considered to understand the morphology and properties of the finished article.